

4. ИОННО-ЛУЧЕВОЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЕ

Ионная имплантация представляет наибольший практический интерес для материаловедения полупроводников, в которых уже небольшие концентрации ($10^{11} \div 10^{14} \text{ см}^{-2}$) имплантированных ионов вызывают заданные изменения электронных свойств. Для изменения свойств металлов необходимо ввести значительно большие концентрации легирующих элементов ($10^{15} \div 10^{18} \text{ см}^{-2}$). Для достижения этих целей значительный интерес представляет ионно-лучевое перемешивание.

Принцип ионно-лучевого перевешивания состоит в нанесении слоя материала на подложку и последующей бомбардировке образца химически инертными ионами (такими как аргон, криптон, ксенон), имеющими такую энергию, что их пробег превышает толщину пленки. В итоге концентрационная граница раздела между подложкой и пленкой расплывается, и различные материалы смешиваются, что можно использовать для формирования хорошо сцепленного с металлом (сплавом) покрытия, обеспечивающего заданные поверхностные свойства.

Концентрационные изменения в системе подложка-пленка при ионно-лучевом перемешивании протекают при необычно низких температурах с очень большими скоростями. Ускорение диффузионных процессов обусловлено тем, что при бомбардировке ионами высокой энергии в твердых телах образуется большое количество точечных дефектов кристаллического строения. Так, например, при бомбардировке железа или нержавеющей стали ионами углерода с энергией 100 кэВ каждый имплантированный ион углерода порождает 300 вакансий и 300 межузельных атомов; кроме этого несколько тысяч атомов матрицы перераспределяются по узлам решетки и три атома испаряются (рассеиваются) с поверхности. Смещение атомов по узлам решетки также вносит значительный вклад в изменение распределения легирующих элементов в поверхностном слое. Это смещение атомов называют баллистическим или каскадным перемешиванием.

Если температура достаточно высока, точечные дефекты могут мигрировать, что вызывает радиационно-стимулированную диффузию. Коэффициент радиационно-стимулированной самодиффузии $D_{\text{рад}}$ можно записать в виде:

$$D_{\text{рад}} = D_v C_v + D_i C_i$$

где D_v , C_v — коэффициент диффузии и концентрация вакансий; D_i и C_i - коэффициент диффузии и концентрация межузельных атомов.

На рис. 42 приведена температурная зависимость коэффициентов самодиффузии никеля, обусловленная термическими вакансиями (кривая 1) и коэффициентов

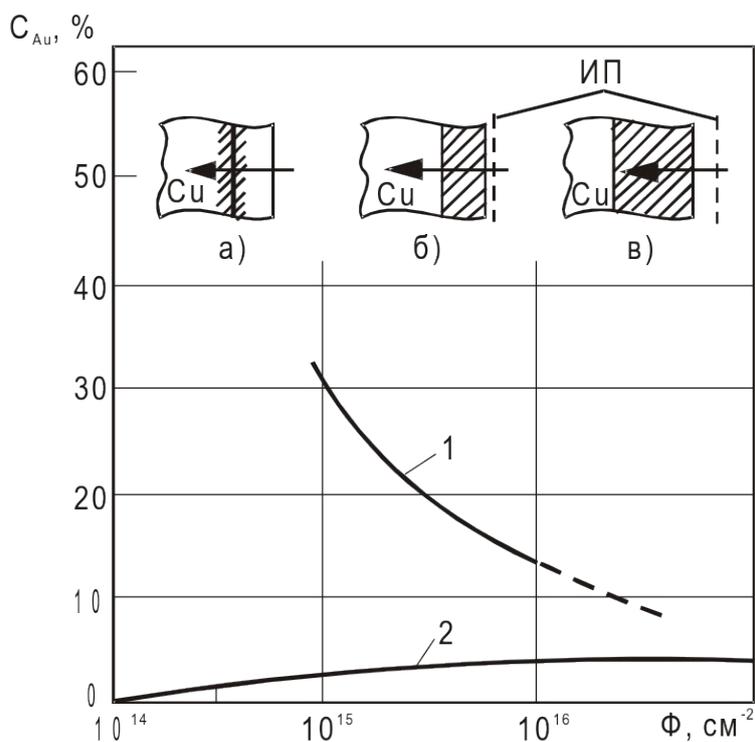


Рис. 41. Зависимость концентрации золота (C_{Au}) от дозы облучения (Φ) для пленок золота толщиной 20 нм, перемешанных с медью пучком ионов ксенона с энергией 300 кэВ (1 и а) в сопоставлении с прямой имплантацией ионов золота Au^+ в медь с энергией 150 кэВ (2, б, в); ИП – исходная поверхность (Мейер и др.).

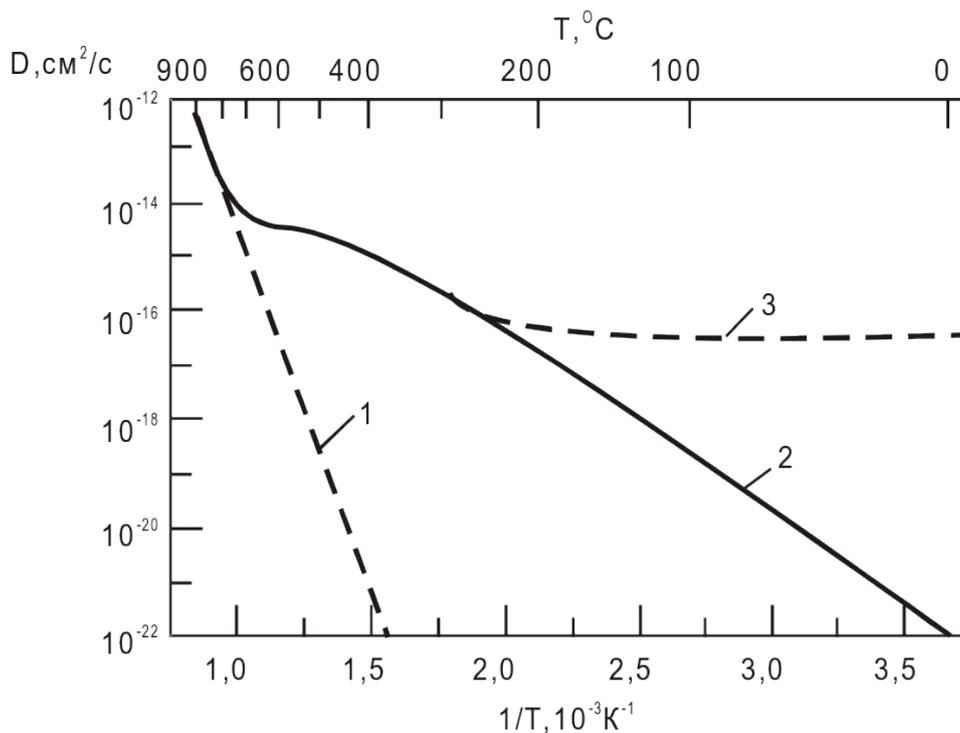


Рис. 42. Температурная зависимость коэффициента термической самодиффузии никеля (1), радиационно-стимулированной самодиффузии никеля в пленке толщиной 50 нм (2) и коэффициента диффузии, обусловленного баллистическим (каскадным) перемешиванием (3).

радиационно-стимулированной самодиффузии никеля в пленке толщиной 50 нм (кривая 2). Под действием облучения диффузионная подвижность атомов при относительно низких температурах (ниже $0,6T_{пл}$) возрастает на несколько порядков. При температурах выше $0,6T_{пл}$ избыточные вакансии и межузельные атомы быстро рекомбинируют и не вносят вклада в ускорение диффузии. Еще большее ускорение самодиффузии обеспечивает баллистическое перемешивание (см. рис. 41, кривая 3).

Если распределение концентрации элементов в поверхностном слое отвечает условиям равновесия, то радиационно-стимулированная диффузия (РСД) его не изменяет. При неравновесных состояниях поверхностного слоя РСД будет ускорять достижение равновесия. Если вакансии или межузельные атомы обеспечивают преимущественную миграцию некоторых определенных легирующих элементов, то возникают радиационно-наведенные неравновесные сегрегации. Так, в частности, если сплав Ni-12,7ат.%Si облучить протонами с энергией 250 кэВ при 500°C, то в поверхностном слое образуется сплошной слой из Ni_3Si , на самой поверхности формируется обедненный кремнием слой, а под слоем Ni_3Si - обедненный кремнием сильно поврежденный облучением слой.

Отношение числа рассеянных атомов к числу имплантированных превышает единицу и иногда доходит до 100 крат. Эффекты рассеяния вызывают смещение поверхности, а также могут изменить концентрацию элементов в поверхностном слое даже в большей степени, чем просто имплантация, так как на один имплантированный атом приходится несколько рассеянных.

Исходными материалами для ионно-лучевого перемешивания служат или слоистые материалы, состоящие из двух или более напыленных слоев различных материалов каждый толщиной в несколько десятков нм на основном материале, или материалы с маркированным слоем (тонкий слой толщиной около 1 нм напыляют на подложку, а затем снова напыляют материал подложки). Такие материалы обычно состоят из очень мелких зерен (диаметром 10-100 нм) и содержат загрязнения в неопределенных концентрациях. В общем случае, если ионно-лучевому перемешиванию подвергают многослойную композицию АВБАВ ..., получается смешанный слой состава A_xB_{1-x} , где x определяется толщиной отдельных А и В. В результате ионно-лучевого перемешивания обычно образуются промежуточные слои фаз, соответствующие диаграмме состояния перемешиваемых элементов, хотя и возможно формирование метастабильных состояний.

На рис. 41 приведена зависимость концентрации золота от дозы облучения для пленок золота толщиной 20 нм, перемешанных с медью пучком ионов ксенона энергией 300 кэВ. Концентрация золота, которую можно ввести в медь ионно-лучевым перемешиванием, значительно превышает максимальную концентрацию, ограниченную при прямой ионной

имплантации ионов золота в медь эффектом распыления (кроме чрезмерно больших доз облучения), причем в соответствии с диаграммой состояния Au-Cu в этом случае образуются непрерывные твердые растворы.

Эффекты ионно-лучевого перемешивания наиболее полно изучены в силицидообразующих системах. Образование силицидов при перемешивании с кремнием было обнаружено для благородных металлов, никеля, тугоплавких металлов, РЗМ. Во всех случаях наблюдались следующие закономерности:

1) одинаковые начальные фазы, за редким исключением, формируются при ионном перемешивании и термообработке;

2) для образования хорошо сформированных слоев силицидов тугоплавких металлов необходима повышенная температура подложки и отжиг при температуре 450-600°C;

3) толщина слоев силицидов пропорциональна или квадратному корню из дозы Φ , или дозе ϕ (для систем, в которых толщина слоя зависит от времени τ пропорционально $\sqrt{\tau}$).

При ионно-лучевом перемешивании платины, напыленной на монокристалл кремния, между платиной и кремнием образуется слой силицида Pt_2Si , соответствующего диаграмме состояния Pt-Si. Толщина слоя соединения Pt_2Si растет пропорционально квадратному корню из имплантированной дозы, причем тем интенсивнее, чем тяжелее облучающие ионы (рис. 43). Для данной имплантированной дозы соотношение толщины слоя Pt_2Si (3:2, 2:1) соответствует соотношению масс ионов ксенона, криптона и аргона (3,2:2,1:1), использованных для ионно-лучевого перемешивания. При дозах, больших, чем необходимо для использования всего напыленного материала в ионно-стимулированных реакциях, ионно-лучевое перемешивание может привести к формированию метастабильных фаз.

В металлических системах при ионно-лучевом перемешивании образуются или непрерывные твердые растворы, или интерметаллиды. Скорость образования интерметаллидов, по-видимому, сравнима со скоростью формирования силицидов. В этих системах первая фаза, возникающая при ионном перемешивании, может отличаться от фаз, образующихся при термическом отжиге. Есть основание полагать, что ионно-лучевое перемешивание в несмешивающихся системах невелико. Так, например, в системе Au-Cu с непрерывными твердыми растворами оно протекает значительно более эффективно, чем в несмешивающейся системе Au-W.

Ионно-лучевое перемешивание может привести к образованию аморфных слоев на поверхности подложки. Для этого необходимо выполнение, по крайней мере, двух условий:

а) ионное перемешивание должно обеспечивать определенный интервал концентраций в

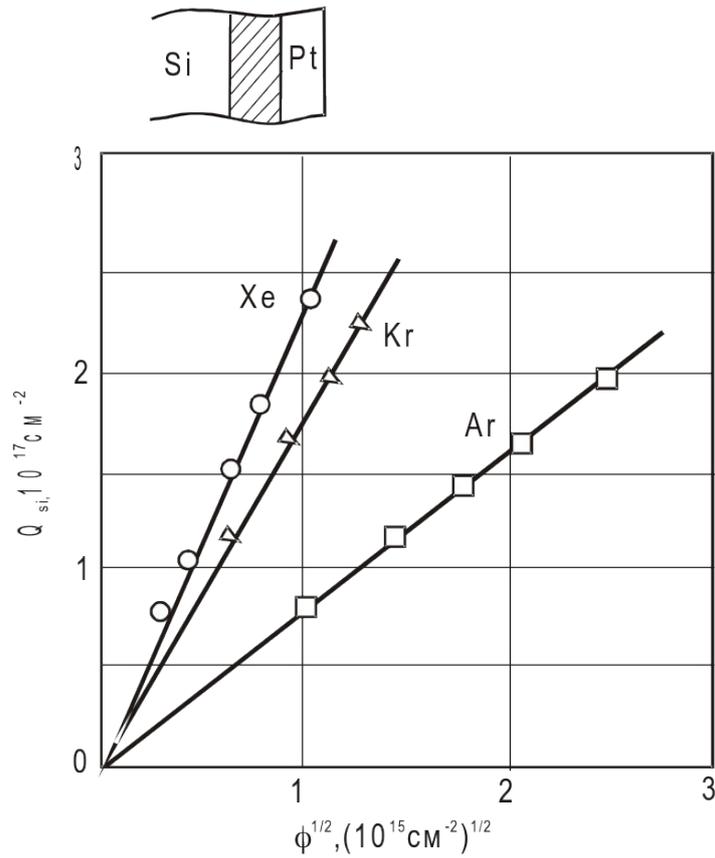


Рис. 43. Зависимость толщины Q слоя Pt_2Si (заштрихован) от квадратного корня из дозы облучения ϕ для пленки платины толщиной 47 нм на кремниевой подложке при облучении ионами Xe, Ar, и Kr с энергией 300кэВ при комнатной температуре.

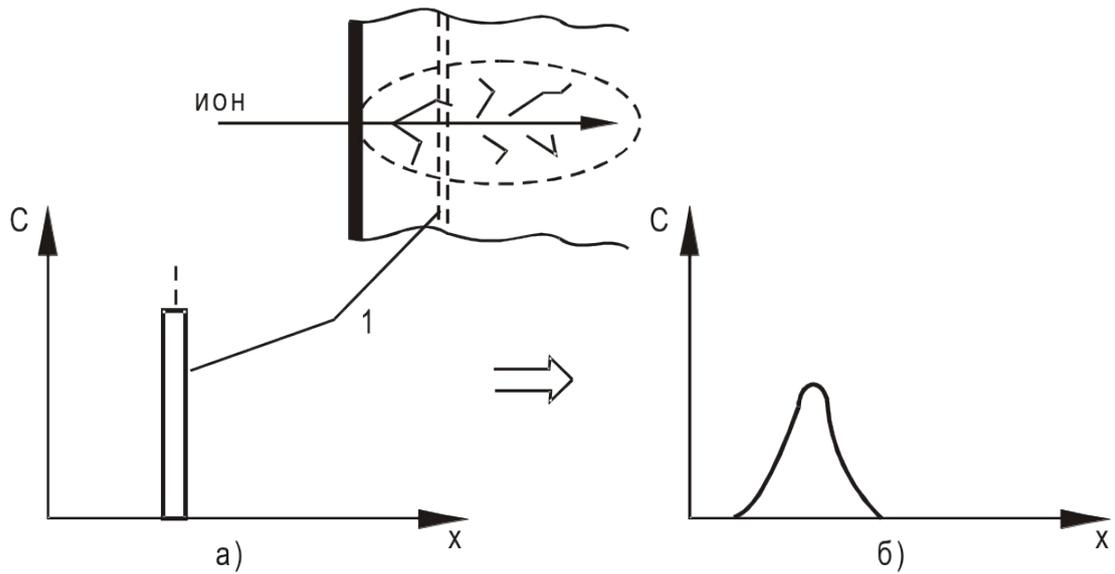


Рис. 44. Схема распределения по глубине в матрице концентрации вещества тонких маркированных слоев до облучения (а) и после ионного облучения (б) (Мейер и др.). системе А-В; б) один из элементов (А или В) должен способствовать аморфизации, стабилизируя беспорядок в строении системы А-В. Это означает, что во всех сплавах, в

которых удастся получить аморфное состояние сверхбыстрым охлаждением, можно достичь того же эффекта ионно-лучевым перемешиванием.

Маркированные слои при ионно-лучевом перемешивании ионами нейтральных газов расширяются (рис. 44). Эффекты перемешивания маркера описываются диффузионной моделью с использованием эффективного коэффициента радиационно-стимулированной диффузии. Для квадрата диффузионной длины Dt для различных маркеров характерны следующие закономерности: а) Dt пропорционально дозе ионов; б) Dt относительно нечувствительно к массе атомов маркированного слоя; в) Dt не зависит от температуры в интервале $80 \div 300\text{K}$; г) эффективность перемешивания возрастает с увеличением массы бомбардирующих ионов инертных газов.

Влияние поверхностных слоев, полученных ионно-лучевым перемешиванием, на служебные свойства металлов практически не изучено. Однако полагают, что ионно-лучевое перемешивание является заманчивой альтернативой прямой имплантации в случае, когда один из компонентов можно нанести на другой, представляющий подложку, в форме тонкой пленки.

Весьма перспективным считают процесс, в котором напыление покрытий проводят одновременно с ионной бомбардировкой. Сочетание этих технологических приемов позволяет получить более толстые легированные слои по сравнению с ионной имплантацией или ионно-лучевым перемешиванием. Кроме этого комбинированная технология имеет следующие преимущества: а) создаются более благоприятные условия зарождения и роста пленки; б) улучшается адгезия пленки с подложкой; в) уменьшаются внутренние напряжения; г) повышается плотность.

Один из наиболее интересных структурных эффектов, наблюдаемых при ионной бомбардировке, состоит в формировании пленок с алмазоподобными свойствами. Пленки с такими свойствами образуются после ионной бомбардировки углеродных пленок. Методами ионно-лучевого перемешивания получают также пленки кубического нитрида бора, также обладающего чрезвычайно высокой твердостью; по этой характеристике он уступает только алмазу.