

УДК 533.93:537.525

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ ТИТАНА В КРЕМНИЙ В УСЛОВИЯХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПУЧКА НА ПОВЕРХНОСТЬ

© 2024 г. А. И. Иванова^{a,*}, Д. О. Вахрушев^a, О. С. Корнева^a, А. В. Гурулев^a,
В. А. Варлачев^a, Д. Д. Ефимов^b, А. А. Чернышев^c

^aНациональный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия

^bБалтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041 Россия

^cНациональный исследовательский Томский государственный университет, Томск, 634050 Россия

*e-mail: bai@tpu.ru

Поступила в редакцию 24.01.2024 г.

После доработки 18.03.2024 г.

Принята к публикации 18.03.2024 г.

Методы модификации поверхностного и приповерхностных слоев материалов и покрытий ионными пучками находят применение во многих областях науки и техники. Развитие методов глубокого ионного легирования приповерхностных слоев полупроводниковых материалов, а также металлов и сплавов благодаря усилению радиационно-стимулированной диффузии в условиях, когда глубокие слои облучаемого образца не подвергаются значительному температурному воздействию, представляет значительный интерес для практической реализации технологий направленного улучшения эксплуатационных свойств деталей и изделий различного назначения. Настоящая работа посвящена исследованию особенностей и закономерностей высокоинтенсивной имплантации ионов титана при плотностях тока в несколько сотен мА/см² с одновременным энергетическим воздействием на поверхность пучка ионов длительностью менее 1 мс с плотностью мощности, достигающей нескольких десятков кВт/см². Впервые на примере имплантации титана в кремний показано, что сочетание высокоинтенсивной имплантации ионов и энергетического воздействия пучка ионов высокой плотности мощности обеспечивает возможность роста глубины ионного легирования от долей мкм до 6 мкм за счет увеличения времени облучения от 0.5 до 60 мин.

Ключевые слова: ионная имплантация, энергетическое воздействие, динамика температурных полей, радиационно-стимулированная диффузия, глубокое ионное легирование, ионы титана, кремний, модификация поверхности, вакуумная дуга, инфракрасный пирометр.

DOI: 10.31857/S1028096024100095, **EDN:** SHEYEO

ВВЕДЕНИЕ

Методы модификации поверхностей металлов, сплавов и полупроводниковых материалов ионными пучками [1–24] представляют значительный интерес для направленного изменения физико-механических и электрофизических свойств во многих областях науки и техники. Расширению возможностей практического применения ионной имплантации как в полупроводниковые материалы, так и в металлы и сплавы может

способствовать увеличение толщины ионно-модифицированных слоев. Предложенный в работе [25] метод высокоинтенсивной имплантации ионов низкой энергии продемонстрировал возможность увеличения глубины ионно-легированного слоя за счет радиационно-стимулированной диффузии до нескольких десятков и сотен микрометров. Высокая плотность тока в ионном пучке и значительный разогрев облучаемых материалов способствуют диффузии имплантируемых атомов на глубину, многократно превышающую проек-

тивный пробег ионов. В тоже время, во многих случаях разогрев облучаемых образцов до высокой температуры в процессе ионной имплантации приводит к негативному изменению морфологии как в легированном слое, так и во всем объеме материала.

В работе [26] рассмотрена возможность модификации приповерхностного слоя высокоинтенсивным импульсно-периодическим пучком без существенного изменения морфологии и свойств облучаемого материала за пределами легированного слоя. Метод предполагает сочетание высокоинтенсивной имплантации ионов и энергетического воздействия на поверхность пучков ионов с высокой импульсной плотностью мощности. При таком подходе средняя температура облучаемой мишени может быть ограничена до значений, при которых не происходит ухудшение ее структуры.

Настоящая работа посвящена исследованию на примере имплантации титана в кремний особенностей и закономерностей высокоинтенсивной имплантации ионов титана при плотностях тока в несколько сотен мА/см² с одновременным энергетическим воздействием на поверхность пучка ионов длительностью менее 1 мс с плотностью мощности, достигающей нескольких десятков кВт/см².

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводили на комплексной установке, оснащенной модифицированным ионным источником “Радуга-5”, описанной в работе [25]. Вакуумно-дуговой испаритель генерировал плазму титана в непрерывном режиме при токе разряда 130 А. Для экстракции ионов использовали одиночный сеточный электрод в виде части сферы радиусом 130 мм, с размером ячейки сетки 1×1 мм и прозрачностью 64%. Для отсечки осаждения микрокапельной фракции вакуумно-дугового разряда при генерации титановой плазмы на облучаемую поверхность, как и в работе [25], применяли дисковый электрод, расположенный на оси источника ионов. Генерацию пучка осуществляли в импульсно-периодическом режиме с помощью генератора импульсного напряжения с длительностью импульсов 500 мкс, с амплитудой потенциалов смещения 30 кВ. В качестве образцов использовали пластины монокристаллического кремния *n*-типа с кристаллографической ориентацией (111), размером 40×10 мм и толщиной 380 мкм. Образцы имели полированную поверхность с низкой шероховатостью (не более

10 нм), что позволяло получать хорошее разрешение по глубине в исследованиях импульсной диффузии имплантированных атомов на глубину, превышающую 1000 нм. Образцы крепили на держателе с частичным теплоотводом за счет четырех стержней из нержавеющей стали диаметром 3 мм и длиной 5 мм. Импульсно-периодический нагрев поверхности и прогрев всего образца происходил за счет энергии пучка. Мишень располагали перпендикулярно оси пучка.

Для измерения импульсной температуры поверхности и средней температуры образца применяли высокоскоростной инфракрасный пирометр KLEIBER KGA 740-LO. Характерная осциллограмма импульса с пирометра, отражающая динамику изменения температуры поверхности кремния при облучении импульсом ионов титана длительностью менее 1 мс представлена на рис. 1. Осциллограмма показывает, что начальная температура образца составляла 450°С с динамическим увеличением в течение действия импульса ионного пучка длительностью 500 мкс. После окончания импульса имеет место сверхбыстрое охлаждение поверхности за счет отвода тепла вглубь мишени благодаря теплопроводности кремния.

Сверхвысокоскоростная имплантация ионов титана с флуенсом до 10¹⁹ ион/см² в условиях частичного прогрева всего образца ионным пучком и существенного импульсного нагрева поверхности обеспечивало диффузионное легирование кремния титаном в зависимости от времени и флуенса облучения.

Методами спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния альфа-частиц и просвечи-

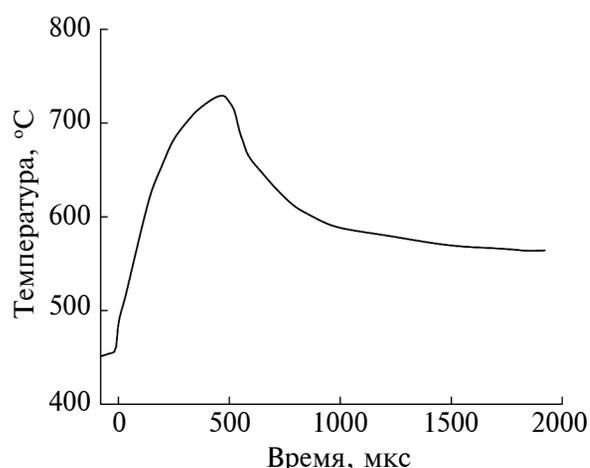


Рис. 1. Динамика изменения температуры поверхности кремния при облучении пучком ионов титана длительностью менее 1 мс.

вающей электронной микроскопии исследованы концентрация и пространственное распределение имплантированного титана. Для анализа имплантированных образцов методом резерфордовского обратного рассеяния использовали ускоритель на базе электростатического генератора высокового напряжения типа Ван-де-Граафа. В качестве зондирующего пучка были использованы ионы гелия с энергией 1.5 МэВ, угол между пучком и нормалью к образцу составлял 5° , угол рассеяния — 160° . Исследование распределения титана и кремния по глубине облучаемой мишени проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100F.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе были проведены исследования по осаждению титанового покрытия на поверхность кремниевого образца при использовании дискового электрода, расположенного по оси источника ионов. Дисковый электрод препятствовал прямому пролету и осаждению на образец как макрочастиц, так и титановой плазмы. Наличие у ионов тепловой энергии приводило к расширению плазмы и ее осаждению в области фокусировки ионного пучка. Экспериментально измеренная скорость осаждения пленки титана на подложку из кремния в центре мишени составила около $2.7 \text{ \AA}/\text{с}$.

Исследования закономерностей изменения пространственного распределения титана в кремнии при сочетании импульсно-периодической высокоинтенсивной имплантации с одновременным энергетическим воздействием ионного пучка на поверхность проводили при частоте импульсов высоковольтного смещения до 1 имп./с в зависимости от времени облучения в диапазоне от 0.5 до 15 мин и амплитуде потенциала смещения 30 кВ.

Применение импульсного пирометра KLEIBER 740-LO с нижней границей измеряемой температуры 300°C предопределил условия экспериментов. Облучение образцов проводили с их интегральным нагревом до температуры вблизи нижнего предела чувствительности пирометра.

Первый образец облучали в течение 0.5 мин при ускоряющем потенциале 30 кВ. Флуенс ионного облучения с учетом частоты следования импульсов и плотности ионного тока немного превышал $2 \times 10^{17} \text{ ат.}/\text{см}^2$. Спектр резерфордовского обратного рассеяния облученного образца представлен на рис. 2а (кривая 1). Восстановленный из данных спектра профиль распределения имплантированного титана в кремнии показан на рис. 2б (кри-

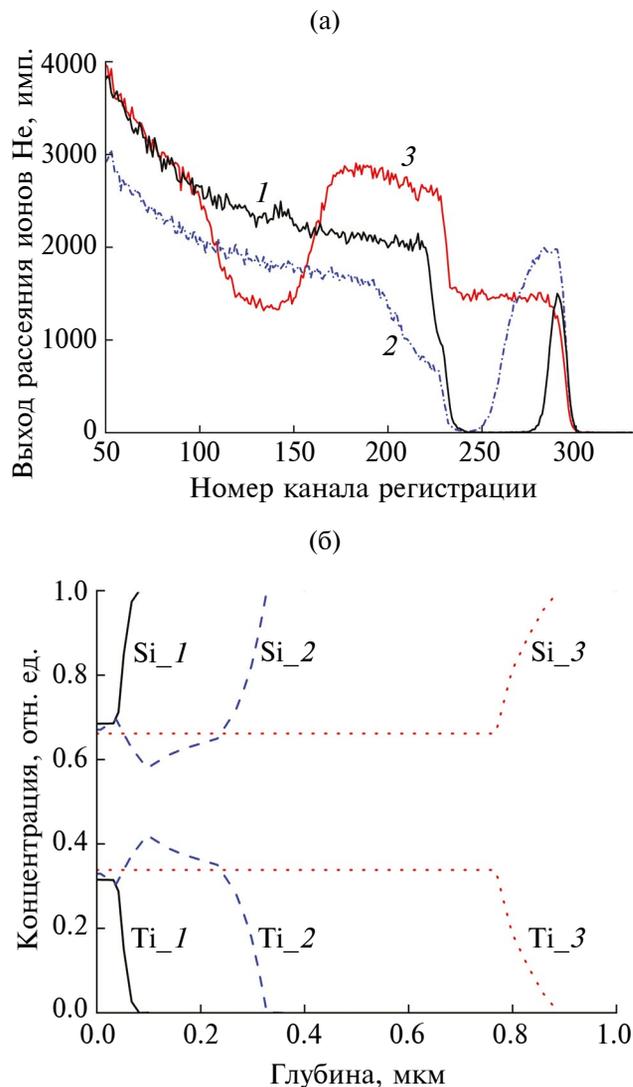


Рис. 2. Спектры резерфордовского обратного рассеяния (а) и распределение примеси титана по глубине кремниевого образца (б) при облучении в течение 0.5 (1); 5 (2); 15 мин (3).

вая Ti_1). Форма профиля распределения титана указывает на высокодозовый режим ионной имплантации, когда из-за ионного распыления максимум концентрации оказывается на поверхности облучаемой мишени. Измерение температуры поверхности импульсным пирометром показало, что к концу облучения максимальная температура поверхности в импульсе достигала 348°C . Спектр резерфордовского обратного рассеяния и профиль распределения имплантированного титана указывают на отсутствие значимой диффузии титана в кремнии при этих условиях.

Увеличение времени облучения до 5 мин с соответствующим увеличением флуенса ионной имплантации при сохранении остальных параметров пучка привело к существенному

изменению распределения имплантированного титана в кремнии. На рис. 2а (кривая 2) показан спектр резерфордовского обратного рассеяния со значительным увеличением числа каналов, регистрирующих титан и характерным изменением в каналах, регистрирующих кремний. Восстановленные по программе SIMNRA (версия 7.03) [27] профили распределения титана и кремния показаны на рис. 2б (кривые Ti_2 и Si_2). Данные распределения указывают на высокоинтенсивную имплантацию с диффузией титана на глубину более 0.3 мкм. Концентрация титана достаточно однородна по глубине имплантированного слоя, составляет около 32 ат. % и примерно совпадает с уровнем концентрации, который был достигнут при имплантации в течение 0.5 мин.

Дальнейшее увеличение времени облучения до 15 мин привело к существенному росту толщины ионно-легированного слоя. Облучение проводили в условиях варьирования частотой импульсов ускоряющего потенциала. В начале облучения частота импульсов составляла 4 имп./с. После того, как установившаяся температура образца достигала 450°C, ее дальнейшую стабилизацию поддерживали изменением частоты импульсов. Спектр резерфордовского обратного рассеяния образца при данном режиме облучения представлен на рис. 2а (кривая 3). Спектр сложной формы указывает на очень широкий слой титана по сравнению с остальными образцами. Пространственные распределения титана и кремния, соответствующие данному спектру, показаны на рис. 2б (кривые Ti_3 и Si_3). Очевидно, что имеет место диффузия титана на глубину более 0.7 мкм, что на несколько порядков превышает проективный пробег имплантируемых ионов титана, имеющих с учетом зарядового состава ионов среднюю энергию около 60 кэВ в кремнии. Характерно, что соотношение концентраций титана и кремния остается постоянным по всей толщине ионно-легированного слоя.

Дальнейшее увеличение времени высокоинтенсивной ионной имплантации с одновременным энергетическим воздействием ионного пучка на поверхность кремния до 30 и 60 мин привело к формированию ионно-легированных слоев с толщиной, существенно превышающих 1 мкм. Применение альфа-частиц для анализа ионно-легированных слоев методом спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния ограничило глубину анализируемого слоя в пределах 1 мкм. Данные, полученные при имплантации в течение 30 мин, показали, что концентрация титана в легированном слое толщиной более 1 мкм составляет 32 ат. %. При увеличении времени имплантации до 60 мин концентрация титана немного увеличилась и достигла 39 ат. %.

Исследование по глубине образца кремния, облученного ионами титана в течение 60 мин, было также проведено методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3). Данные демонстрируют, что легированный слой имеет толщину 6 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые показана возможность реализации высокоинтенсивной имплантации ионов титана при плотностях тока в пределах 0.5 А/см² с одновременным энергетическим воздействием на поверхность пучка ионов длительностью менее 1 мс с плотностью мощности, достигающей 50 кВт/см². На примере имплантации титана в кремний впервые показано, что сочетание высокоинтенсивной имплантации ионов и энергетического воздействия пучка ионов высокой плотности мощности обеспечивает возможность роста глубины ионного легирования от долей мкм до 6 мкм за счет увеличения времени облучения от 0.5 до 60 мин. Полученные результаты представляют интерес для развития техники и технологий глубокого ионного легирования приповерхностных слоев полупроводниковых материалов, а также металлов и сплавов благодаря усилению радиационно-стимулированной

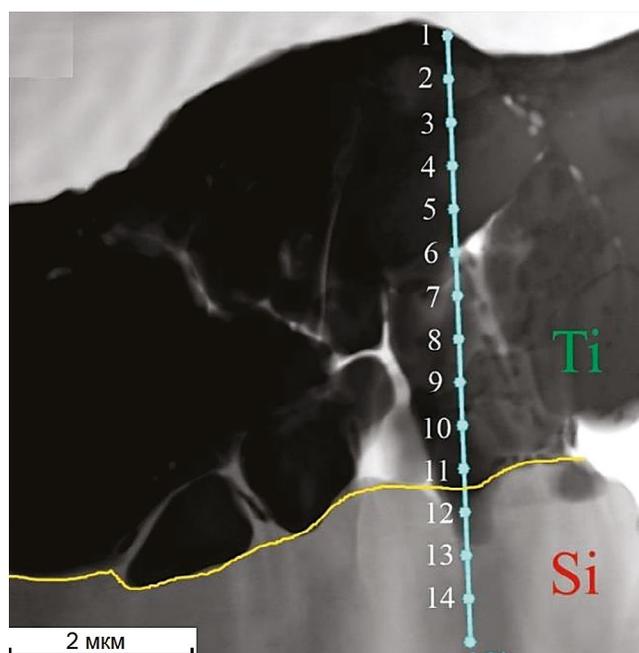


Рис. 3. Изображение поперечного сечения образца кремния, облученного пучком титана в течение 60 мин, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа, с указанием областей съемки спектров резерфордовского обратного рассеяния.

диффузии в условиях, когда глубокие слои обрабатываемого образца не подвергаются значительному температурному воздействию.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-79-10061).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диденко А.Н., Лигачев А.Е., Куракин И. Б. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. Москва: Энергоатомиздат, 1987. 184 с.
2. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы. М.: Металлургия, 1990. 216 с.
3. Быковский Ю.А., Неволин В.Н., Фоминский В.Ю. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов. М.: Энергоатомиздат, 1991. 240 с.
4. Челядинский А.Р., Комаров Ф.Ф. // УФН. 2003. Т. 173. № 8. С. 813.
<https://www.doi.org/10.1070/PU2003v046n08ABEN001371>.
5. Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И. Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах. Томск: Изд-во НТЛ, 2004. 328 с.
6. Борисов А.М., Крит Б.Л., Куликаускас В.С., Семенова Н.Л., Суминов И.В., Тихонов С.А. // Известия Томского политехнического университета. 2014. Т. 324. № 2. С. 137.
7. Ryssel H., Ruge I. Ion implantation. Chichester: Wiley, 1986. 478 p.
<https://www.doi.org/10.1002/sia.740100409>
8. Williams J.S., Poate J.M., Ion Implantation and Beam Processing, 1st ed. Orlando: Academic, 1984. 432 p.
9. Komarov F.F. // Phys.-Uspekhi. 2003. V. 46. № 12. P. 1253.
<https://www.doi.org/10.1070/PU2003v046n12ABEN001286>
10. Mehrer H. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes, 1st ed. Berlin: Springer Science & Business Media, 2007. 645 p.
11. Valiev S.H., Pugacheva T.S., Jurabekova F.G., Lem S.A., Miyagawa Y. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1997. V. 127–128. P. 265.
[https://www.doi.org/10.1016/S0168-583X\(96\)00937-8](https://www.doi.org/10.1016/S0168-583X(96)00937-8)
12. Ho P.S. // Surf. Sci. 1978. V. 72. № 2. P. 253.
[https://www.doi.org/10.1016/0039-6028\(78\)90294-7](https://www.doi.org/10.1016/0039-6028(78)90294-7).
13. Miotello A., Mazzoldi P. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. P. 4235.
<https://www.doi.org/10.1063/1.332527>
14. Eltoukhy A.H., Green J.E. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. № 8. P. 4444.
<https://www.doi.org/10.1063/1.328265>
15. Sizmann R. // J. Nucl. Mater. 1978. V. 69–70. P. 386.
[https://www.doi.org/10.1016/0022-3115\(78\)90256-8](https://www.doi.org/10.1016/0022-3115(78)90256-8)
16. Patent 2787564 (US). Forming semiconductor devices by ionic bombardment. / Bell Telephone Laboratories Inc., New York. Shockley W. // 1957.
17. Poate J.M., Foti G., Jacobson D.C. Surface Modification and Alloying by Laser, Ion, and Electron Beams, 1st ed. Berlin: Springer, 2013. 414 p.
18. Ryabchikov A.I., Stepanov I.B., Dektjarev S.V., Sergeev O.V. // Rev. Sci. Instrum. 1998. V. 69. P. 810.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1148585>
19. Nikolaev A.G., Oks E.M., Savkin K.P., Yushkov G.Yu., Brown I.G. // Rev. Sci. Instrum. 2012. V. 83. № 2. P. 501.
<https://www.doi.org/10.1063/1.3655529>
20. Anders A. Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition, 1st ed. N.Y.: John Wiley & Sons, 2000. 760 p.
21. Widner M., Alexeff I., Jones W.D., Lonngren K.E. // Phys. Fluids. 1970. V. 13. P. 2532.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1692823>
22. Anders A. // Surf. Coat. Technol. 1997. V. 93. № 2–3. P. 158.
[https://www.doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00037-6](https://www.doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00037-6)
23. Wei R. // Surf. Coat. Technol. 1996. V. 83. P. 218.
[https://www.doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02828-5](https://www.doi.org/10.1016/0257-8972(95)02828-5)
24. Anishchik V.M., Uglov V.V. Modification of Instrumental Materials by Ion and Plasma Beams. Minsk: Belarus. Gos. Univ., 2003. 177 p. [in Russian].
25. Ryabchikov A.I., Ananin P.S., Dektyarev S.V., Sivin D.O., Shevelev A.E. // Vacuum. 2017. V. 143. P. 447.
<https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.03.011>
26. Ryabchikov A.I. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2021. V. 49. № 9. P. 2529.
<https://www.doi.org/10.1109/TPS.2021.3073942>.
27. SIMNRA Computer simulation of RBS, ERDA, NRA, MEIS and PIGE by Matej Mayer [Электронный ресурс]. <https://mam.home.ipp.mpg.de/Download.html>. Дата обращения: 14.11.2022.

Investigation of High-Intensity Implantation of Titanium Ions into Silicon under Conditions of the Beam's Energy Impact on the Surface

A. I. Ivanova^{1,*}, D. O. Vakhrushev¹, O. S. Korneva¹, A. V. Gurulev¹, V. A. Varlachev¹,
D. D. Efimov², A. A. Chernyshev³

¹*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia*

²*Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041 Russia*

³*National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia*

*e-mail: bai@tpu.ru

Methods of modifying surface and near-surface layers of materials and coatings by ion beams can be applied in many fields of science and technology. To practically implement the technologies for the targeted improvement of the performance properties of parts and products for various purposes, it is of great interest to develop the methods of deep ion doping of near-surface layers of semiconductor materials, as well as metals and alloys due to the enhancement of radiation-stimulated diffusion under conditions when the irradiated sample's deep layers are not subjected to significant temperature impact. This work studies the features and regularities of the implementing the synergy of high-intensity titanium ion implantation at current densities of several hundred milliamps per square centimeter with simultaneous energy impact of a submillisecond ion beam with a power density reaching several tens of kilowatts per square centimeter on the surface. This work is the first to show that the synergy of high-intensity ion implantation and the energy impact of a high-power density ion beam, taking the titanium implantation into silicon as an example, provides the possibility of increasing the ion doping depth from fractions of a micron to 6 μm by increasing the irradiation time from 0.5 to 60 min.

Keywords: ion implantation, energy impact, temperature field dynamics, radiation-stimulated diffusion, deep ion doping, synergy, titanium ions, silicon, surface modification, vacuum arc, infrared pyrometer.