

**SURFACE MODIFICATION
AND ALLOYING**
by Laser, Ion, and Electron Beams

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ
И ЛЕГИРОВАНИЕ
ПОВЕРХНОСТИ
ЛАЗЕРНЫМИ,
ИОННЫМИ
И ЭЛЕКТРОННЫМИ
ПУЧКАМИ**

«Машиностроение»

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ
И ЛЕГИРОВАНИЕ
ПОВЕРХНОСТИ
ЛАЗЕРНЫМИ,
ИОННЫМИ
И ЭЛЕКТРОННЫМИ
ПУЧКАМИ**



SURFACE MODIFICATION AND ALLOYING

by Laser, Ion, and Electron Beams

Edited by

J. M. Poate

Bell Laboratories
Murray Hill, New Jersey

G. Foti

University of Catania
Catania, Italy

and

D. C. Jacobson

Bell Laboratories
Murray Hill, New Jersey

МОДИФИЦИРОВАНИЕ И ЛЕГИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЛАЗЕРНЫМИ, ИОННЫМИ И ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ

Под редакцией

Дж. М. Поута,

Г. Фоти,

Д. К. Джекобсона

Перевод с английского

д-ра техн. наук Н. К. Мышкина,

канд. техн. наук А. В. Белого,

канд. физ.-мат. наук В. М. Анищика

Под редакцией

д-ра техн. наук проф. А. А. Углова



Published in cooperation with NATO Scientific Affairs Division
PLENUM PRESS · NEW YORK AND LONDON



Москва
«Машиностроение» 1987

Модифицирование и легирование поверхности лазерными, М74 ионными и электронными пучками / Под ред. Дж. М. Поута и др.; Пер. с англ. Н. К. Мышкина и др.; Под ред. А. А. Углова. — М.: Машиностроение, 1987. — 424 с.: ил.

(В пер.): 2 р. 20 к.

Книга посвящена методам обработки металлов концентрированными потоками энергии. Основное внимание уделено зависимости микроструктуры и физического состава от технологических режимов обработки. Дано описание методов модифицирования, процессов преобразования энергии и образования фаз. Рассмотрены процессы рекристаллизации твердой фазы в кристаллах, методы создания метастабильных сверхпроводящих сплавов, насадом столкновений, модифицирование и легирование алюминия, лазерное легирование с помощью пленок.

Для инженерно-технических работников, занимающихся вопросами технологической обработки материалов потоками энергии.

М 2704070000-280
038(01)-87

ББК 34.58

ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ИЗДАНИЕ

МОДИФИЦИРОВАНИЕ И ЛЕГИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЛАЗЕРНЫМИ, ИОННЫМИ И ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ

Редактор Д. П. Бут
Художественный редактор С. Н. Голубев
Переплет художника Ю. Н. Смурыгина
Технический редактор Л. А. Макарова
Корректоры А. П. Озерова, О. Е. Мишина

ИБ № 6347

Сдано в набор 23.04.87. Подписано в печать 13.06.87. Формат 60х90¹/₁₆. Бумага кн.-журн. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 28,5. Усл. изд.-отт. 26,5. Бр.-изд. л. 29,5. Тираж 3500 экз. Заказ 1241. Цена 2 р. 20 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Машиностроение», 107070, Москва, Стремянный пер., 4

Московская типография № 8 Союзполиграфпрес при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 101090, Москва, Центр. Халовский пер., 7.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	10
Глава 1. Обзор методов модифицирования поверхности	11
1.1. Введение	11
1.2. Поверхностный нагрев	13
1.3. Эпитаксиальный рост кристаллов	15
1.4. Метастабильные фазы	17
1.5. Эффекты, обусловленные ионной бомбардировкой	18
1.5.1. Вложенная энергия и каскадные процессы	18
1.5.2. Распыление и массоперенос	20
1.6. Область применения и направления будущих исследований	22
Список литературы	23
Глава 2. Поглощение энергии и тепловые потоки при импульсном лазерном, электронном и ионном облучении	24
2.1. Введение	24
2.2. Взаимодействие лазерных пучков с полупроводниками	26
2.2.1. Поглощение света и передача энергии решетке	26
2.2.2. Эксперименты с измерением параметров в процессе облучения	29
2.2.3. Нагрев и охлаждение	32
2.3. Взаимодействие лазерных пучков с металлами	40
2.3.1. Ввод энергии	40
2.3.2. Нагрев и охлаждение	40
2.3.3. Нагрев и охлаждение многослойных систем	44
2.3.4. Напряженно-деформированное состояние, обусловленное лазерным облучением	46
2.4. Облучение материалов электронным пучком	48
2.4.1. Ввод энергии	48
2.4.2. Нагрев и охлаждение	51
2.5. Облучение материалов ионными пучками	53
2.5.1. Ввод энергии	53
2.5.2. Нагрев и охлаждение	53
2.6. Заключение	54
Список литературы	55
Глава 3. Рост кристаллов и фазовые превращения	58
3.1. Введение	58
3.2. Рост кристаллов	59
3.2.1. История вопроса	59
3.2.2. Рост кристаллов как кооперативный процесс	62
3.2.3. Скорости роста кристаллов	65
3.3. Захват примесных атомов	68
3.4. Аморфный кремний	74

3.5. Кристаллизация аморфного кремния	78	6.2.4. Лазерная закалка	183
3.6. Вязкая кристаллизация	78	6.3. Обсуждение процессов с позиций понятия внутренней энергии	184
3.7. Тепловой поток и кристаллизация	79	6.4. Закалка из газовой фазы. Сравнение с другими неравновесными методами	185
3.8. Концентрационное переохлаждение	81	6.4.1. Галлий	185
3.9. Дефекты, возникающие при лазерном облучении	83	6.4.2. Бериллий, индий, система Ge—Cu	188
Список литературы	88	6.5. Закалка из жидкой фазы. Сравнение с другими неравновесными методами	191
Глава 4. Сегрегация, пересыщенные сплавы и поверхности полупроводников	90	6.5.1. Система Zr—Cu	191
4.1. Введение	90	6.5.2. Системы (Ti, Zr, Hf)—Fe	192
4.2. Сегрегация пересыщенных сплавов и захват примесей	91	6.5.3. Система Pd ₉₀ —Si ₁₀ —H	192
4.2.1. Определение коэффициентов распределения	91	6.6. Ионное облучение и имплантация. Методы получения аморфных металлов	193
4.2.2. Зависимость коэффициента распределения на границе раздела k' от скорости кристаллизации	97	6.7. Система Te—Au. Сравнение различных неравновесных методов	195
4.2.3. Отжиг с использованием пикосекундного лазера	103	6.8. Заключение	198
4.2.4. Влияние ориентации	105	Список литературы	199
4.2.5. Дополнительные параметры, влияющие на k'	106	Глава 7. Эффекты каскадов столкновений и пиков	201
4.2.6. Образование пересыщенных сплавов, максимальные растворимости примесей замещения	108	7.1. Введение	201
4.2.7. Сравнение максимальных концентраций примеси в областях жидкой и твердой фаз	112	7.2. Каскады столкновений	202
4.2.8. Процессы, ограничивающие растворимость примесей замещения	113	7.3. Плотность запасенной энергии θ	205
4.2.9. Концентрационное переохлаждение и выделение вторичных фаз	116	7.4. Ионно-лучевое перемешивание	209
4.2.10. Выводы по кристаллизации	123	7.4.1. Режим индивидуальных каскадов	209
4.3. Свойства поверхности	124	7.4.2. Режим перекрывающихся каскадов	210
4.3.1. Очистка поверхности кремния	125	7.5. Экспериментальные примеры эффектов пиков	213
4.3.2. Изучение поверхностей (100), (110) и (111) кремния после лазерного отжига	127	7.5.1. Радиационные дефекты в полупроводниках при имплантации	213
4.3.3. Структурная модель отожженного лазером Si (111)-(1×1)	130	7.5.2. Распыление металлов	214
4.3.4. Электронная структура Si (111)-(1×1)	132	7.5.3. Эрозия замороженных газов ионами высокой энергии	216
4.3.5. Электронные свойства поверхности высоколегированного кремния	135	7.6. Термические линии. Основные положения и трудности	218
4.3.6. Выводы по поверхностным свойствам	138	7.7. Заключение	221
Список литературы	138	Список литературы	221
Глава 5. Процессы твердофазной перекристаллизации в кремнии	141	Глава 8. Перераспределение примеси и стабильность выделений: влияние точечных дефектов	223
5.1. Введение	141	8.1. Введение	223
5.2. Обзор экспериментальных результатов	142	8.2. Механизмы	223
5.2.1. Влияние примесных атомов на перекристаллизацию	142	8.2.1. Диффузия при облучении	224
5.2.2. Сегрегация, преципитация и перераспределение примесей	149	8.2.2. Механизмы перераспределения	233
5.2.3. Перераспределение и образование выделений в кристаллическом кремнии	153	8.3. Особенности перераспределения	236
5.2.4. Пересыщенные твердые растворы	157	8.3.1. Низкая энергия	236
5.3. Модели перекристаллизации	162	8.3.2. Имплантация ионов высокой энергии	239
5.3.1. Граница раздела аморфной и кристаллической областей. Случай перекристаллизации в отсутствие примесей	162	8.4. Стабильность фаз при облучении	245
5.3.2. Влияние имплантации малых доз ионов	165	8.4.1. Стабильность выделений в высокотемпературном режиме	245
5.3.3. Имплантация больших доз ионов	169	8.4.2. Стабильность выделений в низкотемпературном режиме	249
5.4. Обобщение и выводы	172	8.5. Заключение и перспективы поверхностной обработки	249
Список литературы	174	Список литературы	251
Глава 6. Метастабильные фазы и сверхпроводимость	177	Глава 9. Ионно-лучевое перемешивание	254
6.1. Введение	177	9.1. Введение	254
6.2. Неравновесные методы	181	9.2. Эффекты перемешивания при образовании соединений. Системы платины	256
6.2.1. Закалка из газовой фазы	181	9.2.1. Тонкий маркировочный слой. Система Pt—Si	257
6.2.2. Закалка из жидкой фазы	182	9.2.2. Тонкие маркировочные слои. Общие замечания	259
6.2.3. Ионная имплантация и облучение	182	9.2.3. Двухслойная конфигурация. Система Pt—Si	260
		9.2.4. Образование метастабильных фаз. Система Pt—Si	261
		9.2.5. Система Pt—Si. Заключение	263
		9.3. Эффекты перемешивания в силицидообразующих системах	264
		9.4. Двухслойные системы металл—металл	266

9.5. Многослоистые системы металл — металл	267	12.5.3. Усталость при фреттинге	363
9.6. Эвтектические системы	269	12.5.4. Высокотемпературная усталость	364
9.7. Заключение и обсуждение перспектив	270	12.6. Использование ионной имплантации в области коррозии	365
Список литературы	271	12.6.1. Введение	365
Глава 10. Распыление и изменение состава	273	12.6.2. Ионная имплантация железа	369
10.1. Введение	273	12.6.3. Ионная имплантация технических сплавов	371
10.2. Процессы, вызывающие изменение состава поверхности	274	12.6.4. Аморфные поверхностные сплавы	376
10.2.1. Преимущественное распыление	274	12.6.5. Коррозионная усталость	378
10.2.2. Имплантация атомами отдачи и каскадное перемешивание	278	12.7. Использование ионной имплантации в химии катализа и миграции водорода	379
10.2.3. Радиационно-стимулированная диффузия	280	12.7.1. Ионная имплантация и катализ	379
10.2.4. Адсорбция Гиббса	287	12.7.2. Электрохимическое исследование миграции водорода в имплантированных металлах	382
10.2.5. Радиационно-стимулированная сегрегация	288	12.8. Повреждаемость при облучении и импульсный отжиг сверхпроводников со структурой A15	385
10.3. Модельные расчеты	290	12.8.1. Введение	385
10.4. Обобщение и выводы	296	12.8.2. Повреждаемость при облучении	385
Список литературы	298	12.8.3. Отжиг импульсными пучками электронов и лазера	386
Глава 11. Модификация поверхности и легирование алюминия	300	12.9. Ионная имплантация как метод фундаментальных металлургических исследований	390
11.1. Введение	300	12.9.1. Исследование и основы	390
11.2. Нагрев электронными, лазерными и ионными пучками	301	12.9.2. Зарождение пузырьков гелия	392
11.3. Ионная имплантация и импульсный нагрев	303	12.9.3. Захват водорода ловушками	395
11.3.1. Сегрегация	303	12.9.4. Аморфные сплавы Fe—Ti—C	398
11.3.2. Диффузия	306	Список литературы	399
11.3.3. Метастабильные твердые растворы	308	Глава 13. Лазерное поверхностное легирование	405
11.3.4. Выделения вторичной фазы	312	13.1. Введение	405
11.3.5. Отжиг алюминия в разупорядоченном состоянии	316	13.2. Металлургические аспекты	407
11.3.6. Образование вакансий и дислокаций	317	13.2.1. Термодинамические ограничения	407
11.3.7. Скольжение	319	13.2.2. Теплофизические ограничения	413
11.3.8. Образование аморфных фаз	322	13.3. Системы на основе железа	414
11.4. Выводы по исследованию микроструктур, образованных импульсным плавлением	328	13.4. Системы на основе других элементов	416
11.4.1. Дефекты кристаллической решетки	330	13.5. Сплавы металлов	423
11.4.2. Микроструктуры растворов	330	13.6. Выводы	424
11.4.3. Критерии образования метастабильных твердых растворов	332	Список литературы	424
11.5. Ионно-лучевое перемешивание и импульсное плавление слоев	333		
11.6. Заключение	335		
Список литературы	336		
Глава 12. Модификация материалов с помощью ионной имплантации	338		
12.1. Введение	338		
12.2. Преимущества и недостатки метода ионной имплантации	338		
12.3. Изменение трибологических и механических характеристик	340		
12.3.1. История вопроса	340		
12.3.2. Экспериментальные результаты	340		
12.3.3. Технические приложения	345		
12.3.4. Синтез квазиуголковых карбидов при высоких дозах ионов при имплантации титаном	348		
12.3.5. Перемешивание ионным пучком	349		
12.4. Механизм трения и изнашивания	350		
12.4.1. Введение	350		
12.4.2. Пластическая деформация	351		
12.4.3. Энергетическая модель трения	352		
12.4.4. Изнашивание и перенос при трении скольжения	353		
12.4.5. Абразивное изнашивание	355		
12.4.6. Заключение	355		
12.5. Усталость	355		
12.5.1. Введение	355		
12.5.2. Экспериментальные результаты	356		

Дж. М. Поут, Лаборатории фирмы «Белл», Мюррей-Хилл, штат Нью-Джерси
Г. Фоти, Институт материаловедения, университет Катании, Италия
По материалам: Дж. Хирвонен, В. Хофер, А. Д. Марвик

ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга появилась в результате проведения семинара специалистов исследовательских центров НАТО по модифицированию и легированию поверхности в г. Тревизи в 1981 г. Модифицирование и легирование поверхности с применением ионных, электронных или лазерных пучков является одной из наиболее перспективных областей материаловедения. Прикладное значение перечисленных методов простирается от создания интегральных схем до получения износостойких и коррозионно-стойких материалов. С научной точки зрения представляет интерес изучение микроструктуры и физических свойств материалов при различных способах подвода энергии к поверхности. Предлагаемая книга представляет собой критический обзор докладов по различным вопросам, представленных на семинаре в г. Тревизи. Автор каждой главы взял на себя ответственность за подбор материала и использовал данные из ряда работ, представленных на заседаниях. В результате в книге нашли отражение работы всех участников семинара. В начале каждой главы приводится список авторов, материалы которых были использованы при ее написании. Такое построение книги позволило в определенной степени систематизировать большой и разнообразный материал.

Мы признательны всем, кто внес свой вклад в создание этой книги, и особенно авторам глав за большую работу по подготовке единообразной монографии. Мы благодарны также Джиму Майеру за организацию семинара авторов отдельных глав в Корнелле, а также Яну Баббу за безукоризненную работу по переработке некоторых рукописей. Особо хочется отметить вклад сотрудников редакционного отдела фирмы «Белл» в подготовку книги к печати. В частности, Карен Лайб и Беверли Хервин отпечатали рукопись и подготовили ее для фотонабора на установке UNIXTM лабораторий фирмы «Белл».

Дж. М. Поут
Г. Фоти
Д. К. Джекобсон

1.1. Введение

Поверхность определяет многие свойства твердых тел, начиная от их внешнего вида и заканчивая прочностью. Не вызывает сомнения значение структуры и свойств поверхностей и приповерхностных слоев твердых тел для науки и техники. Можно привести многочисленные примеры из таких областей знаний, как катализ, получение полупроводников, металлургия. Каталитические свойства определяются составом поверхности и ее структурой. В полупроводниках электрические свойства зависят от состава и структуры поверхностного слоя толщиной ~ 1 мкм. Износостойкость и коррозионная стойкость металлов также определяются составом и структурой поверхностных слоев. Из приведенных примеров ясно, что технологические процессы, позволяющие регулировать или перестраивать поверхностные слои, имеют большое будущее.

В течение последнего десятилетия были разработаны новые способы модифицирования поверхностных слоев. Во-первых, сегодня мы можем получать лазерные и электронные пучки энергией, достаточной для разогрева и оплавления больших участков поверхности за весьма короткое время. Скорости нагрева и охлаждения при использовании импульсных лазеров достаточно высоки для образования новых метастабильных сплавов, что позволяет говорить о появлении нового способа осуществления быстрого роста кристаллов. Во-вторых, появились методы ионной имплантации и ионного перемешивания, позволяющие вводить посторонние атомы непосредственно в поверхностные слои твердых тел. Их развитие на сегодня позволяет получать достаточно высокие концентрации и существенные глубины проникновения примесных атомов. Важным преимуществом имплантации является отсутствие обычных термодинамических ограничений на возможность легирования.

Набор различных методов модифицирования поверхности — мощное оружие в арсенале науки о материалах. Вместе с тем необходимо исследование новых материалов и новых явлений при легировании. Движущими силами исследований ионной имплантации являются уникальные возможности, предоставляемые методом. Речь идет о контроле и воспроизводимости структуры и состава внешнего слоя толщиной ~ 1 мкм с чрезвычайно большой точностью. Благо-

даря этим преимуществам имплантация стала неотъемлемым технологическим процессом получения кремниевых интегральных схем.

Ионная имплантация хрома — хороший пример для обоснования технологической и стратегической важности метода. Хром — металл особой стратегической важности, поскольку страны — члены НАТО вынуждены импортировать свыше 90% используемого ими хрома. В сплавах хром распределен по всему объему материала, хотя в большинстве случаев достаточно поверхностного легирования. Естественно попытаться создать поверхностно-легированный сплав. По данным ВМС США, при регламентных проверках авиационных подшипников установлено, что основная причина выхода их из строя — коррозия. Коррозия вызывает также преждевременный катастрофический выход из строя и неприемлемо короткий допустимый срок хранения новых, неиспользованных подшипников. Для решения указанных проблем исследовательская лаборатория ВМС США в г. Вашингтоне провела исследования, которые показали, что ионная имплантация значительно увеличивает коррозионную стойкость подшипниковых сплавов как в лабораторных условиях, так и в условиях, приближенных к реальным. Отмечается также, что ионная имплантация не оказывает отрицательного влияния на усталостные свойства подшипников.

На рис. 1.1 показана фотография вакуумной камеры, в которой установлены авиационные подшипники, имплантируемые ионами хрома энергией 150 кэВ. Пучок ионов падает слева и отблеск от самого левого подшипника объясняется испусканием света атомами, возбужденными при распылении поверхности. Имплантированные подшипники реактивных авиационных и вертолетных двигателей прошли стендовые испытания на долговечность в условиях (по скорости, нагрузке и температуре), приближенных к эксплуатационным. В настоящее время некоторые из подшипников проходят полевые испытания в авиации ВМС США. Проведенные исследо-

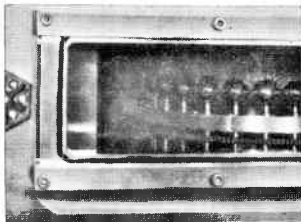


Рис. 1.1. Легирование авиационных подшипников ионами хрома с энергией 150 кэВ

вания показали, что ионная имплантация увеличивает коррозионную стойкость подшипников, не приводя к деградации механических характеристик. Они свидетельствуют также о возможности создания технологической линии для осуществления ионной имплантации подшипников. Важным преимуществом рассматриваемого технологического процесса является сохранение макроскопических размеров прецизионных подшипников. Ионная имплантация может использоваться в качестве финишной операции обработки и входить, таким образом, в состав существующих технологических линий. Следует также отметить, что стоимость имплантации подшипников составляет лишь малую часть общих затрат на их производство. В гл. 12 рассмотрены другие прикладные аспекты ионной имплантации.

4.2. Поверхностный нагрев

Лазерные, электронные и даже ионные пучки могут обеспечить столь быстрый нагрев поверхностных слоев, что объемная температура практически не изменяется. В гл. 2 рассмотрены различные механизмы взаимодействия высокоэнергетических частиц с твердым телом. Основные особенности взаимодействия лазерного излучения иллюстрируются приведенными на рис. 1.2 температурными зависимостями коэффициентов поглощения кремнием излучения рубинового (длина волны $\lambda=0,69$ мкм) и неодимового ($\lambda=1,06$ мкм) лазеров. Для твердого кремния характерен широкий диапазон изменения коэффициента поглощения, зависящего от зонной структуры материала. Однако при плавлении различия пропадают и коэффициент поглощения становится равным $4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ [т. е. глубина поглощения $h=250 \text{ \AA}^*$]. Причиной такого изменения коэффициента поглощения является металлический характер расплавленного кремния. Указанное значение коэффициента поглощения полагает в диапазон $4 \cdot 10^5 \dots 10^6 \text{ см}^{-1}$, типичный для большинства металлов. Поглощение лазерного света сильно зависит от физического состояния полупроводников и относительно слабо — от состояния металлов. Вместе с тем полная поглощенная энергия зависит от отражательной способности мишени, которая у металлов выше, чем у полупроводников.

Несмотря на то что чаще всего для нагрева поверхностей используются лазеры, электронные и ионные пучки также находят применение. Пучки частиц обеспечивают более эффективное выделение энергии, что является следствием фундаментальных физических процессов их рассеяния и механизмов потери энергии пучков. Для большинства частиц энергией до ~ 100 кэВ тепловой источник, т. е. область выделения энергии, имеет протяженность около нескольких микрометров. В отличие от лазерного воздействия, мак-

* В книге сохранена внесистемная единица Ангстрем; $1 \text{ \AA}=0,1 \text{ нм}$. — Прим. ред.

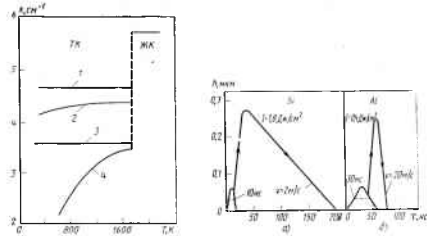


Рис. 1.2. Температурные (T) зависимости коэффициентов поглощения k рубинового ($\lambda=0,69$ мкм) (1, 3) и неодимового ($\lambda=1,06$ мкм) (2, 4) лазеров. Зависимости для аморфного кремния показаны кривыми 1, 2, а для кристаллического — 3, 4:

ЖК — жидкий (металлический) кремний; ТК — кремний в твердом состоянии

Рис. 1.3. Перемещение фронта плавления и затвердевания в кремнии (а) и алюминии (б) при облучении импульсным рубиновым лазером с плотностью энергии I в при скорости охлаждения v

симумы выделяющейся энергии и температуры могут располагаться на некотором расстоянии от поверхности. Важным выводом является также независимость выделяющейся при бомбардировке заряженными частицами энергии от физического состояния мишени.

Характерным значением плотности энергии, необходимой для нагрева и оплавления поверхностного слоя толщиной 1 мкм, является несколько джоулей на 1 см². Притягательной чертой лучевой обработки является возможность применять импульсные пучки. Для лазеров длительность импульса τ достигает всего лишь несколько пикосекунд, а для пучков частиц — несколько наносекунд. Выделяющаяся мощность может оказаться огромной. Например, выделение энергии 1 Дж на 1 см² за 10 нс соответствует удельной мощности 100 МВт/см².

Как показано на рис. 1.3, при облучении монокристаллов кремния и алюминия импульсом рубинового лазера, скорости нагрева и охлаждения могут быть весьма высокими (подробнее см. в гл. 2 и 11). Чтобы наглядно выявить различия между поведением металлов и полупроводников, приведенные зависимости получены при одинаковой глубине оплавленного слоя h . Фронт плавления распространяется примерно с одинаковой скоростью v . Однако различие в коэффициенты теплопроводности приводит к тому, что скорость затвердевания алюминия примерно на порядок выше, чем кремния.

Скорость зависит от того, как быстро скрытая теплота кристаллизации отводится от границы раздела твердой и жидкой фаз, и определяется теплопроводностью материала и температурными градиентами. В рассмотренных случаях температурные градиенты находились в диапазоне $10^8 \dots 10^7$ К/см, а соответствующие скорости закалки равнялись $10^9 \dots 10^{10}$ К/с.

1.3. Эпитаксиальный рост кристаллов

Ряд весьма интересных проявлений поверхностной обработки определяется движением фронта кристаллизации. На рис. 1.4 показана зависимость скорости кристаллизации кремния от температуры границы раздела. В скобках на рисунке указано время, необходимое для кристаллизации слоя толщиной 1000 Å при различных схемах нагрева. Скорости роста кристаллов в твердой фазе (ТФ) получены из данных по исследованию перекристаллизации аморфного слоя кремния на кристаллической кремниевой подложке; большинство имеющихся в настоящее время данных, как это обсуждается в гл. 5, получено в условиях печного отжига (ПО). В условиях печного отжига температурные градиенты близки к нулю и скорость роста определяется температурной зависимостью вероятности разрыва связей и атомной конфигурацией границы раздела. Аморфный кремний обладает большой свободной энергией и в присутствии кристаллического кремния термодинамически нестабилен; возникает тенденция к эпитаксиальному росту, т. е. к образованию последовательности кристаллических слоев на нижележащем кристалле. Скорость межфазной границы является экспоненциальной функцией температуры, поэтому на рассматриваемом графике представлены результаты экстраполяции в область повышенных температур. В области, примыкающей к температуре плавления $T_{пл}$, кривая проведена пунктиром, так как считается (см. гл. 3), что температура плавления аморфного кремния значительно меньше, чем кристаллического.

При оплавлении кремния наблюдается резкий скачок скорости кристаллизации, связанный с высокой подвижностью атомов в жидкости, а также с существованием очень высоких градиентов температуры при

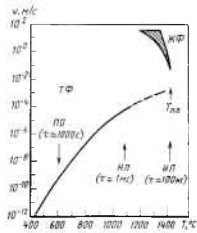


Рис. 1.4. Температурная зависимость скорости перекристаллизации v кремния. Стрелками на рисунке обозначено время τ , необходимое для кристаллизации слоя толщиной 1000 Å при печном отжиге (ПО) и термообработке непрерывным (НЛ) и импульсным (ИЛ) лазерами: ЖКФ — жидкая фаза; ТФ — твердая фаза

лазерной обработке. В случае обычного жидкофазного кристаллического роста (например, по методу Хохральского) температурные градиенты сравнительно невелики. В этом случае скорость вытягивания кристалла из расплава определяется скоростью отвода скрытой теплоты из области зарождения кристалла. Достижимые при этом скорости роста кристаллов имеют величину порядка 10^{-5} м/с и значительно уступают скорости перекристаллизации расплавленного поверхностного слоя, образующегося при импульсном облучении. Заштрихованная на рис. 1.4 область показывает, какие скорости могут быть достигнуты экспериментально при импульсном облучении. В конечном итоге скорость перекристаллизации определяется переохлаждением расплава (см. гл. 3); чем больше переохлаждение, тем выше скорость. Достоверные оценки величины переохлаждения кремния на сегодня отсутствуют и заштрихованная область — всего лишь предполагаемые значения. Верхний предел скорости перекристаллизации представляет случай, когда скорость закалки настолько высока, что происходит образование аморфного слоя. Замечательным фактором является изменение скорости перемещения поверхности перекристаллизации при росте из аморфной и жидкой фазы, как минимум, на 14 порядков.

Еще в первых экспериментах с импульсными лазерами была обнаружена удивительная возможность легирования с концентрациями, значительно превосходящими предел растворимости в твердой фазе, делающая этот метод обработки уникальным. (Подробно вопрос будет обсуждаться в гл. 4.) Поскольку граница раздела движется с весьма высокой скоростью, существует большая вероятность захвата примесей в ловушки. Эффективность захвата определяется соотношением скоростей перемещения границы раздела и диффузии примесных атомов в жидкости вблизи границы раздела. Будучи поглощенными узлами решетки при больших скоростях закалки, они уже не смогут диффундировать в твердом теле. Вероятность захвата атомов зависит от скорости и ориентации, а изучение этого явления позволяет значительно расширить представление о растворимости и скорости роста кристаллов, основанные на анализе процессов, близких к равновесным. Благодаря явлению концентрационного переохлаждения при определенных скоростях и концентрациях примесных атомов граница раздела становится нестабильной и происходит объединение примесных атомов в чистые цепочки. В гл. 3 и 4 обсуждаются примеры подобных микроструктур, возникающих вследствие сегрегации на поверхности раздела. Последняя стадия затвердевания заключается в застытии поверхности и выделении на ней примесных атомов по механизму зонной очистки. Поверхностные структуры, получаемые закалкой из расплава, могут существенно отличаться от реализуемых традиционными методами поверхностной обработки. Эта интенсивно развивающаяся область знаний обсуждается в гл. 4.

Исследования импульсного облучения и образования жидкой фазы интересны и с точки зрения процессов, происходящих в твер-

дой фазе при печном отжиге и отжиге с применением лазера в непрерывном режиме работы. Эпитаксиальный рост, сегрегация и введение примесей в твердую фазу обсуждаются в гл. 5.

До настоящего времени уделялось сравнительно мало внимания быстрому росту кристаллов в металлах. Ряд причин делает фундаментальные и прикладные исследования подобных явлений в кремнии более интересными. Например, кремний с ковалентным типом межатомных связей в отличие от чистых металлов может аморфизоваться. Более того, обнаружено, что в каждой фазе эпитаксиальный рост металлов, благодаря действию термических напряжений, приводит к образованию несовершенной кристаллической структуры, а это совершенно непохоже на перекристаллизацию кремния (см. гл. 11).

Не приходится сомневаться, однако, что применимость к области быстрого кристаллического роста в полупроводниках и металлах является серьезной проверкой теории затвердевания. В частности, сегрегация и переохлаждение должны хорошо описываться в рамках любой плодотворной теории. Состояние теории обсуждается в гл. 3.

1.4. Метастабильные фазы

Образование метастабильных фаз — одно из основных научных достижений при поверхностном легировании. Как импульсный нагрев, так и ионная имплантация являются весьма перспективными способами получения метастабильных структур. Легирование или фазообразование происходит в условиях, далеких от равновесных, и часто при высокой плотности дефектов. Возможности образования метастабильных фаз при ионной имплантации в металлы являлась предметом пристального изучения. Следует отметить, что сверхпроводимость является особенно ясным методом изучения электронных и структурных аспектов метастабильности. В гл. 6 дается обзор различных методов получения метастабильных сплавов, начиная от охлаждения разбрызгиванием и кончая обработкой ионными пучками; при этом особое внимание уделяется сверхпроводящим материалам.

Ионное перемешивание — весьма интересный метод образования метастабильных сплавов. Напыленные пленки подвергаются интенсивному перемешиванию благодаря появлению радиационных дефектов строения и стимулированной ионным пучком подвижности атомов. На рис. 1.5 схематически изображено перемешивание в многослойной системе Ag—Cu пучком ионов ксенона с энергией около 300 кэВ. Во время имплантации подложка поддерживалась при комнатной температуре и даже при температуре жидкого азота. Измерение параметра кристаллической решетки свидетельствует о неограниченной растворимости материалов при облучении.

Системе Ag—Cu в истории изучения метастабильных сплавов

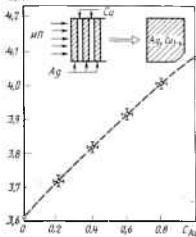


Рис. 1.5. Образование метастабильного твердого раствора Ag—Cu при перемешивании ионным лучом (ИП). Изменение структуры контролировалось измерением параметра α кристаллической решетки [2]: C_{Ag} — концентрация серебра

принадлежит особое место. Дело в том, что эта система была первой исследованной при скоростной закалке из расплава с применением традиционных методов. Эксперименты показали образование метастабильных твердых растворов (Ag—Cu является эвтектической системой с весьма ограниченной предельной растворимостью примесных атомов в твердой фазе).

Впоследствии для получения метастабильных твердых растворов стали применять лазерную закалку, ионную имплантацию и, наконец, ионное перемешивание. Подробнее ионное перемешивание обсуждается в гл. 8, 9, 11.

1.5. Эффекты, обусловленные ионной бомбардировкой

1.5.1. Вложенная энергия и каскадные процессы

Изучение взаимодействия ионов с поверхностью твердых тел было особенно продуктивным в последние 40 лет и привлекло внимание таких выдающихся физиков современности, как Бете, Бор, Ферми, Вигнер. Ряд фундаментальных проблем еще ждут своего решения; особенно это относится к каскадам столкновений большой плотности. Ионы передают свою энергию электронам и атомам твердого тела за счет кулоновского взаимодействия. Электронные энергетические потери в металлах и полупроводниках невелики в конечном итоге проявляются как выделение теплоты. Атомные или упругие взаимодействия могут быть весьма интенсивными и вызывать сильные искажения и разрушения в кристаллической решетке. Например, тяжелый ион энергией ~ 100 кэВ при имплантации в кремний вызывает смещение до тысячи атомов. Процесс потери энергии может быть описан либо раздельно в виде потерь энергии на электронные взаимодействия и на парные взаимодействия ядер (так называемые линейные каскады), либо как коллективное движение атомов отдачи (термические пики).

На рис. 1.6 показаны результаты расчета концентрационного профиля и профиля дефектов при имплантации ионов хрома энергией 50 кэВ в железо для случая линейного каскада. Проведенный расчет выявляет основные особенности имплантации. Средний

прогреб ионов хрома равен 200 А, а разброс прогребов достаточно велик. Профиль дефектов не повторяет концентрационный профиль, его максимум располагается ближе к поверхности. Расчет вложенной (запасенной) при образовании дефектов энергии объясняет, почему поле разброса для выбранной комбинации ион — мишень и данной энергии так велико: значительная часть энергии выделяется вблизи поверхности и поверхностные атомы могут быть выбиты.

Как можно представить себе в микроскопическом масштабе каскад соударений? Подробно этот вопрос освещается в гл. 7. На рис. 1.7 изображена предельная форма каскада соударений, известная под названием «пик смещений». Данная схема была разработана примерно 30 лет назад и показывает, что при ионной бомбардировке, запасенная энергия локализуется в очень малом объеме. Более того, в области «пика смещений» нагрев (или оплавление) и закалка происходят за 10^{-11} с, что соответствует скорости закалки 10^{14} К/с. Такая ситуация коренным образом отличается от рассматривавшихся ранее схем, в которых энергия передается атомам кристаллической решетки в равновесных условиях.

На светлоскопическом электронно-микроскопическом снимке, изображенном на рис. 1.8, видны сильно локализованные эффекты разрушения кристаллической решетки в каскадах соударений. Снимок соответствует случаю имплантации в кремний ионов висмута энергией 118 кэВ до дозы ионов $5 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$. Темные области обуслов-

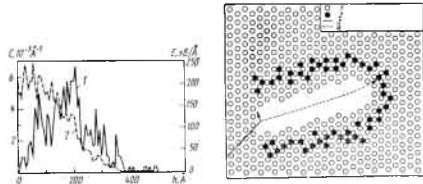


Рис. 1.6. Концентрационный профиль (1) и профиль распределения дефектов (2) при имплантации в железо ионов хрома энергией $E = 50$ кэВ, рассчитанные по программе TRIM с использованием универсальных значений сечений ядерного торможения, взятых из теории Зиглера и Бирсака, и значения сечений электронного торможения по теории Линдхарда — Шарфа — Шютта. Каждая из приведенных кривых получена по результатам усреднения траекторий 500 ионов (по данным [3] и неопубликованным результатам Зиглера и Бирсака)

Рис. 1.7. Пик смещений [4]:

1 — нормально расположенные атомы; 2 — атомы внедрения; 3 — траектория имплантируемой частицы; 4 — траектория первично выбитой частицы

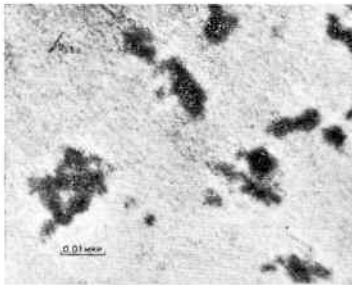


Рис. 1.8. Светлопольное электронно-микроскопическое изображение структуры субкаскадов, образуемых в каскадах соударений при имплантации в кремний ионов висмута энергией 118 кэВ [5]

лены контрастом, возникающим в зонах расположения дефектов в каждом каскаде соударений. Считается, что области разрушений обладают аморфным строением, причем каждый падающий ион создает аморфную область диаметром ~ 100 Å. При имплантации ионов висмута запасенная энергия достаточно велика для развития субкаскадов.

1.5.2. Распыление и массоперенос

В тех случаях, когда падающая частица теряет энергию, близкую к поверхностной энергии твердого тела, поверхностные атомы могут распыляться. Этот вывод важен для обсуждаемых в настоящей книге энергий (например, имплантация ионов хрома энергией 50 кэВ в железо), поскольку каждый налетающий атом может выбить из поверхностного слоя более 10 атомов. При бомбардировке поверхности потоком частиц может произойти сильное изменение ее строения. Характерным является образование поверхностных конусов или фасеток, размер которых на порядки превосходит проективный пробег частиц. При облучении монокристаллов или отдельных зерен поликристаллического материала они обладают весьма однородным строением как в смысле формы, так и в смысле расстояния между отдельными элементами рельефа. Поэтому поверхностные структуры обычно объясняют с учетом влияния не-

совершенств строения решетки на эрозию поверхности при распылении (естественную или радиационно-стимулированную).

Хотя фасетки на поверхностях обычно образуются при больших дозах легирования ($> 10^{17}$ см $^{-2}$), поверхности с коническими выступами часто наблюдаются, когда с самого начала на поверхности присутствуют примеси или когда они непрерывно вводятся в процессе имплантации. Этот метод введения примесей во время имплантации является надежным средством получения поверхностных конусов, а их плотность в определенной степени может контролироваться интенсивностью источника примесей и температурой мишени. Такие поверхности, однако, стабильны при продолжительном облучении лишь до тех пор, пока действует источник примесей (например, совместное распыление или испарение).

При бомбардировке монокристаллов, образованных атомами одного элемента, ионами инертного газа или при самонимплантации возникает иная ситуация: образующиеся структуры сильно зависят от взаимной ориентации пучка и решетки и остаются стабильными до тех пор, пока не изменятся условия облучения. Конические выступы обладают хорошо выраженными чертами кристаллического строения и по этой причине часто похожи на пирамиды. На рис. 1.9 показана превосходная пирамидальная структура, образующаяся на поверхности меди при облучении ионами аргона.

Однако чаще всего топография поверхности монокристалла представляет собой набор фасеток и гребешков, расположение которых определяется подповерхностной сеткой дислокаций. Сильная корреляция между структурой поверхности и ориентацией пучка

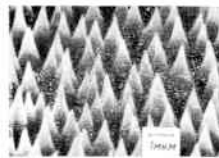


Рис. 1.9. Пирамидальная структура поверхности монокристалла меди, образовавшаяся вследствие облучения ионами аргона энергией 40 кэВ [6]

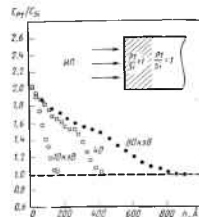


Рис. 1.10. Равновесные профили отношения концентраций S атомов платины и кремния при облучении поверхности сплава Pt-Si ионами аргона различной энергией [7]

по отношению к кристаллической решетке хорошо проявляются при облучении поликристаллов, когда рядом с зернами, покрытыми конусами, образуются гладкие и фасетированные поверхности.

При бомбардировке сплава поверхность подвергается не только морфологическим изменениям, но и изменениям состава. Изменение состава сплава платины с кремнием при облучении ионами аргона наглядно демонстрируется данными рис. 1.10. Поверхность обогащается ионами платины, а глубина слоя измененного состава зависит от проективного пробега падающих ионов. Изменение состава поверхностных слоев — сложный процесс, зависящий, в частности, от распыления и механизмов диффузионной подвижности дефектов. Подробный анализ распыления дается в гл. 8 и 9.

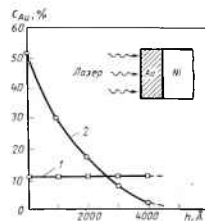
1.6. Область применения и направления будущих исследований

Область возможных применений и перспективы дальнейшего развития рассмотренных технологических процессов обработки поверхностей практически безграничны. Следует также отметить их значение в качестве исследовательского инструмента при изучении поверхностей и решении материаловедческих задач. Сделанное утверждение убедительно поясняется обсуждаемыми в гл. 11 работами по модификации поверхности монокристалла алюминия посредством лазерного, электронного и ионного пучков.

Изменение поверхностей посредством ионной имплантации и возможные применения данного метода подробно рассматриваются в гл. 12. Наиболее интенсивное развитие работы по ионной имплантации получили применительно к исследованиям катализа, коррозии, трения и износа. Возможности использования облучения поверхности, приводящего к структурам типа приведенной на рис. 1.9, на сегодня не столь очевидны. Тем не менее, в качестве примера можно привести работы по созданию избирательных поглотителей света, действие которых основано на изменении отражательной способности поверхности. Очевидно, что, подбирая условия облучения, можно воздействовать на интенсивность поглощения света с данной длиной волны. Еще один актуальный вопрос изменения структуры поверхностей связан с созданием стойких к радиационной эрозии покрытий первой стенки термоядерных реакторов. Следует ожидать снижения выхода распыления у таких поверхностей в связи с повышенной вероятностью повторного захвата испущенных частиц. К сожалению, снижение вероятности для атома покинуть поверхность компенсируется увеличением выхода благодаря косому углу падения.

Не приходится сомневаться, что лазерные и другие пучки, приводящие к нагреву поверхностей, будут играть все возрастающую роль в материаловедении и технологии. В настоящее время, по-видимому, в центре внимания находятся исследования полупроводников. Однако, как обсуждается в гл. 13, следует ожидать развития работ по лазерному легированию поверхностей металлов до стадии

рис. 1.11. Образование поверхности сплава при облучении пленки золота на поверхности никеля CO_2 -лазером (1) и импульсом второй гармоники неодимового лазера на иттриево-алюминиевом гранате (2) [8].



практического применения. На рис. 1.11 показано применение лазеров для оплавления поверхности. Золото характеризуется ограниченной растворимостью в никеле в твердой фазе, но с использованием импульсного неодимового лазера на иттриево-алюминиевом гранате можно получить поверхностный сплав с высокой концентрацией золота в результате быстрого плавления тонкой пленки золота или никеля. Применение излучения непрерывного лазера на углекислом газе не позволяет достичь столь высоких концентраций из-за большой глубины проплавления. Возможность быстрого расплавления поверхности металлов и поверхностных пленок должна привести к практически важным металлургическим эффектам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hubler G. K., Hirvonen J. K., Gossett C. R., Singer J., Clayton C. R., Wang Y. E., Munson H. E., Kuhlman G. Application of ion implantation for the improvement of localized corrosion resistance of M50 field bearings. NRL report 4481, 1981.
- Tsaur B. Y. Doctor of Philosophy Thesis, California Institute of Technology, 1980.
- Biersack J. P., Hagmark L. G. Nucl. Instr. and Methods, 1980, vol. 174, p. 257.
- Brinkman J. A. — J. Appl. Phys., 1954, vol. 25, p. 961.
- Howe L. M., Rainville M. H. Nucl. Instr. and Methods, 1981, vol. 182, p. 143.
- Whitton J. L., Carter G., Nobes M. J. Radiation Effects, 1977, vol. 32, p. 129.
- Liao Z. L., Mayer J. W., Brown W. L., Poate J. M. J. Appl. Phys., 1978, vol. 49, p. 5295.
- Draper C. W., Meyer L. S., Buene L., Jacobson D. C., Poate J. M. Application of Surface Science, 1981, vol. 7, p. 276.

Глава 2. Поглощение энергии и тепловые потоки при импульсном, лазерном, электронном и ионном облучении

Е. Римини, Институт физики, Катания, Италия

По материалам: *П. Байерц, Л. Ф. Дона далле Розе, К. В. Дрейпер, Дж. В. Майер, С. Т. Пикро, Б. Стрицкер, М. фон Аллен, К. В. Уайт*

2.1. Введение

Высокоэнергетические методы воздействия, при которых за несколько десятков наносекунд реализуются плотности около нескольких джоулей на 1 см^2 , в последние годы используются для модификации структуры приповерхностных слоев материалов. Начало этому было положено применением лазеров с модулированной добротностью для отжига повреждений в ионно-имплантированных полупроводниках. В настоящее время растет интерес к применению этого метода в других областях, таких, как металлургия, поскольку с его помощью можно формировать новые фазы или новые структуры металлов и сплавов. История этого вопроса освещалась в трудах ежегодных конференций Общества по исследованию материалов, начиная с 1978 г. [1—3].

На этих конференциях кроме обсуждения прикладных и фундаментальных аспектов проблемы рассматривались возможности проведения новых исследований. С фундаментальной точки зрения необходимо понять механизмы процессов, посредством которых фотоны, электроны или ионы теряют свою энергию при движении внутри материалов, каким образом эта энергия превращается в теплоту и как теплота распространяется в образце. Импульсное лазерное облучение приводит к перестройке поврежденных слоев полупроводников в результате образования мгновенно расплавленных слоев, толщина которых превышает толщину разупорядоченной области. Механизм реализуется при условии, что энергия фотонов, поглощенная электронами полупроводникового кристалла, передается в виде теплоты атомам решетки за очень короткое время. Выделение большого количества теплоты в тонком слое может привести к его расплавлению. На конференции в Треви обсуждался другой возможный механизм лазерного отжига: структура в «холодной» решетке отжигается электронно-дырочной плазмой. Как бы то ни было, результаты большого числа экспериментов, выполненных как во время облучения, так и после него, убедительно показывают, что поверхностные слои расплавляются.

Стадии нагрева и охлаждения ассоциируются с высокими температурными градиентами ($\sim 10^6 \dots 10^8 \text{ К/см}$) и скоростями зака-

лки ($\sim 10^9 \dots 10^{11} \text{ К/с}$). Во время затвердевания граница раздела между жидкой и твердой фазами движется со скоростями нескольких метров в секунду. Эти рассчитанные скорости необходимы для количественной оценки таких процессов, как перераспределение примесей и определение коэффициентов сегрегаций, образование ячеек, образование метастабильных фаз и переход из аморфной фазы в переохлажденную жидкость. Все эти вопросы детально рассматриваются в других главах данной книги. В этой главе обсуждаются процессы выделения энергии и тепловые расчеты с учетом основных работ, представленных на конференции в г. Треви, и материала других глав книги. Накопление энергии лазерных импульсов в полупроводниковых кристаллах описывается вместе с недавними экспериментами по измерению температуры в процессе облучения. Главное различие при сравнении эффектов лазерного облучения полупроводников и металлов состоит в разной глубине поглощения света и в том, что распространение теплоты обусловлено различными термическими параметрами. Температурные градиенты во время нагрева и охлаждения и продолжительность нагрева для полупроводников и металлов различны. Связь температурных и концентрационных градиентов (эффект Соре) изменяет распределение примесей в металлах в соответствии с обычным диффузионным уравнением переноса массы, но этот эффект пренебрежимо мал в полупроводниках. Кроме того, температурные градиенты, возникающие при лазерном облучении ниже порога плавления поверхности, могут привести к появлению полей напряжений, способных вызвать пластическую деформацию металлов. В полупроводниках этот эффект, конечно, выражен слабее.

Введение энергии и нагрев при импульсном электронном и ионном облучении рассматриваются в разд. 2.4 и 2.5, соответственно. При облучении монохроматическими электронными и ионными пучками выделение энергии происходит на глубинах, определяемых соотношениями для потерь энергии. Взаимодействие определяется главным образом электронной плотностью и массой ядра. Структура поверхности, например присутствие оксидов или различие в типах связей между полупроводниками или металлами, не оказывает такого влияния, как в случае лазерного облучения. Обычно при электронном или ионном облучении глубина прогрева достигнет нескольких микрометров, в то время как для лазерного облучения она ограничивается 0,1 мкм. Рассчитанные температурные градиенты как во времени, так и в объеме мишени также ниже, чем для лазерного облучения. Отметим, что хорошим введением в предмет этой главы могут служить гл. 3 и 4 книги «Лазерный отжиг полупроводников» [4].

2.2.1. Поглощение света и передача энергии решетке

Взаимодействие фотонов с веществом обусловлено главным образом электронными возбуждениями. В области энергии фотонов от инфракрасных до ультрафиолетовых длин волны в процессах возбуждения участвуют только валентные электроны и электроны проводимости. В металлах свет поглощается свободными электронами (внутризонные переходы), в то время как зона проводимости почти пуста. Межзонные переходы под действием света имеют место, если энергия фотонов больше, чем энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости. В результате поглощения света образуются электронно-дырочные пары. В элементарных полупроводниках, таких, как германий и кремний, максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости смещены относительно друг друга в пространстве волновых векторов и поэтому наблюдаются не прямые межзонные переходы. Для сохранения момента необходимо поглощение или эмиссия фононов для энергий фотонов, близких к ширине оптически запрещенных зон. Свободные носители и переходы зона — зона иллюстрируются на рис. 2.1.

Разупорядоченные полупроводники, такие, как аморфный кремний, имеют электронные состояния внутри энергетической щели, и переходы не требуют сохранения момента. Например, в кремнии при облучении неодимовым лазером на иттриево-алюминиевом гранате (Nd:YAG, $\lambda = 1,06$ мкм, $E = 1,17$ эВ) коэффициент поглощения равен 50 см^{-1} для кристаллического материала и 10^3 см^{-1} для аморфного [5], ширина запрещенной зоны кремния равна 1,1 эВ.

Если концентрация примесей в полупроводниках высока, то электронные свойства изменяются в результате обрезания зон и уменьшения основной энергетической щели в межзонных переходах. Свободные носители, обусловленные легированием, также вно-

сят вклад в оптические свойства полупроводников. При легировании кремния мышьяком коэффициент оптического поглощения при энергии фотонов 1,15 эВ, возрастает от $10 \dots 3000 \text{ см}^{-1}$ для нелегированного образца до уровня $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для легированного образца. В кремнии, легированном бором, наблюдается насыщение коэффициента поглощения с ростом степени легирования, что свидетельствует о проявлении компенсации [6].

Выше рассматривались основные механизмы поглощения света низкой интенсивности в полупроводниках. При облучении полупроводников лазерными импульсами наносекундной длительности на образец падает большое число фотонов. Например, типичный импульс при отжиге рубиновым лазером соответствует 1 Дж/см² за 10 нс. Плотность падающего потока равна 10^8 Вт/см^2 . Полагая, что половина падающей на образец энергии поглощается в слое толщиной 10^{-5} см , получаем число образованных электронно-дырочных пар, равное 10^{21} см^{-3} . Плотность носителей, превышающая 10^{19} см^{-3} , достигается за время меньше, чем длительность лазерного импульса. При температуре плавления плотность носителей в кремнии равна $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Система, образованная во время облучения, называется плазмой свободных носителей, или электронно-дырочной плазмой. Это твердотельный аналог газообразной плазмы, т. е. газообразной системы ионизированных атомов и электронов.

Свободные носители, образованные при освещении кристалла, увеличивают поглощение, если время их рекомбинации не намного меньше, чем продолжительность импульса. Этот эффект более существен для энергий фотонов, сравнимых с шириной запрещенной зоны. Коэффициент поглощения свободными носителями обычно рассчитывается по модели Друде. При $n = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ он равен 50 см^{-1} . В экспериментах по лазерному отжигу поглощение свободными носителями важно в течение первой стадии импульса. Эффект существен для неодимового лазера с энергией фотона 1,17 эВ, что сравнимо с шириной запрещенной зоны кремния 1,1 эВ. Вклад свободных носителей приводит к возрастанию температуры и в результате — к уменьшению ширины запрещенной зоны с последующим увеличением коэффициента поглощения.

Энергия светового импульса передается носителям в результате процессов поглощения. Следующая стадия, которую необходимо обсудить, — это релаксация возбужденной системы носителей и передача энергии атомам решетки. Во время облучения процессы возбуждения и релаксации протекают одновременно так, что плотность носителей превышает 10^{20} см^{-3} . Время взаимодействия носителей друг с другом и носителей с плазмонами $\sim 10^{-13} \text{ с}$, следовательно, во время облучения пикосекундными и наносекундными импульсами система находится в равновесии.

Теплота выделяется за счет образования новых фононов при столкновениях носителей с фононами. Возбужденные носители, имеющие кинетическую энергию выше края зоны, передают излишнюю энергию атомам через столкновения, в результате которых

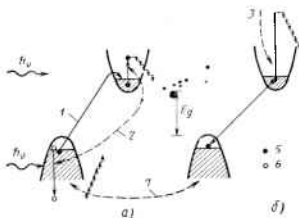


Рис. 2.1. Схема (а) перехода зона — зона (1) и свободных носителей (2) и Оже-рекомбинация между электронно-дырочной парой и фононами эмиссионными процессами (б):
 3 — Оже-электрон; 4 — фотоны; 5 — электроны; 6 — дырки; 7 — валентная зона

образуются фононы. Процесс передачи энергии носителям решетки можно для простоты охарактеризовать временем релаксации энергии τ_e . Скорость передачи энергии уменьшается из-за эффектов экранирования при превышении критической концентрации. Расчеты, проведенные в [7], показали, что эта скорость обратно пропорциональна концентрации носителей выше критической величины, которая для кремния равна $2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. В расчетах для оценки порядка величины использовалась следующая зависимость [8]:

$$\tau_e = \tau_{e0} \left[1 + \left(\frac{n}{n_{\text{крит}}} \right)^2 \right].$$

Без учета экранирования $\tau_{e0} \sim 10^{-11} \text{ с}$. В результате такой передачи энергии решетке электроны достигают дна зоны проводимости, а дырки — вершины валентной зоны.

Электроны и дырки превышают равновесную концентрацию во время облучения и рекомбинации. Этот процесс можно приблизительно описать выражением

$$-\frac{dn}{dt} = \gamma_1 n + \gamma_2 n^2 + \gamma_3 n^3. \quad (2.1)$$

Предполагается, что при разных концентрациях носителей основную роль играют различные слагаемые. При низких концентрациях доминирует первое слагаемое, которое связывается с фоновой-стимулированной рекомбинацией через глубокие примесные уровни. Параметр $1/\gamma_1$ соответствует времени жизни неосновных носителей. Второе слагаемое — межзонная рекомбинация, сопровождаемая эмиссией фотонов. Излучательные процессы такого типа весьма маловероятны в материалах с непрямой щелью, таких, как кремний, следовательно, этим слагаемым можно пренебречь. Третье слагаемое существенно при высоких уровнях инжекции. При высоких концентрациях наблюдается прямая рекомбинация электронов и дырок и энергия передается другим электронам (или дыркам), это Оже-процесс. Величина γ_3 имеет порядок $10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$ [9]. Оже-процесс можно описать временем τ_A , равным отношению концентрации избыточных носителей к скорости ее уменьшения. Когда концентрация электронов и дырок равна $n_A = 1/(\gamma_3 \tau_A^2)$, измеренная величина $\gamma = 4 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$ [10]. При концентрации 10^{20} см^{-3} $\tau_A = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ с}$.

Достаточно плотная плазма частично экранируется кулоновским взаимодействием между носителями, причем экранирование становится существенным при плотностях последних больших, чем 10^{21} см^{-3} [7, 11]. Время рекомбинации τ_A уменьшается с концентрацией носителей и достигает $6 \cdot 10^{-12} \text{ с}$. Во время лазерного облучения доминирующим механизмом рекомбинации является Оже-процесс с энергетической щелью, определяемой возбужденными свободными носителями, которые передают избыточную энергию решетке путем эмиссии фононов. Расчеты передачи энергии решетке и Оже-рекомбинации показывают, что плотность плазмы не

превышает 10^{20} см^{-3} [12]. Процесс релаксации схематически показан на рис. 2.1, б.

Роль процессов Оже-рекомбинации иллюстрируется следующим примером [13]: предположим, что лазерный импульс с параметрами $0,2 \text{ Дж}/\text{см}^2$ и 2 эВ внезапно поглощается в слое толщиной 10^{-5} см . Концентрация носителей равна $6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Если концентрация носителей остается на этом уровне, оже-рекомбинация за 10^{-11} с может уменьшить ее до $6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и 99% энергии может быть преобразовано в тепло. Скорость оже-рекомбинации становится преобладающей при концентрациях выше 10^{19} см^{-3} и поддерживает концентрацию вблизи равновесной. Диффузия носителей протекает в горячем, плотном газе электронов и дырок, образованных во время импульсного облучения полупроводников. Электроны и дырки диффундируют вместе для уменьшения влияния пространственного заряда и этот процесс определяется коэффициентом амбиполярной диффузии $\sim 10 \dots 100 \text{ см}^2/\text{с}$. Как следствие, энергия лазерного излучения должна передаваться от носителей атомам решетки в пределах характеристической глубины, определяемой в большой мере диффузией носителей, чем коэффициентом поглощения образца. С точки зрения лазерного отжига суммарным эффектом должно быть уменьшение роста температуры и менее эффективное взаимодействие [14].

Диффузия носителей, оцененная при условиях обычного лазерного отжига, оказалась соответствующей коэффициенту поглощения излучения $4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. Эффект диффузии носителей определяет верхний предел коэффициента поглощения. До сих пор мы просто резюмировали некоторые концепции, касающиеся поглощения и передачи энергии решетке от возбужденных носителей. Предполагалось, что температура дырочной плазмы может достигать 10^4 К , т. е. значения, которое, естественно, не коррелирует с температурой кристалла. При таких условиях лазерный отжиг может протекать в холодной несвязанной решетке [15, 16]. Конечно, не совсем ясно, почему основное время электрон-фононных столкновений 10^{-12} с должно так увеличиваться, что подавляется эмиссия фононов и передача энергии решетке во время лазерного импульса.

2.2.2. Эксперименты с измерением параметров в процессе облучения

Взаимодействие лазерного пучка с полупроводниками в нескольких экспериментах исследовалось *in situ*, т. е. с измерением параметров в процессе облучения образцов. Количественно определялись оптические характеристики, температура решетки во время облучения и (недавно) скорость границы раздела между телом и жидкостью во время нагрева и охлаждения [17].

Данные по отражательной способности полупроводниковых поверхностей во время облучения импульсами рубинового лазера были опубликованы более 10 лет назад [18]. Было обнаружено увеличение отражательной способности при плотности энергии выше

пороговой, которая для кремния равна $1,5 \text{ Дж/см}^2$. Это увеличение было обусловлено расплавлением поверхностного слоя. Детальное исследование оптических характеристик облученного кремния недавно было проведено в работах [19, 20], используя измерения отражательной способности в зависимости от времени. Исследования показали, что для значительных энергий излучения рубинового лазера отражательная способность для излучения пробного гелий-неонового лазера увеличивается и достигает плато, продолжительность которого равна нескольким сотням наносекунд, т. е. гораздо больше длительности падающего импульса. Поскольку возросшее значение отражательной способности очень близко к отражательной способности жидкого кремния для данной длины волны предполагалось, что поверхностный слой образца расплавлен. Это изменение наступает внезапно, соответствуя фазовому переходу первого рода из твердого состояния в жидкое.

Временная зависимость отражательной способности была также проверена при изменении длины волны пробного пучка. В работе [21] для кремния использовались длины волн $0,633$ и $0,480 \text{ мкм}$ и для них не было обнаружено различия в величине отражательной способности в широком интервале параметров лазерного излучения. Эти экспериментальные данные исключают существование устойчивой электронно-дырочной плазмы высокой плотности.

Температура решетки определялась из измерений Раман-эффекта с разрешением во времени [22] и было установлено, что во время лазерного нагрева решетка остается холодной. В работе [23] показано, что эти данные являются спорными.

В работе [24] для измерения температуры кристаллического кремния во время импульсного лазерного облучения использовался время-пролетный метод. По этому методу определяется энергия атомов кремния, которые испаряются с горячей поверхности образца. Скорость испарения зависит от температуры подложки. Атомы, испущенные с поверхности кремниевой мишени, анализировались квадрупольным масс-спектрометром и измерялся временной интервал между лазерным импульсом и сигналом спектрометра. Этот метод требует, чтобы время эмиссии атомов было коротким в сравнении с временем их полета. Типичное время полета 50 нс в сравнении с 50 нс для продолжительности лазерного импульса. Результаты

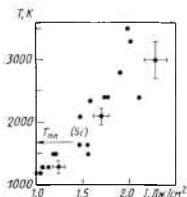


Рис. 2.2. Температура поверхности монокристаллов кремния, облученных импульсами рубинового лазера с различными плотностями энергии $\mathcal{W}$ [24]:

$T_{\text{пл}}$ — температура плавления кремния

этих измерений приведены на рис. 2.2. Температура решетки, измеренная из распределения скоростей Максвелла — Больцмана, колеблется между 1200 и 3000 К для плотностей энергий импульса $I = 1,0 \dots 2,5 \text{ Дж/см}^2$. Кремниевая мишень затем расплавлялась во время лазерного облучения с плотностями энергии выше чем $1,4 \text{ Дж/см}^2$.

Время-пролетные измерения дают информацию о температуре поверхности образца во время импульсного облучения. Рентгеновские дифракционные измерения, проведенные с кремнием, с временным разрешением во время импульсного облучения рубиновым лазером дают информацию о структуре поверхностного слоя кристалла [25]. Временная задержка между импульсом рубинового лазера с модулированной добротностью и импульсом синхронного излучения длительностью $0,1 \text{ нс}$ позволяет исследовать динамику процесса. Эти измерения дают прямую информацию о продолжительности действия и распределении по глубине напряжений вблизи поверхности, связанных с лазерным отжигом. При анализе с точки зрения термического расширения эти данные позволяют определить температуру решетки только ниже поверхности. На рис. 2.3 показаны измеренные значения отражательной способности R вблизи рефлекса (400) за время 100 и 195 нс после лазерного облучения, как функция отклонения от угла брегговского отражения для ненапряженного кремния. Уширение связывается с напряжениями решетки, превышающими на $0,5\%$ полученные из рентгеновских данных при 100 нс (см. вставку на рис. 2.3). Результаты при 195 нс сходны с результатами при 100 нс , у них наблюдается меньшее отклонение от угла Брегга.

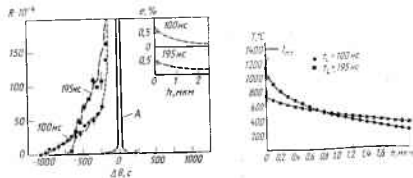


Рис. 2.3. Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей в кремнии вблизи брегговского рефлекса (400) после облучения лазерными импульсами продолжительностью 100 и 195 нс :

Штриховые линии — подложка с использованием профилей деформаций ϵ , показанных на вставке [25]; A — отсутствие деформации ϵ

Рис. 2.4. Распределение температуры T по глубине h в кремнии, соответствующее профилям деформаций, приведенным на рис. 2.3 [25]

Распределение температуры с разрезением во времени показано на рис. 2.4. Результаты были получены из распределения напряжений с использованием зависящих от температуры коэффициентов термического расширения. Обнаружено, что при 100 нс температура поверхности равна 1150°C, в то время как при 195 нс она равна 750°C. Эти результаты находятся в согласии с моделью плавления, указывая на ряд аспектов, которые не ожидалось на основании вычислений. Так, нельзя было предполагать, что уменьшение температуры поверхности начнется только через 150 нс после окончания лазерного импульса.

При высоких температурах с поверхности мишени эмитируются заряженные частицы — электроны и положительные ионы, число которых зависит от температуры образца. Количества этих частиц измеряются при положительном (для электронов) или отрицательном (для положительных ионов) напряжении в несколько киловольт относительно мишени. Не было обнаружено эмиссии заряженных частиц с поверхности кремния, облучаемого лазерными импульсами с плотностями энергии вблизи пороговой для перехода из аморфной фазы в монокристалл. При использовании энергии выше пороговой была зафиксирована эмиссия одинакового количества положительных и отрицательных частиц. Эти результаты указывают на то, что время релаксации энергии, установления равновесия между электронами и фононами $\sim 10^{-11}$ с [26].

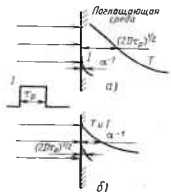
2.2.3. Нагрев и охлаждение

Предыдущее обсуждение показывает, что основной процесс лазерного облучения и отжига в ионно-имплантированных полупроводниках представляет собой выделение теплоты в результате поглощения света и охлаждения при ее отводе в подложку. Поглощенный свет немедленно превращается в теплоту, которая может рассеиваться в соответствии с теорией теплопроводности.

Стадии нагрева и охлаждения могут быть определены численным решением уравнения теплопроводности, включающим слагаемое, учитывающее поглощение света на определенной глубине, изменение оптических и термических параметров с температурой, структуру облученного слоя и, наконец, скрытую теплоту, поглощенную или выделенную во время фазовых превращений [27]. Лазерный лучок распространяется вдоль оси z , нормальной к поверхности образца, однородной в плоскости x — y . Состав мишени однороден в этой плоскости и структурные изменения имеют место только в направлении z . Предположим, что поперечное сечение лазерного пучка намного больше, чем прогреваемая толщина образца, поэтому краевыми эффектами можно пренебречь. Тогда уравнение теплопроводности запишем следующим образом:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\alpha}{\rho C_p} I(z, t) + \frac{1}{\rho C_p} \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right), \quad (2.2)$$

Рис. 2.5. Схематическое представление интенсивности лазерного импульса и температурных профилей для глубины проникновения излучения α^{-1} , несколько меньшей (а) и большей (б), чем глубина проникновения теплоты [28]



где $I(z, t)$ — плотность энергии лазерного света на глубине z в момент t ; T — температура; ρ — плотность; C_p — удельная теплоемкость; k — коэффициент теплопроводности; α — коэффициент поглощения излучения образцом. В однородной среде

$$I(z, t) = I_0(t)(1-R)\exp(-\alpha z), \quad (2.3)$$

где $I_0(t)$ — временная зависимость энергии излучения лазера; R — отражательная способность мишени.

Перед детальным обсуждением решения уравнения (2.2) интересно рассмотреть некоторые простые следствия, вытекающие из анализа этапов нагрева и охлаждения, положив постоянными значения ρ , α , C , k , R при действии импульса продолжительностью τ_p , имеющего прямоугольную форму [28]. Процесс нагрева включает две характеристических длины: длину поглощения α^{-1} и длину распространения теплоты $\sqrt{2D\tau_p} = \sqrt{2k\tau_p/(\rho C_p)}$, где D — коэффициент температуропроводности. Если α^{-1} меньше $\sqrt{2D\tau_p}$, то тепловой источник становится поверхностным (рис. 2.5, а) и среднее возрастание температуры ΔT приблизительно описывается выражением

$$\Delta T = \frac{I_0(1-R)}{k} \left[\frac{D\tau_p}{2} \right]^{1/2}. \quad (2.4a)$$

Точное аналитическое решение дает для значения ΔT на поверхности в конце импульса выражение

$$\Delta T(0, \tau_p) = \frac{2I_0}{k} (1-R) \left[\frac{D\tau_p}{\pi} \right]^{1/2}. \quad (2.46)$$

Плотность энергии, необходимой для достижения поверхности данной температуры, например, температуры плавления, пропорциональна корню квадратному из длительности импульса и не зависит от коэффициента поглощения. Скорости нагрева и охлаждения характеризуются величиной τ_p . Скорость нагрева определяется следующим выражением:

$$\frac{\Delta T}{\tau_p} = \frac{(1-R)I_0}{C_{pp}(2D\tau_p)^{1/2}}, \quad (2.5)$$

где скорость обратно пропорциональна квадратному корню из длительности импульса.

Другой крайний случай (рис. 2.5, б) соответствует условию $\alpha^{-1} \gg (2D\tau_p)^{1/2}$; рост температуры за время τ_p на глубине z , если пренебрегать рассеянием теплоты, определяется выражением

$$\Delta T(z) = (1-R)/\alpha \exp(-\alpha z) \tau_p / (\rho C_p). \quad (2.6)$$

Скорость нагрева, определяемая отношением $\Delta T(z)/\tau_p$, не зависит от продолжительности импульса и экспоненциально уменьшается с глубиной. Скорость охлаждения можно оценить, учитывая перенос теплоты на расстояние, больше α^{-1} , так что требуется время охлаждения $\alpha^{-2}/(2D)$, и тогда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{\text{охла}} = \frac{(1-R)/\alpha^2 \tau_p 2D}{\rho C_p}. \quad (2.7)$$

Численные методы решения уравнения теплопроводности позволяют определить ряд важных характеристик, таких, как зависимость температуры от времени и глубины, зависимость толщины расплавленного слоя от плотности энергии, температурные градиенты и скорость движения фронта затвердевания. Как иллюстрацию метода приведем несколько примеров для облученного кремния [27].

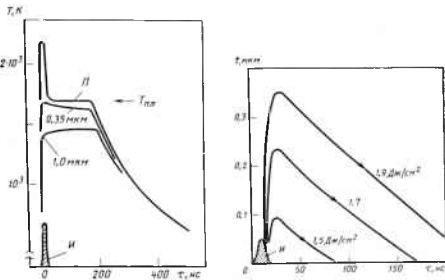


Рис. 2.6. Рассчитанная зависимость температуры T от времени τ на различных глубинах монокристалла кремния [27] (излучение рубинового лазера, плотность энергии 1.7 Дж/см^2 , длительность импульса 10 нс): H — импульс; P — поверхность

Рис. 2.7. Кинетика перемещения фронта плавления в кремнии, облученном рубиновым лазером с длительностью импульса 10 нс и различными плотностями энергии [27]: H — импульс

На рис. 2.6 показана зависимость температуры от времени на трех различных глубинах (поверхность, 0,35 и 1,0 мкм, соответственно) для импульса рубинового лазера с плотностью энергии 1.7 Дж/см^2 и продолжительностью импульса 10 нс, падающего на монокристалл кремния. В этом случае поверхность достигает температуры плавления, когда импульсом переносится максимальная энергия; температура поверхности увеличивается до 2200 К примерно через 18 нс после прекращения действия импульса. При последующем охлаждении слой остается жидким в течение 180 нс. Поддержание температуры в точке плавления достигается за счет поглощения или высвобождения скрытой теплоты плавления $\Delta H_{\text{пл}}$. На других глубинах материал остается нерасплавленным. Скорости нагрева и охлаждения составляют 10^{11} и 10^9 К/с , соответственно.

При соответствующих значениях плотности энергии, расплавленный слой распространяется внутрь образца за время, сравнимое с продолжительностью лазерного импульса. Максимальная толщина расплавленного слоя зависит от плотности энергии импульса. Для кремния, облученного рубиновым лазером, получена типичная скорость 0.6 мкм/Дж/см^2 . Кинетика движения расплавленного фронта показана на рис. 2.7. Плавление протекает с плоским фронтом, имеющим скорость $\sim 10 \text{ м/с}$. Затвердевание обычно начинается по истечении времени, примерно в 10 раз большего длительности импульса. Скрытая теплота плавления, высвобождающаяся во время затвердевания на движущейся границе раздела между жидкой и твердой фазами, уравновешивается теплоотводом в подложку:

$$\Delta H_{\text{пл}} v = k_s \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_s - k_l \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_l, \quad (2.8)$$

где v — скорость движения границы раздела жидкость — твердое тело; индексы s и l относятся соответственно к твердой и жидкой фазам. Рассчитанные пространственные распределения температуры во время нагрева и охлаждения приведены на рис. 2.8 для пленки аморфного кремния толщиной 4000 Å на монокристалле кремния, облученной рубиновым и неодимовым лазерами. Плотность энергии достаточна для расплавления всего аморфного слоя. В процессе нагрева из-за малой глубины поглощения в расплавленном кремнии (200 Å) в жидком поверхностном слое существует большой температурный градиент. Средние температурные градиенты равны $6 \cdot 10^7$ и $1.5 \cdot 10^6 \text{ К/см}$ в жидкой и твердой областях соответственно. Во время затвердевания температура в расплавленном слое почти постоянна, в то время как в области твердой фазы температурный градиент достигает $5 \cdot 10^6 \text{ К/см}$. В выражении (2.8) вкладом, обусловленным членом $k_l (\partial T / \partial z)_l$, можно пренебречь. Результаты сходны для излучения с обеими длинами волны.

В случае, когда $\alpha^{-1} \ll \sqrt{2D\tau_{\text{пл}}}$, где $\tau_{\text{пл}}$ — продолжительность плавления, температурный градиент можно оценить выражением

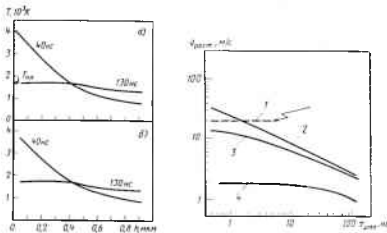


Рис. 2.8. Распределение температуры в слое аморфного кремния, облученного импульсами продолжительностью 30 нс неодимового лазера с плотностью энергии 2,0 Дж/см² (а) и рубинового лазера с плотностью энергии 1,9 Дж/см² (б). Температура оценивалась через 40 и 130 нс после облучения

Рис. 2.9. Зависимость средней скорости движения межфазной границы $v_{\text{рост}}$ для слоя расплавленного кремния толщиной 1000 Å от продолжительности импульса $\tau_{\text{имп}}$:

1 — предел диффузионной скорости носителей; 2 — коэффициент поглощения ультрафиолетового излучения; 3, 4 — коэффициент поглощения излучения рубинового лазера в аморфном и кристаллическом кремнии соответственно [27]

$T_{\text{пл}}/\sqrt{2D\tau_{\text{имп}}}$. Время существования жидкой фазы почти эквивалентно продолжительности импульса для плотностей энергии выше пороговой энергии отжига. С увеличением плотности энергии время существования жидкой фазы возрастает, а скорость кристаллизации уменьшается. В кремнии скорость движения границы между твердой и жидкой фазами достигает нескольких метров в секунду. Для случая $\alpha^{-1} > \sqrt{2D\tau_{\text{имп}}}$ скорость кристаллизации не зависит от продолжительности импульса, поскольку температурный градиент определяется поглощением, т. е. $\partial T/\partial z \approx T_{\text{пл}}\alpha/\epsilon$.

Результаты подробных расчетов показаны на рис. 2.9. Приведены зависимость средней скорости движения границы между твердой фазой и расплавом для расплавленного слоя толщиной 1000 Å от продолжительности импульса в интервале 0,5...100 нс для трех различных коэффициентов поглощения, которые соответствуют поглощению ультрафиолетового излучения монокристаллом кремния, поглощению излучения рубинового лазера аморфным слоем кремния толщиной 1000 Å, поглощению излучения рубинового лазера в монокристалле кремния. Скорость пропорциональна $\tau_p^{-1/2}$ при облучении аморфного кремния импульсами рубинового лазера продолжительностью более 10 нс. При более коротких импульсах ско-

рость достигает насыщения. Глубина поглощения излучения становится сравнимой с длиной рассеяния теплоты. Для $\alpha = 5 \cdot 10^4$ см⁻¹ скорость достигает насыщения при 20 м/с. В случае большого коэффициента поглощения (УФ-излучение) зависимость $\tau_p^{-1/2}$ наблюдается до 1 нс и максимальная скорость превышает 20 м/с. Скорость границы раздела не зависит от продолжительности импульса для случая очень низкого коэффициента поглощения (кривая 4 на рис. 2.9). Скорость насыщения 2 м/с достигается для импульсов короче 100 нс. Эти скорости, рассчитанные с помощью уравнения (2.8), не учитывают переохлаждения на границе раздела. Отклонения от температуры плавления на границе расплав — твердая фаза не сказываются во всем диапазоне воздействия, однако они могут оказывать влияние на скорости выше 10 м/с. Это замечание уточнено в гл. 3.

При тепловых расчетах для случая аморфных слоев на монокристаллических подложках необходимо принимать во внимание различие термодинамических параметров аморфных и монокристаллических образцов.

Свободная энергия аморфного материала выше, чем у материала, находящегося в кристаллическом состоянии (см. гл. 3). В частности, расчеты для германия и кремния показывают, что свободная энергия аморфной фазы может быть на 20...30% выше, чем кристаллической [29, 30], а температура плавления аморфной фазы $T_{\text{ла}}$ может быть существенно ниже температуры плавления $T_{\text{пл}}$ кристаллической фазы. Эти соотношения температур получены в предположении, что фазовый переход из аморфного состояния в тетраэдрической упаковке в расплав, имеющий высокую плотность, является переходом первого рода. Эксперименты, в которых использовались импульсные электронные пучки, указывают, что $T_{\text{ла}}$ может понижаться до 1170 К по сравнению с 1685 К для $T_{\text{пл}}$ [31].

Из-за уменьшенных скрытой теплоты и температуры плавления при подходящем выборе плотности энергии лазерного импульса возможно расплавление аморфного слоя, но не нижележащих кристаллических слоев подложки. Зависимость толщины расплавленного слоя от плотности энергии показана на рис. 2.10. Расчеты производились в предположении, что скрытая теплота плавления кристаллической фазы $\Delta H_{\text{пл}} = 1790$ Дж/г, аморфной фазы $\Delta H_{\text{ла}} = 1220$ Дж/г и температура плавления аморфной фазы $T_{\text{ла}} = 1170$ К, а толщина аморфного слоя 750 Å. При облучении аморфного слоя импульсами рубинового лазера длительностью 30 нс плавление наступает при плотности энергии 0,53 Дж/см². Аморфный слой остается расплавленным в широком интервале энергий (0,6...0,8 Дж/см²) до расплавления монокристаллической подложки и начала эпитаксиальной перекристаллизации.

Облучение импульсами энергии дает уникальные возможности исследования перехода аморфной фазы в жидкую и оценки характеристик переохлажденной жидкости. В процессе нагрева, в связи

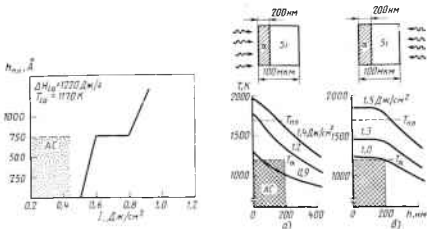


Рис. 2.10. Расчет зависимости толщины расплавленного слоя $h_{пл}$ в аморфном слое (АС) кремния толщиной 750 Å от плотности энергии I импульса рубинового лазера продолжительностью 30 нс

Рис. 2.11. Рассчитанные распределения температуры в монокристаллах кремния, покрытых слоем аморфного кремния (АС) толщиной 2000 Å и облученных неодимовым лазером с продолжительностью импульса 30 нс [32]: а — облучение со стороны аморфного слоя; б — облучение с обратной стороны

с быстрым увеличением температуры приповерхностного слоя переохлажденной жидкости, в ней появляются большие температурные градиенты. Нормальная температура плавления достигается довольно быстро и многие эффекты, характерные для переохлажденной жидкости, не наблюдаются (см. рис. 2.11, а). Облучение электронным пучком, однако, приводит к равномерному распределению температуры внутри расплавленного аморфного слоя, в котором впервые были обнаружены эффекты переохлаждения [31]. Температурные градиенты, схожие с теми, что образуются при воздействии электронного пучка, можно получить, облучая обратную сторону ионно-имплантированной полупроводниковой пластины [32], при этом лазерное излучение должно слабо поглощаться в пластине. Этот случай иллюстрируется на рис. 2.11, б, относящемся к облучению лазером на неодимовом стекле (1,06 мкм) образца кремния толщиной несколько сотен микрометров. Энергия лазерного излучения поглощается в основном аморфном слое. Сток теплоты находится на той же стороне, что и источник, поэтому поверхность является барьером для рассеяния теплоты. Как показывают рассчитанные профили температуры, температурные градиенты в жидком слое в этом случае практически отсутствуют. Для плотностей энергии между 0,9 и 1,4 Дж/см² аморфный слой расплавлен, но является переохлажденным. Движущая сила кристаллизации очень велика, и расплав затвердевает как со стороны гра-

ницы с монокристаллом, так и в результате случайного зарождения центров на свободной поверхности [32]. Эти конкурирующие процессы приводят к образованию слоистой структуры, схожей с обнаруженной при электронно-лучевом нагреве [30].

Перенос примесей, если они присутствуют в облученном слое, происходит во время плавления. Процессы диффузии при нагреве и охлаждении подчиняются уравнению

$$J_{крм} = -D_l \frac{\partial n}{\partial z}, \quad (2.9a)$$

где $J_{крм}$ — поток атомов примеси; D_l — коэффициент диффузии в жидкости; n — концентрация примесей. Диффузия в твердой фазе во время лазерного облучения пренебрежимо мала, поскольку соответствующий коэффициент диффузии меньше D_l . Температурная зависимость коэффициента диффузии мышьяка в кремнии показана на рис. 2.12 [33, 34]. Отметим, что коэффициент диффузии изменяется на несколько порядков при переходе точки плавления. Уширение профиля примеси в первом приближении определяется величиной $\sqrt{2D_l\tau_{пл}}$. В качестве примера на рис. 2.13 приведены профили концентрации мышьяка после облучения лазерными импульсами с различными плотностями энергии. Сопоставление значений τ , полученных из тепловых расчетов с экспериментальными данными, позволило определить коэффициент диффузии $D_l = 2 \cdot 10^{-4}$ см²/с.

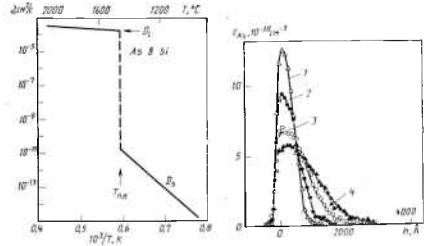


Рис. 2.12. Зависимость коэффициента диффузии мышьяка в кремнии от температуры [33, 34]. Разрыв происходит в точке плавления $T_{пл}$

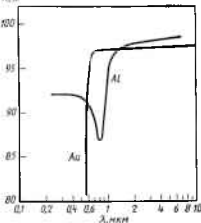
Рис. 2.13. Профили мышьяка в имплантированном кремнии после термического отжига (t) и последующего лазерного облучения с различными плотностями энергии: 2 — 1,2; 3 — 2,0; 4 — 2,4 Дж/см²

2.3. Взаимодействие лазерных пучков с металлами

2.3.1. Ввод энергии

В металлах лазерное излучение поглощается из-за большой плотности электронов проводимости (внутризонные переходы) по механизму, сходному с поглощением свободных носителей в полупроводниках. Возбужденные электроны сталкиваются с атомами решетки и время их релаксации $\sim 10^{-12}$ с. Энергия лазерного излучения очень быстро превращается в движение атомов. Для всего оптического спектра длина поглощения очень мала, ~ 100 Å. Выше определенной критической длины волны отражательная способность металлов весьма высока (90% или более), но она резко уменьшается ниже этого значения. В качестве примера на рис. 2.14 приведены частотные зависимости отражательной способности золота [35] и алюминия. Критическая длина волны для алюминия менее 1 мкм, в то время как для золота она примерно равна 0,6 мкм. Критическая длина волны связана с плазменной частотой электронного газа. Отражательная способность имеет высокие значения для частот более низких, чем плазменная частота, которая является своего рода порогом. С точки зрения лазерного облучения для увеличения эффективности взаимодействия следует использовать лазеры с длинами волн, меньшими критического значения.

Рис. 2.14. Зависимость отражательной способности R алюминия и золота от длины волны λ падающего света [35]



облучения для увеличения эффективности взаимодействия следует использовать лазеры с длинами волн, меньшими критического значения.

Степень отражения весьма чувствительна к состоянию поверхности. Например, примеси и окисные слои могут изменять отражательную способность и таким образом оказывать заметное влияние на поглощенную плотность энергии. Например, если отражательная способность составляет 90% и изменяется на 1%, то это может изменить количество поглощенной энергии на 10%.

2.3.2. Нагрев и охлаждение

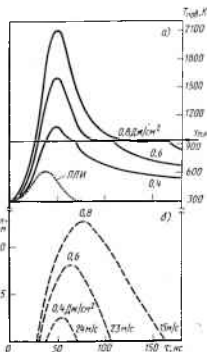
Тепловые потоки могут быть рассчитаны с помощью обычного уравнения теплопроводности. Основное отличие от случая полупроводников заключается в отсутствии в уравнении объемного источника теплоты. Рассчитанная временная зависимость температу-

Рис. 2.15. Зависимость температуры поверхности $T_{\text{пов}}$ (а) и толщины расплавленного слоя $h_{\text{пл}}$ (б) алюминия от времени t для различных поглощенных энергий [36]: $ПЛИ$ — профиль лазерного импульса

ры поверхности и глубины расплавления для различных значений поглощенной энергии лазерного излучения в кристаллах алюминия показана на рис. 2.15. Эти результаты были получены из уравнения теплопроводности для лазерного импульса гауссовой формы длительностью на половине высоты 30 нс. При расчетах предполагалось, что коэффициент теплопроводности не зависит от температуры и равен $2,2 \text{ Вт}/(\text{см}^2 \cdot \text{К})$ — для твердой фазы и $1,1 \text{ Вт}/(\text{см}^2 \cdot \text{К})$ — для жидкой; удельная теплоемкость равна $1,1 \text{ Дж/г}$ и скрытая теплота — 395 Дж/г . Расчеты показали, что скорости перекристаллизации превышают 20 м/с для поглощенной энергии, меньшей чем $0,6 \text{ Дж/см}^2$ [36].

Основное различие между кремнием и алюминием в поведении фронта расплава четко видно при сравнении рис. 2.15, б и 2.7. В случае полупроводников время расплавления невелико в сравнении с временем затвердевания. В металлах из-за высокой теплопроводности эти стадии сравнимы во времени. Расчеты зависимости температуры от времени и глубины позволяют получить правдивые представления о предшествующем изменении температуры [37]. Данные, представленные на рис. 2.16, относятся к алюминию, облученному импульсами рубинового лазера длительностью 15 нс для поглощенной энергии $0,65 \text{ Дж/см}^2$. Уровни постоянных значений в плоскости (z, t) дают общую динамику изменения температуры $T(z, t)$, скоростей нагрева — охлаждения и температурного градиента $\partial T/\partial z$. Изотермическая кривая $T = T_{\text{пл}}$ относится к предшествующему изменению фронта плавления и перенесена на два других графика для облегчения их интерпретации.

Высокие скорости нагрева и охлаждения и исключительно большие отрицательные температурные градиенты (-10^7 К/см) достигаются на стадии нагрева. Значения $\partial T/\partial t$ и $\partial T/\partial z$ на порядок ниже на стадии охлаждения. Эти неустановившиеся состояния могут быть исследованы с помощью термодиффузии имплантированных



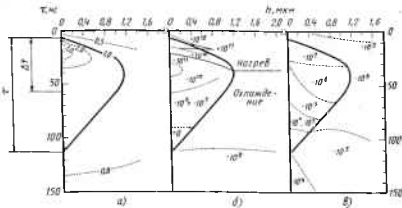


Рис. 2.16. Изменение по глубине h со временем t температуры (а), ее производной по времени (К/с) (б) и пространственного градиента (К/см) (в) в алюминии, облученном рубиновым лазером. Изолинии на (а) соответствуют различным значениям $T/T_{пл}$ [37]. Плотность поглощенной энергии 0,65 Дж/см², продолжительность импульса 15 нс

примесей во время существования жидкой фазы [37]. В дальнейшем термические неустойчивости будут характеризоваться временем Δt существования жидкой фазы ($T > T_{пл}$) и соответствующим средним температурным градиентом. Поток примеси для разбавленного раствора, выраженный через концентрацию примеси n (z , t) и температуру образца T (z , t), запишем как

$$J_{прим} = -D_1 \frac{\partial n}{\partial z} - D_1 S_T n \frac{\partial T}{\partial z}, \quad (2.96)$$

где D_1 — обычный коэффициент диффузии; S_T — коэффициент Соре-процесса (предполагается, что для данного процесса оба коэффициента второстепенны). При рассмотрении массопереноса в полупроводниках вторым слагаемым в выражении (2.96) пренебрегают, поскольку высокие температурные градиенты существуют только в течение непродолжительного времени, сравнимого с временем существования расплавленного слоя. Уравнение диффузии примеси приобретает вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div } J_{прим} = D_1 \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + D_1 S_T \frac{\partial n}{\partial z} \frac{\partial T}{\partial z} + D_1 S_T n \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}. \quad (2.10)$$

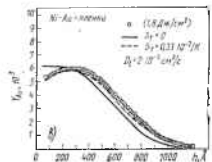
Первое слагаемое в правой части — это обычный диффузионный член. Можно показать, что третье слагаемое не влияет на окончательный результат и поэтому им можно пренебречь. Второе слагаемое — это диффузионный член Соре и его форма показывает, что сочетанием ионной имплантации (высокие концентрационные градиенты) с плавлением лазерным импульсом (исключительно вы-



Рис. 2.17. Схема движущих процессов, действующих на профиль имплантированной примеси во время лазерного плавления материала: а — начало плавления; б — через время Δt ; D — коэффициент обычной диффузии; S_T — коэффициент Соре; 1 — обычная диффузия; 2 — обычная диффузия + диффузия Соре

Рис. 2.18. Экспериментальные доказательства существования диффузии Соре в системах а — Al(Cu) [38]; б — Al(Zn) [36] и в — Ni(Au) [39] при облучении рубиновым лазером с различной плотностью энергии импульса:

$Y_{Ав}$ — число импульсов



сокте температурные градиенты в жидкой фазе) можно усилить этот эффект. Основные физические механизмы процесса иллюстрируются рис. 2.17. При этом обеднение приповерхностной области и термический сдвиг задней стороны пика имплантированных примесей объясняются в рамках обычной диффузии и диффузии Соре.

На рис. 2.18, а, б приведены построенные по данным резерфордского обратного рассеяния профили совместно с теоретическими профилями при учете обычной диффузии имплантированных примесей (сплошные линии) или обычной диффузии и диффузии Соре (штриховые линии). На рис. 2.18, в приведены сходные данные для системы никель — золото, полученной другим способом — лазерным перемешиванием слоистой структуры. Все три примера подтверждают наличие диффузии Соре. В системе алюминий — медь [38] основной особенностью, объясняемой подобным образом, является обеднение приповерхностной области медью. Такое обеднение не может быть случайным, поскольку в подобных же условиях эксперимента в системе алюминий — свинец наблюдалось увеличение в поверхностной области концентрации свинца. В системе алюминий — цинк [36] такое обеднение тоже отчасти возможно,

поскольку известны барьеры, которые предотвращают утечку растворенных атомов с поверхности. И, наконец, для системы никель — золото [39], которая нетипична в рассмотренном ряду, поскольку содержит высокую концентрацию золота (22...66%), в данном случае также имеется согласие между экспериментом и расчетами, учитывающими диффузию Соре.

2.3.3. Нагрев и охлаждение многослойных систем

В некоторых случаях эксперименты по облучению проводятся на структурах, сформированных из двух или более слоев различных составов, в целях получения сплавов и соединений. Быстрые процессы плавления и затвердевания, протекающие при облучении лазерами с модулированной добротностью, дают возможность образовывать необычные сплавы или соединения. В полупроводниках эти эффекты позволяют формировать силициды или контакты с образцами арсенида галлия; в металлургии — увеличивать твердость, износостойкость, коррозионную стойкость и т. д. [40] (детально вопросы получения сплавов лазерным облучением обсуждаются в гл. 13).

С точки зрения данного обсуждения в слоистой структуре отражательная способность внешнего слоя определяет величину поглощенной энергии, а коэффициент температуропроводности обоих слоев контролирует глубины проникновения теплоты и плавления. Затвердевание и скорость движения границы твердое тело — расплав определяются высвобождением скрытой теплоты. Управление плавлением и затвердеванием может быть достигнуто выбором материалов, у которых температуры плавления различаются не слишком сильно. По возможности следует избегать материалов с высокой упругостью пара, так как это позволяет уменьшить поверхностное испарение. Использование лазеров с модулированной добротностью и длительностью импульса 10...100 нс приводит к изменениям состава на глубинах, не превышающих 1 мкм; для увеличения глубины воздействия необходимо большее время облучения. Длина волны лазерного излучения должна выбираться в таком образом, чтобы уменьшить отражательную способность и увеличить поглощенную энергию.

Интересные эффекты обнаруживаются при изменении коэффициентов температуропроводности двух элементов. В процессе изучения эффектов, вызванных облучением неодимового лазера систем никель — золото — никель (110) с поверхностными слоями никеля толщиной 300 Å и слоями золота до 5000 Å, было обнаружено, что при одинаковой плотности энергии глубина плавления заметно увеличивается с ростом толщины слоя золота. Коэффициент температуропроводности золота в 5 раз больше, чем никеля. Это находится в очевидном согласии с изменением коэффициента температуропроводности, обусловленным изменением элементного состава на длине распространения теплоты для импульса продолжительностью

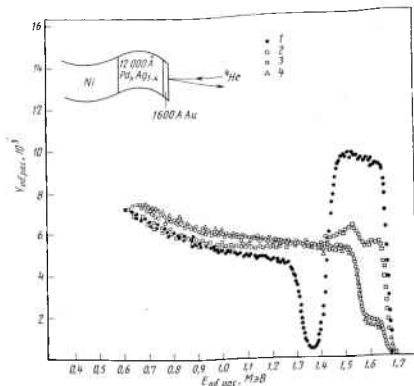


Рис. 2.19. Выход обратного рассеяния $Y_{об.об.}$ (число импульсов) от систем Au—Pd, Ag_{1-x}—Ni после лазерной обработки: 1 — до обработки; 2—4 — после обработки; 2 — $x=1$; 3 — $x=0.8$; 4 — $x=0.6$; $E_{эл.вх.}$ — энергия обратно рассеянных фотонов

100 нс. Другой пример, иллюстрируемый на рис. 2.19, относится к системам Au (1600 Å) — Pd x Ag_{1-x} (12000 Å) — Ni, облученным неодимовым лазером на иттриево-алюминиевом гранате с удвоенными частоты. Спектры обратного рассеяния показывают, что глубина образования сплавов возрастает с ростом концентрации серебра для одинаковой плотности энергии, или, иными словами, глубина плавления больше для большей концентрации серебра. Причиной этого эффекта является высокая теплопроводность серебра по сравнению с теплопроводностью палладия.

Поведение температуры также зависит от изменения термических параметров, таких, как энтальпия, температура плавления, коэффициент температуропроводности, связанный с составом и структурой. Например, на рис. 2.20 приведены результаты расчета [41] положения фронта плавления в перемещаемом слое кремния с платиной толщиной 5000 Å на сапфировой подложке при облучении прямоугольными импульсами продолжительностью 25 нс и

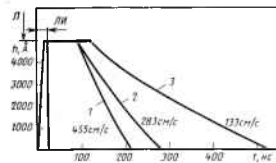


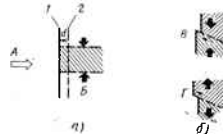
Рис. 2.20. Изменение положения фронта плавления во времени в слое кремний — платина после лазерного облучения [41]: 1 — образование аморфной фазы; 2 — без взаимодействия; 3 — образование соединения; ДН — лазерный импульс; Л — подложка

плотностью поглощенной мощности 100 МВт/см^2 с $\alpha \approx 10^5 \text{ см}^{-1}$. Рассматривались три различных случая: а) в жидкой фазе не протекало никаких реакций между этими двумя элементами, температура плавления (1000 К) и энтальпия плавления (3000 Дж/г) равны температуре и энтальпии затвердевания соответственно; б) образовалось соединение с более низкой температурой затвердевания (800 К) и более высокой энтальпией затвердевания (4500 Дж/г); в) образовалось стекло с интервалом температур затвердевания $800 \dots 1000 \text{ К}$ и более низкой энтальпией затвердевания (2000 Дж/г), чем в отсутствие реакций между элементами. В расчетах принималось, что смесь кремний — платина имеет коэффициент теплопроводности, равный $0,7 \text{ Вт/(см} \cdot \text{К)}$, а сапфировая подложка — $0,24 \text{ Вт/(см} \cdot \text{К)}$. Скорость движения границы раздела твердой фазы с расплавом в процессе затвердевания выше в случае образования стекла и ниже в случае образования соединения.

2.3.4. Напряженно-деформированное состояние, обусловленное лазерным облучением

Большие температурные градиенты в облученных металлах приводят к появлению значительных деформаций в приповерхностной области при параметрах облучения, лежащих ниже порога плавления. Если возникающие напряжения превышают предел упругости материала, то может наступить пластическая деформация. Это явление более характерно для металлов, чем для полупроводников, поскольку дислокации легче перемещаются в металлах, чем в ковалентных полупроводниках. Физические процессы, обуславливающие появление термических деформаций, схематически представлены на рис. 2.21 [42]. Быстрое возрастание температуры поверхности приводит к расширению материала. В направлении нормали к поверхности напряжения могут релаксировать путем небольших смещений поверхности по нормали. Смещение в направлениях, параллельных поверхности, тормозится окружающим материалом. При нагреве вдоль этих направлений развиваются большие напряжения сжатия. Если они превышают предел упругости материала,

Рис. 2.21. Термические искажения поверхности металла [42]: а — термическое искажение; б — термоэластическая деградация — пластическая деформация, когда напряжения равно пределу текучести или больше его; А — поток излучения; В — «высверливаемая» выдержка; В — нагрев (сжатие); Г — охлаждение (растяжение); 1 — «мгновенно» искаженная поверхность; 2 — начальное положение поверхности



протекает непрерывная пластическая деформация. Деформация происходит в форме выдавливания материала из плоскости свободной поверхности. Максимальные сдвиговые напряжения развиваются вдоль плоскостей, наклоненных на 45° к свободной поверхности, что приводит к образованию линий скольжения. Во время охлаждения металл вначале упруго сжимается. Если пластическая деформация сжатия велика, растягивающие напряжения могут превышать предел прочности материала, что приводит к появлению пластического течения в процессе охлаждения до начальной температуры.

Расчеты [42], основанные на теории упругости, дают выражение для определения прироста температуры поверхности (ΔT):

$$\Delta T = \frac{1-\nu}{E\alpha} Y, \quad (2.11)$$

где E , α , ν , Y — модуль Юнга, коэффициент термического расширения, коэффициент Пуассона и предел прочности при растяжении материала соответственно. [Значение ΔT необходимо сравнить с расчетом по уравнению (2.4а)]. Для меди увеличения температуры на 20°C достаточно для достижения предела пластичности при $\nu=0,345$, $\alpha=1,67 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, $E=1,23 \cdot 10^{11} \text{ Н/м}^2$ и $Y=6,2 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$.

Диаграмма напряжение — деформация, приведенная на рис. 2.22, основана на линейной упругой модели [42]. В линейном упругом режиме (AOA') напряжения возрастают линейно с деформацией и в пределах AA' процесс полностью обратим. Если деформация больше, чем деформация, соответствующая пределу текучести (OAB), то напряжение достигает предела прочности и затем остается постоянным во время пластического сжатия от A и B . Когда

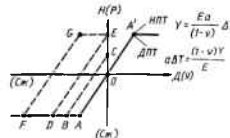


Рис. 2.22. Линейно-упругая/идеально-пластическая диаграмма напряжение — деформация для поверхностей металлов при импульсном лазерном облучении [42]: DPT — деформация на пределе текучести; DUT — деформация (удлинение); HPT — напряжение (пластическое); H(P) — напряжение (растяжение); Cж — сжатие

материал возвращается к начальным размерам (нулевой деформации), его состояние описывается линией BC , параллельной AOA' , и в нем появляется остаточное напряжение OC .

Когда металл подвергается переменным деформациям, превышающим значения деформации, соответствующим пределу текучести, то пластическая деформация развивается вдоль близко расположенных плоскостей скольжения в виде полос скольжения. Этот эффект недавно наблюдался в монокристаллах алюминия после лазерного облучения с плотностями энергии ниже порога плавления поверхности [43]. Быстрое распространение напряжений внутри образца сопровождается распространением протяженных дефектов и, вероятно, обуславливает низкую степень кристалличности, полученную после лазерного облучения ионно-имплантированных металлов.

2.4. Облучение материалов электронным пучком

2.4.1. Ввод энергии

При использовании импульсных электронных пучков энергия может быть введена в приповерхностную область материалов. Импульсные электронные пучки уже использовались для отжига дефектов в имплантированных полупроводниках [44] и для образования метастабильных металлических сплавов [45]. По сравнению с лазерной обработкой число экспериментов, выполненных в данной области, гораздо меньше, что связано с трудностями в получении подходящих электронных пучков.

Во время торможения электроны пучка взаимодействуют с ядрами и электронами мишени. Столкновения с ядрами из-за большого различия в массах имеют главным образом упругий характер, и направление движения меняется существенно. Энергия передается в результате столкновений с электронами материала мишени. Как и в случае лазерного облучения, энергия этих электронов передается решетке в виде теплоты почти немедленно. За короткое время облучения нагрев происходит квазиадиабатически. Влияние теплопроводности пренебрежимо мало, и профиль температуры повторяет профиль потерь энергии электронов в образце. Рассеяние энергии в глубине материала определяет изменение температуры на стадии нагрева.

Механизмы рассеяния энергии исследовались в целях объяснения результатов, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа и электронного микроанализатора [46]. Для расчета ввода энергии использовался как метод Монте-Карло, так и аналитический метод. Максимум распределения поглощенной энергии располагается на глубине X_p , возрастающей с ростом энергии электронов, возрастает также и ширина распределения σ . В случае лазерного облучения максимум профиля поглощенной энергии на-

ходится на поверхности для гомогенной среды, поглощение и отражение может быть весьма чувствительным к структуре поверхностного слоя. В случае электронного облучения поглощение энергии зависит только от энергии падающих электронов E и атомного номера Z вещества мишени. В первом приближении профиль поглощенной энергии может быть аппроксимирован распределением Гаусса [47] $\exp[-(X-X_p)^2/(2\sigma^2)]$, где X_p и σ можно получить из следующего соотношения, которое справедливо в интервале $6 \leq Z \leq 50$, т. е. от углерода до олова:

$$X_p = (0,143Z + 0,622)r_0; \quad (2.12)$$

$$\sigma = (-0,0538 \ln Z + 0,374)r_0. \quad (2.13)$$

Значения r_0 определяются из выражения [48]

$$r_0 = AE^a, \quad (2.14)$$

где $A = 3,92 \cdot 10^{-6} + 1,562 \cdot 10^{-7}$; $a = 1,777...2,165 \cdot 10^{-3}$; r_0 — в г/см^2 ; E — в кэВ. Например, положение пика, соответствующего максимуму поглощенной энергии и распределению Гаусса для пучка электронов с энергией 20 кэВ в алюминиевой мишени, находится на глубине 1 мкм. Данные для пучка электронов энергией 20 кэВ и мишени из алюминия и кремния, полученные методом Монте-Карло, сравнивались с гауссовской аппроксимацией (рис. 2.23). Высота максимума распределения Гаусса нормализована по данным Монте-Карло. Оба распределения совпадают, что подтверждает предыдущие рассуждения. Для корректного применения этого соотношения, необходимо учитывать энергию, унесенную обратно рассеянными электронами. Потери энергии на обратное рассеяние зависят от атомного номера материала мишени, энергии и угла падения пучка электронов. Зависимость энергии обратно отраженных электронов от атомного номера Z для слу-

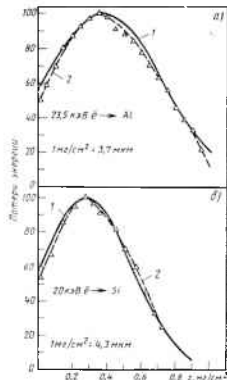


Рис. 2.23. Ввод энергии (в произвольных единицах) в алюминий (а) и кремний (б), облученных электронами с различной энергией, рассчитанный по распределению Гаусса (1) и по методу Монте-Карло (2)

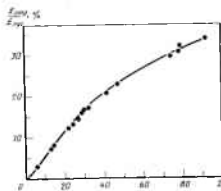


Рис. 2.24. Зависимость отраженной энергии $E_{отр}$ от атомного номера Z мишени при нормальном падении пучка электронов энергией 30 кэВ [50]

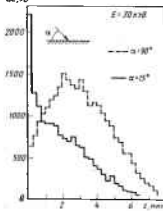


Рис. 2.25. Распределение потерь энергии ΔE в кремнии для различных углов падения пучка α [52]

чая нормального падения пучка электронов с энергией $E_{пуч}$ 30 кэВ приведена на рис. 2.24 [49, 50]. Для кремниевой мишени величина энергетической потери достигает 8%. Сравнивая с лазерным облучением, можно сказать, что потери энергии на обратное рассеяние аналогичны влиянию коэффициента отражения на ввод энергии. Кроме гауссовой аппроксимации, для аналитического описания распределения введенной энергии в кремний, германий и арсенид галлия используют аппроксимацию полиномами [51].

До сих пор обсуждалось введение энергии при нормальном падении пучка на мишень. Варьируя угол падения электронов, можно менять запасенную энергию. В качестве примера на рис. 2.25 приведены рассчитанные по методу Монте-Карло распределения потерь энергии для двух значений угла падения электронов на кремниевую мишень [52]. С уменьшением угла α от 90° при нормальном падении максимум распределения смещается к поверхности образца, при 30° выходит на нее. С изменением угла падения пучка изменятся не только величина введенной энергии, но и потери энергии за счет обратного рассеянных электронов. В кремниевой мишени эти потери достигают 47% при угле падения 15° , т. е. теряется почти половина энергии электронного пучка. Потери энергии можно сравнить с 8% при нормальном падении электронов. Эти факты должны приниматься во внимание в тех случаях когда, как в большинстве экспериментов по облучению, электронный пучок не моноэнергетичен и угол его падения на мишень отличается от 90° .

2.4.2. Нагрев и охлаждение

Энергия, введенная в результате действия электронного пучка, немедленно превращается в теплоту, и распределение температуры повторяет распределение введенной энергии. Для кремния при угле падения пучка менее чем 30° максимум температурного распределения совпадает с поверхностью и дальнейшее уменьшение угла приводит к возрастанию температурного градиента в поверхностном слое. Зная профиль введенной энергии, можно рассчитать параметры нагрева и охлаждения, используя метод, обсуждавшийся применительно к лазерному облучению. В работе [52], например, было рассчитано изменение температуры кремния, облученного импульсным электронным пучком с энергией 20 кэВ, плотностью энергии 2,4 Дж/см² и длительностью импульса 120 нс. Температура поверхности увеличивается в процессе облучения, после 120 нс наступает плавление и в таком виде поверхность сохраняется на протяжении 400 нс. Плавление начинается ниже поверхности на глубину $\sim 1,2$ мкм, совпадающей с максимумом распределения потерь энергии; поверхность начинает плавиться после окончания импульса, и толщина расплавленного слоя достигает 2,5 мкм. Охлаждение протекает медленно и после 700 нс слой толщиной 1,7 мкм остается еще расплавленным.

Основные различия с лазерным облучением состоят в глубине, на которой достигается максимальная температура, и в минимальной толщине расплавленного слоя. При облучении электронным пучком толщина расплавленного слоя составляет, как минимум, не-

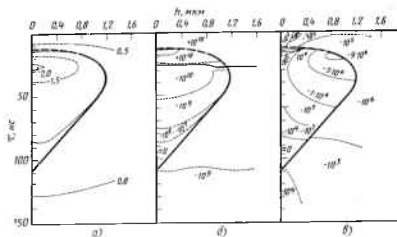


Рис. 2.26. Изменение по глубине h и времени t температуры T/T_0 (а), ее производной по времени (К/с) (б), и пространственного градиента (К/см) (в) в алюминии, облученном электронами [37] с плотностью энергии 0,65 Дж/см², длительностью импульса 15 нс, энергией 12 кэВ

скольких микрометров. Из этого факта вытекают некоторые следствия для скорости движения границы твердая фаза — расплав на стадии охлаждения. Для иллюстрации этих различий на рис. 2.26 приведены результаты расчетов температур, температурного градиента и производной температуры во времени для алюминиевой мишени, облученной моноэнергетическими импульсами электронов, имеющими треугольную форму, с энергией 12 кэВ и продолжительностью 15 нс [37]. Эти данные можно сравнить с результатами для лазерного облучения (см. рис. 2.16). Плотность поглощенной энергии 0,65 Дж/см² выбиралась так, чтобы максимальная температура поверхности соответствовала случаю лазерного облучения (см. рис. 2.16, а).

Стадия охлаждения приблизительно такая же, как при лазерном источнике, в то время как стадия нагрева совершенно различна. Энергия вводится на глубину, большую, чем для лазерного пучка, и слой толщиной, равной примерно половине длины пробега электронов, расплавляется почти немедленно. Температура расплава ниже, чем достигаемая при лазерном облучении, и поэтому температурные градиенты меньше. Вблизи поверхности эти градиенты вначале положительны, а позже изменяют знак. Только при лазерном нагреве большие температурные градиенты существуют в течение продолжительного времени. В результате этого, например, в процессе электронного облучения эффектом Соре можно пренебречь.

Изменение температуры при охлаждении зависит от толщины расплавленного слоя и от теплофизических свойств образца. Для примера рассмотрим облучение алюминиевых и кремневых мишеней. Введенная энергия почти одинакова в этих материалах, но толщины расплавленных слоев различны. Для импульса с энергией 20 кэВ, плотностью энергии 1,5 Дж/см² и продолжительностью 50 нс расчеты предсказывают плавление на глубинах примерно 1,7 мкм для кремния и 2,6 мкм для алюминия. Средняя скорость движения границы раздела расплав — твердая фаза составляет 1,7 м/с для кремния и 8,3 м/с для алюминия. Такое большое различие обусловлено более высокой теплопроводностью алюминия и более высокой скрытой теплотой плавления кремния.

Рис. 2.27. Изменение толщины расплавленного слоя в кремнии и алюминии при облучении электронами [53]:

ПН — продолжительность импульса; ЖФ — жидкая фаза; ТФ — твердая фаза

Эти результаты иллюстрируются на рис. 2.27 [53].

2.5. Облучение материалов ионными пучками

2.5.1. Ввод энергии

Импульсный моноэнергетический пучок частиц также можно использовать для ввода энергии в поверхностный слой мишени за короткое время и при подходящих условиях можно расплавить поверхностный слой [54]. К настоящему времени нагрев ионными пучками рассмотрен только в нескольких работах, что обусловлено трудностью в получении подходящих параметров импульсных пучков. Ионы теряют энергию как на электронах, так и на ядрах. Относительный вклад этих механизмов в общие потери энергии зависит от скорости иона, атомного номера и массы налетающей частицы и вещества мишени. Для протонов эти механизмы потерь имеют одинаковую величину при энергии 10 кэВ. Для ионов мышьяка в кремнии они одинаковы при 750 кэВ. Тормозные способности ионов в любой мишени известны, так что зависимости глубины от дозы могут быть определены с достаточно хорошей точностью. Для случая протонов в кремниевой мишени используется следующее выражение [55]:

$$-\frac{dE}{dx} = 4,15E^{1/2} \text{ эВ/}10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ для } E < 10 \text{ кэВ;} \quad (2.15a)$$

$$-\frac{dE}{dx} = \left[(4,7E^{0,45})^{-1} + \left(\frac{3329}{E} \ln \left[1 + \frac{550}{E} + 0,0132E \right] \right)^{-1} \right]^{-1} \text{ для } E < 1 \text{ МэВ.} \quad (2.156)$$

Потери энергии для протонного пучка с энергией 300 кэВ в кремнии в зависимости от глубины приведены на рис. 2.28. Введенная энергия довольно равномерно распределяется по объему образца до глубин, достигающих пробега частиц 2,5 мкм.

2.5.2. Нагрев и охлаждение

Процессы нагрева и охлаждения рассматриваются обычным способом. Можно предположить, что в результате равномерного распределения введенной энергии температурные градиенты во время нагрева и охлаждения будут ниже, чем в случае электронного облучения. Для примера на рис. 2.29 приведены зависимости температуры от глубины при облучении кристаллического кремния

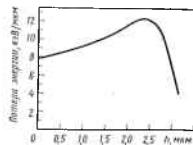


Рис. 2.28. Профиль потерь энергии протонов (с энергией 300 кэВ) в кремнии

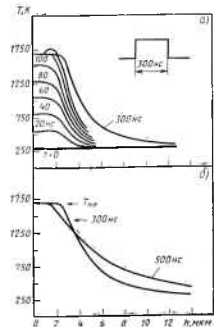


Рис. 2.29. Кривые нагрева (а) и охлаждения (б) монокристаллов кремния, облученных пучком протонов с энергией 300 кэВ, плотностью энергии 2,1 Дж/см² и продолжительностью импульса 300 нс

протонами с энергией 300 кэВ, плотностью энергии в импульсе 2,1 Дж/см² и продолжительностью импульса 300 нс. Температура на глубине ~2 мкм равномерно возрастает со временем, и слой расплавляется примерно через 120 нс. При большом времени температура, превышающая температуру плавления, развивается в малых областях на глубине, соответствующей максимуму тормозной способности. Скорость движения границы раздела расплав — твердая фаза во время затвердевания близка к 2 м/с. Поскольку температурный профиль в образце является плоским, эта скорость определяется тепловым потоком в объем тела.

2.6. Заключение

Из анализа большого числа экспериментов следует, что в процессе облучения полупроводников наносекундными или пикосекундными импульсами лазерного излучения энергия возбужденных электронно-дырочных пар рассеивается

на атомах решетки таким образом, что эти две системы находятся в термическом равновесии. При соответствующих плотностях энергии лазерного импульса поверхностный слой полупроводника плавится. Следует отметить, однако, что существуют расхождения между расчетами и экспериментальными измерениями протяженности этого процесса. В связи с этим важным является определение коэффициентов оптического поглощения и отражения в тонких расплавленных слоях. Другим интересным моментом является определение скорости границы раздела твердое тело — расплав при плавлении и затвердевании. Недавние измерения скорости движения межфазной границы в кремнии показали согласие с расчетами в пределах 10%. Эти эксперименты подтвердили предположения, использованные при теоретической трактовке. Представляется интересным использовать этот метод для ионно-имплантированного кремния и других полупроводников. Скорость межфазной границы можно изменять, варьируя параметры лазерного излучения и термические параметры мишени. В связи с этим было выполнено большое число работ по влиянию скорости перемещения

межфазной границы на коэффициенты сегрегации и образования ячеек в имплантированных полупроводниках.

В металлах лазерное излучение поглощается на поверхности так, что высокие температурные градиенты могут сохраняться продолжительное время в процессе нагрева, более того, в противоположность полупроводникам, они могут сохраняться в течение времени, сравнительно с продолжительностью охлаждения. Связь высоких температурных и концентрационных градиентов в процессе нагрева приводит к появлению смешанной компоненты в уравнении диффузии примесей (эффект Соре). Лазерное облучение в комбинации с ионной имплантацией дает уникальную возможность изучения этого явления.

Облучение материалов импульсными электронными и ионными пучками также применяется для переупорядочения ионно-имплантированных полупроводников и металлов. Процессы введения энергии достаточно хорошо известны и зависят главным образом от атомного номера и массы вещества мишени. Основным отличием от лазерного облучения является большая глубина, на которую вводится энергия, и более низкие значения (обычно на один порядок меньше) температурных градиентов и скоростей перемещения межфазных границ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferris S. D., Leamy H. J., Poate J. M., eds. (1979). «Laser-Solid Interactions and Laser Processing». (AIP No 50).
2. White C. W., Percy P., eds. (1980). «Laser and Electron-Beam Processing of Materials». Academic Press, New York.
3. Gibbons J. F., Hess L. D., Sigmon T., eds. (1981). «Laser and Electron-Beam Solid Interactions and Materials Processing». Elsevier — North-Holland, New York.
4. Poate J. M., Mayer J. W., eds. (1982) «Laser Annealing of Semiconductors». Academic Press, New York.
5. Brodsky M. H., Tittle R. S., Weiser K., Pettit G. D. (1970). Phys. Rev. B1, 2632.
6. Schmid P. E. (1981). Phys. Rev. B23, 5531.
7. Yoffe E. J. (1980). Phys. Rev. B21, 2415.
8. Lietola A., Gibbons J. F. (1981). In: «Laser and Electron-Beam Solid Interactions and Material Processing». J. F. Gibbons, L. Hess, T. Sigmon, eds. Elsevier. P. 23.
9. Krause J. (1974). Solid State Electron. 17, 427.
10. Dziewior J., Schmid W. (1977). Appl. Phys. 31, 346.
11. Haug A. (1978). Solid State Electron. 21, 1281.
12. Combescot M. (1981). Phys. Lett. 85A, 308.
13. Brown W. L. (1980). In: «Laser and Electron-Beam Processing of Materials», C. W. White, P. Percy, eds. Academic Press, New York. P. 21.
14. Yoffe E. J. (1980). Appl. Phys. Lett. 36, 37.
15. Van Vechten J. A. (1980). In: «Laser and Electron-Beam Processing of Materials», C. W. White, P. Percy, eds. Academic Press, New York. P. 53.
16. Van Vechten J. A., Wautelet M. (1981). Phys. Rev. B29, 23.
17. Galvin G. F., Thompson M. O., Mayer J. W., Pautler N., Hammond R. B., Percy P. S. (1982). Phys. Rev. Lett. 48, 33.
18. Birnbaum M., Stoker T. L. (1968). J. Appl. Phys. 39, 6032.

19. Auston D. H., Surko C. M., Venkatesan T. N., Slusher R. E., Golovchenko J. A. (1978), *Appl. Phys. Lett.* 33, 437.
20. Auston D. H., Surko C. M., Venkatesan T. N., Slusher R. E., Golovchenko J. A. (1979), *Appl. Phys. Lett.* 35, 635.
21. Nathan M. L., Hodgson R. T., Yoffa E. J. (1980), *Appl. Phys. Lett.* 36, 512.
22. Lo H. W., Compagnan A. (1980), *Phys. Rev. Lett.* 44, 1604.
23. Compagnan A. A., Audouli H. W., Lo, Lee M. C. In: «Laser and Electron Beam Interaction with Solids». Eds. B. R. Appleton, G. K. Celler, North-Holland, N.Y., 1982.
24. Stritzker S., Pospieszczyk P., Tagle J. A. (1981), *Phys. Rev. Lett.* 47, 356.
25. Larson B. C., White C. W., Noggle T. S., Mills D. (1982), *Phys. Rev. Lett.* 48, 337.
26. Liu J. M., Yen R., Kurz H., Blombergen N. (1981), *Appl. Phys. Lett.* 39, 755.
27. Baeri P., Campisano S. U. (1982), Chapter 4. In: «Laser Annealing of Semiconductors». Eds. J. M. Poate, J. W. Mayer, Academic Press, N. Y.
28. Bloembergen N. (1979). In: «Laser-Solid Interactions and Laser Processing». Eds. S. D. Ferris, H. J. Leamy, J. M. Poate (American Institute of Physics, No. 50), p. 1.
29. Spaepen F., Turnbull D. (1979). In: «Laser-Solid Interaction and Laser Processing». Eds. S. D. Ferris, H. J. Leamy, J. M. Poate. American Institute of Physics, No. 50, p. 73.
30. Bagley B. G., Chen H. S. (1979). In: «Laser-Solid Interaction and Laser Processing». Eds. S. D. Ferris, H. J. Leamy, J. M. Poate, American Institute of Physics, No. 50, p. 97.
31. Baeri P., Foti G., Poate J. M., Cullis A. G. (1980), *Phys. Rev. Lett.* 45, 2036.
32. Baeri P. (1982), «Computer Modeling of Laser Annealing». In: «Laser and Electron Beam Interaction with Solids». Eds. B. R. Appleton, G. K. Celler, Elsevier North-Holland, p. 52.
33. Brice J. C. (1963), *Solid State Electronics*, 6, 673.
34. Fair R. B. (1979), *J. Appl. Phys.*, 50, 6552.
35. Wolfe W. L. (1965), «Handbook of Military Infrared Technology», U. S. Government Printing Office, Washington.
36. Wampler W. R., Follstaedt D. M., Peercy P. S. (1981). In: «Laser and Electron Beam Solid Interactions and Material Processing». Eds. J. F. Gibbons, L. Hess, T. Sigmon, North-Holland, p. 567.
37. Dona dalle Rose L. F., Miotello A. (1980), *Rad. Eff.* 53, 7.
38. Della Mea G., Dona dalle Rose L. F., Mazzoldi P., Miotello A., (1980), *Rad. Eff.* 46, 133.
39. Pronko P. P., Wiedersich H., Seshan K., Helling A. L., Lograsso T. A., Baldo P. M. (1981). In: «Laser and Electron Beam Solid Interactions and Materials Processing». Eds. J. F. Gibbons, L. Hess, T. Sigmon, North-Holland, p. 599.
40. Draper C. W. (1981). In: «Lasers in Metallurgy». Eds. K. Mukherjee, J. Mazumder. TMS-AIME, Warrendale.
41. von Allmen M. F., Lau S. S. (1982). In: «Laser Annealing or Semiconductors». Eds. J. M. Poate, J. W. Mayer, Chapter 12. Academic Press, N. Y.
42. Musal H. M., Jr. (1980). In: «Laser Induced Damage in Optical Materials», NBS-568, Issued July 1980, p. 159.
43. Follstaedt D. M., Picraux S. T., Peercy P. S., Wampler W. R. (1981), *Appl. Phys. Lett.* 39 (4), 327.
44. Greenwald A. C., Kirkpatrick A. R., Little R. G., Minnucci J. A. (1979), *J. Appl. Phys.*, 50, 783.
45. Wampler W. R., Follstaedt D. M., Picraux S. T. (1980), *Appl. Phys. Lett.* 36, 366.
46. Bishop H. E. (1974), «Quantitative Scanning Electron Microscopy». Eds. D. B. Hollis et al. Academic Press, N. Y. Chapter 2.
47. Spencer L. V. (1958), NBS, Energy Dissipation by Fast Electrons, Government Printing Office, Washington.
48. Sternglass E. J. (1954), *Phys. Rev.* 95, 345.
49. von Allmen M. F. (1982). In: «Laser Annealing of Semiconductors». Eds. J. M. Poate, J. W. Mayer, Academic Press, N. Y., Chapter 3.
50. Barbler D., Baghdadli M., Langier A., Vicario E. (1981), *Journal of Microscopy and Spectroscopy of Electrons*, 6, 513.
51. Merli P. G., Rosa R. (1981), *Optik*, 58, 201.
52. Picraux S. T., Follstaedt D. M., Knapp J. A., Wampler W. R., Rimini E. (1981). In: «Laser and Electron-Beam Solid Interactions and Materials Processing». Eds. J. F. Gibbons, L. Hess, T. Sigmon, North-Holland, p. 575.
53. Hodgson R. T., Baglin J. E. E., Pal R., Neri J. H., Hammer D. A. (1980), *Appl. Phys. Lett.*, 37, 187.
54. Anderson H. H., Ziegler J. F. (1977), *Hydrogen Stopping and Ranges in all Elements*, Pergamon Press, N. Y.

Глава 3. Рост кристаллов и фазовые превращения

К. А. Джексон, Лаборатории фирмы «Белл», г. Мюррей-Хилл, штат Нью-Джерси, США
По материалам: Д. Тернбалл, Дж. М. Поут, П. Баэри, Л. Бьюн, А. Дж. Каллис

3.1. Введение

Рост кристаллов происходит обычно в результате фазового перехода первого рода, т. е. в условиях сосуществования двух различных фаз и наличия межфазной границы, перемещающейся во время процесса. Межфазная граница может пересекать образец при практически постоянной температуре; в результате выделение конечного количества теплоты при фазовом переходе приводит к бесконечно большой удельной теплоемкости. В противоположность рассматриваемому случаю фазовые переходы более высоких порядков характеризуются пространственной гомогенностью. Например, процессы «упорядочения» развиваются равномерно по всему объему и происходят в определенном интервале температур. В результате удельная теплоемкость оказывается конечной величиной.

Равновесие между двумя фазами определяется их объемными свойствами, а кинетика фазового перехода первого рода зависит от строения межфазной границы раздела. По самому определению фазового перехода первого рода эта область неоднородна и детальный анализ процесса сложнее, чем в случае фазовых переходов более высоких порядков. Например, рост кристалла зависит от наличия зародышей новых слоев. В свою очередь, их существование определяется наличием обеих фаз. На сегодня отсутствуют точные аналитические методы описания подобных кооперативных процессов. Их, однако, можно исследовать достаточно подробно, применяя численный анализ на базе метода Монте-Карло.

Возможности машинного моделирования ограничены временным фактором. В результате абсолютное большинство моделей построено для условий, далеких от равновесных, когда скорость роста кристалла значительно выше наблюдаемой в лабораторных условиях. Только для таких скоростей роста можно проследить особенности формирования значительных количеств кристаллической фазы в машинном эксперименте. Тем не менее машинное моделирование позволяет понять основы процессов роста кристаллов.

Импульсный нагрев и последующая перекристаллизация материалов позволяют достичь скоростей роста, на несколько порядков превышающих скорости, реализующиеся при обычных процессах и

даже при охлаждении разбрызгиванием. По существу, это совершенно новый режим изучения роста кристаллов, при котором скорости роста близки к реализуемым в машинных экспериментах. В результате оказывается возможным прямое сравнение экспериментальных и расчетных данных.

Некоторые из ограничений и эффектов, присущих процессам с меньшими скоростями роста, наблюдаются и в новых режимах термообработки. Предельные скорости теплопроводности, диффузия примесных атомов, нестабильность межфазной границы раздела относятся к эффектам, сохраняющимся при переходе к высокоскоростной термообработке. Вместе с тем при больших скоростях наблюдается ряд новых эффектов, например, захват примесных атомов. Интенсивное исследование захвата с применением высокоэффективного метода обратного резерфордовского рассеяния позволило установить кинетику и ориентационную зависимость явления для ряда легирующих примесей. Наряду с машинными экспериментами, существенный вклад в развитие представлений о рассматриваемом явлении внесло исследование теоретических моделей.

Образование стекла в «хороших» стеклообразующих материалах происходит при сравнительно низких скоростях охлаждения. Такие технологические приемы, как охлаждение разбрызгиванием, закалка вытягиванием, закалка в валках, позволили значительно увеличить скорости охлаждения и расширить количество материалов, которые могут быть получены в виде стекол. В большинстве стеклообразующих материалов стекло представляет собой застывшую массу со структурой жидкости. Однако такие элементы, как кремний и германий, обладают двумя различными аморфными структурами: одна — жидкофазная, другая — низкотемпературная аморфная структура. Первая представляет собой 11-координатную металлическую жидкость, а вторая — четырехкоординатную сетку случайно расположенных атомов. Полное понимание деталей перехода от одного типа упорядочения к другому на сегодня отсутствует. Однако известно, что описанный переход влияет на взрывную кристаллизацию. Данная глава является обзором современных представлений о процессах роста кристаллов и образования фаз. В этой связи обсуждаются работы по лазерному отжигу и высокоскоростной закалке.

3.2. Рост кристаллов

3.2.1. История вопроса

Скорость роста кристаллов носит ярко выраженный анизотропный характер. Нередки случаи, когда скорость роста в заданных условиях изменяется в 100 и даже в 1000 раз для различных кристаллографических направлений. Эти различия приводят к «кристаллической» внешней огранке кристаллов, выращенных в естественных условиях. Однако не все кристаллы проявляют выраженную

анизотропии скорости кристаллизации. Качественное понимание анизотропии было достигнуто сравнительно давно, а количественные расчеты скоростей роста стали возможными благодаря развитию в последнее время численных методов.

Объем главы не позволяет подробно рассмотреть данный вопрос; читателям можно порекомендовать работы [1, 2] и цитируемую в них литературу. Здесь мы попытаемся дать обзор современных представлений. Наилучшим путем достижения поставленной цели является краткий исторический обзор, поскольку при таком подходе представляется возможным рассмотреть и некоторые идеи, давшие толчок исследованиям кристаллического роста, но оказавшиеся впоследствии не вполне верными.

Гиббс [3] в примечании к своему трактату «Равновесие неоднородных систем» предположил, что при кристаллическом росте «образование нового слоя может быть связано с преодолением потенциального барьера». Это предупреждение Гиббса игнорировалось в ряде первых теорий, предполагавших, что образование новых слоев не требует какой-либо активации.

В случае роста кристаллов из паровой фазы [4, 5] результирующая скорость роста определяется разностью скоростей доставки атомов на поверхность и их испарения:

$$v = R_{\text{достав}} - R_{\text{исп}} \quad (3.1)$$

В равновесных условиях $v = 0$ и если скорость испарения зависит только от температуры поверхности, ее можно считать равной скорости доставки атомов в равновесных условиях при соответствующей температуре:

$$R_{\text{достав}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k T}}; \quad (3.2)$$

$$v = \frac{P - P_0}{\sqrt{2\pi m k T}}. \quad (3.3)$$

Полученный результат можно сформулировать иначе, как пропорциональность между скоростью роста и разностью химических потенциалов двух фаз. В приведенном соотношении не учитывается потенциальный барьер образования новых слоев, и поэтому оно определяет верхний предел скорости роста. Аналогичное соотношение может быть получено для роста кристалла из раствора. В этом случае скорость роста зависит от разности значений химических потенциалов между исходной фазой и кристаллом.

Соответствующее выражение для случая роста кристалла из расплава было получено Вильсоном [6] с использованием коэффициента диффузии в жидкости D:

$$v = \frac{D a}{\Lambda^2} f [1 - \exp \{-\Delta \mu / (k T)\}], \quad (3.4)$$

где $\Delta \mu$ — разность значений химического потенциала в кристаллической фазе и расплаве; a — межатомное расстояние; Λ — средний

свободный диффузионный пробег атома в жидкости; коэффициент f учитывает тот факт, что не все соударения с поверхностью кристалла приводят к кристаллизации. Позже сходное выражение было получено Френкелем [7] на основе анализа вязкости расплава.

Вместе с тем формирование новых слоев связано с преодолением некоторого потенциального барьера. Его возникновение можно пояснить следующим образом. Рассмотрим поверхность идеального кристалла, содержащую несколько адсорбированных атомов и находящихся в равновесии с исходной фазой. Если адсорбированные атомы не взаимодействуют, то скорость испарения равна произведению количества адсорбированных атомов на вероятность испарения одного из них:

$$R_{\text{исп}} = N_{\text{адс.д}} R_0. \quad (3.5)$$

Теперь представим, что мы увеличили давление пара в газовой фазе. Скорость доставки атомов к поверхности возрастает, число адсорбированных атомов будет также увеличиваться до тех пор, пока скорость испарения не сравняется со скоростью осаждения. Однако этого недостаточно для роста кристалла. Его рост будет происходить только в том случае, если плотность адсорбированных атомов окажется достаточно большой для проявления между ними взаимодействия и образования островков нового слоя.

Образование зародышей новых слоев — определяющий фактор истинного роста кристалла. Размер барьера, связанного с необходимостью образования зародышей, определяется плотностью адсорбированных атомов. Как увидим далее, в некоторых случаях плотность адсорбированных атомов оказывается настолько большой, что барьер, связанный с созданием островков, обращается в нуль.

Возвращаясь к историческому обзору, отметим, что Франк и др. [8] применили теорию зародышеобразования, развитую Вольмером и Фладом [9], к образованию новых слоев при росте кристаллов. Если использовать для расчета свободной энергии, связанной с отдельной поверхностью ступенькой, значения макроскопической свободной энергии, то теория зародышеобразования предсказывала, что кристаллы не должны расти при малых значениях пересыщений; минимальное значение пересыщения или переохлаждения, необходимое для роста кристаллов, равно 10...20%. Применительно ко льду, например, сказанное означает, что вода будет замерзать со сколько-нибудь заметной скоростью только в тех случаях, когда переохлаждение превышает величину $\Delta T/T \approx 0,1$, т. е. при температурах ниже -27°C . Подобный вывод не соответствует экспериментальным данным.

Франк и его коллеги предположили, что дислокации, находящиеся в кристалле, непрерывно создают ступеньки на поверхности и устраняют необходимость образования зародышей новых слоев. Обмен атомами между исходной фазой и кристаллом происходит на поверхностных ступеньках и в результате активным ростом кристаллов сопровождается лишь некоторая доля f узлов на поверхно-

сти. Анализ показывает, что если процесс роста контролируется дислокациями, то f должно линейно возрастать со степенью переохлаждения. Закон роста принимает вид

$$v = v_0 (\Delta T)^2. \quad (3.6)$$

В ранних работах не рассматривалась равновесная концентрация адсорбированных атомов на поверхности кристалла и ее изменение в динамических условиях роста. Ясно, что если плотность адсорбированных атомов велика, то образование зародышей будет происходить значительно легче, чем при малых концентрациях. Франк и его коллеги исследовали данную проблему, применяя к слою адсорбированных атомов двумерную теорию упорядочения — разупорядочения. Они пришли к выводу, что кристаллы плавятся прежде, чем будет достигнута очень высокая плотность поверхностных адсорбированных атомов, и вследствие этого указанный эффект не должен оказывать большого влияния на рост кристаллов.

Джексон [10] предположил, что в расчетах степени заполнения поверхности адсорбированными атомами следует использовать значение энергии фазового превращения, а не энергии связи. Из этой теории следует, что при росте кристалла из расплава, когда энергия превращения мала, степень заполнения поверхности адсорбированными атомами будет весьма высокой.

Равновесная степень покрытия адсорбированными атомами приблизительно определяется выражением

$$\exp(-T_R/T_E), \quad (3.7)$$

где T_E — температура равновесия между двумя фазами; T_R — температура появления поверхностной шероховатости [1]. Температура T_R возрастает с увеличением энергии превращения, но она зависит также от геометрии кристалла и оказывается выше для плотноупакованных граней. Таким образом, металлические кристаллы или кристаллы конденсированных инертных газов в контакте со своими расплавами обладают весьма высокой плотностью адсорбированных атомов (поверхности в атомарном масштабе шероховаты), тогда как те же самые кристаллы, находясь в равновесии со своим паром при низких температурах, характеризуются низкой плотностью атомов, особенно на гранях с малыми индексами.

3.2.2. Рост кристаллов как кооперативный процесс

Для количественного анализа скорости роста кристалла необходимо ответить на следующий вопрос: что из себя представляет самый большой из кластеров, образованных адсорбированными атомами? Такой кластер явится зародышем роста нового слоя. Получить аналитическое решение для ответа на поставленный вопрос не представляется возможным, однако в нашем распоряжении имеются достаточно точные численные расчеты. Избыточная поверхностная энергия, необходимая для образования кластера на по-

верхности, очевидно, зависит от числа и размера кластеров, образовавшихся самопроизвольно. По мере возрастания степени заполнения поверхности адсорбированными атомами, указанная избыточная энергия уменьшается. Для правильного описания процесса следует признать возможность осаждения адсорбированных атомов в следующем слое на поверхности кластеров, а также возможность ухода атомов из почти построенных слоев. В результате существует отличная от нуля вероятность образования переходной межфазной границы толщиной в несколько атомных слоев. Когда заселенность адсорбированных атомов становится достаточно большой, избыточная свободная энергия образования кластеров обращается в нуль. Это происходит при температуре, называемой температурой появления шероховатости T_R . Выше этой температуры атомные плоскости не препятствуют перестройке поверхности раздела и она перемещается свободно, подобно границе раздела жидкостями — жидкостью [2]. Ниже указанной температуры граница раздела заблокирована атомными плоскостями и представляет собой барьер для образования новых слоев. Чем ниже температура (относительно T_R) и чем меньше степень заселенности адсорбированных атомов, тем выше барьер для образования новых слоев. Скорость роста кристалла, предсказанная на основе машинного моделирования, зависит от того, находится ли равновесная поверхность выше или ниже температуры появления шероховатости. Выше температуры образования шероховатости скорость роста пропорциональна степени переохлаждения. Как видно из рис. 3.1, ниже температуры образования шероховатости в ограниченных интервалах значений скорость роста кристалла может быть аппроксимирована соотношением вида

$$v = v_0 (\Delta T)^n, \quad (3.8)$$

где n постепенно возрастает с понижением температуры. При температурах, значительно меньших T_R , скорость роста кристалла приближается к величине, даваемой классической теорией образования зародышей. В самом деле, уравнения теории образования зародышей хорошо работают [11] при условии, что используется подходящее значение свободной энергии ступеньки. К сожалению,

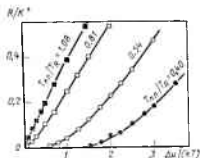


Рис. 3.1. Зависимость нормированного значения скорости R/K^4 от разности химических потенциалов $\Delta\mu/(kT)$, рассчитанная по методу Монте-Карло для различных кристаллических поверхностей, характеризуемых отношением T_R/T_E , где T_R — равновесная температура появления шероховатости; T_E — точка плавления кристалла

это значение свободной энергии содержит большой вклад энтропийного слагаемого, а его можно определить лишь из анализа поверхностных конфигураций. Первые уравнения роста кристаллов, таким образом, описывают два предельных случая: во-первых, область температур, намного меньших T_R , когда важно образование зародышей, и, во-вторых, область температур, превышающих T_R , в которой скорость роста определяется уравнениями (3.3) или (3.4). В последнем случае движение дислокаций несущественно. Учет дислокаций важен лишь при наличии высокого барьера для создания зародышей. Многие кристаллы растут в промежуточных условиях, когда новые слои образуются сравнительно легко. При этом дислокации влияют на скорость роста, но это влияние не является определяющим. Выраженная анизотропия скорости роста объясняется различием температуры образования шероховатости T_R для разных граней кристалла. Небольшие различия T_R могут вызывать значительные изменения в скорости образования зародышей новых слоев и, таким образом, объясняют анизотропию скорости роста.

При росте из паровой фазы равновесная температура в зависимости от давления может быть выше или ниже T_R . В случае роста из расплава, однако, температура плавления — вполне определенная величина (за исключением случая очень больших давлений) и при равновесии каждая кристаллическая грань находится выше или ниже температуры появления шероховатости [12].

Фасетки в процессе роста образуются только на тех гранях, которые находятся при температурах ниже температуры появления шероховатости. Например, хорошо известно, что на границе раздела кремния со своим расплавом, фасетка образуется лишь в плоскости (111).

Высокоточный численный расчет роста кристалла и предсказание его скорости роста были проведены в работе [11] с использованием теории роста кристаллов Коссея — Странского [13, 14], основанной на модели Изинга. В этой теории предполагается, что атомы находятся только в узлах решетки. Реальная структура расплава, находящегося, например, в контакте с кристаллом, не рассматривается. Модель Изинга оказалась продуктивной при описании многочисленных трехмерных критических явлений, поскольку они определяются кооперативными процессами. Например, эта теория хорошо описывает переход в сверхтекучее состояние гелия, в котором кристаллическая решетка вообще не участвует. Модель Изинга описывает поведение вблизи T_c и предполагает масштабную инвариантность относительно T/T_c . Аналогично в случае роста кристаллов не следует ожидать, что модель Изинга предскажет, например, T_R для границы раздела между кристаллом и расплавом. Но мы вправе ожидать масштабную инвариантность образования шероховатости относительно T/T_R . В случае роста из расплава присутствие плотноупакованной жидкости должно затруднять образование когерентных поверхностных кластеров, увеличивая темпера-

туру появления шероховатости по сравнению со значением T_R , предсказанным в модели Изинга. В случае роста из паровой фазы, тепловые колебания облегчают образование адсорбированных атомов, снижая, таким образом, значение T_R , получаемое в модели Изинга.

Скорости роста кристаллов, предсказанные в модели Изинга, пропорциональны скорости доставки атомов [11]. При росте из газовой фазы можно получить достаточно хорошие оценки. Однако при росте из расплава эффективное значение скорости доставки не известно.

Следует сделать два заключительных замечания относительно машинного моделирования роста кристаллов. Первое сводится к тому, что «простая» модель кристалла Коссея на самом деле не так уж проста. Она содержит ряд нюансов, которые можно учесть лишь с использованием машинного моделирования.

Второе связано с фактом упрощения реальной ситуации в модели Коссея. Она оставляет в стороне молекулярную структуру и, следовательно, не может априори предсказать экспериментальную температуру появления шероховатости. Химические эффекты, например наличие примеси, адсорбция, диссоциация, перестройка молекул и т. д., не учитываются. Кроме того, макроскопический массо- и теплоперенос, которые сопровождают рост кристаллов, в том числе явления конвекции и неустойчивости на границе раздела, происходят в различном масштабе. Процессы на межфазной поверхности определяют граничные условия для этих явлений.

3.2.3. Скорости роста кристаллов

Расчеты по методу Монте-Карло дают информацию об относительных скоростях доставки и ухода атомов или молекул из кристалла. Они не позволяют определить абсолютные значения скорости доставки атомов на поверхность кристалла. В случае роста из паровой фазы скорость доставки атомов известна из уравнения газовой кинетики, как это следует из уравнения (3.2). Аналогично при росте кристаллов из раствора, скорость доставки обычно известна из данных о диффузионной подвижности в исходной фазе. При росте из расплава, однако, скорость доставки зависит от структуры жидкости на границе раздела фаз, а детали зависимости не известны. На проходившем в г. Треви семинаре наглядно проявилось различие точек зрения по этому вопросу. В соответствии с уравнением (3.4) скорость доставки примесных атомов зависит от их подвижности в жидкости через коэффициент диффузии D . Форма этого выражения была многократно проверена экспериментально на ряде стеклообразующих материалов, у которых скорость роста достаточно мала, чтобы быть измеренной экспериментально. Например, Вергано и Ульмани [15] измерили скорости роста GeO_2 в диапазоне переохлаждений 300 градусов. В указанном диапазоне вязкость η изменяется в 10^5 раз. Однако произведение ηv возра-

стает линейно во всем температурном диапазоне переохлаждений. Это означает, что активационная энергия присоединения атомов к кристаллу такая же, как активационная энергия вязкого течения жидкости. Другими словами, подвижность в жидкой фазе определяет скорость доставки на поверхность кристалла. Скорость роста GeO_2 при использовании подходящего значения Λ может быть правильно описана уравнением (3.4). Сходные результаты, однако обычно в более узком температурном диапазоне, получены для многих материалов, которые имеют высокую вязкость расплавов, включая стеклообразующие вещества, полимеры и органические материалы [16]. Для материалов с меньшей вязкостью, таких, как жидкие металлы, скорость роста кристалла велика при весьма небольших переохлаждениях поверхности раздела; в результате ее никому не удалось точно определить. Основной причиной является возмущающее влияние теплового потока. Имеющиеся данные по скоростям роста дендритов в переохлажденных расплавах позволяют установить зависимость скорости от начальной температуры ванны, но не от температуры поверхности раздела [17].

Например, скорость роста в переохлажденном кремнии измерена Уолкером [18], что дало значение 40 м/с при переохлаждении в 175 градусов. Это самая большая из экспериментально обнаруженных скоростей роста дендритов. Переохлаждение требуется прежде всего для отвода теплоты от вершин дендритов. Представляется разумной оценка, согласно которой фактическое переохлаждение границы раздела по крайней мере в 5—10 раз меньше. Уравнение (3.4) удовлетворяет этой оценке при соответствующем выборе значения Λ (0,3...0,1 значения). Тернбалл предложил альтернативу уравнению (3.4). Он предположил, что частота соударений в расчете на один узел поверхности зависит от скорости звука так, что скорость роста определяется уравнением

$$v = v_s f(\Delta T)/T. \quad (3.9)$$

Предложенное уравнение дает значения, согласующиеся с данными Уолкера для никеля, но несогласующиеся с данными для GeO_2 и других стеклообразующих материалов.

Тернбалл указывает, что согласно экспериментальным данным Рула и Хилла [19], существует низкотемпературное превращение в осажженных металлических пленках, не требующее термической активации. Они обнаружили, что металлические пленки, осаждаемые при температуре жидкого гелия, претерпевают превращение при температурах порядка 20 К. Это указывает на весьма малую величину активационного барьера превращения. Однако не очевидно, что наблюдавшееся превращение является кристаллизацией.

В области малых переохлаждений ($\Delta T/T < 0,1$) уравнения (3.4) и (3.9) дают сходные результаты, поэтому будем использовать уравнение (3.4), чтобы преобразовать результаты расчета по методу Монте-Карло к реальным скоростям роста.

Недавние неопубликованные результаты Броутона с коллегами по расчету кристаллизации лениард-джонсовской жидкости, основанные на анализе молекулярной динамики, могут быть описаны уравнением

$$v = \frac{a}{\lambda} \frac{\sqrt{3kT}}{m} f[1 - \exp\{-\Delta\mu/(kT)\}], \quad (3.9a)$$

где λ — расстояние, на которое перемещается атом жидкости, чтобы достичь узла решетке при кристаллизации ($\lambda \approx 0,4a$), а $\sqrt{3kT}/m$ — скорость теплового движения атома. Это уравнение похоже на уравнение (3.9) с той лишь разницей, что вместо скорости звука фигурирует скорость теплового движения, и поэтому скорость роста стремится к нулю при нуле градусов Кельвина. В настоящее время не ясно, применимы ли результаты, полученные для лениард-джонсовской системы, к кремнию.

В готовящейся к публикации работе Жилмера приводятся результаты расчетов роста кремния из расплава по методу Монте-Карло. Расчеты были проведены применительно к росту плоскостей

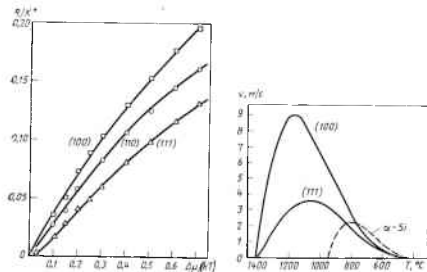


Рис. 3.2. Зависимость нормированного значения скорости роста от разности химических потенциалов, рассчитанная по методу Монте-Карло для трех различных ориентаций кристалла кремния

Рис. 3.3. Расчетные значения скорости роста из расплава и для поверхностей (100) и (111) кремния, полученные на основе данных рис. 3.2 и предположения о справедливости уравнения (3.4), связывающего скорость доставки атомов и коэффициент диффузии в жидкости;

α-Si — расчетная зависимость скорости роста для получаемого из расплава аморфного кремния

(111), (100), (110) в кристалле алмаза. Пониженная равновесная температура была выбрана такой, что плоскость (111) оказалась чуть ниже температуры появления шероховатости и покрывалась бы «фасетками» в процессе роста, тогда как все остальные плоскости находились бы при температурах, превышающих значения, соответствующие появлению шероховатости, и, таким образом, не обнаруживали бы образования «фасеток». Скорости роста, пронормированные на скорость доставки единицы вещества, представлены на рис. 3.2. Хотя обе плоскости [(100) и (110)] находятся при температуре, которая выше температуры появления шероховатости, предсказывается некоторое различие в скоростях роста. В области малых переохладений для обеих плоскостей справедлива линейная зависимость от ΔT , не выполняющаяся при росте плоскости (111).

Комбинируя для исключения температурной зависимости скорости доставки полученные значения скоростей роста с уравнением (3.4), получаем приведенные на рис. 3.3 зависимости.

3.3. Захват примесных атомов

Одно из наиболее интересных явлений при лазерном отжиге кремния — это возможность удерживать в решетке большое количество легирующей примеси (см. гл. 4). Этот результат иллюстрируется рис. 3.4 [20]. Ионная имплантация в кремний осуществлялась ионами галлия с энергией 100 кэВ, а доза легирования составляла $6,17 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Концентрационный профиль атомов галлия изображен светлыми кружками и определялся по данным обратного резерфордского рассеяния. Имплантация приводила к разрушению кристаллического строения поверхностного слоя и его аморфизации на глубину $h=0,1 \dots 0,15 \text{ мкм}$. После лазерного отжига, кристаллическое строение слоя восстанавливалось, а галлий оказывался распределенным так, как показано темными кружками. Количество атомов галлия, внедренных в решетку, значительно превышает максимум, достижимый в равновесных условиях. При последующем печном отжиге избыточный галлий выпадает из решетки, подтверждая, что концентрация галлия действительно значительно превосходит максимальную равновесную растворимость. Фазовая диаграмма системы Ga—Si приведена на рис. 3.5. Как показано пунктирной кривой солидуса 3, галлий в кристаллическом кремнии обладает изменяющейся растворимостью, а именно: с понижением температуры концентрация растворенной в твердом теле примеси сначала возрастает, а затем уменьшается. Такое поведение характерно для сплавов, в которых растворимость примесных атомов в твердой фазе весьма мала. Условием приведенной на рис. 3.5 зависимости в твердом теле является большая энтальпия растворенного вещества в кристалле, чем в жидкости.

При условиях, близких к равновесным, т. е. в условиях обычного роста, концентрация растворенных в твердом теле атомов не

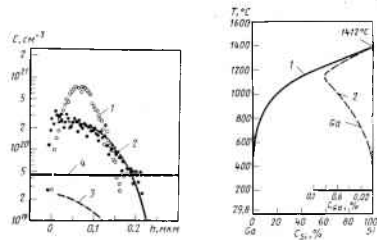


Рис. 3.4. Концентрационные профили галлия, имплантированного в кремний, непосредственно после имплантации (1) и после лазерного отжига (2). Используя значения скорости перекристаллизации, рассчитанные с помощью теории теплопроводности, полученный после лазерного отжига профиль можно описать, полагая $k=0,2$, а не равновесному значению 0,08 (случаю $k=0,08$ соответствует кривая 3). Концентрация имплантированного в кристаллическую решетку галлия значительно превосходит предел растворимости в твердой фазе (4)

Рис. 3.5. Фазовая диаграмма системы галлий—кремний (1) и линия солидуса (2), к которой относится внутренняя шкала атомной концентрации галлия

может превысить максимальную растворимость в твердой фазе. Наличие в кристалле примесей с концентрацией, значительно превосходящей равновесную, означает, что в процессе его роста преобладают кинетические эффекты.

Важно не забывать о различии между процессами на границе раздела, и тем, что происходит в примыкающих к границе раздела фазах при перекристаллизации. На границе раздела происходит фазовый переход, который сопровождается перестройкой атомов (часто посредством небольших перемещений) в структуру с меньшей энергией. Перестройка сопровождается также снижением энтропии за счет уменьшения объема атомов в концентрационном пространстве. Этот процесс отличается от обычного диффузионного, который сопровождается только смещением атомов. Поскольку на границе раздела происходит фазовый переход, эти процессы описываются специфическим набором уравнений, определяющих граничные условия объемной диффузии.

Переход выражается в скачкообразном изменении концентрации на границе фаз, которое обычно описывается коэффициентом распределения

$$k_e = C_s / C_l, \quad (3.10)$$

где C_s — концентрация примеси, определяемая на фазовой диаграмме

ме линией солидуса, а C_l — линией ликвидуса. Для галлия в кремнии, например, при малых концентрациях $k_e = 0,008$ (см. рис. 3.5).

При лазерном отжиге время существования расплава и скорость перекристаллизации могут быть рассчитаны на основе теории теплопроводности. Исходя из этой информации, можно рассчитать распределение примесей, приведенное на рис. 3.4. Равновесное значение k (0,008) приводит к профилям, которые не соответствуют наблюдаемым экспериментально. Значительно лучшее соответствие получается при использовании значения $k = 0,2$.

Не следует связывать этот результат с отсутствием у атомов возможности покинуть область быстрого продвижения границы раздела. Расчет для $k = 0,008$ показывает, что атомы могут диффундировать достаточно быстро, чтобы быть вытолкнутыми на поверхность. Однако этого не происходит скорее всего потому, что атомы вводятся в кристалл с концентрацией, превышающей значения, предсказанные равновесной термодинамикой.

Для объяснения этого явления было предложено несколько моделей. Одна из них представляет собой чисто математическую схему, не связанную с физическим строением границы раздела. Тем не менее, она хорошо описывает многие экспериментальные данные [21]. Другая модель основана на диффузии через границу раздела, которая рассматривается отличной от модели фазового перехода [22]. Она не дает правильных значений для k в зависимости от скорости и ориентации. Третья модель [23] базируется на обобщенной физической модели, но она предполагает что переход происходит на удалении, равном нескольким межатомным расстояниям. Эта модель предсказывает, что значения k должны приближаться к единице при скоростях роста, меньших, чем фактически наблюдаемые. Скорость роста и ориентационная зависимость значения k хорошо описывается в модели «захвата примесных атомов», предложенной Джексоном [24] (см. гл. 4). Эта единственная модель, в которой предельное значение k , достигаемое при увеличении скорости, оказывается меньше единицы.

В основе этой модели лежит полученная по законам термодинамики зависимость между энергией и положением фронта роста, схематически изображенная на рис. 3.6. Различия в

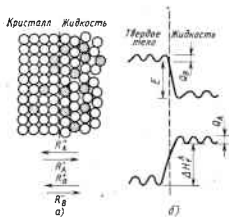


Рис. 3.6:

а — схематическое изображение границы между расплавом и кристаллом; R_A — скорость, с которой атомы А переходят из расплава в кристалл и т. д.; б — зависимость энергии матричного (А) и растворенного (В) атома от расстояния до фронта кристаллизации в системах с изменяющейся растворимостью; Е — положительная величина в такой системе

энергии между равновесными конфигурациями (т. е. между Е и значениями ΔH) известны из термодинамики. Неизвестными являются барьеры на путях реакции.

На основе этих рассуждений и обозначений, приведенных на рис. 3.6, можно записать

$$\begin{aligned} R_A^+ &= C_A^l (R_A^+)_0 \exp[-Q_A/(k_B T)] = C_A^l K_A^+; \\ R_A^- &= C_A^s (R_A^-)_0 \exp[-(Q_A + \Delta H_A^+)/(k_B T)] = C_A^s K_A^-; \\ R_B^+ &= C_B^s (R_B^+)_0 \exp[-(Q_B + E)/(k_B T)] = C_B^s K_B^+; \\ R_B^- &= C_B^l (R_B^-)_0 \exp[-Q_B/(k_B T)] = C_B^l K_B^-, \end{aligned} \quad (3.11)$$

где C_i — составы на границе раздела, а величинами типа K обозначены скорости реакции. Скорость роста кристалла определяется соотношением

$$v = R_A^+ - R_A^- + R_B^+ - R_B^-, \quad (3.12)$$

а состав кристалла — соотношением

$$C_B^s/C_A^s = (R_B^+ - R_B^-)/(R_A^+ - R_A^-). \quad (3.13)$$

Алгебраические преобразования позволяют получить

$$k = C_B^s/C_B^l = K_B^+/(v + K_B^-). \quad (3.14)$$

В равновесных условиях $k_e = K_B^+/\bar{v}$, так что k уменьшается с ростом скорости. Эти уравнения предсказывают, что концентрация не может превосходить предельной растворимости в твердой фазе, а такой вывод не согласуется с экспериментом.

Уравнения были бы работоспособны, если бы не дискретное строение кристаллической решетки. Это означает, что если бы граница раздела представляла собой плоскость,двигающуюся со скоростью v , то состав жидкой фазы на этой математической плоскости можно было бы установить из условия соответствия скорости диффузии в жидкости и мгновенной скорости ухода атомов из кристалла. Однако примесные атомы на границе раздела окружены атомами кремния, принадлежащими кристаллу. Это снижает их подвижность и в результате кристаллизации других атомов кремния они оказываются «похороненными». Скорость введения или захвата примесных атомов в кристалле зависит в первую очередь от скорости продвижения фронта кристаллизации, а не от скорости реакции R_B^+ [см. уравнение (3.11)].

Уснуть описанное явление проще всего, предположив, что в кристалл из жидкости вблизи границы раздела по указанному механизму вводится часть примесных атомов, равная α . Тогда уравнения (3.12) — (3.14) принимают вид

$$v = R_A^+ - R_A^- + R_B^+ - R_B^- + \alpha C_B^s; \quad (3.15)$$

$$\frac{C_B^v}{C_B^l} = \frac{R_B^v - R_B^l + \alpha v C_B^l}{R_A^v - R_A^l}; \quad (3.16)$$

$$k = \frac{K_B^v + \alpha v}{v + K_B^l}. \quad (3.17)$$

При $v=0$ уравнение (3.17) сводится к k_e , а для конечных значений скорости k может оказаться больше, чем k_e .

Используя $V=v/K_A^+$, можно переписать (3.17) в виде

$$k = \frac{\alpha V + \exp[(Q_A - Q_B - E)/(k_B T)]}{V + \exp[(Q_A - Q_B)/(k_B T)] + S_B^l/R}, \quad (3.18)$$

где $\Delta S_B^l = \Delta H_B^l/T_m$ — энтропия плавления, которую чистая компонента B имела бы при кристаллизации в структуру кремния; ΔS_B^l — не известна, но можно произвести ее оценку; величина $(E - T\Delta S_B^l)$ известна из фазовой диаграммы, поскольку

$$k_e = \exp\{-[E/(k_B T)] + \Delta S_B^l/R\}. \quad (3.19)$$

Значения Q_A и Q_B не известны, однако в выражении для k входит только их разность $(Q_A - Q_B)$.

Заметим, что V — нормированная скорость роста, которая стремится к единице при стремлении v к K_A^+ , т. е. к скорости, при которой матричные атомы присоединяются к кристаллу.

Уравнение (3.18) можно сравнить с экспериментальными значениями k , измеренными при различных скоростях роста. Как показано на рис. 3.7, значение k зависит от ориентации [25]. Приведенные данные относятся к случаям имплантации одинаковых доз висмута в плоскости (111) и (100) кремния, а показанные концентрационные профили получают после облучения равными по мощности импульсами лазера. Хорошо видно различие профи-

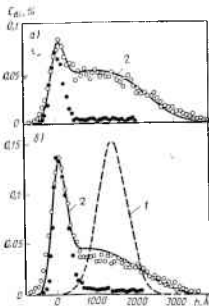


Рис. 3.7. Концентрационные профили висмута после лазерного облучения плоскостей (111) (а) и (100) (б) импульсами с одинаковыми параметрами: 1 — профиль сразу после имплантации

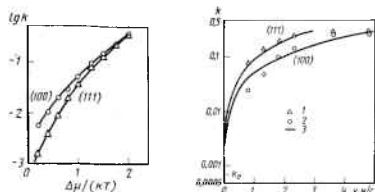


Рис. 3.8. Результаты расчета по методу Монте-Карло зависимости $\lg k$ от разности химического потенциала для плоскостей (100) и (111) кремния

Рис. 3.9. Зависимость k от скорости перекристаллизации v , рассчитанной на основании теории теплопроводности. Точки соответствуют экспериментальным значениям для случая имплантации висмутом плоскостей (111) (1) и (100) (2) кремния, а кривые (3) — расчетам по уравнению (3.18)

лей, которые, как это показано на рис. 3.7, могут быть удовлетворительно аппроксимированы при значениях k , равных 0,1 и 0,2.

В 1982 г. Жилмером проведен расчет захвата примесных атомов по методу Монте-Карло. К сожалению, его расчеты ограничены диапазоном составов, допустимым в этом методе. Полученные им результаты приведены на рис. 3.8. Зависимость между степенью переохлаждения и содержанием примесных атомов показывает, что плоскость (100) содержит большую концентрацию примесных атомов, чем (111). Однако использование данных рис. 3.2 для перехода от $\Delta\mu$ к нормализованной скорости, позволяет показать, что в соответствии с экспериментальными данными при одинаковой скорости на поверхности (111) содержится больше примесных атомов, чем на (100).

На рис. 3.9 приведены экспериментальные данные по определению зависимости k от скорости роста для двух различных ориентаций кристалла кремния, легируемого висмутом [25]. Экспериментальные точки получены из таких данных, которые приведены на рис. 3.7, посредством подбора значений k , удовлетворяющих наблюдаемым распределениям. Скорость роста варьировалась при изменении температуры подложки, оказывающей большое влияние на теплопроводность кремния. Скорости роста рассчитывались с помощью теории теплопроводности [26]. Полученные расчетные значения скорости могут быть неточны, поскольку предполагалось, что независимо от скорости роста граница раздела находится при температуре плавления. Однако экспериментальные данные подтверждают расчетные значения [27].

Силошные линии на рис. 3.9 были рассчитаны с использованием уравнения (3.18) и данных, приведенных на рис. 3.3. Q_a принималось равным 0,7 эВ, что характерно для энергии активации диффузии в металлических жидкостях. Отношение $\Delta S_{\text{пл}}^f/R$ бралось равным 3,24, т. е. таким же, как для кремния и алмаза к значению для германия. Кривые построены при $k=0,1$ $v=2$ м/с и приводят к $Q_a=1,45$ эВ. Эта модель хорошо описывает как зависимость от скорости роста кристалла, включая насыщение при $k=0,3$, так и ориентационную зависимость k .

Проведенное сравнение теории и эксперимента впервые позволило получить информацию об относительной подвижности исходных и примесных атомов на границе раздела.

3.4. Аморфный кремний

Кремний и германий являются необычными материалами в том смысле, что обладают двумя различными аморфными фазами. Низкотемпературная аморфная фаза, полученная при низкотемпературном ионном разрушении или при низкотемпературном осаждении, характеризуемая случайной структурой с четырьмя ближайшими соседями, сходна с кристаллом, координационное число у которого также равно четырем. С другой стороны, высокотемпературная фаза является типичной металлической жидкостью, в которой каждый атом имеет примерно одиннадцать ближайших соседей.

Структура и фазовые переходы, возможные между кристаллической (χ , $K\Phi$), жидкой ($Ж\Phi$) и низкотемпературной аморфной (α) фазами иллюстрируются данными табл. 3.1. Переходы между жидкой и кристаллической фазами подробно рассматривались выше. В следующем параграфе обсудим переход между аморфной и кристаллической фазами.

3.1. Фазовые переходы в кремнии

Наименование	Кристаллический кремний	Жидкий кремний	Аморфный кремний
Структура	Алмаза кубическая (Правильная тетраэдрическая)	Металлической жидкости	Случайная тетраэдрическая
Число ближайших соседей	4	~ 11	~ 4
Стабильность	Стабилен ниже $T_{\text{пл}}$	Стабилен выше $T_{\text{пл}}$	Метастабилен
Переходы	Выше $T_{\text{пл}}$ переходит в жидкий Переходит в α -фазу при ионной имплантации	Ниже $T_{\text{пл}}$ переходит в кристаллический Переходит в α -фазу при очень быстром охлаждении	При нагреве переходит в кристаллический При очень быстром нагреве переходит в жидкий

Переходы между жидкой и аморфной фазами трудно исследовать экспериментально, поэтому их природа на сегодня не установлена. Это может быть переход первого или второго рода. В принципе фазовый переход от случайной структуры с четырьмя ближайшими соседями к жидкости с 11 соседями может происходить либо гомогенно и непрерывно по объему, либо при сосуществовании двух фаз и трансформации посредством движения границы раздела между ними. Хотя на сегодня и нет экспериментальных доказательств, но, по-видимому, данное фазовое превращение относится к переходу первого рода, поскольку сопровождается изменением симметрии. Можно возразить, что, поскольку обе структуры, являясь случайными, обладают псевдосферической симметрией, возможен непрерывный переход между ними. Однако локальная симметрия вокруг каждого атома различна и это позволяет предположить фазовый переход первого рода.

В частности, Багли и Чен [28], а также Саапен и Тернбалл [29], исходя из предположки, что фазовый переход является переходом первого рода, провели оценку некоторых термодинамических свойств аморфной фазы. Полученные оценки, основанные на знании термодинамических свойств жидкофазного и кристаллического кремния и германия, достаточно близки между собой. Изменение энтропии, связанное с изменением разупорядочения в жидкости, близко для многих материалов и примерно равно R (энтропия измеряется в тех же единицах, что и газовая константа R). Это значение должно определять разность между энтропией кристаллической и аморфной фаз. Разность между энтропией жидкости и кристалла составляет 3,24 R , поэтому изменение энтропии при переходе от жидкой к аморфной фазе составляет 2,24 R .

На рис. 3.10 приведены относительные свободные энергии этих фаз. Зависимости для свободной энергии жидкой ($Ж\Phi$) и кристаллической ($K\Phi$) фаз пересекаются в точке плавления кристаллического кремния при температуре 1420°C. Свободные энергии жидкой и аморфной ($A\Phi$) фаз оказываются равными при 925°C, т. е. при

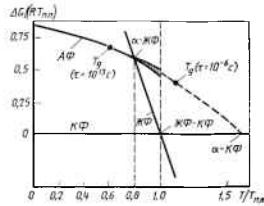


Рис. 3.10. Температурная зависимость отношения свободной энергии Гиббса в аморфном и жидком кремнии к соответствующему значению для кристаллического кремния. Точки пересечения кривых указывают температуру равновесия трех фаз. Температура стеклования для аморфной фазы T_g зависит от интервала времени τ , в течение которого проводится измерение

температуре плавления аморфной фазы. Проведенные недавно Донованом с сотрудниками (работа готовится к публикации) калориметрические измерения теплоты перехода аморфной фазы в твердое тело дали значение $11,3 \text{ кДж/моль}$, согласующееся с оценками Багли и Чена [28] и Спаена и Тернбалла [29]. Измерения проводились на аморфных слоях толщиной 2 мкм .

Переход из жидкой в аморфную фазу может происходить при температуре ниже 925°C , однако он маловероятен, если переохлаждение не достигает достаточно больших значений. В противном случае быстрее развивается переход из жидкого состояния в кристаллическое, а не аморфное. Вывод иллюстрируется зависимостями рис. 3.3, построенными на основании уравнения (3.4). Подвижность в случае переходов обоих типов предполагалась одинаковой, однако соответствующие зависимости пересекаются, поскольку изменение энтропии в случае перехода жидкость — аморфный кремний меньше. Из уравнения для скорости роста, предложенного Тернбаллом [см. уравнение (3.9)], не следует, что при больших скоростях аморфная фаза будет расти существенно быстрее. Однако если изменить данное уравнение и учесть энтропийный член, как это сделано в уравнении (3.4), то оно будет предсказывать пересечение кривых скорости роста при той же температуре, что показана на рис. 3.4.

Образование аморфной фазы из жидкой недавно было обнаружено в экспериментах с использованием очень коротких лазерных импульсов, обеспечивающих высокие скорости затвердевания [30, 31]. Каллис [32] определил пороговую энергию перехода для грани (100) и (111). Его результаты приведены на рис. 3.11. При облучении ультрафиолетовым импульсом длительностью $2,5 \text{ нс}$ никакой модификации поверхностей (100) и (111) не наблюдается, если плотность энергии импульса ниже $0,2 \text{ Дж/см}^2$. Увеличение плотности энергии вызывает большой нагрев образца и уменьшает скорость затвердевания. Чтобы внести ясность, обсудим эти результаты с другой стороны, т. е. проанализируем, что произойдет при уменьшении плотности энергии импульса и увеличении скорости за-

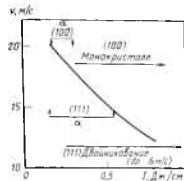
твердевания. При малых скоростях роста независимо от исходной ориентации кристалла затвердевание приводит к формированию совершенной кристаллической структуры. Если скорость роста превышает некоторое критическое значение, достигаемое при плотности энергии $0,6 \text{ Дж/см}^2$, образцы с исходной ориентацией (111) при затвердевании не образуют совершенного кристалла. Структура сохраняет кристалличность, но насыщена двойниками. При обработке образцов с ориентацией (100) такая структура не образуется. Подобный переход был обнаружен Ван-дер-Стинхоеном и Жилмером (работа готовится к печати) при расчете роста грани (111) в гранецентрированном кубическом кристалле по методу Монте-Карло. В расчетах интенсивное образование двойников предсказывается как для грани (111), так и для грани (100), но в первом случае оно происходит при значительно меньших скоростях роста. При больших скоростях роста кристалла образование аморфной фазы происходит как на грани (111), так и на грани (100) кремния.

Существуют две точки зрения на природу перехода. Согласно одной из них переход рассматривается как динамический. Рост совершенного кристалла, происходящий вблизи точки плавления, требует чтобы каждый атом, оказавшийся в «неправильном» положении, успел покинуть его и переместиться в «правильное» положение, прежде чем он окажется под слоем других атомов. С возрастанием скорости роста вероятность исправления ошибки уменьшается. При достаточно высоких скоростях начнут появляться атомы в неправильных положениях. Причем одна ошибка в упаковке будет вызывать другую и качество кристалла очень быстро ухудшится.

Второй подход к анализу перехода основан на термодинамике. Как видно из рис. 3.3, на основании термодинамических свойств кремния следует ожидать, что ниже некоторой температуры (т. е. выше некоторой скорости роста) аморфная фаза из жидкой должна расти быстрее, чем кристаллическая. Это объясняется тем [см. уравнение (3.4)], что скорость роста в неявной форме зависит от изменения энтропии.

Фактически две отмеченные точки зрения не следует противопоставлять друг другу. Энтропийный член входит в выражение для скорости роста, поскольку при переходе атома из жидкой в твердую фазу с аморфной структурой у него имеется больше возможных положений размещения, чем при переходе в фазу с кристаллическим строением. Кинетический подход основан на гипотезе, согласно которой при высоких скоростях роста кристалла возрастает вероятность для атома не найти «правильного» положения. В рамках термодинамического подхода можно утверждать, что аморфная фаза может расти быстрее, поскольку она содержит меньше «правильных» узлов, чем кристаллическая. Два рассмотренных подхода — различные пути описания одного и того же явления.

Рис. 3.11. Зависимость структуры, образующейся при лазерном ожиге, от энергии импульса. При плотности энергии I ниже порогового значения, равного примерно $0,2 \text{ Дж/см}^2$, на обеих гранях отсутствуют какие-либо изменения. Аморфная фаза образуется в тонком слое при плотности энергии выше пороговой. При плотности энергии выше $0,3 \text{ Дж/см}^2$ на грани (100) происходит рост монокристаллического кремния. На грани (111) аморфная структура сохраняется вплоть до плотности энергии $0,6 \text{ Дж/см}^2$. Выше этого значения образуется кристаллическая структура с большим количеством двойников. При высокой плотности энергии на грани (111) также происходит рост монокристалла



3.5. Кристаллизация аморфного кремния

Аморфный кремний может превращаться в кристаллический посредством фазового перехода в твердой фазе [3]. Как показано на рис. 3.10, аморфная фаза обладает большей свободной энергией, чем кристаллическая и поэтому при всех температурах, является нестабильной по отношению к ней. Однако при температуре ниже 400°C фазовый переход идет очень медленно.

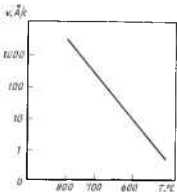


Рис. 3.12. Температурная зависимость скорости кристаллизации v в твердой фазе аморфного кремния

Скорость перехода сильно зависит от температуры. Как показано на рис. 3.12, характер этой зависимости такой же, как в уравнении Аррениуса. В сравнении со случаем кристаллизации из расплава скорость роста в рассматриваемом случае весьма мала. Скорость роста зависит от ориентации кристалла и уровня легирования. Зависимость от уровня легирования является следствием зависимости между концентрацией примеси и подвижностью дислокаций в кремнии.

При 500°C кристаллизация аморфной фазы происходит очень медленно. Аморфный слой толщиной ~ 1000 Å, возникший в результате имплантации, может быть перекристаллизован по-

средством твердофазного отжига с использованием сканирующего лазера. Время перекристаллизации слоя толщиной 1000 Å при температуре 11000 ... 1200°C составляет около 1 мс. Этот режим носит название «твердофазной» лазерной перекристаллизации.

3.6. Взрывная кристаллизация

При нагреве выше температуры плавления аморфная фаза может переходить в жидкую. Образующаяся жидкость будет находиться при температуре, значительно меньшей температуры кристаллизации, и таким образом может очень быстро кристаллизоваться. Ниже точки плавления аморфной фазы этого произойти не может, и, следовательно, переход должен происходить посредством трансформации в твердой фазе.

Кристаллизация жидкости — экзотермический процесс. Плавление аморфной фазы происходит эндотермически, но количество поглощаемой при этом теплоты меньше, чем выделяющейся при кристаллизации. Таким образом, в принципе, если кристаллизация аморфной фазы началась, теплота плавления может разогреть окружающий аморфный материал до точки плавления и процесс бу-

дет протекать спонтанно. Это явление известно под названием взрывной кристаллизации [34]. Оно может происходить очень быстро, со скоростями, превышающими 1 м/с.

Процесс чувствителен к тепловым потерям и обычно образец должен быть нагрет (до нескольких сот градусов Цельсия), прежде чем фронт кристаллизации после ее начала будет распространяться самопроизвольно.

Взрывная кристаллизация легче происходит в толстом аморфном слое, чем в тонком, и на подложках с низкой теплопроводностью, чем с высокой. Эти результаты находятся в согласии с выводами теории теплопереноса: теплота плавления идет не только на нагрев подложки, но и на нагрев аморфной фазы. Увеличение толщины аморфного слоя и снижение теплопроводности подложки уменьшают рассеяние теплоты и облегчают нагрев аморфной фазы до температуры плавления.

3.7. Тепловой поток и кристаллизация

Обычный процесс кристаллизации требует, чтобы для осуществления процесса скрытая теплота отводилась из области границы раздела фаз. При росте из раствора или из расплава компоненты, которые не вошли в состав кристалла, оказываются в исходной фазе в более высокой концентрации. Под действием диффузии и других процессов массопереноса эти компоненты уносятся из области, непосредственно примыкающей к кристаллу. Третий важный фактор — скорость собственного роста, т. е. скорость, с которой атомы или молекулы могут переходить в кристалл; выше этот процесс подробно обсуждался на примере кремния. В этом параграфе кратко рассмотрено, какова взаимосвязь трех перечисленных процессов во время роста кристаллов. Применительно к эксперименту следует рассмотреть два различных случая. Во-первых, рост кристаллов можно контролировать, задавая температуру среды, в которой происходит рост, а во-вторых, изменяя температуру самого кристалла, например вынимая его из печи.

В первом случае, который иллюстрируется рис. 3.13, а, и является характерным для роста кристалла из раствора, роста в потоке, гидродинамического роста и т. д., кристалл помещается в пересыщенную (переохлажденную) среду. Состав и температура устанавливаются (или во многих случаях изменяются по заданной программе) таким образом, что кристалл растет с максимальной скоростью, при которой обеспечивается необходимое качество кристалла. Скорость роста контролируется не непосредственно, а скорее составом ванны и ее температурой.

Как показано на рис. 3.14, в этом случае можно выделить две предельные ситуации. Пусть T_m и T_b — значения соответственно равновесной температуры и температуры ванны. Локальная равновесная температура вблизи поверхности кристалла может понижаться до T_m , поскольку растущий кристалл выталкивает те

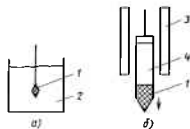


Рис. 3.13. Схемы изотермического роста кристалла 1 из пересыщенного раствора 2 (а) и роста кристалла по методу Бриджмена (б), когда ампула с растущим из жидкости 4 кристаллом 1 вытягивается из печи 3 с заданной скоростью

Рис. 3.14. Схематическое изображение температур, существенных с точки зрения изображенного на рис. 3.13 роста кристалла:

T_M — температура жидкости вдали от кристалла; T'_M — температура жидкости на поверхности кристалла; $T_{ФФ}$ — фактическая температура кристалла, которая для обеспечения роста должна быть ниже T_M ; T_B — температура ванны вдали от кристалла, которая должна быть ниже $T_{ФФ}$, чтобы обеспечить отвод теплоты фазового перехода

примеси, которые понижают температуру роста; фактическая температура кристалла T должна быть выше температуры ванны, чтобы обеспечить отвод теплоты кристаллизации. Тепловой поток, массоперенос и переохлаждение границы раздела связаны соотношением

$$T_M - T_B = \Delta T_c + \Delta T_l + \Delta T_n, \quad (3.20)$$

где $T_M - T'_M = \Delta T_c$; $T'_M - T = \Delta T_l$; $T - T_B = \Delta T_n$. В зависимости от конкретной ситуации, определяющим может оказаться одно, два или все три перечисленных слагаемых. При росте кристалла из раствора, когда скорость процесса невелика, во многих случаях определяющим является тепловой поток. При этом следует различать два предельных случая. Первый определяется соотношением $T_M - T_B \approx \Delta T_c \gg \Delta T_l$, при котором доминирующим оказывается массоперенос, и скорость роста ограничена диффузией, а $T_M \approx T_B$. Второй предельный случай определяется соотношением $T_M - T_B \approx \Delta T_l \gg \Delta T_c$, так что $T_M \approx T$ и процесс роста определяется состоянием границы раздела.

Экспериментальный контроль пересыщения чаще всего используется, если процесс роста кристалла определяется строением границы раздела и необходимы большие значения пересыщений, чтобы обеспечить достаточную скорость роста, а небольшая истинная скорость роста подавляет неустойчивости на межфазной границе раздела.

Вторая возможная схема осуществления роста кристалла показана на рис. 3.13, б. Ее суть заключается в том, что растущий кристалл помещается в область температурного градиента и скорость роста определяется положением образца относительно источ-

ника тепла. Такая схема выращивания предпочтительна в тех случаях, когда ΔT_l мало и определяющее значение приобретает ΔT_n , так что скорость роста определяется тепловым потоком. Простейшим случаем является схема, предложенная Бриджменом, в которой ампула, содержащая образец, нагревается до температуры плавления в печи и затем медленно вытягивается из нее. Температура печи, а в ряде случаев и внешняя температура, выбираются из условия обеспечения роста кристалла при выводе ампулы из печи. Уравнение (5.20) по-прежнему применимо для описания процесса, однако межфазная граница находится при температуре, диктуемой температурным градиентом. В результате характер переохлаждения таков, что область заданной скорости роста кристалла, определяемая некоторой изотермой, перемещается вдоль образца. Таким образом, можно задавать необходимую скорость роста. Естественно, существуют предельные значения, определяющие диапазон получения стабильного роста кристаллов высокого качества.

Выращивание кристаллов по методу Чохральского также относится к этому типу процессов, поскольку связано с вытягиванием кристалла из расплава. То же самое можно сказать о методе МВЕ, при котором рост кристалла определяется потоком атомов к поверхности. К этому же классу относится лазерный отжиг с использованием сканирующего луча непрерывного лазера, а также импульсного лазера. Во всяком случае скорость роста кристалла при этом определяется непосредственно потоком теплоты, а он, в свою очередь, задается экспериментатором.

3.8. Концентрационное переохлаждение

Переохлаждение на межфазной границе является необходимым условием роста кристалла. При росте из растворов, вещество в целом является переохлажденным, так как раствор обычно изотермичен. Состав раствора, как правило, обогащен компонентами, вытолкнутыми растущим кристаллом и в результате переохлаждение вблизи кристалла меньше, чем вдали от него. В такой ситуации рост оказывается неустойчивым, поскольку меньшая величина переохлаждения вблизи кристалла уменьшает скорость его роста. При рассмотренной схеме, например в случае металла, находящегося в собственном расплаве, или льда в переохлажденной воде, рост происходит очень быстро и приводит к дендритной структуре. Дендриты быстро заполняют контейнер с кристаллом и устраняют переохлаждение.

Кристаллы, характеризующиеся малой скоростью роста и требующие значительного переохлаждения, могут оказываться стабильными в переохлажденной среде. Высококачественные кристаллы в этом случае могут быть выращены только при подавлении неустойчивостей на границе раздела за счет малой собственной скорости роста или анизотропии скорости роста.

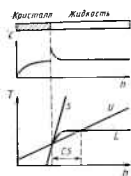


Рис. 3.15. Иллюстрация структурного переохлаждения, существующего в области CS , если фактический градиент температуры U мал по сравнению с изменением температуры ликвидуса в зависимости от расстояния L . Изменение температуры ликвидуса связано с изменением состава. Если же фактический температурный градиент S достаточно велик, то структурное переохлаждение не наблюдается

Для материалов, имеющих высокие изотропные скорости роста, т. е. для тех, которые находятся при температурах, выше температуры появления поверхностной шероховатости, стабилизации фронта роста кристалла осуществляется созданием температурного градиента. Однако в тех случаях, когда температура в маточной среде увеличивается, область, находящаяся впереди границы раздела, оказывается переохлажденной. Этот эффект, обусловленный скоплением на фронте роста кристалла вытолкнутых примесей, известен под названием «концентрационное переохлаждение» [35]. Как и при изотермическом росте, вытолкнутые примеси понижают температуру роста в кристалле и переохлаждение оказывается выше вдали от кристалла. Однако температура в этом случае также увеличивается вдали от кристалла. Описанная ситуация иллюстрируется рис. 3.15. Если температура увеличивается быстрее, чем изменяется состав, граница раздела будет стабильной. Если же влияние состава оказывается преобладающим, то проявляется концентрационное переохлаждение и могут возникнуть неустойчивости. Согласно критерию перехода, который можно получить из рис. 3.15, фронт роста кристалла должен становиться неустойчивым при условии

$$\frac{mC_0}{D} \left(\frac{1}{k} - 1 \right) v > G, \quad (3.21)$$

где m — наклон линии ликвидуса на фазовой диаграмме; $k = C_s/C_l$ — коэффициент распределения; D — коэффициент диффузии в жидкости; v — скорость роста; C_0 — состав вдали от границы раздела, а G — созданный температурный градиент. Анализ стабильности фронта кристаллизации в указанных условиях был впервые выполнен Маллином и Секеркой [36]. Они исследовали рост бесконечно малого возмущения на границе раздела и определили условия, при которых возмущение будет расти или, наоборот, уменьшаться. Условие роста возмущения дается соотношением

$$\frac{mC_0}{D} \left(\frac{1}{k} - 1 \right) v S > G^*, \quad (3.22)$$

где G^* — взвешенное среднее температурных градиентов в твердом теле и жидкости; S — «функция стабильности». Предложенное соотношение сходно с уравнением (3.21) для нормальных условий

роста кристалла. Функция стабильности S в неявном виде описывает влияние поверхностного натяжения и переохлаждения на границе раздела. Первый фактор несуществен при малых скоростях роста, однако второй необходимо учитывать для материалов, требующих для роста больших переохлаждений. При высоких скоростях роста поверхностное натяжение оказывает влияние на возникновение неустойчивости. Неустойчивость, связанная с концентрационным переохлаждением, приводит к образованию «ячеистой» структуры [17].

Размер ячеек в первом приближении определяется диффузионной длиной D/v . В зависимости от условий роста могут наблюдаться более или менее значительные отклонения, но обычно они укладываются в интервал, получаемый умножением указанной величины на π . При малых скоростях роста $D/v = 10^{-4}/10^{-2} = 100$ мкм. Такое значение характерно для ячеек в кристаллах, выросших при обычных скоростях [17]. При лазерном отжиге $D/v = 10^{-4}/100 \approx \approx 100$ А [37].

Ячеистые структуры, возникающие при лазерном отжиге кремния, более подробно обсуждаются в гл. 4.

3.9. Дефекты, возникающие при лазерном облучении

Лазерное облучение кремния, вызывающее короткие тепловые импульсы, устраняет радиационные дефекты и даже аморфный слой, образовавшийся при ионной имплантации, если только глубина оплавленного поверхностного слоя больше толщины дефектной области. Процесс перекристаллизации развивается после оплавления в направлении к поверхности и может дать высокое качество кристаллической структуры. Напряжения, связанные с температурным градиентом, не приводят к образованию дислокаций.

Непрерывный лазерный нагрев, приводящий к образованию столбика расплавленного материала в облучаемой пластине, вызывает механические повреждения, проявляющиеся в виде интенсивного скопления вокруг нагретой области. Описанные особенности могут быть объяснены исходя из анализа напряженного состояния, возникающего в двух рассмотренных случаях, и механических свойств кремния.

При комнатной температуре кремний не может деформироваться за счет движения дислокаций. Для обеспечения подвижности дислокаций в кремнии необходим нагрев на несколько сот градусов по Цельсию. По-видимому, сочетание короткого времени и малой величины нагретого объема позволяет избежать повреждений при импульсном лазерном отжиге. Значительные радиальные градиенты температуры, возникающие при плавлении сфокусированным пучком непрерывного лазера, вызывают высокий уровень напряженного состояния в объеме кристалла, достаточный для его необратимой деформации.

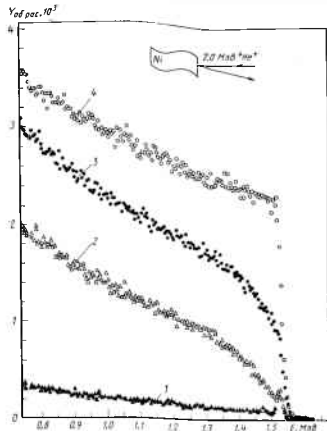


Рис. 3.16. Спектры обратного резерфордского рассеяния (выход $Y_{\text{об.рас}}$) и каналирования для кристаллов никеля с ориентацией $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, облученных неодимовым лазером на иттриво-алюминиевом гранате с модулированной добротностью и плотностью мощности излучения 100 МВт/см^2 :

1 — кристалл с ориентацией $\langle 100 \rangle$ до облучения; 2 — тот же кристалл после облучения; 3 — кристалл с ориентацией $\langle 111 \rangle$ после облучения; 4 — неориентированный спектр

Металлы легко деформируются пластически при комнатной температуре, поэтому они более склонны к деформации при импульсном лазерном облучении. На протяжении определенного времени реакция металлической поверхности на лазерное излучение изучалась в связи с проблемой создания оптики для мощных лазеров; предметом исследования являлись также монокристаллические материалы [38—40]. В общем случае хорошо развитое скольжение наблюдается при температурах, существенно меньших, чем температура плавления и зависит от ориентации кристалла. В работе [41] изучалась деградация поверхности металлических зеркал под действием термомеханических напряжений, вызываемых излу-

чением импульсного лазера. Разогрев поверхности всего на 20 К при импульсном облучении лазером малой длительности с большим пятном нагрева достаточен для пластической деформации чистой меди под действием термомеханических напряжений. Дефекты строения выражаются в прогрессирующем ухудшении качества поверхности при образовании полос скольжения, межзеренном скольжении и развитии усталостных трещин.

При действии излучения импульсного лазера на монокристаллы никеля появляются протяженные дефекты [42]. Образование дефектов наблюдаются как при низкоэнергетическом воздействии, когда не достигается температура плавления никеля, а происходит лишь быстрый нагрев и закалка, так и при высокоэнергетическом, вызывающем быстрое плавление и эпитаксиальную перекристаллизацию.

На рис. 3.16 представлены спектры обратного резерфордского рассеяния (ОРР) и каналирования, полученные с плоскостей

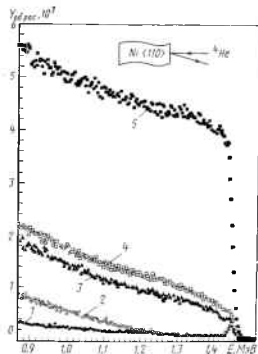


Рис. 3.17. Спектры обратного резерфордского рассеяния (выход $Y_{\text{об.рас}}$) и каналирования для кристалла никеля с ориентацией $\langle 110 \rangle$ и осажденной в вакууме пленкой серебра толщиной $10 \text{ \AA}$. Образец облучался второй гармоникой неодимового лазера на иттриво-алюминиевом гранате с модулированной частотой: 1 — необлученный кристалл; 2—4 — плотности мощности излучения 25 (2), 35 (3) и 65 (4) МВт/см^2 ; 5 — неориентированный спектр

(100) и (111) никеля, облученного перекрывающимися пятнами неодимового лазера на иттриево-алюминиевом гранате с модулированной добротностью. Кристаллы вырезались из одного и того же искусственного рубина. Наблюдения в контрастном интерференционном микроскопе Номарского отчетливо показали следы поверхностного плавления. Высокая скорость деканалирования в приповерхностной области указывает на большую плотность протяженных дефектов. Более высокая плотность дефектов наблюдается для кристаллов с ориентацией $\langle 111 \rangle$. Сходные результаты получены также при облучении обычным импульсом рубинового лазера с модулированной добротностью.

На рис. 3.17 показано различие в спектрах каналирования, полученных с облученной поверхности (110) при плотности мощности пучка 25 МВт/см^2 (плавление отсутствует) и при оплавлении пучками с плотностью мощности 35 и 65 МВт/см^2 [43]. Для обнаружения оплавления поверхности на нее осаждалась пленка серебра толщиной 10 Å. При плотности мощности 25 МВт/см^2 серебро оставалось на поверхности, так как плавления образца не происходило. При использовании пучков с плотностью мощности 35 и 65 МВт/см^2 серебро проникало в никель на глубину в несколько тысяч ангстрем. Столь глубокое проникновение можно объяснить только оплавлением поверхностного слоя. Увеличение выхода обратно рассеянных ионов с ростом мощности импульса свидетельствует о возрастании плотности дефектов.

Природа дефектов, обнаруженных при каналировании, изучалась с применением просвечивающего электронного микроскопа [44]. На рис. 3.18, а и б приведены микрофотографии облученного лазером кристалла никеля с ориентацией $\langle 100 \rangle$. Спектры каналирования этих образцов показаны на рис. 3.16. Основным дефектом строения являются дислокационные сетки с двумя характерными размерами ячеек плотностью дислокаций $\sim 10^{11} \dots 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Наблюдение в просвечивающем электронном микроскопе кристалла с ориентацией $\langle 111 \rangle$ обнаруживает однородную дислокационную сетку с плотностью дислокаций, значительно большей, чем для кристалла с ориентацией $\langle 100 \rangle$. Анализ поперечных шлифов облученных лазером кристаллов никеля в просвечивающем электронном микроскопе показал наличие скольжения дислокаций.

Очень высокие плотности дислокаций, обнаруженные в облученном лазером никеле, можно объяснить, исходя из представлений о пластической деформации при быстром термоциклировании. Высокоскоростной нагрев и охлаждение приводят к большим температурным градиентам. Большие градиенты вызывают термомеханические напряжения, а те, в свою очередь, — пластическую деформацию за счет движения и размножения дислокаций. Наблюдаемая в ряде случаев ячеистая дислокационная структура характерна для деформации металлов. Деформация поликристаллов характеризуется сильной ориентационной зависимостью, а расположение дислокаций после деформации сходно с наблюдавшимися в

нашем случае. При лазерном облучении никеля с ориентацией $\langle 111 \rangle$ образование дефектов происходит значительно интенсивней, чем при облучении кристалла с ориентацией $\langle 100 \rangle$. В случае молибдена, обладающего объемноцентрированной решеткой и плоскостями скольжения (100), дефекты более интенсивно образуются на поверхности (110), чем на поверхности (111).

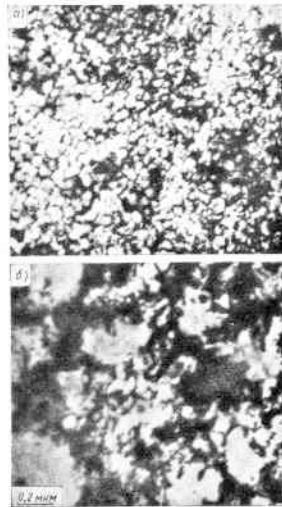


Рис. 3.18. Микрофотография облученного лазером кристалла никеля с ориентацией $\langle 100 \rangle$, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Видны свободные от дислокаций ячейки, размер которых изменяется в очень широких пределах

1. Leamy H. J., Gilmer G. H., Jackson K. A. «Surface Physics of Materials I» (ed. J. B. Blakely). Academic Press, N. Y., 1975, p. 121.
2. Weeks J. D., Gilmer G. H. Adv. Chem. Phys., 1979, vol. 40, p. 157.
3. Gibbs J. W. (1877—78). Reprinted in: J. W. Gibbs «The Scientific Papers». Vol. 1, p. 325. — N. Y., Dover, 1961. (Опубликован перевод: Дж. В. Гиббс. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. — 584 с.).
4. Hertz H. Ann. Phys., 1882, vol. 17, p. 177.
5. Knudsen M. Ann. Phys., 1909, vol. 29, p. 179.
6. Wilson H. A. Phil. Mag., 1900, vol. 50, p. 238.
7. Френкель Я. (Френкель Я. И.). Physik Z. Sowjetunion, 1932, vol. 1, p. 498. (см. также Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости. Собр. избр. трудов. Т. 3. М.: Изд. АН СССР, 1959).
8. Barton W. K., Cabrera, Frank F. C. Phil. Trans. Roy. Soc., 1951, vol. A243, p. 249.
9. Volmer M., Flood H. Z. Physik. Chem. (Leipzig), 1934, vol. A170, p. 273.
10. Jackson K. A. «Liquid Metal and Solidification», ASM Cleveland, 1958, p. 174; «Growth and Perfection of Crystals», eds. R. H. Doremus, B. W. Roberts, D. Turnbull, Wiley and Sons, — N. Y., p. 319.
11. Gilmer G. H., Jackson K. A. «Crystal Growth and Materials», eds. E. Kaldis, H. J. Scheel. North-Holland, 1977, p. 79.
12. Jackson K. A. «Progress in Solid State Chemistry». Pergamon Press, 1967, vol. 4, p. 53.
13. Kossel W., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1927, p. 135.
14. Stranks I. N. Z. Phys. Chem., 1928, vol. 135, p. 259.
15. Vergano P. J., Unmann D. R. «Reactivity of Solids», (eds. J. W. Mitchell, R. C. De Vries, R. W. Roberts, P. Cannon) J. Wiley and Sons. — N. Y., 1969, p. 713.
16. Jackson K. A., Uhlmann D. R., Hunt J. D. J. Cryst. Growth, 1967, vol. 1, p. 1. (Опубликован перевод: О механике роста кристаллов из расплава. В кн.: Проблемы роста кристаллов. М.: Мир, 1968. — С. 27—86).
17. Chalmers B. «Principles of Solidification». — John Wiley and Sons, 1964, p. 103, 154. (Опубликован перевод: Чалмерс Б. Теория затвердевания. М., Металлургия, 1968. — 288 с.).
18. Walker J. L. In: Chalmers, p. 114, (1964).
19. Ruhl W., Hilsch P. Z. Phys., 1977, vol. B26, p. 161.
20. White C. W., Wilson S. R., Appleton B. R., Young F. W., Jr. J. Appl. Phys., 1980, vol. 51, p. 738.
21. Wood R. F. Appl. Phys. Lett., 1980, vol. 37, p. 302.
22. Aziz M. J. Appl. Phys., 1982, vol. 53, p. 1158.
23. Baker J. C., Cahn J. W. Solidification. ASM Metals. Park, Ohio, 1971, p. 23.
24. Jackson K. A., Gilmer G. H., Leamy H. J. «Laser and Electron Beam Processing of Materials», (ed. C. W. White, P. S. Percy). — Academic Press, N. Y., 1980, p. 104.
25. Baeri P., Foti G., Poate J. M., Campisano S. U., Cullis A. G. Appl. Phys. Lett., 1981, vol. 38, p. 800.
26. Baeri P., Campisano S. U., Grimaldi M. G., Rimini E. «Laser and Electron Beam Processing of Materials», (ed. C. W. White, P. S. Percy). — Academic Press, N. Y., 1980, p. 131.
27. Galvin G. J., Thompson M. O., Mayer J. W., Hammond R. B., Pautler N., Percy P. S. Phys. Rev. Lett., 1982, vol. 47, p. 33.
28. Bagley B. G., Chen H. S. «Laser-Solid Interactions and Laser Processing», (ed. S. D. Ferris, H. J. Leamy, J. M. Poate). AIP Proc., 1979, vol. 50, p. 87.
29. Spaepen F., Turnbull D. «Laser-Solid Interactions and Laser Processing», AIP Proc., 1979, vol. 50, p. 73.
30. Liu P. L., Yen R., Bloembergen N., Hodgson R. T. Appl. Phys. Lett., 1979, vol. 34, p. 864.
31. Tsu R., Hodgson R. T., Tan T. Y., Baglin J. E. Phys. Rev. Lett., 1979, vol. 42, p. 1356.
32. Cullis A. G., Webber H. C., Chew N. G., Poate J. M., Baeri P. Phys. Rev. Lett., 1982, vol. 49, p. 219.
33. Csepregy E. F., Kennedy T. J., Gallagher T. J., Mayer J. W., Sigmon T. W. J. Appl. Phys., 1977, vol. 48, p. 4234.
34. Gilmer G. H., Leamy H. J. «Laser and Electron Beam Processing of Materials». Academic Press, N. Y., 1980, p. 227.
35. Tiller W. A., Jackson K. A., Rutter J. W., Chalmers B. Acta Met., 1953, vol. 1, p. 428.
36. Mullins W. W., Sekerka R. F. J. Appl. Phys., 1964, vol. 35, p. 444.
37. Cullis A. G., Hurler D. T. J., Webber H. C., Chew N. G., Poate J. M., Baeri P., Foti G. Appl. Phys. Lett., 1981, vol. 38, p. 642.
38. Haessner F., Seitz W. J. Mater. Sci., 1971, vol. 6.
39. Metz S. A., Smith F. A. Appl. Phys. Lett., 1971, vol. 19, p. 207.
40. Porteus J. O., Solleau M. J., Fountain C. W. Appl. Phys. Lett., 1976, vol. 26, p. 156.
41. Musal H. M. Jr. Symp. on Optical Materials for High Power Lasers. Boulder, Colorado, 1979.
42. Buene L., Poate J. M., Jacobson D. C., Draper C. W., Hirvonen J. K. Appl. Phys. Lett., 1980, vol. 37, p. 385.
43. Draper C. W., Buene L., Poate J. M., Jacobson D. S. Applied Optics, 1981, vol. 20, p. 1730.
44. Buene L., Jacobson D. C., Nakahara S., Poate J. M., Draper C. W., Hirvonen J. K. «Laser and Electron Beam Solid Interactions» (ed. J. F. Gibbons, L. D. Hess, T. W. Sigmon). North Holland, N. Y., 1982, p. 583.

Глава 4. Сегрегация, пересыщенные сплавы и поверхности полупроводников

С. У. Уайт, Д. М. Зенер, Отдел твердого тела, Оукриджская национальная лаборатория, г. Оук-Ридж, штат Теннесси, США
С. У. Кампизано, Институт структуры материалов Университета Катании, Италия
А. Д. Каллис, Королевский центр исследований по радарной и радиотехнике, г. Малверн, Англия
По материалам: *П. Зифферт*

4.1. Введение

При импульсном лазерном отжиге ионно-имплантированных полупроводников происходит быстрое выделение энергии в подповерхностном слое, которое приводит к его проплавлению на глубину несколько тысяч ангстрем, а затем к эпитаксиальной перекристаллизации жидкой фазы вверх от нижележащей подложки [1—4]. В кремнии скорость движения границы раздела между расплавом и твердой фазой, по данным работ [5, 6], составляет несколько метров в секунду, и эти данные подтверждаются недавними измерениями временной зависимости электропроводности расплавленного слоя, результаты которых приведены в работе [7]. После затвердевания отожженная зона свободна от развитых дефектов [8, 9] и примеси элементов III, V групп периодической системы элементов образуют, как правило, узлы замещения в кристаллической решетке, даже если концентрация намного превышает пределы растворимости в равновесных условиях [10].

При очень высоких скоростях затвердевания, которые достигаются при лазерном отжиге ионно-имплантированного кремния, перекристаллизация в зоне проплавления осуществляется в условиях, весьма далеким от равновесия на движущейся границе раздела между расплавом и твердой фазой. Эти очень высокие скорости, а также возможность их регулирования представляют исследователю прекрасные возможности для систематического изучения неравновесной кристаллизации в строго контролируемых условиях экспериментов. Данные таких экспериментов свидетельствуют о том, что примеси замещения могут быть включены в кристаллическую решетку с концентрациями, далеко превышающими пределы равновесной растворимости [10, 11]. Значения неравновесного коэффициента распределения на границе раздела (k') с жидкостью может быть определено путем сравнения данных модельных расчетов диффузии примесей с экспериментально измеренными профилями концентрации этих примесей. Результаты такого сравнения свидетельствуют о том, что значения k' намного выше значений соответствующих равновесных величин k_0 для примесей элементов III, V групп в кремнии [10]. Величина k' является функцией как

скорости кристаллизации [12, 13], так и кристаллографической ориентации [14].

Для каждого элемента III, V групп имеется максимальное значение концентрации $C_i^{\max}$, которое может быть достигнуто при замещении в кристаллической решетке кремния при лазерном отжиге [10]. Значения $C_i^{\max}$ зависят от скорости кристаллизации и достигают предсказываемых термодинамических пределов захвата примесей в кремнии [15]. Было обнаружено, что значения $C_i^{\max}$ ограничены деформацией решетки (для случая распределения бора в кремнии) и нестабильностью границы раздела, которая проявляется при кристаллизации вследствие концентрационного переохлаждения на этой границе [15]. Нестабильность границы раздела приводит к образованию ярко выраженной ячеистой структуры в подповерхностной зоне [12, 16, 17]. Как концентрация примеси в расплаве, при которой проявляется нестабильность, так и размер появляющейся ячейки могут быть оценены с удовлетворительной точностью при использовании теории возмущений Муллинса — Секерки, модифицированной с учетом больших отклонений от локального равновесия на границе раздела при кристаллизации [16, 17].

При эпитаксиальной перекристаллизации жидкой фазы идеальные атомные плоскости растут из жидкой фазы за счет слоев и процесс заканчивается на поверхности. Недавними исследованиями показано, что лазерный отжиг приводит к эпитаксиальной перекристаллизации жидкой фазы в самом верхнем монослое кристалла [18, 19].

Эти исследования показали, что высокие скорости затвердевания и очень высокие скорости охлаждения могут приводить к образованию метастабильных поверхностных структур [20] и поверхности с сильно измененными электронными характеристиками [21]. Кроме того, было обнаружено, что обработка импульсным лазером в сверхвысоком вакууме может быть использована для получения «атомарно-чистых» поверхностей кремния и германия [22]. Возможность получения чистых высокоупорядоченных поверхностей в сверхвысоком вакууме за очень короткие промежутки времени может иметь весьма большие перспективы в таких областях, как нанесение эпитаксиальных покрытий молекулярным лучом, в которых свойства поверхности подложки определяют качество наносимой пленки.

4.2. Сегрегация, пересыщенные сплавы и захват примесей

4.2.1. Определение коэффициентов распределения

Коэффициенты распределения на границе раздела k' могут быть определены путем сравнения данных модельных расчетов перераспределения примеси при лазерном отжиге с данными измерения

профилей концентрации примесей [10]. Эти коэффициенты определяются выражением

$$k' = C_s/C_l, \quad (4.1)$$

где C_s и C_l — концентрации примеси в твердой и жидкой фазах на границе раздела. При малых скоростях кристаллизации, когда затвердевание протекает в условиях локального равновесия на границе раздела, коэффициент распределения равен равновесному значению k_0 , определяемому выражением (рис. 4.1)

$$k_0 = \left. \frac{C_s}{C_l} \right|_{eq}, \quad (4.2)$$

где C_s и C_l — концентрации в твердой и жидкой фазах (при заданной температуре), определенные из равновесной фазовой диаграммы.

В процессе роста кристалла, если $k' < 1$, примесь будет накапливаться в жидкой фазе у границы раздела, но соотношение концентраций в твердой и жидкой фазах на границе будет равно k' . В условиях локального равновесия на границе раздела (т. е. при $k' = k_0 < 1$) при содержании в жидкой фазе равномерно распределенной примеси с концентрацией n_0 , как показано на рис. 4.1, первыми будут выпадать кристаллы с концентрацией примеси $k_0 n_0$. В процессе затвердевания примесь будет накапливаться в жидкой фазе у границы раздела до тех пор, пока в жидкости у данной границы не будет достигнута стационарная концентрация n_0/k_0 . Остаточная в жидкости примесь будет перемещаться в приповерхностные зоны и это приведет к появлению пика ее концентрации на поверхности.

Аналитические решения для случая, показанного на рис. 4.1 (равномерное распределение примеси в расплаве, постоянная скорость перекристаллизации в условиях локального равновесия, массоперенос только за счет диффузии в расплаве), были опубликованы в работе [23], и требуется только знать значения n_0 , k_0 , D_l и v , чтобы определить распределение примеси

рост перекристаллизации в условиях локального равновесия, массоперенос только за счет диффузии в расплаве), были опубликованы в работе [23], и требуется только знать значения n_0 , k_0 , D_l и v , чтобы определить распределение примеси

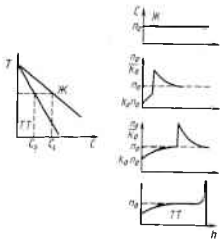


Рис. 4.1. Взаимосвязь между фазовой диаграммой, коэффициентами распределения $k_0 = C_s/C_l$ и затвердеванием. В правой части показаны профили концентрации примеси в жидкой и твердой фазах на различных стадиях затвердевания в предположении $k_0 < 1$:

Ж — жидкость; К — твердое тело; C — концентрация; h — толщина слоя; T — температура

в твердой фазе. Однако если первоначальное распределение примеси n_0 неоднородно, как в случае ионной имплантации, то требуется численное решение уравнения диффузии, чтобы определить распределение примеси в твердой фазе.

При отжиге импульсным лазерным излучением подводящая энергия вызывает плавление приповерхностного слоя на глубину, которая зависит от плотности энергии, длительности импульса и толщины аморфной зоны (подробно подвод энергии, теплоперенос, проникновение фронта оплавления и скорость затвердевания описаны в гл. 2). По мере охлаждения расплава за счет теплоотвода в нижележащую подложку граница раздела жидкой и твердой фаз возвращается к поверхности со скоростью v , измеряемой в метрах в секунду. За время, в течение которого зона имплантации расплавлена, внедренные примеси перераспределяются вследствие диффузии в жидком кремнии, поскольку в нем коэффициент диффузии D_l ($\sim 10^{-4}$ см²/с) намного превышает аналогичную величину



Рис. 4.2. Профили концентрации атомов С по глубине h для Те (а), Си (б), Вi (в), имплантированных в кремний с ориентацией (100) и обработанных однократным импульсом рубинового лазера. Штриховыми линиями 1 показаны данные численного расчета массопереноса при использовании коэффициента распределения на границе фаз как параметра аппроксимации, а кружками — опытные данные. Сплошные кривые 2 соответствуют профилям сразу после имплантации. Плотность энергии [24]:

$a - 1.0$ Дж/см², $k' = 0.55$; $б - 1.0$ Дж/см², $k' < 10^{-1}$; $в - 2.0$ Дж/см², $k' = 0.3$

Рис. 4.3. Расчетная доля примеси, перенесенной при сегрегации к наружному 10%-ному слою жидкости А, в зависимости от приведенной толщины $\xi = vZ/(4D_l)$ при различных значениях k' [26]

ну в твердой фазе D_s ($\sim 10^{-12}$ см²/с для элементов III, V групп периодической системы элементов) даже в точке плавления.

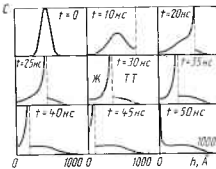
Коэффициент распределения на границе раздела при перекристаллизации (k') оказывает определяющее влияние на конечные профили концентрации примесей по толщине слоя после лазерного отжига. Это подтверждено данными Фоти [24], приведенными на рис. 4.2, для распределений теллура, меди и висмута в кремнии. Лазерный отжиг вызывает сегрегацию всей имплантированной меди к поверхности. Напротив, теллур частично перераспределяется, причем степень накопления у поверхности заметно снижается. Висмут служит как бы промежуточным примером, поскольку зона распределения, возникшая после имплантации, равномерно расширена, а висмут умеренно накапливается у поверхности. Различия в профилях концентрации после лазерного отжига прямо связаны с различиями в значениях коэффициента k' для указанных выше трех примесей в кремнии при скоростях кристаллизации порядка нескольких метров в секунду.

Перераспределение имплантированной примеси за счет диффузии в расплаве может быть рассчитано методом численного решения уравнения массопереноса, записанного в конечных разностях [5, 10, 25]. В этих модельных расчетах используется коэффициент k' как параметр аппроксимации для того, чтобы описать распределение примеси между твердой и жидкой фазами на каждой стадии кристаллизации. Значения k' определяются сравнением модельных расчетов с экспериментальными данными для профилей концентрации по методу наименьших квадратов.

Хотя точное определение k' требует аппроксимации всего профиля распределения примеси, некоторые простые оценки могут быть сделаны по измерениям степени накопления примеси у поверхности [26]. На рис. 4.3 приведены данные о степени накопления примеси у поверхности в зависимости от приведенной толщины $\xi = vZ/(4D_1)$, где Z — максимальная толщина слоя жидкости; v — скорость затвердевания; D_1 — коэффициент диффузии в жидкой фазе. Накопление у поверхности определяется количеством примеси, остающейся в последних 10% слоя жидкости при завершении затвердевания. Кривые рассчитаны для различных значений k' и отнесены к исходному постоянному распределению примеси в слое жидкости. Эти кривые выходят на насыщение при содержании примеси 90%, поскольку в расчет принимается только примесь, перенесенная за счет сегрегации. Значения k' , определенные данным методом, оказались в удовлетворительном согласии с теми, которые определялись методом аппроксимации всего профиля концентрации для исходного гауссового распределения $0,05 \leq k' \leq 0,5$ при $Z = R_p + \Delta R_p$, где R_p — ожидаемое значение; ΔR_p — его разброс.

На рис. 4.4 приведены расчетные непрерывные профили концентрации примеси в твердой и жидкой фазах на различных стадиях затвердевания [27]. Эти профили получены в результате численного решения уравнения диффузии примеси, записанного в ко-

Рис. 4.4. Профили концентрации примеси C по глубине h в жидкой и твердой фазах на различных стадиях затвердевания. В расчетах приняты значения $k'=0,1$; $v=2$ м/с; $D_1=10^{-4}$ см²/с [27]. Ж — жидкость; ТТ — твердое тело



нечных разностях в предположении постоянства величины k' . Как видно из рис. 4.4, примеси отражаются от поверхности затвердевания и накапливаются до высоких концентраций в жидкости у границы раздела. Затвердевание последнего слоя расплава приводит к появлению окончательного пика концентрации у поверхности. Выполняя подобные расчеты при варьировании значений k' и сравнивая расчетные профили концентрации примеси в твердой фазе с экспериментально полученными распределениями, можно определить значения k' , удовлетворяющие условиям кристаллизации при таких высоких скоростях. Пример подобного сравнения для случая распределения мышьяка в кремнии представлен на рис. 4.5 [10].

Как следует из данных метода обратного резерфордского рассеяния и ионного каналирования, после лазерного отжига мышьяк образует более 95% узлов замещения в кристаллической решетке, хотя его концентрация (⁷⁵As) в приповерхностном слое превышает предел растворимости в твердой фазе в 4 раза. Это подтверждает образование пересыщенного сплава в результате процесса эпитаксиальной перекристаллизации, протекающего с высокой скоростью в жидкой фазе. Сплошной кривой 3 на рис. 4.5 показан профиль концентрации, рассчитанный в предположении, что коэффициент распределения $k'=1,0$. Согласие между расчетом и экспериментальными данными (2), полученными после лазерного отжига, является превосходным. Полученное для k' значение существенно превышает равновесную величину ($k'=0,3$). Увеличение коэффициента распределения в сравнении с равновесной величиной является следствием высокой скорости кристаллизации, при которой происходит отклонение от условий локального равновесия на границе раздела фаз при затвердевании. Отсутствие признаков сегрегации мышьяка у поверхности является дополнительным свидетельством того, что величина k' должна быть очень близка к единице.

На рис. 4.6 приведены подобные же результаты для распределения индия в кремнии. Окончательный пик концентрации у поверхности после лазерного отжига свидетельствует о том, что величина k' много меньше единицы. Индий, остающийся в объеме кристалла после лазерного отжига, более чем на 90% образует фазу замещения в кристаллической решетке (что подтверждается данными ионного каналирования), даже если его концентрация

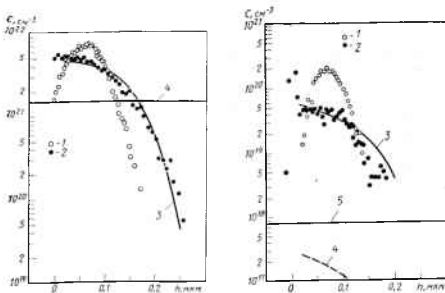


Рис. 4.5. Профили концентрации C для ^{75}As (энергия 100 кэВ, доза атомов $6,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) в поверхности Si (100) по глубине слоя h в сравнении с модельными расчетами [10]:

1 — после имплантации; 2 — после лазерного отжига; 3 — расчетный при $k' = 1,0$; 4 — предел равновесной растворимости

Рис. 4.6. Профили концентрации C для ^{115}In (энергия 125 кэВ, доза атомов $1,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) в поверхности Si (100) по глубине слоя h в сравнении с модельными расчетами [10]:

1 — после имплантации; 2 — после лазерного отжига; 3 в 4 — расчетный при $k' = 0,15$ и при $k' = k_0 = 0,0004$ соответственно; 5 — предел равновесной растворимости

более чем в 50 раз превышает предел равновесной растворимости в этой зоне. Профиль концентрации индия в объеме аппроксимируется с удовлетворительной точностью расчетом при $k' = 0,15$. В то же время расчет при равновесном значении ($k_0 = 4 \cdot 10^{-4}$), данные которого показаны штриховой кривой 4, совершенно расходится с экспериментом. Если бы затвердевание протекало в условиях локального равновесия на границе раздела фаз, то почти весь индий должен был бы собраться у самой поверхности, а в объеме его содержание было бы ничтожным. Очевидно, что это совершенно не соответствует данным экспериментов.

Используя методику, описанную выше, определили значения k' для примесей элементов III, V групп в кремнии в условиях высоких скоростей кристаллизации при отжиге импульсным лазером [10]. Значения k' , полученные при лазерном отжиге, приведены в табл. 4.1 в сравнении с величинами, соответствующими равновесию (k_0). Данные для k' получены при скоростях кристаллизации 4,5 м/с за исключением бора, фосфора и сурьмы, для которых скорость

4.1. Коэффициенты распределения в равновесных условиях (k_0) и в условиях кристаллизации при лазерном отжиге (k')

Примесь	k_0^*	k^{**}	Примесь	k_0^*	k^{**}	Примесь	k_0^*	k^{**}
B	0,8000	1,00	Sb	0,0230	0,70	In	0,0004	0,15
P	0,3500	1,00	Ga	0,0080	0,20	Bi	0,0007	0,40
As	0,3000	1,00						

* По данным работы [28].

** Значения k' получены при скорости кристаллизации 2,7 м/с для В, Р и Sb и 4,5 м/с для As, Ga, In и Bi.

кристаллизации составляет 2,7 м/с. Как показано в таблице, в каждом из случаев значение k' значительно выше равновесного значения k_0 , а иногда это превышение достигает 600 крат. Такие высокие значения k' по сравнению с k_0 отражают сильно неравновесный характер процесса эпитаксиальной перекристаллизации, инициированного лазерным отжигом. Результаты, представленные на рис. 4.5 и 4.6, а также в табл. 4.1, свидетельствуют об очень большой перспективности изучения высокоскоростной неравновесной кристаллизации в условиях строго контролируемых экспериментов.

4.2.2. Зависимость коэффициента распределения на границе раздела k' от скорости кристаллизации

Экспериментальные данные, которые были описаны выше, свидетельствуют о том, что для имплантированных примесей при высоких скоростях затвердевания, значения k' превышают равновесные k_0 и в итоге приближаются к единице. Однако при заданных условиях облучения (т. е. при фиксированной скорости движения границы раздела между жидкой и твердыми фазами), результирующее значение k' не находится в корреляции с соответствующим равновесным коэффициентом распределения k_0 , как показано на рис. 4.2. Это подтверждает положение, что процесс перераспределения примеси управляется кинетикой на границе раздела, а не равновесными термодинамическими ограничениями. В прошлом для описания неравновесных коэффициентов распределения при быстрой кристаллизации предлагались теоретические подходы [29, 30], однако не имелось экспериментальных данных. Опыты по лазерному легированию дают возможность расширить исследования в данном направлении. Их анализ выполнен в гл. 3.

На основе имеющихся экспериментальных данных, не учитывающих некоторые детали, которые будут обсуждены ниже, можно полагать, что коэффициент распределения на границе раздела зависит от скорости таким образом, как представлено схематически на рис. 4.7. Область малых скоростей, в которой $k' \approx k_0$ и область высоких скоростей, в которой $k' > k_0$ и стремится к насыщению,

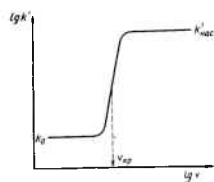


Рис. 4.7. Схематическая зависимость коэффициента распределения на границе раздела k' от скорости кристаллизации v

ние $v_{кр}$ и ее зависимости от различных параметров должно выявить роль термодинамики в определении k' .

Чтобы выполнить исследования в широком диапазоне скоростей v (0,1...20 м/с) в условиях тщательного контроля и воспроизводимости результатов, необходимо выявить роль параметров эксперимента, которые могут меняться при лазерном облучении. Большинство функциональных зависимостей могут быть качественно выведены с помощью простой аппроксимации. Однако точное значение скорости затвердевания можно получить только численным решением уравнения теплопроводности (см. гл. 2 и работу [27]). Эти расчеты показали, что при облучении температура в приповерхностной зоне возрастает и наступает плавление поверхностного образца. После того как проплавление поверхностного слоя достигнет максимальной глубины и начнется затвердевание, температурный градиент в жидкой фазе будет незначителен. В этих условиях скорость затвердевания определяется скоростью, с которой энтальпия плавления ΔH_m отводится из расплавленного слоя

$$\psi = \frac{k}{\rho \Delta H_m} \left[\frac{dT}{dx} \right]_s, \quad (4.3)$$

где ρ — массовая плотность материала; $\left[\frac{dT}{dx} \right]_s$ — градиент температуры в твердой фазе на границе раздела; k — коэффициент теплопроводности в этой зоне.

Градиент температуры определяется подводом энергии и процессом диффузии. Энергия лазерного излучения выделяется в слое, глубина которого определяется, как длиной поглощения α^{-1} (где α — коэффициент поглощения лазерного излучения), так и длиной термической диффузии $\sqrt{2D\tau}$, где D — коэффициент температуропроводности ($\sim 10^{-1}$ см²/с для кремния), а τ — длительность им-

пульса. Увеличение обоих параметров приводит к росту объема зоны, в которой происходит выделение энергии. Для импульсов, энергия которых превышает пороговое значение, приводящее к плавлению всего аморфного слоя, величина $\sqrt{2D\tau}$ должна быть заменена выражением $\sqrt{2D\tau_s}$, где τ_s — длительность для начала плавления поверхности. Были выявлены следующие параметры, которые влияют на скорость кристаллизации.

Длительность импульса. При $\sqrt{2D\tau} > \alpha^{-1}$ энергия лазерного излучения сильно поглощается в приповерхностной зоне. В этом случае для плотности энергии, близкой к пороговому значению, градиент температуры в твердой фазе можно аппроксимировать выражением $\left[\frac{dT}{dx} \right]_s \sim T_m / \sqrt{2D\tau}$, где T_m — температура плавления.

Такая аппроксимация применима для импульсов рубинового лазера ($\tau > 20$ нс), падающих на кристалл кремния с аморфным слоем. **Коэффициент поглощения.** Для коротких импульсов, когда $\sqrt{2D\tau} < \alpha^{-1}$ температурный градиент аппроксимируется выражением $\left[\frac{dT}{dx} \right]_s \sim T_m \frac{\alpha}{\epsilon}$. При сильном поглощении света эта величина является верхним пределом и ее нельзя заметно увеличить изменением других параметров. Такая аппроксимация пригодна в случае облучения наносекундными (или еще более короткими) импульсами рубинового лазера или второй гармоникой неодимового лазера поверхности кремния. В случае сильного поглощения коротких импульсов (с т. е. $\sqrt{2D\tau} > \alpha^{-1}$) длина диффузии свободных носителей определяет профиль тепловыделения [31]. Напротив, облучение почти прозрачного твердого тела (например, монокристалла кремния неодимовым лазером) может быть использовано, как метод снижения скорости движения границы жидкости с твердой фазой [32], поскольку снижается термический градиент в твердой фазе. Наконец, если плавление протекает на нагретой подложке, то процесс затвердевания будет довольно медленным.

Плотность энергии. Если плотность энергии импульса превышает пороговое значение для отжига ($F_{пор}$), то приповерхностный слой остается расплавленным в течение времени τ_s , большем чем τ . Расчеты теплопередачи и измерения отражательной способности, выполненные в процессе облучения [33], показали, что $\tau_s \approx (E - E_{пор})^2$ и, таким образом, $\left[\frac{dT}{dx} \right]_s \approx \frac{1}{E - E_{пор}}$. Изменение скорости при изменении плотности энергии становится очень эффективным сразу за порогом отжига.

Температура подложки. Исторически изменение температуры подложки было первым методом регулирования скорости кристаллизации [12]. Увеличение температуры подложки изменяет как коэффициент температуропроводности, так и максимальные значения температуры, что оказывает влияние на все температурное рас-

пределение. В общем случае при снижении температуры подложки скорость кристаллизации увеличивается.

Расчетная зависимость скорости движения межфазной границы от длительности импульса и плотности энергии показана на рис. 4.8 для облучения слоя аморфного кремния толщиной 1000 Å на монокристаллической подложке при использовании рубинового лазера [27, 32]. При длительности импульса 15 нс требуется плотность энергии 0,7 Дж/см² для того, чтобы проплавить аморфный слой, и соответствующая скорость затвердевания при этом равна 6 м/с. При увеличении плотности энергии до 1 Дж/см² глубина проплавления растет до 2200 Å, но скорость затвердевания снижается до 4 м/с.

Точные расчеты кинетики процессов на границе раздела жидкой — твердая фаза показывают, что скорость затвердевания зависит от положения границы раздела, как показано сплошными линиями на рис. 4.9 [32]. Скорость принимает максимальное значение в начале процесса затвердевания, а затем падает из-за уменьшения термических градиентов в твердой фазе. Значения, относившиеся к предыдущим данным, показанным на рис.

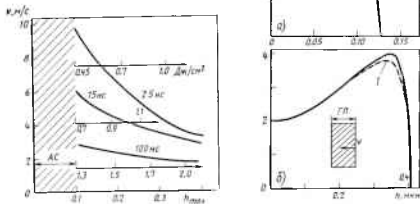


Рис. 4.8. Расчетная скорость границы раздела v в зависимости от максимальной глубины проплавления h для трех длительностей импульсов рубинового лазера при обработке кремния. Скорости вычислялись во внешнем слое толщиной 1000 Å, который имел исходную аморфную структуру [27, 32]:

АС — аморфный слой

Рис. 4.9. Скорости движения границы раздела жидкой и твердой фаз, вычисленные в зависимости от глубины проплавления (l) для двух режимов облучения: а — импульсом ультрафиолетового лазера с длиной волны 2,5 нс и плотностью энергии 0,5 Дж/см²; б — импульсом лазерного излучения с длиной волны 0,53 мкм, длительностью 10 нс и плотностью энергии 15 Дж/см². 1 — результаты расчета в предположении, что затвердевание происходит с переохлаждением на границе раздела 15 К·см.

4.8, соответствующую среднему значению скорости во внешнем слое толщиной 1000 Å на поверхности образца.

Скорость, как полагалось до этого момента, должна определяться только теплопереносом при температуре плавления на границе раздела фаз. Однако необходимо учитывать некоторое переохлаждение на границе раздела, чтобы обеспечивалась движущая сила, требуемая для достижения конечной скорости затвердевания. Простые оценки переохлаждения для этих скоростей отсутствуют в литературе. В первом приближении можно положить, что переохлаждение пропорционально скорости кристаллизации [32]

$$\Delta T = T_m - T_l = \beta v. \quad (4.4)$$

Такая поправка включалась в расчеты в предположении $\beta = 15$ К/м/с. Учитывая влияние переохлаждения, можно привести уравнение (4.3) к виду

$$\Delta H_m \rho v + \rho c \Delta T v = k \left[\frac{dT}{dx} \right]_s, \quad (4.5)$$

где c — удельная теплоемкость. Скорость теплоотвода должна при этом уравновесить скорость выделения скрытой теплоты и обеспечить необходимое переохлаждение. При этом соответствующая скорость затвердевания будет снижаться. Величина поправки будет увеличиваться с возрастанием скорости затвердевания. Штриховыми кривыми 1 на рис. 4.9 показаны расчетные скорости, полученные в предположении о зависимости температуры затвердевания от скорости. Принятые допущения о переохлаждении приводят к снижению зависимости скорости от глубины. Более того, во внешнем слое толщиной 1000 Å скорости, рассчитанные с учетом и без учета переохлаждения, почти совпадают благодаря конечной толщине проплавленного слоя.

Скорость границы раздела жидкости с твердой фазой может принимать значения в диапазоне 0,1...20 м/с из-за изменения всех указанных выше параметров. Однако и

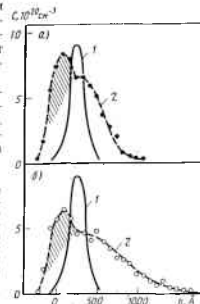


Рис. 4.10. Экспериментально полученные профили концентрации сурьмы, имплантированной на поверхность Si (100) при энергии 4 кэВ и дозе атомов $5 \cdot 10^{18}$ см⁻² с облучением импульсом рубинового лазера длительностью 15 нс при плотности энергии 1,0 (а) и 1,8 (б) Дж/см². Штриховые линии соответствуют расчетным профилям при $K=0,6$ в обоих случаях:

1 — профиль после имплантации (х/х₀); 2 — профиль после лазерной обработки

большинстве экспериментальных работ, выполненных до настоящего времени, исследовался более узкий диапазон скоростей (1...5 м/с). В качестве примеров приведены рис. 4.10—4.12, на которых показаны профили концентрации примесей после лазерной обработки в различных условиях. На рис. 4.10 приведены профили концентраций имплантированной сурьмы Sb (энергия 40 кэВ, доза

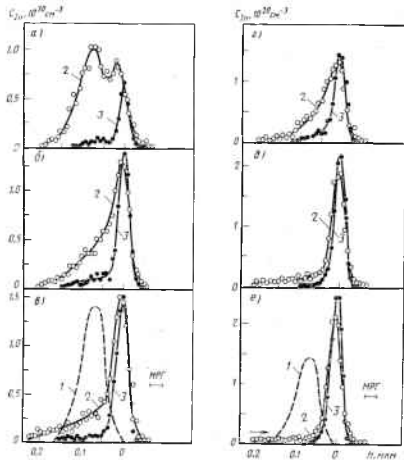


Рис. 4.11. Экспериментально полученные профили концентрации индия, имплантированного при энергии 150 кэВ и дозе атомов 10^{18} см^{-2} в поверхность Si (100), сразу после имплантации (1) и после облучения (2 — общий профиль, 3 — профиль, согласованный с ориентацией) рубиновым импульсным лазером с длительностью импульсов 5 нс (а—б) и 30 нс (в—г) при плотности энергии 0,44 (а), 0,66 (б) и 0,86 (в) Дж/см², а также варьируемой температуре подложки 77 (а), 300 (б) и 600 (в) К. Расчетные значения скоростей кристаллизации составляют 8 (а), 5,5 (б), 3,5 (в), 4,0 (г), 3,0 (д) и 2 (е) м/с. Степень накопления индия в поверхностном слое непрерывно увеличивается с уменьшением скорости [32].

MPG — масштаб разрешения по глубине

ионов $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ в кремний Si (100) до и после обработки импульсами рубинового лазера длительностью 15 нс и с плотностью энергии 1,0 Дж/см² (рис. 4.10, а) и 1,8 Дж/см² (рис. 4.10, б). Хотя окончательные профили и отличаются между собой, количества примеси, накопленной у поверхности (заштрихованная область) различаются слабо. Штриховыми линиями показаны профили, аппроксимированные численным методом в предположении $k' = 0,6$ для обоих случаев. Эта величина хорошо согласуется с оценкой, которую можно получить из данных рис. 4.3. Как следует из указанных результатов, величина k' существенно не изменяется в диапазоне скоростей 1...4 м/с.

В том же самом диапазоне скоростей некоторые примеси приводят к зависимости k' от скорости границы раздела. На рис. 4.11 показано влияние изменения скорости границы раздела жидкость — твердая фаза путем изменения плотности энергии при фиксированной длительности импульса (на рисунке слева), либо изменения температуры подложки при фиксированных длительности импульса и плотности энергии (на рисунке справа). Эти данные получены при имплантации индия (энергия 150 кэВ) в кремний [32]. Для указанных данных важно отметить, что конечный профиль концентрации примеси и коэффициент k' определяются только скоростью кристаллизации, а не параметрами, варьируемыми для изменения этой скорости.

На основе данных экспериментов можно ввести экспериментальные зависимости k' от скорости кристаллизации, как это показано на рис. 4.12 для висмута и индия [34]. Для висмута, в частности, отмечается насыщение величины k' вблизи значения, равного 0,3. Сравнение данных для висмута и индия показывает, что эти две примеси характеризуются двумя различными значениями $v_{кр}$ (см. рис. 4.7). Для лучшего понимания явления требуется исследовать более широкий диапазон скоростей кристаллизации.

4.2.3. Отжиг с использованием пикосекундного лазера

Верхний порог диапазона скоростей, который может быть подвергнут исследованию, ограничивается двумя физическими механизмами. Скорость движения границы жидкость — твердая фаза

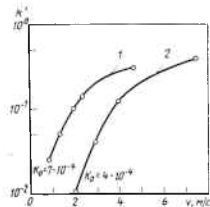


Рис. 4.12. Экспериментальная зависимость коэффициента распределения висмута (1) и индия (2) в кремнии в зависимости от скорости границы раздела жидкой и твердой фаз

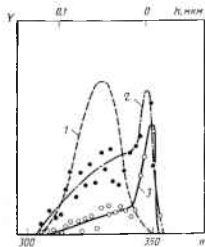


Рис. 4.13. Профили концентрации индия, имплантированного в поверхность Si (100), сразу после имплантации (1) и после облучения (2 — общий профиль, 3 — профиль при согласовании с ориентацией <100>) импульсом второй гармоники неодимового лазера с длительностью 25 нс и плотностью энергии ~ 1 Дж/см² [37]

пульсов длительностью 2 мс [36]. Однако зависимость скорости границы раздела от плотности энергии должна снижать скорость в том случае, если слегка превышен энергетический порог аморфного перехода. В связи с этим должен существовать узкий диапазон плотностей энергии, который может быть использован, чтобы обеспечить переход от кристаллической фазы к аморфной, даже при пикосекундных импульсах. При более высоких плотностях энергии будет протекать эпитаксиальная перекристаллизация. На рис. 4.13 приведены экспериментально полученные профили концентрации индия в кремнии с ориентацией (100), облученном единичным 25-пикосекундным импульсом второй гармоники неодимового лазера с плотностью энергии $E < 1$ Дж/см².

Кристаллический порядок в поверхностном слое кремния восстанавливается после облучения лазером, а атомы индия остались на тех же глубинах, что и при имплантации, располагаясь в узлах замещения. Профиль концентрации индия не отличается существенно от профилей, полученных при использовании более привычных наносекундных лазерных импульсов. Коэффициент k' составил для индия 0,3, и по данным рис. 4.11 можно сделать вывод о том, что скорость движения границы раздела твердой и жидкой фаз была около 6 м/с.

определяется градиентом температуры в твердой фазе, а он не может быть произвольно большим. Для пикосекундных импульсов или при сильном поглощении излучения скорости движения границы раздела, которые могут быть достигнуты, ограничены диффузией свободных носителей, приводящей к перераспределению возбужденных электронов. Согласно данным работы [31], длина диффузии ограничена 0,1 мкм, что дает для предельной скорости значение 20 м/с при использовании пикосекундных импульсов.

Чтобы в процессе затвердевания образовалась кристаллическая структура, скорость границы раздела жидкой и твердой фаз не должна превышать предельного значения, выше которого образуется аморфный материал. Переходы от кристаллической фазы к аморфной регистрировались для пикосекундных лазерных импульсов [35] и ультрафиолетовых им-

4.2.4. Влияние ориентации

В диапазоне низких скоростей (< 1 м/с), который исследовался недостаточно интенсивно, также наблюдались интересные результаты. Критическая скорость для многих примесей лежит в этом диапазоне. Более того, в окрестности критического значения роль всех параметров, определяющих k' , становится более заметной. При высоких скоростях становится преобладающей роль быстрой кинетики процесса. Примером важности внешних параметров в диапазоне низких скоростей может служить влияние ориентации подложки. На рис. 4.14 представлены экспериментально полученные профили концентрации висмута после лазерной обработки рубиновым лазером с плотностью энергии 2 Дж/см² и длительностью импульса 100 нс кремниевых подложек с кристаллографическими ориентациями <100> и <111> [14]. Скорость межфазной границы в обоих случаях была равна 1,7 м/с, но профили отличаются друг от друга весьма заметно, а значения k' составляют 0,1 и 0,2 для ориентаций <100> и <111> соответственно.

Аналогичное влияние ориентации исследовалось в диапазоне скоростей 0,8...5 м/с. Результаты этого исследования приведены

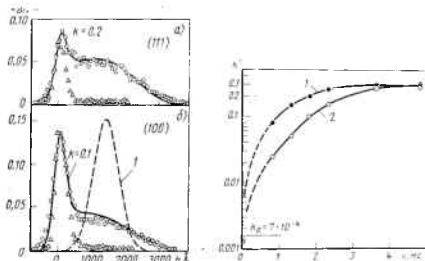


Рис. 4.14. Профили концентрации атомов висмута, имплантированного при энергии 250 кэВ в кремний, облученный импульсом рубинового лазера при длительности 100 нс и плотности энергии 2 Дж/см². Крестики и треугольники относятся к общему и согласованному с ориентацией спектру обратного рассеяния соответственно [14]: 1 — профиль концентрации сразу после имплантации; 2 — расчетный профиль для $k' = 0,2$ и 0,1 соответственно для ориентаций <111> (а) и <100> (б) кремния

Рис. 4.15. Зависимость k' для висмута в кремнии от скорости движения границы раздела жидкой и твердой фаз с ориентациями подложки [14]: 1 — <111>; 2 — <100>

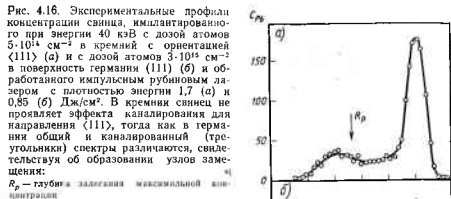
на рис. 4.15 [14]. Коэффициент k' , определенный для подложки с ориентацией $\langle 111 \rangle$, выше, чем соответствующее значение для подложки с ориентацией $\langle 100 \rangle$. Это различие тем больше, чем ниже скорость, тогда как при скоростях свыше 3 м/с значения совпадают, стремясь в пределе к 0,3. Вариация k' для различно ориентированных подложек, по-видимому, объясняется различием в степенях переохлаждения на поверхностях с ориентациями $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, что обсуждалось в гл. 3.

4.2.5. Дополнительные параметры, влияющие на k'

Тенденция, схематически показанная на рис. 4.7, является общей. Однако само значение $v_{кр}$ зависит от вида примеси. Для таких примесей, как железо, медь и серебро, в кремнии невозможно получить скорости, при которых $k' > 0,05$. Считают, что для таких примесей $k' \approx k_0$ в обычно исследуемом диапазоне скоростей. Общей чертой для указанных выше систем является тот факт, что у них коэффициент диффузии в твердой фазе высок, и можно предполагать, что этот параметр определяет значение $v_{кр}$. Чтобы проверить это предположение, Баери и Барбариньо в 1982 г. провели опыты с использованием германиевых и кремниевых подложек. Примеси, характеризующие медленной диффузией в твердой фазе этих подложек, например, теллур или сурьма, сильно захватываются и кремнием, и германием при концентрациях, значительно превышающих равновесную растворимость. Значения k' , удовлетворяющие профилям концентрации примеси, выше соответствующих значений k_0 . Некоторые примеси, в частности свинец и цинк, различаются по коэффициентам твердофазной диффузии в кремнии и германии. У них малый коэффициент диффузии в германии и большой в кремнии.

Данные для свинца, имплантированного в германий и кремний, затем подвергнутые лазерному отжигу, показаны на рис. 4.16. Профиль концентрации свинца в кремнии свидетельствует о сильном накоплении примеси у поверхности после лазерного облучения. Небольшая часть примеси, которая не сегрегирована, не проявляет и эффекта каналирования, что свидетельствует об отсутствии ее в узлах кристаллической решетки. Количество оставшегося свинца сильно зависит от плотности энергии лазерного импульса, т. е. от скорости движения межфазной границы. Такое поведение хорошо объясняется с точки зрения межфазной неустойчивости из-за концентрационного переохлаждения, как будет показано ниже в этой главе. В то же время для свинца в германии остающееся количество примесей в кристаллической решетке в виде атомов замещения значительно превышает предел растворимости. Профиль примеси аппроксимируется при значении $k' = 0,2$, что намного выше равновесного $k_0 = 1,7 \cdot 10^{-4}$.

Аналогичные результаты получены в экспериментах с цинком, имплантированным в кремний и германий. Данные анализа резер-



фордского обратного рассеяния свидетельствуют о полной сегрегации цинка на поверхности кремния. В то же время данные индуцированной ионами рентгеновской флуоресценции говорят о том, что в германии проявляется частичное каналирование, свидетельствующее о замещении. Доза атомов замещения составляла $2,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, тогда как доза атомов имплантации была равна 10^{16} см^{-2} . Профиль концентрации весьма схож с аналогичным профилем свинца в германии, и значения k' намного превышают равновесную величину k_0 для цинка, имплантированного в германий. Таким образом, очевидно, что в данном диапазоне скоростей может осуществляться захват примесей, характеризующихся малыми коэффициентами твердофазной диффузии, тогда как примеси с большими коэффициентами диффузии сегрегируют к поверхностям образцов.

Описание процесса захвата с точки зрения конкуренции между кинетикой движения границы фаз и примеси было выполнено Тернбаллом [38] и усовершенствовано Кампизано с соавторами [39]. Время, необходимое для того, чтобы перекристаллизовался слой, равный по толщине границе раздела, $t_i = \lambda/v$ сравнивалось со средним временем, в течение которого примесь находилась в этой зоне $t_d = \lambda^2/D_i$, где D_i — коэффициент диффузии в зоне границы раздела. Захват осуществляется, если примесь остается в размытой зоне межфазной границы дольше, чем требуется времени для кристаллизации, т. е. если $t_i < t_d$. В противоположном случае, примесь отбрасывается в фазу с более высокой растворимостью, т. е. в жидкость. Критическая скорость определится выражением

$$v_{23} = D_i/\lambda. \quad (4.6)$$

Полагая, что поверхность раздела фаз имеет свойства, промежуточные между двумя соседними фазами, можно принять $D \approx \sqrt{D_s D_l}$, где индексы s и l относятся к твердой и жидкой фазам соответственно. Коэффициенты диффузии рассчитываются при температуре границы раздела, которая близка к температуре плавления. D_l имеет порядок 10^{-4} см²/с для любой примеси в кремнии, D_s может меняться от 10^{-4} см²/с для примесей с малой и большой подвижностями. При этих предпосылках для скорости движения границы раздела $v_{кр}$ получаются примерно равными от нескольких сантиметров до нескольких метров в секунду у примесей с малыми и большими скоростями диффузии в кремнии, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Простое описание, приведенное выше, недостаточно для того, чтобы рассчитать величину k' в зависимости от скорости кристаллизации. Оно должно быть дополнено более детальными моделями. Можно привести следующие примеры таких моделей.

Модель Джиндалла и Тиллера [30], которая хорошо работает в области высоких скоростей, но не выполняется при низких. Данная модель позволяет рассчитать точное значение $v_{кр}$ и ее зависимость от D_s .

Модель Бейкера и Кана [29], представляющая собой термодинамический подход к неравновесному затвердеванию, формулирующий весьма общие условия протекания захвата примесей.

Модель Вуда [40], которая базируется на кинетических уравнениях в предположении об очень толстой граничной зоне со свойствами, постепенно меняющимися между значениями граничных фаз, и зависящей от скорости высотой барьера, используемой в качестве параметра аппроксимации. Многие другие параметры могут быть включены в рамки модели для того, чтобы получить лучшее соответствие с опытными данными. По этой модели получаются завышенные оценки коэффициентов распределения для быстро диффундирующих примесей, таких, как медь и серебро.

Модель Джексона, предложенная в 1982 г., основанная на кинетических уравнениях. По этой модели рассчитано значение $k_{плос}$ для висмута и ориентационная зависимость. Более детальное описание ее приведено в гл. 3.

В дополнение к указанным моделям имеются две недавно предложенные трактовки захвата примесей в кремнии [41, 42].

4.2.6. Образование пересыщенных сплавов, максимальные растворимости примесей замещения

При возрастании дозы или концентрации для каждой группы примесей III, V групп имеется максимальная величина $C_{max}^{зам}$, которая может наблюдаться при образовании узлов замещения в решетке кремния при лазерном отжиге [10]. Этот факт иллюстрируется рис. 4.17 в случае распределения сурьмы в кремнии, которое

построено в зависимости от глубины для общей концентрации и концентрации атомов замещения. Результаты, представленные на рис. 4.17, получены методами обратного резерфордского рассеяния и ионного каналирования. До концентраций $\sim 2 \cdot 10^{21}$ см⁻³ сурьма почти на 100% образует узлы замещения в решетке, но в приповерхностной зоне до глубины ~ 1300 Å общая концентрация почти в 2 раза выше, чем концентрация атомов замещения, которая относительно неизменна и равна $2 \cdot 10^{21}$ см⁻³. Это значение является пределом концентрации замещения сурьмы в кремнии при данной скорости кристаллизации (4,5 м/с).

В приповерхностной зоне, где общая концентрация примеси выше, чем концентрация атомов замещения, данное избыточное количество примеси размещается по границам хорошо развитой ячеистой структуры. Для иллюстрации на рис. 4.18 показана концентрация индия в кремнии. На этом рисунке профиль общей концентрации примеси и концентрации атомов замещения приведены вместе со снимками микроструктуры приповерхностного слоя. Из рисунка видно, что после лазерного отжига индий образует узлы замещения в кремнии, концентрация которых ограничена $C_{max}^{зам} \approx 1,5 \cdot 10^{20}$ см⁻³ при скорости кристаллизации 4,5 м/с. В приповерхностной зоне средствами просвечивающей электронной микроскопии выявляют эпитаксиальные столбики кремния со средним диаметром ~ 450 Å, выходящие на поверхность. Столбики окружены тонкими стенками (~ 50 Å), достигающими глубины ~ 1200 Å и содержащими чистый индий, который не образует узлов замещения в решетке кремния, а располагается в стенках ячеек приповерхностной структуры материала. Индий же, который образовал узлы замещения, захвачен эпитаксиальными столбиками кремния, выходящими на поверхность.

Образование ячеистой структуры у поверхности является следствием нестабильности границы раздела жидкой и твердой фаз, возникающей в процессе кристаллизации в результате концентрационного переохлаждения на данной границе [12, 16]. Более детально это явление обсуждается в п. 4.2.9.

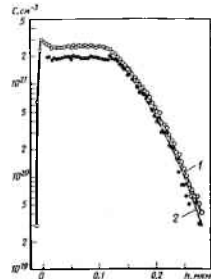


Рис. 4.17. Распределение концентрации ¹²¹Sb по глубине кремния с ориентацией (100) после имплантации (энергия 200 кВ, доза атомов $4,5 \cdot 10^{16}$ см⁻²) и лазерного отжига [43]:
1 — общая концентрация; 2 — концентрация атомов замещения

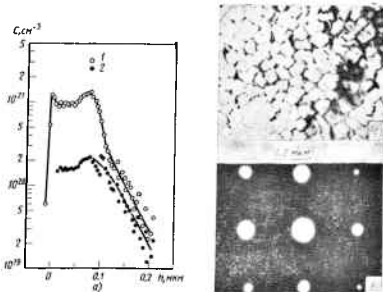


Рис. 4.18. Распределение концентрации ^{115}In по глубине кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$ после имплантации (энергия 125 кэВ, доза атомов $1,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и лазерного отжига (а) и микроструктура полученного слоя (б, е) [15]:

1 — общая концентрация; 2 — концентрация атомов замещения

Используя методику, подобную описанной выше, авторы работы [10] определили значения C_{max}^0 для пяти элементов III, V групп периодической системы элементов в кремнии с ориентацией $\langle 100 \rangle$ при скорости кристаллизации 4,5 м/с [10]. Эти значения приведены в табл. 4.2 в сравнении с соответствующими предельными растворимостями в равновесных условиях (C_s^0). У каждой из примесей величина C_{max}^0 превышает C_s^0 (от четырехкратного превышения у мышьяка, до 500-кратного у висмута). Каждая из примесей име-

4.2. Предельные растворимости в условиях равновесия (C_s^0) и лазерного отжига (C_{max}^0)

Примесь	$C_s^0, \text{см}^{-3} \cdot ^\circ$	$C_{\text{max}}^0, \text{см}^{-3}$	Примесь	$C_s^0, \text{см}^{-3} \cdot ^\circ$	$C_{\text{max}}^0, \text{см}^{-3}$
As	$1,5 \cdot 10^{21}$	$6,0 \cdot 10^{21}$	Ga	$4,5 \cdot 10^{19}$	$4,5 \cdot 10^{20}$
Sb	$7,0 \cdot 10^{19}$	$2,0 \cdot 10^{21}$	In	$8,0 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{20}$
Bi	$8,0 \cdot 10^{17}$	$4,0 \cdot 10^{20}$			

* По данным работы [28].

ет низкую растворимость в кремнии и, как показано в работе [29]), ее невозможно повысить при кристаллизации, если отсутствует отклонение от локального равновесия на границе раздела между фазами. Поэтому высокие C_{max}^0 в сравнении с C_s^0 убедительно свидетельствуют о неравновесном механизме процесса эпитаксиальной перекристаллизации расплава в условиях лазерного отжига.

Важно отметить, что предельные растворимости примесей не зависят от того, каким образом их вводят в кристаллическую структуру кремния. В недавнем исследовании [44] показано, что предельные значения растворимости, близкие к тем, которые приведены в табл. 4.2, могут наблюдаться при лазерном облучении покрытия на кремнии, состоящего из чистой примеси. На рис. 4.19 показана максимальная общая концентрация сурьмы и концентрация образованных ею атомов замещения, определенные после нанесения сурьмы на поверхность кремния с последующим облучением рубиновым лазером. Концентрация атомов замещения равна $1,03 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ и не зависит от толщины покрытия, нанесенного на кремний, и плотности энергии лазерного импульса. Она исключительно хорошо согласуется с данными табл. 4.2. Предельные концентрации также не зависят от того, лазерным или электронным лучом производился отжиг, и, по-видимому, должны определяться лишь скоростью кристаллизации и, возможно, кристаллографической ориентацией подложки.

Как обсуждалось в п. 4.2.5, включение примеси в кристаллическую решетку с такими высокими концентрациями является резу-

льтатом захвата атомов примеси в процессе затвердевания [41, 42, 45, 46]. Это означает, что примеси могут захватываться в твердой фазе в том случае, если они не успевают достаточно быстро проходить границу раздела между жидкой и твердой фазами, с тем чтобы устанавливалось равновесие на этой границе. При быстром затвердевании новые слои атомов добавляются к поверхности кристалла с такой большой скоростью, что атомы примеси не успевают уйти из формирующейся твердой фазы. Важно отметить, что

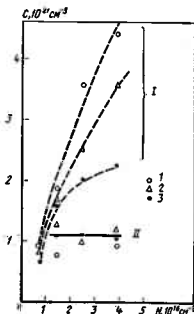


Рис. 4.19. Растворимость сурьмы (C) в зависимости от ее концентрации N , нанесенной на поверхность кремния перед лазерной обработкой с плотностью энергии 1,1 (1), 1,45 (2) и 2 Дж/см 2 (3):

I — общая концентрация сурьмы; II — концентрация атомов замещения ($1,03 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$).

измеренные значения C_s^{max} , близки к предельным значениям для захвата примесей, предсказанным на основе термодинамических соображений [45].

4.2.7. Сравнение максимальных концентраций примеси в областях твердой и жидкой фаз

Равновесные предельные значения растворимости могут быть значительно превышены при низкотемпературной эпитаксиальной перекристаллизации твердой фазы [39, 47, 48] (см. гл. 5). В табл. 4.3 приведены сравнительные данные по значениям C_s^{max} , достигаемым при жидкофазной и твердофазной эпитаксиальной перекристаллизации и соответствующим равновесным значениям C_s^0 [48]. Такое сравнение показывает, что предельные растворимости примеси, которые могут быть достигнуты в двух видах перекристаллизации, различаются незначительно, хотя временные масштабы процессов отличаются на много порядков. При твердофазной эпитаксиальной перекристаллизации внедрение примеси в решетку

4.3. Значения растворимостей в кремнии, полученные при твердофазной эпитаксиальной перекристаллизации (C_{ss}^{max}) и импульсном лазерном отжиге (C_{sl}^{max}), в сравнении с равновесными значениями C_s^0

Примесь	C_s^0 , см ⁻³	C_{ss}^{max} , см ⁻³	C_{sl}^{max} , см ⁻³
As	$4,5 \cdot 10^{21}$	$9,0 \cdot 10^{21}$	$6,0 \cdot 10^{21}$
Sb	$7,0 \cdot 10^{19}$	$1,1 \cdot 10^{21}$	$2,0 \cdot 10^{21}$
In	$8,0 \cdot 10^{17}$	$5,0 \cdot 10^{19}$	$1,5 \cdot 10^{20}$

происходит из-за ее захвата на движущейся границе раздела между аморфной и кристаллической фазами [39]. При температурах отжига $\sim 550^\circ\text{C}$ скорость указанной выше границы составляет только 10^{-10} м/с, но длительность пребывания примеси на границе раздела очень большая, так как она обратно пропорциональна коэффициенту диффузии в твердой фазе, который очень мал. Вследствие этого даже в твердой фазе можно таким образом выбрать температурный диапазон, чтобы время пребывания примеси на границе раздела было больше, чем время перекристаллизации монослоя, и происходил захват. При более высоких температурах отжига, однако, будет протекать выпадение количества примеси, избыточного по отношению к пределу растворимости ее в равновесных условиях для данной температуры [48]. В условиях твердофазной эпитаксиальной перекристаллизации избыток примеси над C_{ss}^{max} будет выделяться случайным образом и не будет упорядоченных ячеистых структур в приповерхностном слое, характерных для импульсного лазерного отжига.

4.2.8. Процессы, ограничивающие растворимость примесей замещения

Максимальные растворимости примесей замещения, которые могут быть достигнуты при лазерном отжиге кремния после его ионной имплантации, ограничиваются тремя процессами [15]. Первый из них — искажение кристаллической решетки — ставит практический предел введению бора в кремний при обработке импульсным лазером. При образовании бором узлов замещения в решетке кремния при лазерном отжиге решетка подвергается одномерному сокращению в зоне имплантации, которое протекает в направлении, нормальном к поверхности [49]. Сокращение обусловливается тем, что радиус действия ковалентной связи бора значительно меньше, чем у атома кремния, который замещается атомом бора. Сокращение происходит только в одном направлении по той причине, что имеет место притяжение приповерхностного слоя к нижележащим кристаллическим плоскостям. Величина сокращения пропорциональна локальной концентрации бора, и оно приводит к деформации в имплантированной зоне. Если при этом будет превышен предел прочности кремния, в зоне имплантации появятся трещины [15]. Для бора в кремнии трещины появляются при превышении концентрации $\sim 4\%$. При меньшей концентрации трещины будут отсутствовать, но зона имплантации будет деформирована. Чтобы увеличить концентрацию атомов замещения бора при лазерном отжиге, необходимо одновременно вводить примесь, которая вызывает расширение кристаллической решетки кремния. Такой примесью может служить германий, олово, галлий или индий.

Вторым процессом, ограничивающим растворимость примесей замещения при лазерном отжиге, является нестабильность границы раздела фаз, которая развивается при перекристаллизации и приводит к побочной сегрегации примеси, отражающейся от границы, и к формированию упорядоченных ячеистых структур в приповерхностном слое [12, 16, 17]. Данный процесс является доминирующим в случае введения таких примесей в кремний, как сурьма, галлий, индий и висмут, а примеры, его иллюстрирующие, приведены на рис. 4.17 и 4.18. Другие примеры будут рассмотрены в п. 4.2.9. Нестабильность границы раздела будет наблюдаться только тогда, когда коэффициент распределения меньше единицы и когда высокая концентрация отражаемых от границы атомов примеси.

В случае, когда эта концентрация низка, межфазная граница остается стабильной при перекристаллизации и отражающиеся атомы примеси собираются в приповерхностной зоне (см. рис. 4.6). Нестабильность границы раздела приводит к образованию ячеек из-за концентрационного переохлаждения жидкой фазы на данной границе. Чтобы подавить появление нестабильности и ввести больше атомов замещения примеси в решетку, необходимо увеличить термический градиент в жидкой фазе, а это означает, что должна быть увеличена скорость перекристаллизации. Подтверж-

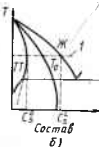
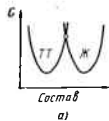


Рис. 4.20. Схема, поясняющая использование методики определения термодинамического предела захвата примеси:
а — зависимость свободной энергии от состава; б — фазовая диаграмма; Т — температура начала снижения растворимости; Ж — жидкость; ТТ — твердое тело

дающие такую трактовку процесса данные имеются и будут обсуждены ниже.

Кроме ограничений, накладываемых на концентрацию примеси замещения из-за деформации кристаллической решетки и нестабильности границы раздела при перекристаллизации (концентрационного переохлаждения), имеются и прогнозируемые термодинамические ограничения захвата примеси в кремнии [45]. Идеи, служащие основой таких ограничений, иллюстрируются схематически на рис. 4.20. На этом графике гиббсовской свободной энергии, представленной в зависимости от состава при заданной температуре, линии солидуса и ликвидуса пересекаются в одной точке, являющейся верхним пределом концентрации примеси в твердой фазе. Данная предельная концентрация может реализоваться при любом составе жидкой фазы, если не требуется выделения зародышей кремния в процессе лазерного отжига. Геометрическим местом предельных точек на равновесной фазовой диаграмме при различных температурах будет кривая T_0 , ограничивающая максимальные концентрации примеси в твердой фазе, которая образуется из жидкости при любой температуре, даже с бесконечной скоростью перекристаллизации. Таким образом, кривая T_0 определяет термодинамическую границу бездиффузионного затвердевания. Для систем с растворимостью, убывающей с уменьшением температуры, термодинамические соображения могут быть использованы для простой оценки максимальной концентрации C_s^t по кривой T_0 . Эта максимальная концентрация на кривой T_0 будет соответствовать концентрации на линии ликвидуса при температуре начала снижения растворимости [45].

Прогнозируемые значения C_s^t для пяти примесей в кремнии [45] приведены в табл. 4.4 в сравнении с измеренными значениями максимальных растворимостей примесей замещения $C_s^{\max}$, полученных при двух различных скоростях перекристаллизации [15]. Лазерный отжиг при температурах 300 и 77 К реализует скорости кристаллизации 4,5 и 6 м/с. При любой из этих скоростей значения $C_s^{\max}$ близки к прогнозируемым по термодинамическим ограничениям для захвата примеси. Примеси, у которых коэффициенты k' очень близки к единице (As и Sb взяты из табл. 4.1), имеют экспе-

4.4. Максимальные значения концентрации примесей замещения $C_s^{\max}$, полученные при скоростях кристаллизации 4,5 и 6 м/с, в сравнении с равновесными значениями C_s^e и значениями, соответствующими термодинамическим ограничениям C_s^t

Примесь	$C_s^e, \text{см}^{-3}$	$C_s^{\max}$ ($v=4,5 \text{ м/с}$), см^{-3}	$C_s^{\max}$ ($v=6,0 \text{ м/с}$), см^{-3}	$C_s^t, \text{см}^{-3}$
As	$1,5 \cdot 10^{21}$	$6,0 \cdot 10^{21}$	$6,0 \cdot 10^{21}$	$5 \cdot 10^{21}$
Sb	$7,0 \cdot 10^{19}$	$2,0 \cdot 10^{21}$	$6,0 \cdot 10^{21}$	$3 \cdot 10^{21}$
Ga	$4,5 \cdot 10^{19}$	$4,5 \cdot 10^{20}$	$8,8 \cdot 10^{20}$	$6 \cdot 10^{21}$
In	$8,0 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{20}$	$2,9 \cdot 10^{20}$	$2 \cdot 10^{21}$
Bi	$8,0 \cdot 10^{17}$	$4,0 \cdot 10^{20}$	$1,1 \cdot 10^{21}$	$1 \cdot 10^{21}$

риментально определенные растворимости, близкие к прогнозируемым из термодинамических ограничений. Растворимости, определенные для примесей с относительно низкими значениями k' (Ga, In), несколько ниже прогнозируемых, но по величине одного порядка с ними. Для галлия, индия и висмута значения $C_s^{\max}$, полученные при скорости 6 м/с, в 2—3 раза больше, чем значения, полученные при скорости перекристаллизации 4,5 м/с. Эти значения еще ограничиваются нестабильностью границы раздела при перекристаллизации, но они указывают на то, что при больших скоростях кристаллизации наступление нестабильности может задерживаться до тех пор, пока на границе раздела не накопится примесь в большей концентрации, как это следовало из обсуждения, в п. 4.2.7. Важно отметить, что при скорости перекристаллизации $\sim 6 \text{ м/с}$ концентрация висмута в узлах замещения решетки превышает равновесный предел растворимости более чем на три порядка.

Для мышьяка, имплантированного в кремний (см. табл. 4.4) изменение максимальной концентрации атомов замещения при увеличении скорости перекристаллизации от 4,5 до 6 м/с не происходит. Это свидетельствует о возможном достижении термодинамического предела растворимости мышьяка в кремнии, что вполне вероятно, так как определенное значение k' в этом случае $\sim 1,0$ (см. табл. 4.1). Тот факт, что $C_s^{\max}$ превышает прогнозируемый из термодинамических соображений предел, объясняется, возможно, неточностями равновесной фазовой диаграммы, по которой этот предел был предсказан.

При другом методическом подходе к прогнозированию максимальных растворимостей примесей замещения было принято, что $C_s^{\max} = C_s^e k' / k_0$ [44, 50]. Уравнение соответствует предположению, что можно построить кинетическую фазовую диаграмму, соответствующую высоким скоростям перекристаллизации, достигаемым при лазерном отжиге, простым смещением равновесной линии солидуса в область более высоких концентраций примеси, соответ-

ственно с величиной k' . Эта модель не предполагает смещения линии ликвидуса из равновесного положения, что вполне обосновано, если не требуется выделения зародышей фазы кремния. Прогнозирование максимальных растворимостей примесей замещения согласно такой модели находится в хорошем соответствии с измеренными величинами при различных скоростях перекристаллизации (т. е. различных значениях k'). Кроме того, указанное уравнение приводится к оценкам Кана [45] при условии, что k' стремится к единице.

4.2.9. Концентрационное переохлаждение и выделение вторичных фаз

Как отмечено выше в этой главе, существуют достаточно определенные пределы концентраций малорастворимых примесей, которые могут быть захвачены в узлах замещения решетки кремния при лазерном отжиге. В начале настоящего обсуждения важно отметить различие между теми примесями, которые проявляют достаточную растворимость в переходном проплавленном слое и теми, которые обнаруживают лишь слабую растворимость в жидком кремнии. Это характерное различие может приводить к существенно различному протеканию выделения вторичных фаз вследствие лазерного отжига.

Наличие избыточно высоких концентраций имплантированных ионов примесей, которые проявляют существенную растворимость в расплавленном кремнии, может приводить к образованию очень характерных ячеистых картин микросегрегации при лазерном отжиге [51, 52]. Это явление относят к неустойчивости границы раздела при перекристаллизации из-за концентрационного переохлаждения в расплаве при последующем затвердевании [12, 52]. Подобные структуры сегрегации могут быть получены при легировании поверхностей полупроводников из металлических пленок [53, 54]. Тип структуры, получаемой в ионно-имплантированном железом (Fe^+) слое кремния (100), хорошо описан в работе по лазерному отжигу [52]. В данном случае исходный имплантированный слой имел аморфную структуру (рис. 4.21, а). Однако после отжига, выполненного рубиновым лазером при плотности энергии 2.2 Дж/см², искаженная структура кремния трансформировалась в монокристаллическую с полосами сегрегированной примеси, оставшейся в матрице (рис. 4.21, б). Картина микросегрегации при этом была упорядоченной, что хорошо видно на снимке поверхности (рис. 4.21, в), на котором выявлена ячеистая структура островков монокристаллического кремния, окруженных стенками сегрегированной примеси. Средний размер ячейки составлял около 90 нм, а выделившаяся примесь (железо) образовала силицидную фазу, вступив в соединение с матрицей, которое идентифицировано при электронной дифракции как фаза FeSi_2 (рис. 4.21, г, д) [52]. Точно такая же фаза образуется в решетке кремния при равновесных условиях обычного отжига в печи [55].

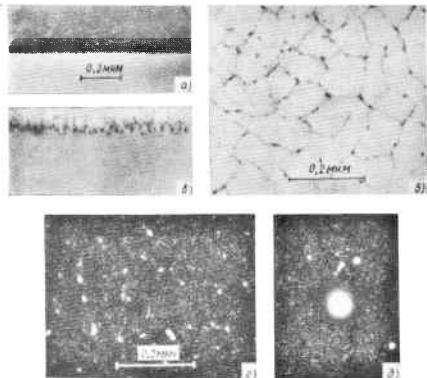


Рис. 4.21. Просвечивающие электронные микрофотографии и картины рентгеновской дифракции кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$, имплантированного ионами железа с дозой $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при энергии 150 кэВ [52]:

а, б — поперечное сечение образца сразу после имплантации и после лазерного отжига с плотностью энергии 2.2 Дж/см² соответственно; в — снимок поверхности отожженного образца с ячеистой структурой в светлом поле; г — то же, в темном поле с использованием рефлекса 110 FeSi_2 , показанного стрелкой на дифракционной картине (д).

Образование ячеистых структур при лазерном отжиге слоев кремния, содержащих примеси, наблюдалось и в случаях использования таких примесей, как платина, медь или кобальт. Наиболее тщательно изучению подвергалась система имплантированный индий — кремний с ориентацией $\langle 100 \rangle$ [16, 17]. Сегрегационные ячейки, образованные в такой системе при обработке ее лазером с модулированной добротностью при плотности энергии 1.6 Дж/см², показаны на рис. 4.22, а. В данном случае также методом электронной дифракции была идентифицирована выделившаяся из кремния вторичная фаза в виде металлического индия (рис. 22, б). Более того, тщательное измерение стенок ячеек и регулирование условий отжига позволили показать применимость теории морфологической стабильности Маллинса и Секерки [56] к эволюции ячеек. Теория экспериментально проверена в обычном

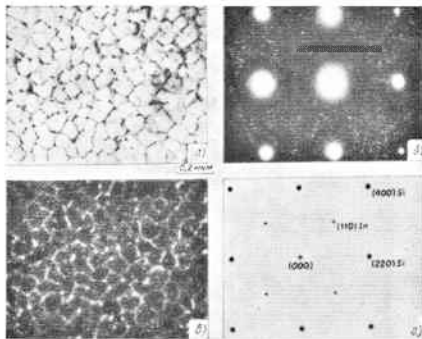


Рис. 4.22. Просвечивающие электронные микрофотографии и дифракционные картины поверхности кремния (100), имплантированного ионами индия с дозой $1,25 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и отожженного импульсом лазера с плотностью энергии $1,57 \text{ Дж/см}^2$ [16]:

а — ячеистая структура; б — дифракционная картина, выявляющая рефлексы Si и In; в — темнопольное изображение с рефлексами In; г — схематическое изображение дифракционной картины

диапазоне скоростей роста кристаллов ($10^{-5} \dots 10^{-2} \text{ см/с}$), при котором нарушение границы раздела фаз происходит в масштабе D/v , где D — коэффициент диффузии примеси в жидком кремнии, а v — скорость кристаллизации. Указанное нарушение происходит тогда, когда дестабилизирующее действие перераспределения примеси преобладает над стабилизирующим действием термических градиентов в системе. Однако при очень больших скоростях кристаллизации, которыми характеризуется процесс лазерного отжига, масштаб длины волны возмущения (D/v) становится очень малым, и деформируемая граница раздела имеет большую кривизну. Это приводит к сильной стабилизации под действием эффекта Гиббса — Томсона [57]. В результате требуется очень большая степень концентрационного переохлаждения для того, чтобы нарушение границы раздела приводило к образованию ячеек сегрегации. Кроме того, в указанных условиях большую роль играет сильная зависимость коэффициента сегрегации от скорости перекристаллизации. До

настоящего времени эти теоретические предсказания не были уточнены в экспериментах, но с появлением лазерного отжига могут быть исследованы новые высокоскоростные режимы перекристаллизации.

Корреляция между теорией и экспериментом может быть установлена несколькими методами. Например, можно рассмотреть общий диапазон условий, в которых существует стабильность или нестабильность границы раздела. Такой подход, предложенный в работе [17], иллюстрируется рис. 4.23, на котором критический параметр концентрации примеси $mC_s/(DG)$ представлен в зависимости от коэффициента сегрегации на границе раздела k , где m — угловой коэффициент линии ликвидуса для двойного сплава; C_s — концентрация примеси в кристалле; G — безразмерный температурный градиент. Сплошными линиями на рис. 4.23 показаны теоретически рассчитанные границы между режимами стабильности и нестабильности в системе индий — кремний для трех различных скоростей перекристаллизации. Дополнительные данные, полученные экспериментально для кремния, имплантированного индием и подвергнутого лазерному отжигу, также приведены на рис. 4.23.

Очевидно, что экспериментально полученные границы, лежащие на рисунке между точками, помеченными крестиками и треугольниками, весьма близки к теорети-

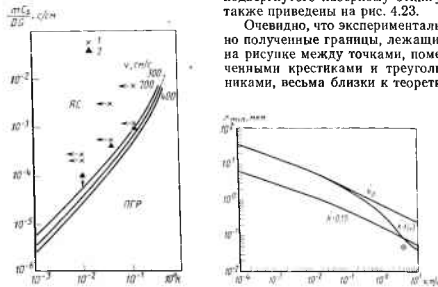


Рис. 4.23. Критический параметр концентрации в зависимости от коэффициента сегрегации. Кривые соответствуют расчетным границам между стабильным и нестабильным режимами, точки (1 — наличие ячеек; 2 — отсутствие ячеек) — экспериментальным данным [17]; ПГР — плоская граница раздела; ЯС — ячеистая структура

Рис. 4.24. График размера ячеистых структур при наступлении нестабильности границы раздела в зависимости от скорости перекристаллизации системы индий — кремний. Кривые построены для различных значений коэффициента сегрегации, а точкой отмечены экспериментальные данные [16]

чески предсказанным аналогам, особенно если учесть, что вычисления проводились аналитически, без всяких подгоночных параметров.

Второй пример приложения теоретических соображений показан на рис. 4.24, где рассчитанный размер ячеек в системе индий — кремний представлен в зависимости от скорости перекристаллизации [16]. Три кривых на этом рисунке относятся к величинам эффективного коэффициента сегрегации, равным равновесному значению ($k_0 = 4 \cdot 10^{-4}$), т. е. значению, равному 0,15, которое соответствует постоянной скорости перекристаллизации 4 м/с, и в зависи-

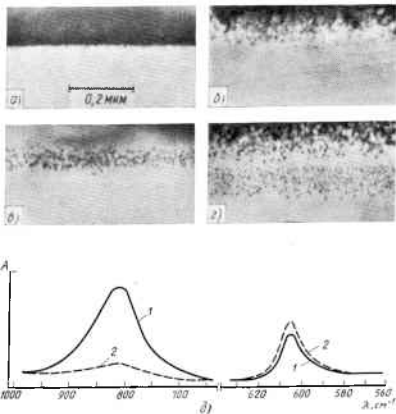


Рис. 4.25. Просвечивающие электронные микрофотографии поперечных сечений поверхностного слоя кремния, имплантированного углеродом с дозой ионов 10^{16} при энергии 40 кэВ [58].

а — сразу после имплантации; б — после лазерного отжига с плотностью энергии 2 Дж/см² при комнатной температуре подложки; в — то же, при температуре подложки 77 К; д — после лазерного отжига при комнатной температуре и последующего отжига в печи при 1000°C в течение 30 мин (выделяется нижняя полоса вновь образованных частиц вторичной фазы); е — спектры ИК-поглощения А для случаев б (1) и в (2); отмечаются пики углерода при 607 см⁻¹ в SiC при 612 см⁻¹.

мости от скорости перекристаллизации. Последняя кривая, безусловно, дает лучшую аппроксимацию, и экспериментальные данные, отложенные на рисунке точками, показывают, насколько хорошо теория соответствует опыту.

В некоторых случаях примеси, вводимые в кремний, обладают малой растворимостью как в твердой, так и в жидкой фазах, и поэтому при лазерном отжиге могут наблюдаться иные сегрегационные процессы. Хороший пример этого — поверхность (111) кремния, имплантированная углеродом [58], для которой доминирующим параметром, определяющим конечное состояние системы, является скорость перекристаллизации. Как показано на рис. 4.25, а имплантация 10^{16} ионов углерода С+ при энергии 40 кэВ привела вначале к образованию аморфного слоя кремния. Тем не менее после отжига излучением рубинового импульсного лазера с длительностью импульса 30 нс, плотностью энергии 2 Дж/см² и при комнатной температуре подложки в нижней части слоя образовался монокристаллический кремний, а верхняя часть зоны содержала плотные скопления частиц вторичной фазы β—SiC (рис. 4.25, б). Эти частицы распределены случайным образом без признаков образования ячеистой структуры. Однако с увеличением скорости перекристаллизации от 2,5 до 3,5 м/с при охлаждении подложки до 77 К, было обнаружено, что выделение вторичной фазы существенно снижается (рис. 4.25, в). Действительно, большая доля атомов углерода занимает узлы замещения в кристаллической решетке кремния в результате захвата, о чем свидетельствует изменение формы отдельных пиков ИК-поглощения в полосе частот 607 см⁻¹ (рис. 4.25, д). Образование углеродом узлов замещения также происходит при отжиге, обеспечивающем скорость перекристаллизации 2,5 м/с. Наивысшая концентрация атомов замещения углерода достигает $\sim 2 \cdot 10^{20}$ см⁻³, что превышает равновесное значение на 2,5 порядка [58]. Метастабильность таких твердых растворов обнаруживается при использовании последующего отжига в печи при 1000°C, в результате которого происходит твердофазное выделение примеси замещения (рис. 4.25, г). Однако выделения вторичной фазы β—SiC, образующиеся после лазерного отжига, должны были бы формироваться в то время, пока кремний еще расплавлен, поскольку растворимость углерода в жидком кремнии [59] составляет только $\sim 4 \cdot 10^{18}$ см⁻³ при температуре плавления. Выделение вторичной фазы из расплава подавляется ростом скорости перекристаллизации, так как интенсификация захвата снижает концентрацию примеси в расплаве и одновременно уменьшает длительность пребывания в расплавленном состоянии.

Пример более необычного поведения примеси с низкой растворимостью иллюстрируется работой по лазерному отжигу кремния с ориентацией <100>, имплантированного аргоном [52], из которой взят рис. 4.26. Исходный образец был имплантирован Ar⁺ с дозой ионов $2 \cdot 10^{15}$ см⁻² при энергии 150 кэВ, в результате чего образовался слой с аморфной структурой. Тем не менее отжиг рубиновым

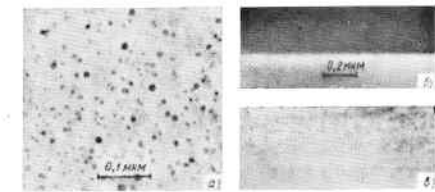


Рис. 4.26. Просвечивающие электронные микрофотографии поверхности кремния (100), имплантированного ионами аргона Ar^+ с дозой $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при энергии 150 кэВ [52]:

а — снимок поверхности с перекристаллизацией, отожженного лазером с плотностью энергии 2.2 Дж/см² (видны пузырьки); б и в — поперечные сечения слоев сразу после имплантации и после лазерного отжига при плотности энергии 2.2 Дж/см² соответственно

лазером с плотностью энергии 2.2 Дж/см² привел к совершенной перекристаллизации разупорядоченного слоя кремния, и в нем осталось немного протяженных дефектов кристаллической структуры. Однако отожженная зона (рис. 4.26, а) содержит плотную сетку пузырьков, заполненных газом. Их распределение по глубине соответствует распределению имплантированного аргона, как это видно из фотографий поперечного сечения (рис. 4.26, б, в). Было отмечено, что почти весь аргон выделился в расплаве кремния в свободную фазу, произошли рост пузырьков и их коалесценция. Будучи относительно неподвижными, пузырьки остались захваченными на своих местах в тот момент, когда произошла перекристаллизация.

В приведенном выше обсуждении рассматривалось выделение вторичной фазы примеси, которое происходит в процессе самого лазерного отжига. Однако также можно реализовать растворение имеющихся в системе вторичных фаз примесей, обладающих некоторой растворимостью. Так, например, если фосфор диффундирует в монокристалл кремния из газа [60], то образуются много дислокационных петель и в то же время фаза силицидов. Когда такой образец подвергался лазерному отжигу, было обнаружено, что дефекты и выделившаяся вторичная фаза почти полностью переходили в зону временного проплавления. Этот эффект иллюстрируется рис. 4.27, на котором показано, что кремниевая матрица освобождалась от частиц вторичной фазы на глубину, которая зависит от плотности энергии лазерного излучения. Аналогичное растворение вторичной фазы наблюдалось в слоях кремния после диффузионного борирования и лазерного отжига [8]. Таким образом, ясно, что лазерное проплавление и высокоскоростная перекристал-

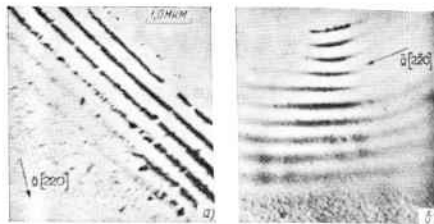


Рис. 4.27. Просвечивающие электронные микрофотографии в светлом поле, свидетельствующие об увеличении глубины отжига с ростом плотности энергии лазерного импульса [60].

а — 2 Дж/см²; б — 3 Дж/см²

лизация могут сопровождаться процессами выделения примесей и их растворения, которые характеризуют новые режимы перекристаллизации.

4.2.10. Выводы по кристаллизации

Лазерный отжиг имплантированного ионами кремния дает возможность фундаментальных исследований неравновесных процессов кристаллизации. Уровень понимания, который достигнут в отношении этих необычных условий кристаллизации, впечатляет, тем более, что первые исследования были выполнены всего несколько лет назад. Такие достижения были получены в результате того, что можно было использовать два дополняющих друг друга неравновесных метода обработки — ионную имплантацию и импульсный лазерный отжиг, обеспечивая выполнение экспериментов в контролируемых условиях.

При быстрой жидко-фазной эпитаксиальной перекристаллизации имплантированные примеси элементов III, V групп могут быть введены в кристаллическую решетку в таких концентрациях, которые на порядок превосходят равновесные пределы растворимости. Для многих случаев определены коэффициенты распределения примесей в кремнии на границе раздела фаз в зависимости от скорости перекристаллизации. Были развиты теоретические модели, которые количественно описывают процессы захвата примесей. Пределы растворимости замещения, которые достигаются при лазерном легировании, также оценены и выяснены факторы, их определяющие. Определенные экспериментально, данные пределы ока-

зались в согласии с термодинамическими оценками для бездиффузионного затвердевания.

В будущем подобного рода эксперименты могут выполняться как при более высоких, так и при более низких скоростях кристаллизации. Чтобы увеличить эту скорость, необходимо использовать более короткие импульсы облучения, а для замедления необходимо увеличить время подвода энергии. Вопросами, которые требуют дальнейшего, более глубокого изучения являются: определение коэффициентов распределения при достижении ими насыщения, более тщательная проверка прогнозируемых термодинамических пределов введения примесей, роль ориентационных эффектов в захвате примесей, введение примесей внедрения и переходы в аморфное состояние. Результаты данных экспериментов должны обеспечить твердую основу для понимания высокоскоростной неравновесной кристаллизации.

4.3. Свойства поверхности

В п. 4.2 описывались процессы высокоскоростной неравновесной кристаллизации, которые могут быть изучены при импульсном лазерном отжиге полупроводников. В процессе быстрой жидкофазной эпитаксиальной перекристаллизации, вызванной лазерным отжигом, к кристаллу добавляются новые атомарные плоскости за время $\sim 10^{-10}$ с и процесс заканчивается на поверхности. После затвердевания зона перекристаллизации охлаждается до комнатной температуры с первоначальной скоростью $\sim 10^9$ К/с. Чрезвычайно высокие скорости охлаждения и неравновесная природа процесса эпитаксиальной перекристаллизации при лазерном отжиге дают основания предполагать, что свойства поверхностей (как структурные, так и электронные) отожженных лазером полупроводников должны значительно отличаться от свойств поверхностей, полученных обычными методами. Здесь будут обсуждены свойства поверхности кристаллов кремния (обладающих собственной проводимостью и высоколегированных), которые подвергались импульсному лазерному отжигу.

Для получения информации о свойствах поверхностной зоны (1...20 Å) отожженных лазером полупроводников облучение и последующий анализ должны выполняться в сверхвысоком вакууме (СВВ), т. е. при разрежении $\leq 10^{-7}$ Па. В исследованиях, описанных в данном параграфе, луч рубинового лазера с модулированной добротностью ($\lambda = 6943$ Å) вводился в систему, где поддерживался СВВ, через стеклянное окно, а образцы облучались при использовании режима одномоментных импульсов (TEM_{00}) рубинового лазера при плотностях энергии $\sim 0,2 \dots 4,0$ Дж/см². Длительность импульса поддерживалась постоянной (15 нс), а диаметр пучка был равен 3...6 мм. В спектроскопических исследованиях использовались в качестве падающих частиц электроны или фотоны, а детектируемыми частицами во всех случаях были электроны. По-

скольку свободная длина пробега электронов энергией 20...100 эВ очень мала, анализировался самый тонкий наружный слой толщиной ~ 20 Å. Кроме того, использовались различные поверхностно-чувствительные методы спектроскопии в качестве методов исследования свойств поверхности. В частности, метод Оже-электронной спектроскопии (ОЭС), который обладает способностью к разрешению элементов с атомным номером $Z \geq 3$, использовался для контроля содержания примесей и имплантированных атомов в поверхностном слое образца. Дифракция медленных электронов (ДМЭ) применялась для изучения геометрического порядка в структуре поверхностного слоя, равно как и для оценки внутри- и межатомных расстояний. Фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) применялась для получения информации об электронных свойствах на валентном и ядерном уровнях у поверхностных слоев.

4.3.1. Очистка поверхности кремния

Получение атомарно чистых поверхностей в СВВ имеет принципиальное значение в фундаментальных исследованиях физических и химических свойств поверхностей. Оно также очень важно в приборостроении, поскольку загрязнения, внесенные в процессе изготовления или применения, могут серьезно ухудшить характеристики прибора. Недавними работами показано, что самым эффективным и быстрым путем получения атомарно чистой поверхности кремния является импульсное лазерное облучение в СВВ.

Применение лазерного облучения для очистки поверхности кремния описано в работе [22], результаты которой представлены на рис. 4.28. Кривой I показан Оже-спектр, снятый с образца кремния, выдержанного на воздухе, после его помещения в вакуумную систему и откачки газа. На поверхности этого образца четко обнаруживается присутствие кислорода и углерода, а спектр в области $SiL_{2,3}$ VV-перехода (энергия 70—100 эВ) харак-

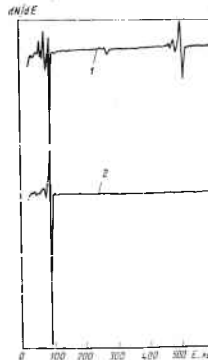


Рис. 4.28. Оже-электронный спектр неочищенной поверхности кремния до (1) и после лазерного отжига (2) с плотностью энергии $\sim 2,0$ Дж/см² [22]. Энергия первичного пучка составляла 2 кэВ, а плотность тока 5 мкА

теризует кремний в SiO_2 . Измерения по методу резерфордского обратного рассеяния в приповерхностной зоне дают оценку концентраций атомов кислорода и углерода $8,1 \cdot 10^{16}$ и $3,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ соответственно. Облучение одним импульсом с плотностью энергии $\sim 2,0 \text{ Дж/см}^2$ вызывает значительное снижение содержания кислорода и углерода в поверхностном слое. После же обработки пятью импульсами, Оже-спектр показывает, что концентрации кислорода и углерода находятся на уровне фона и они $\leq 0,1\%$ монослоя (кривая 2). Кроме того, форма линии спектра в зоне $\text{Si}_{2,3} \text{ VV}$ -перехода (энергия 70...100 эВ) соответствует чистому кремнию. Хотя методом Оже-спектроскопии нельзя обнаружить водородный Оже-переход, данные ФЭС свидетельствуют о том, что поверхностная зона свободна и от водорода [61]. Таким образом, облучение поверхности несколькими лазерными импульсами снижает концентрацию кислорода и углерода на поверхности по меньшей мере в 500 и 50 раз соответственно. Это снижение концентраций, достигаемое за время обработки примерно 30 нс, сравнимо с результатами неоднократной очистки тлеющим разрядом при обычном термическом отжиге в течение нескольких дней.

Было также изучено действие излучения импульсного лазера на образцы, которые были обработаны тлеющим разрядом в аргоне (энергия 1000 эВ, ток 5 мА; время облучения 30 мин). Облучение образцов лазерными импульсами с плотностью энергии $\sim 2 \text{ Дж/см}^2$, так же как и для необработанных разрядом образцов, привело к снижению в уровне Оже-сигналов, связанных с загрязнением поверхности кислородом и углеродом. Полное отсутствие признаков аргона в Оже-спектрометре при максимальной чувствительности анализатора наблюдалось уже после двух или трех импульсов. Кроме того, если атомарно-чистая поверхность выдерживалась в кислороде или окиси углерода, то ее можно было вновь сделать чистой после облучения пятью импульсами лазера.

Влияние плотности энергии на эффективность удаления загрязнений было качественно исследовано в диапазоне 0,3...3,2 Дж/см^2 . При этом наблюдались две основные тенденции в характере такого влияния. Во-первых, чем выше была плотность энергии, тем более интенсивно шла очистка в течение первого импульса. Во-вторых, при любой плотности энергии чем больше было импульсов, тем более полной была очистка. При плотности энергии выше $\sim 2,0 \text{ Дж/см}^2$ после пяти импульсов дальнейших изменений в степени очистки почти не наблюдалось. После 3,2 Дж/см^2 наблюдалось видимое оптическими методами разрешение структуры. Чтобы получить атомарно-чистые поверхности с помощью рубинового лазера, требуется плотность энергии более 1 Дж/см^2 .

Имеются два варианта окончательной судьбы исходных загрязнений поверхности кислородом и углеродом. Заметное повышение давления, наблюдаемое при первом лазерном импульсе, свидетельствует о десорбции загрязнений с поверхности при облучении. Поскольку импульсный лазерный отжиг приводит к образованию про-

плавленной зоны глубиной в несколько сотен нанометров, примеси могут интенсивно перераспределяться по механизму жидкофазной диффузии в расплаве. Полное и равномерное распределение по слою с толщиной, равной глубине проникновения фронта проплавления, приведет к снижению концентрации на поверхности до 0,3% монослоя кислорода и 0,1% монослоя углерода. Обе последних величины находятся на пределе разрешения Оже-спектроскопии и эти величины совпадают с описанными выше данными измерений.

Концентрация кислорода на поверхности и в приповерхностном слое до и после импульсного лазерного отжига недавно была исследована методами резерфордского обратного рассеяния и ядерного резонанса по реакции $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha')^{16}\text{O}$ в комплексе с Оже-электронной спектроскопией [62]. После облучения поверхности (100) кремния, покрытой естественным адсорбированным кислородом, восемью импульсами с плотностью энергии $\sim 1,55 \text{ Дж/см}^2$ в СВВ концентрация кислорода на поверхности по данным Оже-спектроскопии, составила $\leq 0,3\%$ монослоя. Концентрация атомов кислорода на средней глубине 1100 Å для интервала глубин 500...1700 Å составляла, по данным анализа ядерной реакции, $\leq 3,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Из этих данных был сделан вывод о том, что при импульсном лазерном облучении менее 1% кислорода диффундировало в объем и концентрация в объеме была существенно ниже, чем предельная растворимость кислорода в кремнии.

Отсутствие заметной диффузии кислорода в кремний было объяснено, исходя из того факта, что скорость растворения окисла в кремнии составляет, по данным Сари, полученным в 1981 г., около 10^{-5} см/мин . Поскольку толщина естественного окисного слоя на кремнии при облучении в СВВ составляет около 20 Å, то потребуются $\sim 1 \text{ с}$, чтобы внедрить этот слой в зону проплавления. Это время примерно на шесть порядков выше, чем время существования расплава при температуре выше 600 К. Чтобы свести к минимуму возможность перераспределения таких загрязнений, как кислород и углерод, наиболее эффективно вначале произвести катодное распыление поверхности при умеренных режимах в целях существенного удаления количества загрязнений, а затем лазерным отжигом получить атомарно-чистую поверхностную зону.

4.3.2. Изучение поверхности (100), (110) и (111) кремния после лазерного отжига

В п. 4.3.1 показано, что импульсным лазерным отжигом можно получать атомарно-чистые поверхности в СВВ. Ниже будут обсуждены возможности лазерного отжига с точки зрения упорядочения поверхностной зоны монокристалла. Поскольку образцы, использованные в этих исследованиях, не подвергались специальной очистке, кроме промывки спиртом перед помещением в вакуумную систему, все примеси удалялись при лазерной обработке. Сравнение картин дифракции медленных электронов после лазерного отжига

и используемых обычно методов отжига приведено на рис. 4.29 и 4.30.

Поверхность Si (100). После облучения одним лазерным импульсом с плотностью энергии ~ 2 Дж/см² наблюдалась четкая картина ДМЭ (2×1) с умеренной интенсивностью фона [18]. С последующими лазерными импульсами качество дифрактограммы улучшилось. Представленная на рис. 4.29, а дифрактограмма наблюдалась после пяти импульсов. Четкие дифрактограммы свидетельствуют о том, что кристаллический порядок после окончания жидкофазной эпитаксиальной перекристаллизации не нарушается до самых внешних монослоев.

После дополнительных лазерных импульсов картина ДМЭ не меняется. Подобная же картина (2×1) наблюдается для поверхностей кремния (100) при использовании обычного катодного распыления с последующим термическим отжигом (рис. 4.29, б). Рас-

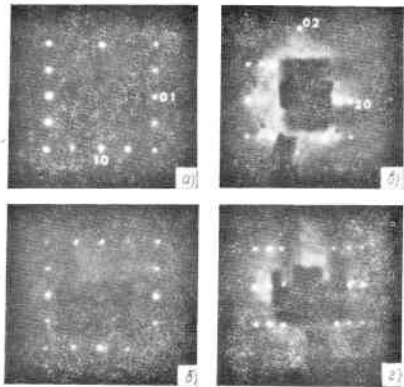


Рис. 4.29. Дифрактограммы, полученные методом ДМЭ с чистых (100) (а, б) и имплантированных (110) (в, г) поверхностей кремния при начальных энергиях пучка 49 эВ (а, б) и 92 эВ (в, г) [63]:

а, в — отжиг лазером; б, г — термический отжиг

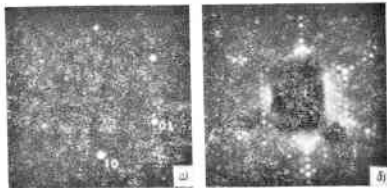


Рис. 4.30. Дифрактограммы, полученные методом ДМЭ с чистых (111) поверхностей кремния при начальных энергиях пучка 40 эВ (а) и 68 эВ (б) [19]: а — лазерный отжиг; б — термический отжиг

смотрение этой дифрактограммы показывает, что поверхность реконструируется (атомы в наружных монослоях расположены на расстояниях друг от друга, не совпадающих с расстояниями в объеме материала). Результаты указывают на то, что атомы в наружных слоях имеют при лазерном отжиге достаточно времени, чтобы перестроиться во вновь упорядоченную упаковку, с которой были получены (2×1) дифрактограммы. Это совпадает с предлагаемыми моделями структуры поверхности, в которых предполагаются только малые смещения атомов в заполненных наружных монослоях [64].

Поверхность Si (110). Дифракционная картина (1×2), полученная с поверхности (110) Si после пяти импульсов лазерного облучения с плотностью энергии ~ 2 Дж/см², приведена на рис. 4.29, в [63]. Подобная же картина с поверхности (110), подвергнутой термическому отжигу, приведена на рис. 4.29, г для сравнения. Хотя точное описание атомных упаковок в поверхностной зоне структуры (1×2) и не существует, но подобие дифрактограмм, полученных методом ДМЭ, показывает, что как и для поверхности (100) наблюдается та же перепорядоченная упаковка и после лазерного и после термического отжига.

Поверхность Si (111). Четкая, хорошо выраженная картина (1×1) ДМЭ показана на рис. 4.30, а. Она была получена с поверхности (111) кремния, подвергнутой облучению пятью импульсами лазера с плотностью энергии ~ 2 Дж/см² [19, 63]. В отличие от дифрактограмм поверхностей (100) и (110) эта картина дает основания предполагать, что в результате лазерного отжига образовалась обычная поверхностная (усеченная объемная) структура и нет никаких признаков какой-либо побочной перестройки. Картина (7×7) ДМЭ (см. рис. 4.30, б) всегда наблюдается на чистой термически отожженной поверхности кристалла кремния и свидетельствует о

перестройке структуры. Дополнительными исследованиями обнаружено, что картина (1×1) ДМЭ может наблюдаться для поверхности (111) в том случае, когда кристалл выдерживается при температуре 100...700 К в процессе лазерного отжига. Появление дифракционных пятен седьмого порядка, свидетельствующих о перестройке поверхности, наблюдается или после отжига облученной лазером поверхности при температурах, более 800 К, или при выдержке при этой температуре в процессе самого отжига. Нагревом в течение длительного времени (> 30 мин) при температурах выше ~ 800 К можно преобразовать отожженную лазером поверхность так, что будет наблюдаться отчетливая картина (7×7) ДМЭ. Отчетливость говорит о том, что структура, которой соответствует дифрактограмма (1×1) является метастабильной и, комбинируя лазерный отжиг с обычным термическим, можно циклически изменять структуры между двумя описанными ее видами.

Со времени первых исследований перестройки структуры поверхности (111) кремния после распыления в сочетании с отжигом было приложено много усилий для определения геометрических моделей, пригодных для описания такой атомной структуры и сбора экспериментальных данных для подтверждения данных моделей. Структурные модели для такой реконструкции поверхности можно разделить на два типа — гладкие и грубые [64]. Гладкие модели характеризуются заполненным наружным слоем с малыми смещениями атомов из положений, свойственных объемной структуре. Грубые модели относятся к наружным монослоям или двойным слоям, содержащим большое число вакансий. Наблюдения картин (1×1) ДМЭ позволяют предположить, что при сочетании температурно-временных условий, существующих в процессе лазерного отжига, атомы внешнего слоя или слоев не способны расположиться после перекристаллизации зоны проплавления в упорядоченные геометрические упаковки, характерные для реконструкции поверхности.

4.3.3. Структурная модель отожженного лазером Si $(111)-(1 \times 1)$

Тот наблюдаемый факт, что отожженная лазером поверхность (111) кремния в СВВ характеризуется дифрактограммой (1×1) ДМЭ наряду с тем, что данная поверхность после лазерной обработки атомарно чиста, дает основание полагать, что на таких поверхностях можно исследовать свойства полупроводников, у которых отсутствует упорядоченная побочная реконструкция поверхности. В частности, можно получить информацию о поверхностной релаксации. Одним из путей исследования данного вопроса может служить измерение интенсивностей дифрагированных электронных пучков в зависимости от энергии падающих электронов (профили $I-V$). Экспериментально определенные профили должны быть сравнены с данными, полученными из расчетов полностью преобразованной динамической ДМЭ, выполненных для различных структурных моделей геометрической упаковки наружных моносло-

ев. Мерой соответствия экспериментальных данных и результатов модельных расчетов может служить R -фактор (чем он ниже, тем лучше соответствие). Детальный анализ ДМЭ для отожженных лазером поверхностей $(111)-(1 \times 1)$ кремния и германия был выполнен в работе [20], результаты из которой, относящиеся к кремнию, обобщаются ниже.

В указанной работе использовали поверхность кремния (111) , облученную лазером с плотностью энергии на выходе ~ 2 Дж/см². Интенсивности дифрагированных электронных пучков определялись в зависимости от энергии электронов с использованием цилиндра Фарадея, работавшего как анализатор замедляющего поля. Данные получались для всех пучков с ориентациями $\{10\}$, $\{01\}$, $\{20\}$ и для трех из каждых пучков с ориентацией $\{11\}$ и $\{21\}$. На основе этих наблюдений и результатов предыдущих работ симметрично эквивалентные пучки усреднялись с той целью, чтобы получить набор данных, содержащий шесть усредненных профилей.

Экспериментальные данные сравнивались с расчетными результатами для полностью преобразованной динамической ДМЭ. Де-

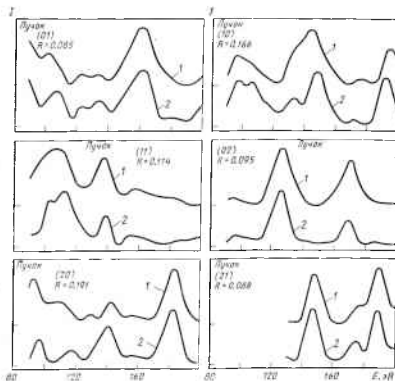


Рис. 4.31. Сравнение усредненных экспериментальных профилей $I-V$ (1) с расчетными данными (2) для $\Delta\epsilon_{12} = -25,5\%$; $\Delta\epsilon_{13} = 3,2\%$; $\phi_0 = 550$ К; $U_{01} = 4,5$ эВ

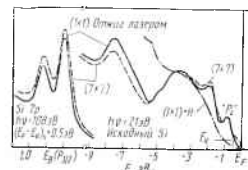
Такое описание расчетов приведено в работе [20] и ниже даны только их конечные результаты. Сравнение расчетных профилей динамической ДМЭ с измеренными профилями I—VI дает основание предположить, что первый межпослойный промежуток d_{12} сокращен на $(25,5 \pm 2,5)\%$, а второй промежуток d_{23} увеличен на $(3,2 \pm 1,5)\%$ по сравнению с промежуток в объеме материала. Расчетные профили для этих величин приведены на рис. 4.31, на котором показаны экспериментально полученные профили и факторы надежности R для отдельных пучков. Общий R -фактор, усредненный по шести пучкам, данные для которых приведены на рис. 4.31, равен 0,115, что указывает на хорошее соответствие между расчетом и экспериментальными данными по ДМЭ. Это также свидетельствует о высокой вероятности предполагаемой структуры модели. Более того, величина R значительно ниже, чем любое из известных значений, полученных методом ДМЭ при анализе любых полупроводников. Изменения межпослойных расстояний, определенные в этом исследовании, соответствуют изменению длины связи между ближайшими соседями от $-0,058$ до $+0,075$ Å.

Следует отметить, что интерпретация результатов, полученных в недавних работах по обратным высокотемпературным (~ 1150 K) переходам от структуры (7×7) к (1×1) , привела к выводу о том, что выше температуры перехода существует неупорядоченная поверхность [65]. Хотя данные ДМЭ, приведенные выше, подтверждают высокую вероятность структурной модели облученной лазером поверхности, они могут быть отнесены только к упорядоченным структурам. Так как для облученной лазером поверхности характерен необратимый переход структуры от (1×1) к (7×7) при ~ 700 K, то изучение этого перехода могло бы помочь в определении различий между моделями для каждой из поверхностных структур.

4.3.4. Электронная структура Si (111)-(1×1)

Исследование электронной структуры приповерхностной зоны отожженной лазером поверхности Si (111) представляет интерес с точки зрения данных ДМЭ, обсужденных выше. Теоретические расчеты в одноэлектронном приближении зонной структуры предсказывают, что такая поверхность должна быть металлической, с полузаполненной зоной состояний разорванных связей при энергии Ферми E_F , и должна очень сильно отличаться от наблюдаемой при отжиге поверхности Si (111)-(7×7) и поверхности спайности Si (111)-(2×1) [64]. Во всех этих расчетах предполагалось, что поверхностные состояния имеют зонную структуру. Были выполнены фотоземиссионные исследования с разрешением и с интегрированием по углам для валентных зон поверхностных состояний и для поверхностных сдвигов ядерных уровней, у отожженных лазером поверхностей Si (111)-(1×1), подготовленных, как для исследования ДМЭ, а также у поверхностей Si (111)-(7×7), подготовлен-

Рис. 4.32. Интегрированный по углам фотоземиссионный спектр для валентных зон и 2p-уровней ядер поверхностностей Si (111)-(1×1), отожженной лазером, и Si (111)-(7×7) отожженной термически. Два выделяющихся уровня поверхностных состояний видны для обеих поверхностей: уровни типа P_z при $-0,85$ эВ и уровни при $-1,8$ эВ [61]



ных термическим отжигом поверхности (1×1) [61]. Измерения проводились с использованием спектрометра с дисплеем на синхронном источнике излучения «Танталус-1».

Интегрированный по углам фотоземиссионный спектр представлен на рис. 4.32 для поверхности (1×1) , отожженной лазером, и для поверхности (7×7) , полученной термическим отжигом поверхности (1×1) до температуры ~ 1175 K. Штрих-пунктирной кривой для поверхности (1×1) показан спектр, полученный после выдержки в водороде $[\sim 500$ лемгюр (6,55 Па·с) активированного водорода], которая привела к образованию почти насыщенного монослоя водорода на поверхности. Разность между сплошной и штриховой кривой внутри диапазона энергий ~ 3 эВ относительно E_F соответствует эмиссии поверхностного состояния. Два характерных признака поверхностного состояния видны при энергии $-1,8$ и $-0,85$ эВ (относительно E_F) для поверхностей как (1×1) , так и (7×7) . Хотя эти признаки поверхностного состояния соответствуют различным угловым распределениям эмиссии, результаты, наблюдаемые у обеих поверхностей, одинаковы. Для поверхности (7×7) третий, более слабый пик виден для уровня Ферми E_F , который на величину энергии $(0,5 \pm 0,05)$ эВ выше максимума валентной зоны E_v . Он свидетельствует о четко выраженном гексагональном угловом распределении эмиссии, которое достигает максимума на границе зоны Бриллюэна элементарной ячейки поверхности (2×2) . Эти состояния при энергии E_F , которая соответствует $\sim 3\%$ от общей интенсивности эмиссии поверхностных состояний внутри диапазона ~ 3 эВ от E_F , как представляется, вызваны реконструкцией поверхности (7×7) от состояний $-0,85$ эВ. Такая реконструкция, проявляющаяся в соответствующем уменьшении интенсивности для (7×7) , не находится в согласии с предсказаниями расчетов одноэлектронной зоны для нереконструированной поверхности, и поэтому представляется несовпадающей со структурной моделью этой поверхности, определенной методом ДМЭ. С другой стороны, методы расчета, пренебрегающие внутривузловыми корреляциями, могут быть неправомыслины в определении поверхностных энергетических зон.

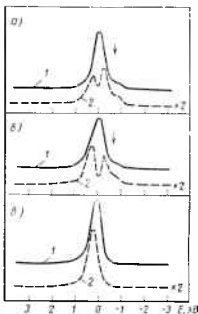


Рис. 4.33. Спектры Si $2p_{3/2}$ уровней ядер (1) для поверхностей Si (111)-(1 $\times$ 1) (а), Si (111)-(7 $\times$ 7) (б) и Si (111)-(1 $\times$ 1) (в); $h\nu=120$ эВ [61]:
2 — вклад внешнего двойного слоя поверхностных атомов

На рис. 4.33 приведены интегрированные по углам фотоэмиссионные спектры ядерных уровней Si $2p_{3/2}$ для поверхностей (1 $\times$ 1) и (7 $\times$ 7). Кривые 1 на этом рисунке соответствуют энергии фотонов $h\nu=120$ эВ, т. е. энергии, при которой спектры являются поверхностно чувствительными (глубина выхода 5,4 Å), а примерно половина интенсивности эмиссии соответствует внешнему двойному слою атомов кремния. Чтобы получать эти спектры, общий спектр $2p$ -уровня разделен на подобные компоненты $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$, а затем вычтен $2p_{3/2}$ -спектр

для «объемной» компоненты, соответствующей нижележащим слоям. Итоговые кривые 2 показывают спектральные распределения поверхностных ядерных уровней для наружных двух слоев поверхности (один двойной слой). Положение линий, соответствующих объему, оказалось идентичным (с точностью до энергии 20 мэВ) для обеих поверхностей, т. е. для них характерен тот же самый изгиб зоны на поверхности [$E_F-E_v=(0,5\pm 0,05)$ эВ].

Как видно из рис. 4.33, поверхностные ядерные $2p_{3/2}$ -уровни (кривые 2) для структур (1 $\times$ 1) и (7 $\times$ 7) очень сходны и сильно отличаются от спектра для Si (111)-H(1 $\times$ 1). Первые два спектра характеризуются пиками низкой энергии связи, причем для поверхности (1 $\times$ 1) этот пик при энергии $-0,8$ эВ относится к объему с интенсивностью, соответствующей величине $\sim(1/4\pm 1/12)$ слоя атомов, для поверхности (7 $\times$ 7) этот пик при энергии $-0,7$ эВ с интенсивностью, соответствующей $\sim(1/6\pm 1/12)$ поверхностного слоя атомов. Оба поверхностных спектра имеют ядерные уровни на высокоэнергетической стороне линии, соответствующей объему, расположенные примерно в одинаковом положении.

Большое сходство валентных зон поверхностных состояний и спектров поверхностных ядерных уровней для отожженной лазером поверхности (1 $\times$ 1) и термически отожженной поверхности (7 $\times$ 7) свидетельствует о том, что эти поверхности имеют сходные геометрии локальных связей и отличаются в основном геометрическими перестройками дальнего порядка, которые являются только возмущением средней геометрии локальных связей. В этом случае

возникает интересный вопрос в связи с данными ДМЭ [20], находящимися в таком хорошем соответствии с результатами использования модели структуры (1 $\times$ 1), которая, однако, не соответствует описанию электронной структуры поверхности. Одно из возможных объяснений указанных противоречий — это нечувствительность метода ДМЭ к нарушению дальнего порядка, если оно имеет место на поверхности (1 $\times$ 1).

Другим объяснением является тот факт, что фотоэмиссия может выявить релаксированную, упорядоченную структуру (1 $\times$ 1) только если поверхностные состояния обладают зонной структурой, как полагается в одноэлектронной зонной теории. Однако для этих узких поверхностных уровней могут быть очень важными корреляционные эффекты. Недавно были выдвинуты теоретические модели [66, 67], на основе которых можно согласовать эти исследования фотоэмиссии поверхности Si (111)-(1 $\times$ 1) с гипотезой неперестроенной релаксированной поверхности, полученной на основе данных анализа ДМЭ. В этих моделях полагается, что сильные корреляции определяют зонную структуру поверхностного состояния. Это предположение подтверждается, в частности, экспериментальным изучением поверхности спайности Si (111)-(2 $\times$ 1), при котором обнаружено существование двух состояний разорванных связей [68]. Обе модели предсказывают низкотемпературное антиферромагнитное основное состояние и падение дисперсии разорванной связи по Γ -I при низкой температуре. Эти предсказания могут быть проверены экспериментально.

Были опубликованы результаты еще двух работ по исследованию фотоэмиссии отожженной лазером поверхности Si (111)-(1 $\times$ 1) в различных условиях отжига [69, 70]. В них не было обнаружено занятых состояний в запрещенной зоне в согласии с описанными выше предположениями. В одной из этих работ на основе наблюдения слабых полуупорядоченных пучков и фотоэмиссионных спектров, подобных наблюдаемым для Si (111)-(2 $\times$ 1), доказывалось, что отожженная лазером поверхность формируется не дальним порядком, а реконструкцией (2 $\times$ 1) ближнего порядка [70]. Предполагалось, что различные условия лазерного отжига (глубина проплавки, скорость перекристаллизации) могут привести к образованию различных поверхностных структур. Если это справедливо, то лазерный отжиг при различных режимах может способствовать пониманию движущих причин реконструкций, наблюдаемых при использовании обычных методов обработки.

4.3.5. Электронные свойства поверхности высоколегированного кремния

Выполненными ранее исследованиями показано, что при имплантации бора и мышьяка в кремний они занимают в нем узлы замещения после лазерного отжига, даже если концентрация значительно выше порога равновесной растворимости [10]. Эти исследования дали основания предполагать, что имплантация и лазер-

ный отжиг могут быть использованы для изменения или контроля электронной структуры поверхности и приповерхностной зоны. Для проверки этого предположения метод фотоэмиссионного анализа, аналогичный описанному в п. 4.3.4, применялся для изучения свойств сильно вырожденной поверхности n -типа Si (111)-(1 $\times$ 1) в зависимости от концентрации мышьяка, достигающей $\sim 5 \cdot 10^{21}$ см $^{-3}$ (10%), а также для изучения вырожденной поверхности p -типа Si (111)-(1 $\times$ 1) при введении бора до $\sim 1 \cdot 10^{21}$ см $^{-3}$ ($\sim 2\%$) [21]. Указанные концентрации мышьяка и бора заметно превышали равновесные пределы растворимости. Обработка образцов включала имплантацию мышьяка при энергии 100 кэВ с дозами ионов $7 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ и $1 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ и бора при энергии 35 кэВ с дозой ионов $2 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$, с последующим лазерным отжигом. Максимальные степени легирования в 10 и в 3 раза превышали соответствующие концентрации электрически активных мышьяка и бора, достигаемые обычными методами. Все отожженные лазером поверхности Si (111) выявляли картину ДМЭ, соответствующую структуре (1 $\times$ 1).

Интегрированные по углу фотоэмиссионные спектры валентных зон и ядерных $2p$ -уровней представлены на рис. 4.34 и 4.35, для исходного кремния Si (111)-(1 $\times$ 1), вырожденных поверхностей Si (111)-(1 $\times$ 1) n -типа, легированных мышьяком (4 и 7%) и p -типа, легированных бором (1%). На рис. 4.34 спектры нормализованы по общей постоянной эмиссии в диапазоне энергии 5 эВ от E_F , а энергии отнесены к максимуму валентной зоны на поверхности E_v^* . Положение уровня Ферми относительно максимума валентной зоны на поверхности ($E_F - E_v^*$), как было показано выше, соответствует энергии 0,5 эВ для исходного кремния Si (111)-(1 $\times$ 1) [61]. Как видно из рисунка, уровень E_F значительно сдвигается при легировании, в частности, от энергии 0,25 эВ над уровнем E_v^* при легировании бором, до минимума зоны проводимости $E_c^* = 1,1$ эВ при легировании 7% мышьяком. Для исходного кремния линией 6 (см. рис. 4.34) показано влияние адсорбированного монослоя водорода, который сдвигает два определяющих уровня поверхностных состояний при энергии 0,4 и 1,3 эВ ниже E_v^* , как обсуждалось в п. 4.3.4. Относительно исходного кремния, в сильно вырожденной структуре, легированной бором ($\sim 1\%$), оба состояния не изменяются и принципиальным является снижение E_F на 0,25 эВ и приобретение поверхностью металлических свойств.

Более интересные эффекты проявляются при легировании кремния мышьяком. При 4% мышьяка поверхностные состояния существенно изменяются, тогда как уровень энергии E_F растет на 0,1 эВ по отношению к исходному кремнию. При этой концентрации верхнее поверхностное состояние « p -типа» проявляется значительно слабее и сдвигается по энергии вверх на 0,3 эВ, нижнее же состояние при $-1,4$ эВ по интенсивности значительно возрастает, но не сдвигается и поверхность становится металлической с новыми состояниями вблизи уровня E_F . При увеличении степени

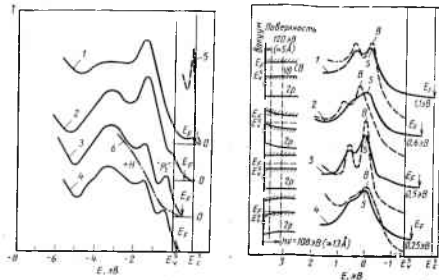


Рис. 4.34. Фотоэмиссионные спектры (PDOS) для валентных зон отожженных лазером поверхностей (111)-(1 $\times$ 1) исходного и легированного кремния. Уровни $-0,4$ и $-1,3$ эВ соответствуют поверхностным состояниям. Формы у поверхности:

1 — 7% As, ($E_F - E_v^*$) = 1,1 эВ; 2 — 4% As ($E_F - E_v^*$) = 0,6; 3 — исходный кремний, ($E_F - E_v^*$) = 0,5; 4 — 1% B, ($E_F - E_v^*$) = 0,25; 5 — угловое разрешение x -правда; E_v^* , E_c^* и E_F — обозначают положения максимума валентной зоны, минимума зоны проводимости уровня Ферми.

Рис. 4.35. Интегрированные по углам фотоэмиссионные спектры ядерных Si $2p$ -уровней для четырех поверхностей кремния, показанных на рис. 4.34. Уровень нулевой энергии связи соответствует Si $2p_{3/2}$ объемного Si (111)-(1 $\times$ 1). Схемы в левой части соответствуют искажениям зон и положениям энергетических уровней, глубины выхода $\lambda \approx 5$ Å для $h\nu = 120$ эВ и $\lambda \approx 13$ Å для $h\nu = 108$ эВ. Сплошные линии — $h\nu = 120$ эВ, штриховые — $h\nu = 108$ эВ. Кривые 1—4 соответствуют рис. 4.34 [21]

легирования от 4 до 7% уровень E_F значительно сдвигается и становится близок к минимуму зоны проводимости E_c^* . В то же время верхнее поверхностное состояние sp_2 -типа продолжает снижать свою интенсивность и при 7% почти не выделяется, а нижнее поверхностное состояние становится очень интенсивным. Минимумы зоны проводимости $\Delta_{\min}$ вблизи X становятся заполненными, и эмиссия от этих уровней наблюдается в виде интенсивных эллиптических пиков в разрешенных по углам фотоэмиссионных спектрах (линия 5 на рис. 4.34).

Спектры ядерных Si $2p$ -уровней, приведенные на рис. 4.35, были получены при использовании энергий фотонов $h\nu = 108$ эВ (штриховые линии) и 120 эВ (сплошные линии), которым соответствуют «объемно-чувствительные» и «поверхностно-чувствительные» спектры соответственно [71]. Буквами S и B обозначены поверхностные и

объемные $2p$ -уровни. Для исходного кремния и кремния, легированного 7% As $2p$ -уровни одинаковы для энергий $h\nu=108$ эВ и $h\nu=120$ эВ, т. е. поверхностные (S) и объемные (B) $2p$ $3/2$ -уровни совпадают по энергии связи. Это свидетельствует об условии «плоской» зоны на поверхности, как показано в левой части рис. 4.35, где CB и VB — границы зоны проводимости и валентной зоны. Фактом, представляющим значительный интерес, является то обстоятельство, что при концентрации 7% As или выше сдвиг E_F наблюдается во всем промежутке от энергии $0,5$ эВ для исходного Si (1×1) до минимума зоны проводимости при энергии $1,1$ эВ. Напылением тонкой пленки золота на такую поверхность можно показать, измеряя ядерные Si $2p$ -уровни, что E_F остается неизменным (с точностью до энергии 50 мэВ). Таким образом, формируется барьер Шоттки с «нулевой высотой». При легировании 4% As и 1% V в зоны в поверхностной области изгибаются вверх и вниз соответственно. Расширение и размывание спектров по сравнению с наблюдаемыми для исходного кремния отражает распределение энергии ядерных $2p$ -уровней в исследуемой области.

4.3.6. Выводы по поверхностным свойствам

Свойства поверхностной зоны кристаллов кремния, как было показано, могут быть изменены лазерным отжигом в СВВ. Получение атомарно-чистых поверхностей за время обработки $\ll 1$ с и восстановление геометрического порядка в поверхностном слое поврежденного кристалла свидетельствуют о том, что этот метод обработки может быть использован вместо традиционных методов подготовки поверхности. Комбинируя лазерный отжиг с ионной имплантацией, можно регулировать и геометрическую структуру кристаллической решетки (межатомные расстояния) и электронную структуру поверхностного слоя.

Указанные результаты свидетельствуют о потенциальных возможностях лазерного отжига в СВВ как для изучения поверхности, так и для практических приложений. Хотя метод был опробован широко только на кристаллах кремния, полученные данные дают основание считать его применимым к широкому кругу материалов. Для более полного понимания этого метода обработки поверхности и определения его возможностей требуются, однако, дополнительные исследования поверхностных свойств материалов, облученных лазером, а также их изменений в зависимости от режимов отжига (скорости перекристаллизации, глубины проплавления).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laser-Solid Interactions and Laser Processing 1978/Ed. S. D. Ferris, H. J. Leamy, J. M. Poate, N. Y., American Inst. of Physics, 1979.
2. Laser and Electron Beam Processing of Materials/Eds. C. W. White, P. S. Percy. N. Y., Academic Press, 1980.

3. Laser and Electron Beam Solid Interactions and Materials Processing/Eds. J. Gibbons, L. D. Hess, T. W. Sigmon. N. Y., North Holland, 1981.
4. Laser and Electron Beam Interactions with Solids/Eds. B. R. Appleton, G. K. Celler. N. Y., North Holland, 1982.
5. Wang J. C., Wood R. F., Pronko P. P. Appl. Phys. Lett. 1978, vol. 33, p. 455.
6. Baeri P., Campisano S. U., Foti G., Rimini E. J. Appl. Phys. 1978, vol. 50, p. 788.
7. Galvin G. J., Thompson M. O., Mayer J. W. et al. Phys. Rev. Lett. 1982, vol. 48, p. 33.
8. Narayan J., Young R. T., White C. W. J. Appl. Phys. 1978, vol. 49, p. 3912.
9. White C. W., Narayan J., Young R. T. Science, 1979, vol. 204, p. 461.
10. White C. W., Wilson S. R., Appleton B. R., Young F. W. Jr. J. Appl. Phys. 1980, vol. 51, p. 738.
11. White C. W., Pronko P. P., Wilson S. R. et al. J. Appl. Phys. 1979, vol. 50, p. 3261.
12. Cullis A. G., Webber H. C., Poate J. M., Simons A. L. Appl. Phys. Lett. 1980, vol. 36, p. 320.
13. Baeri P., Poate J. M., Campisano S. U. et al. Appl. Phys. Lett. 1981, vol. 37, p. 912.
14. Baeri P., Foti G., Poate J. M. et al. Appl. Phys. Lett., 1981, vol. 38, p. 800.
15. White C. W., Appleton B. R., Stritzker B. et al. In: Laser and Electron Beam Solid Interactions and Materials Processing/ed. J. F. Gibbons et al. N. Y., North Holland, 1981, p. 59.
16. Narayan J. J. Appl. Phys., 1981, vol. 52, p. 1289.
17. Cullis A. G., Hurlle D. T. J., Webber H. C. et al. Appl. Phys. Lett., 1981, vol. 38, p. 642.
18. Zehner D. M., White C. W., Ownby G. W. Surf. Sci., 1980, vol. 92, L67.
19. Zehner D. M., White C. W., Ownby G. W. Appl. Phys. Lett., 1980, vol. 37, p. 456.
20. Zehner D. M., Noonan J. R., Davis H. L., White C. W. J. Vac. Sci. Technol., 1981, vol. 18, p. 852.
21. Eastman D. E., Heimann P., Himpel F. J. et al. Phys. Rev., 1981, vol. B24, p. 3647.
22. Zehner D. M., White C. W., Ownby G. W. Appl. Phys. Lett., 1980, vol. 36, p. 56.
23. Tiller W. A., Jackson K. A., Rutter J. W., Chalmer B. Acta Metall., 1993, vol. 1, p. 428.
24. Foti G. Nucl. Instrum. Meth., 1981, vol. 182/183, p. 573.
25. Wood R. F., Kirkpatrick J. R., Giles G. E. Phys. Rev., 1981, vol. B23, p. 5555.
26. Campisano S. U., Baeri P., Grimaldi M. G. et al. J. Appl. Phys., 1980, vol. 51, p. 3968.
27. Baeri P., Campisano S. U. In: Laser Annealing of Semiconductors, Chapt. 4./ed. J. M. Poate, J. W. Mayer. N. Y., Academic Press, 1982.
28. Trumbore F. Bell Syst. Tech. Jour., 1960, vol. 39, p. 205.
29. Baker J. C., Cahn J. W. Acta Metall., 1969, vol. 17, p. 575.
30. Jindal B. K., Tiller W. A. J. Chem. Phys., 1968, vol. 49, p. 4632.
31. Yoffe E. J. In: Laser and Electron Beam Processing of Materials/ed. C. W. White, P. S. Percy. N. Y., Academic Press, 1980, p. 59.
32. Baeri P. In: Laser and Electron Beam Interactions with Solids/ed. B. R. Appleton, G. K. Celler. N. Y., North-Holland, 1982, p. 151.
33. Auston D. N., Golovchenko J. A., Smith P. R. et al. Appl. Phys. Lett., 1978, vol. 33, p. 538.
34. Baeri P., Campisano S. U., Grimaldi M. G., Rimini E. In: Laser and Electron Beam Processing of Materials/ed. C. W. White, P. S. Percy. N. Y., Academic Press, 1980, p. 130.
35. Liu P. L., Bloembergen N., Hodgson R. T. Appl. Phys. Lett., 1979, vol. 34, p. 864.
36. Cullis A. G., Webber H. C., Chew N. G. In: Laser and Electron Beam Interactions with Solids/Ed. B. R. Appleton, G. K. Celler. N. Y., North-Holland, 1982, p. 131.

37. Campisano S. U., Baumgart H., Rozgohy G. Appl. Phys. Lett., 1982, submitted for publication.
38. Turnbull D. J. de Physique, 1980, vol. C4, p. 109.
39. Campisano S. U., Rimini E., Baeri P., Foti G. Appl. Phys. Lett., 1980, vol. 37, p. 170.
40. Wood R. F. Phys. Rev. B, 1982, in press.
41. Aziz M. J. J. Appl. Phys., 1982, vol. 53, p. 1158.
42. Cline H. E. J. Appl. Phys., 1982, in press.
43. White C. W., Appleton B. R., Wilson S. R. In: Laser Annealing of Semiconductors, Chapter 5, ed. J. M. Poate, J. W. Mayer, N. Y., Academic Press, 1982.
44. Stuck R., Fogarassy E., Grob J. J., Siffert P. Appl. Phys., 1980, vol. 23, p. 15.
45. Cahn J. W., Coriell S. R., Boettinger W. J. In: Laser and Electron Beam Processing of Materials/Ed. C. W. White, P. S. Peercy. N. Y., Academic Press, 1980, p. 89.
46. Jackson K. A., Gilmer G. H., Leamy H. J. In: Laser and Electron Beam Processing of Materials/Ed. C. W. White, P. S. Peercy. — N. Y., Academic Press, 1980, p. 104.
47. Campisano S. U., Foti G., Baeri P. et al. Appl. Phys. Lett., 1980, vol. 37, p. 719.
48. Williams J. S., Elliman R. G. Nucl. Instrum. Meth., 1981, vol. 182/183, p. 389.
49. Larson B. C., White C. W., Appleton B. R. Appl. Phys. Lett., 1978, vol. 32, p. 801.
50. Morehead F. In: Laser and Electron Beam Processing of Materials/Eds. C. W. White, P. S. Peercy. N. Y., Academic Press, 1980, p. 143.
51. Cullis A. G., Poate J. M., Celler G. K. In: Laser-Solid Interactions and Laser Processing, 1978/Ed. S. D. Ferris et al. N. Y., American Inst. of Physics, 1979, p. 311.
52. Cullis A. G., Webber H. C., Poate J. M., Chew N. G. J. Microsc., 1980, vol. 118, p. 41.
53. Poate J. M., Leamy H. J., Sheng T. T., Celler G. K. Appl. Phys. Lett., 1978, vol. 33, p. 918.
54. Gurr van G. J., Eggermont G. E. J., Tamminga Y. et al. Appl. Phys. Lett., 1979, vol. 35, p. 273.
55. Cullis A. G., Katz L. E. Phil. Mag., 1974, vol. 30, p. 1419.
56. Mullins W. W., Sekerka R. F. J. Appl. Phys., 1964, vol. 35, p. 444.
57. Sekerka R. F. J. Appl. Phys., 1965, vol. 36, p. 264.
58. Cullis A. G., Series R., Webber H. C., Chew N. G. In: Semiconductor Silicon/Ed. H. R. Huff et al. New Jersey, Electrochemical Society, 1981, p. 518.
59. Nozaki T., Yatuguri Y., Akiyama N. et al. J. Radioanal. Chem., 1974, vol. 19, p. 109.
60. Narayan J. Appl. Phys. Lett., 1979, vol. 34, p. 312.
61. Zehner D. M., White C. W., Heimann P. et al. Phys. Rev., 1981, vol. B24, p. 4875.
62. Westendorp J. F. M., Wang Z., Saris F. W. In: Laser and Electron Beam Interactions with Solids/Ed. B. R. Appleton, G. K. Celler. N. Y., North Holland, 1981, p. 255.
63. Zehner D. M., White C. W., Ownby G. W. In: Laser and Electron Beam Processing of Materials/Ed. C. W. White, P. S. Peercy. N. Y., Academic Press, 1980, p. 201.
64. Eastman D. E. J. Vac. Sci. Technol., 1980, vol. 17, p. 492.
65. Bennet P. A., Webb M. B. Surf. Sci., 1981, vol. 104, p. 74; J. Vac. Sci. Technol., 1981, vol. 18, p. 847.
66. Duke C. B., Ford W. K. Surf. Sci., 1981, vol. 111, L685.
67. Del Sole R., Chadi D. J. Phys. Rev., 1981, vol. B24, p. 7431.
68. Himpel F. J., Heimann P., Eastman D. E. Phys. Rev., 1981, vol. B24, p. 2003.
69. McKinley A., Parice A. W., Hughes G. J. et al. J. Phys. D: Appl. Phys., 1980, vol. 13, p. 138.
70. Chabal J. J., Rowe J. E., Zehner D. A. Phys. Rev. Lett., 1981, vol. 46, p. 600.
71. Himpel F. J., Heimann P., Chiang T. C., Eastman D. E. Phys. Rev. Lett., 1980, vol. 45, p. 1112.

Глава 5. Процессы твердофазной перекристаллизации в кремнии

Дж. С. Вильямс, отдел связи и инженерной электроники Королевского Мельбурнского технологического института, Австралия
По материалам: С. И. Камписано, А. Ж. Куалис, С. С. Лоу, Дж. В. Майер, Д. Тернбалл, С. В. Уайт

5.1. Введение

Ионная имплантация в кристаллический кремний приводит, как правило, к образованию аморфного метастабильного приповерхностного слоя, претерпевающего перекристаллизацию при соответствующей термообработке. Процесс перекристаллизации происходит обычно эпитаксиально на нижележащей основе кристаллического кремния. В зависимости от режима термообработки перекристаллизация происходит в жидкой либо в твердой фазе. В гл. 4 рассматривалось поведение материалов при отжиге с применением интенсивного и быстрого (измеряется в наносекундах) лазерного или электронного облучения, которые вызывают локальное плавление приповерхностных слоев, в результате перекристаллизация происходит посредством жидкофазной эпитаксии. Такие способы отжига вызывают весьма своеобразные закономерности распределения примесей, сегрегации, пересыщения. Величина наблюдаемых эффектов зависит от скорости движения границы жидкости — твердое тело (в диапазоне ~ 1 м/с) при сверхбыстром затвердевании. В этой главе рассмотрены особенности протекания отжига в условиях твердофазной перекристаллизации приповерхностного слоя кремния. При таких условиях отжиг также может приводить к существенным особенностям движения примесей и эффектов пересыщения, хотя скорость перекристаллизации может на десять порядков (1 Å/с) уступать скорости при сверхбыстром жидкофазном эпитаксиальном росте.

Твердофазный эпитаксиальный рост (ТФЭР) кремния обычно осуществляется в печи при температурах более 500°C [1, 2]. Вместе с тем твердофазная перекристаллизация может осуществляться в значительно более коротких временных интервалах при использовании сканирующего лазера в непрерывном режиме или электронных пучков [3—6], а также ленточных нагревателей, мощных дуговых ламп, солнечных и некогерентных источников света [7—11]. Лазерное и электронное облучение могут вызывать подъем поверхностной температуры более чем до 900°C на время, исчисляемое в миллисекундах, тогда как методы второй группы обеспечивают разогрев до 600°C за время от единиц до сотен секунд. Хотя

твердофазный отжиг может происходить в широком температурно-временном интервале (в зависимости от используемых методов обработки), основные механизмы перекристаллизации и перераспределения примеси остаются неизменными. В данной главе основное внимание уделено поверхностной перекристаллизации кремния при печном отжиге. Там, где это необходимо, будут рассмотрены соответствующие результаты, относящиеся к неравновесным методам отжига.

5.2. Обзор экспериментальных результатов

Кинетика ТФЭР определяется несколькими параметрами, включая ориентацию нижележащей подложки, тип и концентрацию имплантированной примеси. Однако работы, выполненные в Калифорнском технологическом институте, показали, что кинетика эпитаксиального роста при имплантации в кремний с ориентацией $\langle 100 \rangle$ ионов Si^+ достаточно проста [2]. При таком, не связанном с введением инородных атомов легировании плоская граница раздела между аморфной и кристаллической областями движется к поверхности с постоянной скоростью. Энергия активации процесса равна 2,35 эВ. При печном отжиге с температурой 550°C скорость движения границы раздела составляет 1,5 Å/с, а образующийся при эпитаксиальном росте слой оказывается относительно свободным от дефектов [12].

При использовании для получения аморфного кремния пластин с ориентацией поверхности, отличной от $\langle 100 \rangle$, и ионов других типов кинетика формирования и структура поверхностного слоя могут значительно усложняться. Кроме того, перераспределение примесных атомов может предшествовать перекристаллизационному отжигу или идти параллельно с ним. Сегрегация примесных атомов и образование выделений при высоких концентрациях легирующей примеси также оказывают влияние на кинетику роста и кристаллическую структуру. Вместе с тем если условия отжига таковы, что диффузионная длина имплантированных примесных атомов во время перекристаллизации мала (~ 1 Å), то возможен твердофазный эпитаксиальный рост кремния с сохранением метастабильной концентрации примеси в решетке кремния. В следующих разделах будут последовательно рассмотрены процессы, происходящие при перекристаллизации.

5.2.1. Влияние примесных атомов на перекристаллизацию

Имплантация малых доз ионов. На рис. 5.1 хорошо видна сильная зависимость скорости эпитаксиального роста от ориентации нижележащей подложки [13]. На рисунке показана зависимость толщины слоя от времени отжига при температуре 550°C . Термообработке подвергались кремниевые пластины с ориентацией $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Посредством предварительного облучения ионами

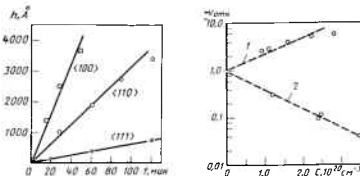


Рис. 5.1. Толщина перекристаллизованного слоя h на пластинах кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ в зависимости от времени отжига t при температуре 550°C . Предварительная обработка пластин сводилась к облучению ионами ^{28}Si при температуре жидкого азота [13]

Рис. 5.2. Скорость эпитаксиального роста аморфного кремния $v_{0\text{Si}}$ в зависимости от концентрации примеси C . Кривая 1 соответствует имплантации ионов ^{31}P и отжигу при температуре 475°C , а кривая 2 — ^{18}O и отжигу при температуре 550°C в пластину кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$. Скорость роста свободного от примеси участка образца равна 1,5 Å/с при 550°C и 0,054 Å/с при 475°C [11]

кремния на поверхностях создавался аморфный слой толщиной ~ 4000 Å. Все плоскости обладают одинаковой энергией активации перекристаллизации (2,35 эВ), но существенно различными скоростями роста. На образцах с ориентацией $\langle 100 \rangle$ перекристаллизация происходит в 3 раза быстрее, чем на образцах с ориентацией $\langle 110 \rangle$, и примерно в 25 раз быстрее начальной скорости роста на площадках с ориентацией $\langle 111 \rangle$. Рост кристаллической фазы в пластинах с ориентацией $\langle 111 \rangle$ описывается нелинейной зависимостью от времени отжига и характеризуется явно выраженным двойникованием вдоль плоскостей $\langle 111 \rangle$. Двойники занимают 30...40% общего объема перекристаллизованного слоя [12].

Детальное изучение перекристаллизации, проведенное в Калифорнском технологическом институте, показало, что незначительная концентрация легирующей примеси (атомная доля $\sim 1\%$) может сильно увеличить (например, ионы бора, фосфора, мышьяка) или уменьшить (например, ионы кислорода, азота, углерода) скорость поверхностной перекристаллизации пластины кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$ [14, 15]. Влияние имплантации ионов фосфора и кислорода на перекристаллизационные процессы в кристалле кремния с ориентацией поверхности $\langle 100 \rangle$ иллюстрируется данными рис. 5.2. Скорость перекристаллизации нормирована на величину, соответствующую нелегированным образцам. Хорошо видно возрастание скорости перекристаллизации при легировании фосфором и уменьшение при легировании кислородом. Более поздние

исследования [14, 15] показали, что наибольшее влияние на уменьшение перекристаллизации производят ионы бора. При равных концентрациях скорость роста оказывается примерно в 2,5 раза выше, чем при легировании фосфором и мышьяком, а энергия активации процесса несколько ниже, чем для нелегированного кремния. Кроме того, сильное влияние на скорость перекристаллизации оказывает концентрация примеси на границе роста кристаллической фазы.

Приведенные выше данные показывают, что электрически активные неглубокие примесные уровни *p*- и *n*-типа в кремнии усиливают скорость перекристаллизации. Более поздние эксперименты приводят к выводу о наличии компенсирующего эффекта при совместном легировании примесями *p*- и *n*-типа. В результате скорость перекристаллизации возвращается к значениям, характерным для нелегированного кремния [16]. Эффект иллюстрируется рис. 5.3, на котором приведены результаты, полученные при совместном легировании пластины кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$ ионами мышьяка As и бора ^{11}B (рис. 5.3, а), а также мышьяка ^{75}As и фосфора ^{31}P (рис. 5.3, б). Как видно на рис. 5.3, а, в тех областях, где концентрации мышьяка и бора примерно равны, скорость перекристаллизации невелика (и близка к соответствующему значению для нелегированного образца). Наоборот, как следует из рис. 5.3, б, при совместном легировании ионами фосфора и мышьяка (оба относятся к *n*-типу) наблюдается ускорение перекристаллизации по сравнению со случаем легирования одним мышьяком. Следует также отметить, что согласно [17] для пластины кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$ легирование небольшим количеством ионов германия (яв-

ляющегося нейтральной примесью) не оказывает заметного влияния на скорость перекристаллизации. Ниже рассмотрим модель, объясняющую влияние легирующих примесей на скорость перекристаллизации.

Как уже отмечалось, образовавшийся при эпитаксиальном росте на свободной от примесей подложке кремния с ориентацией $\langle 111 \rangle$ перекристаллизационный слой насыщен двойниками и другими дефектами кристаллического строения. Введение небольших добавок малорастворимых примесей, например инертных газов или свинца [18, 19], может приводить к резкому торможению эпитаксиального роста и преобладанию альтернативного (поликристаллического) характера роста. Эффект связывается с инициированием роста поликристаллов на образовавшихся при имплантации в аморфном слое выделениях второй фазы и агломератах. Подобные процессы более характерны при имплантации больших доз и подробней будут рассмотрены в следующем разделе. На пластинах кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$ в отличие от пластин с ориентацией $\langle 111 \rangle$ имплантация небольших доз примесных атомов (менее 1%) обеспечивает формирование перекристаллизованного слоя хорошего качества.

Имплантация больших доз ионов. Если концентрация имплантированной примеси превышает 1% (область малых концентраций рассматривалась в предыдущем подпараграфе), то кинетика перекристаллизации существенно усложняется. Наблюдающееся на рис. 5.3 почти линейное увеличение скорости перекристаллизации с ростом концентрации примесных атомов не характерно для области больших концентраций. Результаты недавних исследований [18, 19] подтвердили, что скорость перекристаллизации достигает максимума, а затем, если концентрация примеси приближа-

Рис. 5.4:

а — спектром обратного рассеяния кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$, имплантированного ионами мышьяка энергией 50 кэВ. Доза легирования $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Набор кривых соответствует времени изотермического отжига: 0, 5, 10, 15, 20 и 45 мин. Сдвиги кривых вправо стрелками указывают на дополнительный десятимикронный отжиг при температуре соответственно 300 и 360°C, а штриховая кривая — на окислительный десятимикронный отжиг при температуре 600°C. Сверху на графике дано изображение осей показана глубина Δ ; б — зависимость скорости перекристаллизации v при температуре 505°C от глубины Δ . Для сравнения (спираль) показан концентрационный профиль имплантированных атомов мышьяка. Штриховая линия соответствует скорости перекристаллизации при 505°C кремния, имплантированного кремнием (отсутствие примесных атомов) [18].

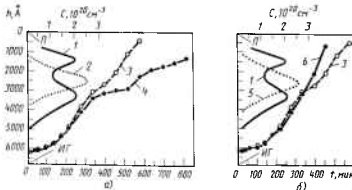
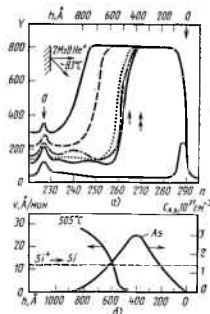


Рис. 5.3. Толщина аморфного слоя h в зависимости от времени отжига t при 475°C пластин ионно-легированного кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$. На рисунках приведены также расчетные зависимости для концентрационных профилей мышьяка I и бора 2 или фосфора 5 . Сверху на рисунках показаны концентрации примесных атомов C : а — легирование ионами ^{11}B и ^{75}As (4); б — легирование ионами ^{31}P и ^{75}As (6); 3 — легирование только ионами мышьяка; $ИГ$ — исходная граница раздела аморфной и кристаллической фаз; 17 — поверхность

ется к пределу равновесной растворимости или превосходит его, быстро уменьшается. В качестве примера на рис. 5.4 приведены результаты исследования перекристаллизации кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$ при имплантации ионов мышьяка. Энергия ионов равнялась 50 кэВ, а доза ионов 10^{16} см^{-2} [18]. На рис. 5.4, а приведены спектры каналирования высокого разрешения, иллюстрирующие кинетику изотермического отжига при 505°C . На рис. 5.4, б приведены локальные скорости перекристаллизации, реализующиеся по мере перемещения фронта перекристаллизации вдоль имплантированной области. Данные получены на основе зависимостей рис. 5.4, а. Хорошо видно, что при концентрации мышьяка ниже $1,5 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (хвост распределения) скорость перекристаллизации выше, чем в свободном от примесей кремнии (зависимость, показанная штриховой кривой). Однако как только концентрация мышьяка превышает величину $1,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, скорость перекристаллизации быстро уменьшается и при концентрации $2,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ оказывается на порядок меньше, чем для чистого кремния. Интересно отметить, что предел равновесной растворимости мышьяка в кремнии равен $1,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Еще один пример замедления скорости перекристаллизации при высоких концентрациях легирующей примеси приведен на рис. 5.5 для случая легирования кремния теллуром [19]. В сравнении со свободным от примесей кремнием, легирование до концентрации ионов $\sim 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ увеличивает скорость перекристаллизации, а большие концентрации примеси вызывают ее уменьшение.

Тип и концентрация имплантируемой примеси оказывают большое влияние не только на скорость перекристаллизации, но и на качество структуры перекристаллизованного слоя. В качестве примера несовершенной перекристаллизации на рис. 5.6 приведены спектры обратного рассеяния, полученные на монокристалле кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$ после имплантации меди с энергией 70 кэВ до дозы ионов $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ [20]. Как видно из анализа спектров, при отжиге с температурой 600°C твердофазный эпитаксиальный рост полностью тормозится. В этом случае в поверхностных слоях происходит образование поликристаллической структуры. Аналогичное изменение структуры кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$ наблюдалось при имплантации умеренных количеств ($\sim 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) других малорастворимых ионов, например, серебра, свинца, ионов некоторых инертных газов [16, 17, 21—23]. Представляется интересным сравнить эти результаты с данными по отжигу слоев, легированных большими дозами хорошо растворимой примеси. Для этого вернемся еще раз к рис. 5.4, на котором приведены результаты исследования кремния ионно-легированного мышьяком до дозы ионов 10^{16} см^{-2} . Как можно видеть, полная эпитаксия происходит после отжига при температуре 600°C (штриховой спектр). Однако, как показано в работе [24], увеличение дозы легирования мышьяком до 10^{17} см^{-2} (пиковая концентрация 28%) при той же ориентации кремния и отжиге с температурой 600°C приво-

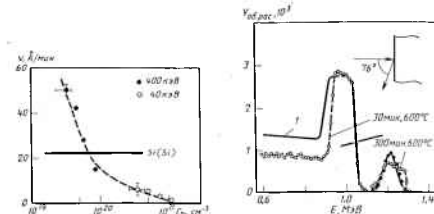


Рис. 5.5. Скорость перекристаллизации v в зависимости от концентрации теллура G_{Te} , имплантированного в пластину кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$. Отжиг проводился при температуре 520°C [19]

Рис. 5.6. Результаты анализа спектра обратного рассеяния $Y_{0,0,\text{эп}}$ монокристалла кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$ после имплантации ионов Cu с энергией 70 кэВ. Дозы легирования $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Образец отжигался при температуре 600°C в течение 30 мин (левый спектр) и в течение 300 мин (правый спектр) [20]. 1 — спектр каналирования сразу после имплантации

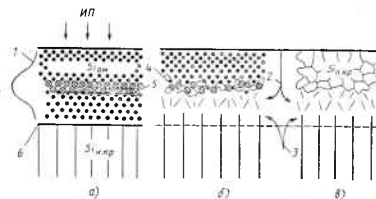


Рис. 5.7. Схематическая иллюстрация подавления твердофазного эпитаксиального роста (ТФЭР) и развития альтернативного (поликристаллического) процесса роста при высоких концентрациях легирующей примеси:

а — после имплантации; б — во время перекристаллизации; в — после перекристаллизации; г — профиль имплантированной примеси; 2 — эпитаксия плохого качества; 3 — эпитаксия хорошего качества; 4 — зернистая поликристалл; 5 — высокая концентрация легирующей примеси (интервал); 6 — граница кристалла — аморфная фаза; $As_{\text{кр}}$ — критическая концентрация примеси; $Si_{\text{кр}}$ — аморфный кремний; $Si_{\text{кр}}$ — кристаллический кристалл; $Si_{\text{кр}}$ — поликристалл кремния

дит к плохому качеству эпитаксиального слоя. Аналогичная зависимость качества нерекристаллизованного слоя от количества имплантированной примеси обычно наблюдается и для подложек с ориентацией $\langle 111 \rangle$. В этом случае низкое качество ТФЭР (наличие двойников и дефектов упаковки) наблюдается при относительно небольших концентрациях примеси [26]. Из изложенного ясно, что качество перекристаллизованного слоя и степень развития поликристаллического роста для подложек с ориентацией $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ связаны с изменением скорости эпитаксиального роста при

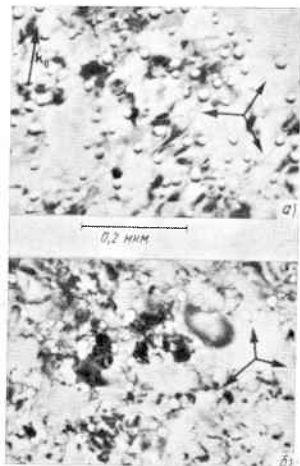


Рис. 5.8. Микрофотографии поверхности $\langle 111 \rangle$ кремния, облученной ионами Ne^+ , полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа:

а — вблизи полюса $\langle 111 \rangle$ отмечены направления типа $\langle 110 \rangle$, топографический контраст; б — полюс $\langle 110 \rangle$ (направления типа $\langle 111 \rangle$ показаны короткой стрелкой, а типа $\langle 100 \rangle$ — длинной), педофокусировка [23]

увеличении концентрации легирующей примеси, а также зависят от предела равновесной растворимости примеси в кремнии.

Предложенный механизм ухудшения качества ТФЭР и образования поликристаллов схематически иллюстрируется рис. 5.7. В случае умеренных и высоких доз легирования кремний аморфизуется на глубину, значительно превышающую максимум концентрации легирующей примеси. При отжиге эпитаксиальный рост начинается на глубинах, соответствующих низкой концентрации примеси (свободный от носителей начальный эпитаксиальный рост, очевидный из рассмотрения рис. 5.6). По мере того как граница процесса перемещается в область высокой концентрации примеси, наблюдается сильное торможение роста. Замедление скорости перекристаллизации можно объяснить либо локальной деформацией, либо выделениями примеси в легированном слое. Подробней эти процессы будут рассмотрены в п. 5.3. По мере замедления эпитаксиального роста, преобладающим становится зарождение поликристаллов внутри аморфного слоя. Поликристаллическому росту благоприятствуют следующие факторы. Во-первых, наличие в аморфной фазе еще до перекристаллизации малорастворимой, быстро диффундирующей примеси, например инертных газов, меди или серебра, образующих центры роста в виде мелкодисперсных включений. Во-вторых, в процессе перекристаллизации, особенно за пределом растворимости, развиваются процессы сегрегации и образования выделений имплантированной примеси. Экспериментальное подтверждение первого механизма получено в работах [22, 26] по исследованию ионной имплантации инертных газов в пластину кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$ методом просвечивающей электронной микроскопии. Внутри аморфного поверхностного слоя еще до перекристаллизации образуются газовые пузырьки, электронно-микроскопические снимки которых приведены на рис. 5.8 [23]. В следующем параграфе подробнее рассмотрим возможность развития процессов образования выделений, ведущих к поликристаллическому росту.

5.2.2. Сегрегация, precipitation и перераспределение примесей

Перераспределение имплантированных примесей в кремнии может происходить различными путями. Для удобства описания введем следующую классификацию процессов перераспределения при отжиге: в аморфном кремнии до перекристаллизации; в процессе фазового перехода из аморфного в кристаллическое состояние, в кристаллическом кремнии после перекристаллизации.

Перераспределение до перекристаллизации. Выше было показано, что сегрегация и образование выделений имплантированных примесей в аморфном кремнии может создавать барьер для последующего эпитаксиального роста (см. рис. 5.6—5.8). Теперь уместно кратко исследовать возможные механизмы перераспределения и сегрегации примеси в аморфном кремнии до перекристаллизации.

При этом можно говорить о перераспределении непосредственно во время имплантации, а также при последующем отжиге с температурой и временем, недостаточными для перекристаллизации кремния.

Детальное изучение различных механизмов перераспределения, сегрегации и преципитации проводится в гл. 8 и 9. При кратком обсуждении целесообразно различать следующие процессы. Во-первых, появление атомов отдачи и каскадные явления, которые приводят к перераспределению ранее имплантированных атомов выбитыми частицами или под влиянием каскада соударений, вызванного внедряющимися ионами. Во-вторых, явление радиационно-стимулированной диффузии, включающее, в частности, образование подвижных дефектов при облучении и перемещение примеси благодаря градиенту концентрации или под действием движущих сил иной природы, например, химической. Первый процесс вызывает только изменение концентрационного профиля примеси. Примесные атомы остаются случайно распределенными в матрице исходного элемента, не скапливаются и не образуют выделений. Во втором случае миграция атомов за счет радиационно-стимулированной диффузии может приводить к хорошо выраженной сегрегации и образованию включений второй фазы разной степени сложности. Кроме того, под действием сил химической природы могут развиваться химические реакции в твердой фазе и образовываться приповерхностные соединения. Примерами таких соединений являются силициды, возникающие, например, при имплантации в кремний платины или никеля. Рассматриваемые процессы имеют непосредственное отношение к перемешиванию ионным пучком и будут обсуждены в гл. 9.

Как показывают данные рис. 5.6—5.8, образование агломератов и включений второй фазы под действием радиационно-стимулированной диффузии оказывает существенное влияние на характер последующей перекристаллизации кремния.

Преципитация в аморфной фазе может происходить после имплантации, но прежде чем начнется перекристаллизация. Для этого необходимо, чтобы энергия активации диффузии имплантированной примеси в аморфном кремнии была меньше, чем энергия активации эпитаксиального роста, равная 2,35 эВ. В таких случаях быстродиффундирующие примеси, например, медь и серебро, образуют включения в аморфном кремнии при отжиге с температурой 550...600°C за время в 10—100 раз меньшее, чем необходимо для протекания ТФЭР [20, 21]. В результате эпитаксиальный процесс может быть заторможен образованием выделений перед фронтом эпитаксиального роста.

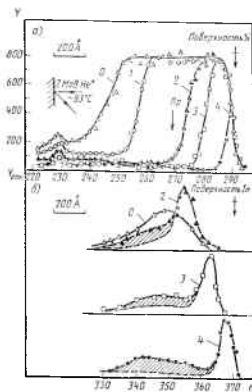
Сегрегация на границе раздела при перекристаллизации. Приведенные на рис. 5.9 данные служат хорошей иллюстрацией к интересному явлению перераспределения при эпитаксиальном росте. Для исследуемого образца (кремний с ориентацией <100>, имплантированный ионами индия до дозы $1 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$, изотермический от-

жиг при температуре 555°C вызывает эпитаксиальный рост в направлении к поверхности образца (рис. 5.9,а). Одновременно с эпитаксиальным ростом происходит сегрегация, или «выталкивание», примесных атомов индия на границу раздела аморфной и кристаллической фаз (рис. 5.9,б) [18]. По завершении перекристаллизации часть имплантированного индия остается в объеме кремния, а часть накапливается вблизи поверхности перед границей аморфной и кристаллической областей.

Явление «выталкивания» наблюдалось также при имплантации в пластины кремния с ориентацией <100> ионов мышьяка, сурьмы, индия, тантала, висмута [24, 27]. В частности, по неопубликованным данным Дж. С. Вильямса и Р. Ж. Эллимана, наблюдаются следующие интересные особенности.

1. Сегрегация на границе раздела и выталкивание примеси протекают лишь для медленно диффундирующих примесей, которые не образуют выделений до начала эпитаксиального роста. Диффузионная длина для такой примеси не должна превышать 1 Å за время эпитаксиальной перекристаллизации.

2. «Выталкивание» не обнаруживается, если концентрация примеси ниже определенного критического уровня. Следовательно, это явление не может рассматриваться как частный случай обычной сегрегации, характеризующейся независимостью от концентрации коэффициентом сегрегации. «Выталкивание» не является также анало-



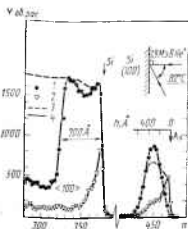


Рис. 5.10. Спектры обратного рассеяния с поверхности (100) кремния после имплантации ионов A^+ (1) и после отжига аргоновым ионным лазером в непрерывном режиме (2). Доза легирования составляла $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, размер лазерного пятна 40 мкм; мощность лазерного пучка — 8 Вт, а время облучения 15 мс. Внизу, справа на графике показаны соответствующие концентрационные профили и приведена шкала глубин [29].

— — обратный рассеянный спектр; --- — спектр после отжига в направлении <100>

гом рассматриваемой в гл. 4 зонной миграции на движущейся границе жидкость — твердое тело.

3. Критическая концентрация начала интенсивного «вытапливания» зависит от типа легирующей примеси. Более того, она всегда значительно больше максимальной твердофазной растворимости этой примеси в кремнии. Вопросы растворимости рассмотрим подробнее в п. 5.2.3.

4. Явление «вытапливания» наблюдается при таких концентрациях легирующей примеси, когда процессы твердофазного эпитаксиального роста подавлены. В частности, снижение скорости перекристаллизации при достижении критической концентрации, экспериментально обнаружено в работе [20]. Более того, для концентраций, значительно превышающих порог «вытапливания», обеспечивается развитие поликристаллического роста [24].

5. Максимально наблюдающееся обогащение границы между аморфной и кристаллической фазами сегрегирующей примесью не превышает одного монослоя. Для таких элементов, как индий и свинец, наличие более одного монослоя примесных атомов достаточно для полного торможения эпитаксиального роста и развития поликристаллического процесса. Это происходит в основном за счет образования выделений примеси на границе аморфной и кристаллической областей.

Описанные выше наблюдения относятся к печному отжигу при температурах $\leq 600^\circ\text{C}$. Однако явление «вытапливания» наблюдается также в процессе нестационарного твердофазного отжига при значительно более высоких температурах. В качестве примера на рис. 5.10 показано перераспределение мышьяка при отжиге аргоновым ионным лазером в непрерывном режиме. Температура отжига составляла $\sim 900^\circ\text{C}$, а время — 15 с. Обработке подвергалась пластина кремния с ориентацией <100>, легированная мышьяком до дозы ионов $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

5.2.3. Перераспределение и образование выделений в кристаллическом кремнии

После перекристаллизации при температурах $\leq 550^\circ\text{C}$ и соответствующих условиях может происходить перераспределение примеси с образованием выделений в перекристаллизованном слое. Конкретно кинетика перераспределения или образования выделений определяется природой и качеством перекристаллизованного слоя. Следует рассмотреть две различные ситуации. Так, в процессе перекристаллизации может образовываться высококачественный эпитаксиальный слой. В этом случае перераспределения и преципитации имплантированных примесных атомов во время эпитаксиального роста не происходит. Последующая термообработка при более высоких температурах и (или) в течение более длительного времени может вызвать перемещение примеси посредством обычной диффузии. Следствием этого является часто наблюдаемое экспериментально уширение концентрационного профиля при высоких (900°C) температурах отжига [28] и (или) образование выделений имплантированной примеси. Образование выделений возможно, если диффузионная длина превышает среднее расстояние между примесными атомами. Локальная преципитация часто наблюдается при высокотемпературном ($\geq 1000^\circ\text{C}$) отжиге кремния, легированного до высоких концентраций бором, фосфором, мышьяком [28]. Однако недавно удалось обнаружить ранние стадии образования выделений в кремнии с ориентацией <100> при более низких температурах отжига ($600\text{—}900^\circ\text{C}$). В частности, в работе [20] отмечается преципитация висмута, а в работе [27] и неопубликованных данных А. П. Погани — сурьмы. Приведенные на рис. 5.11 микрофотографии [Погани, 1982 г.], полученные в просвечивающем электронном микроскопе, служат хорошей иллюстрацией процессов, происходящих в имплантированном сурьмой кремнии. На рис. 5.11, а показано образование дислокационных петель и стержнеподобных дефектов при температуре 850°C . Отжигу подвергался образец кремния с ориентацией <111>, легированный дозой ионов $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Отмеченные дефекты не обнаруживаются при отжиге с более низкой температурой и обусловлены начальной стадией образования выделений сурьмы. Идентификация выделений осуществлялась в режиме съемки дифрактограмм (на рисунке не показаны). На рис. 5.11, б приведены результаты отжига при температуре 1000°C легированного сурьмой кристалла кремния с той же ориентацией. Доза ионов легирования в этом случае составляла $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Микрофотография и соответствующая дифракционная картина позволяют говорить о наличии регулярно расположенных выделений сурьмы, ориентированных вполне определенным образом по отношению к кристаллу кремния. Интересно отметить, что отжиг при температуре $\leq 1000^\circ\text{C}$ кремния, имплантированного сурьмой до дозы ионов $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, не приводит к образованию преципи-

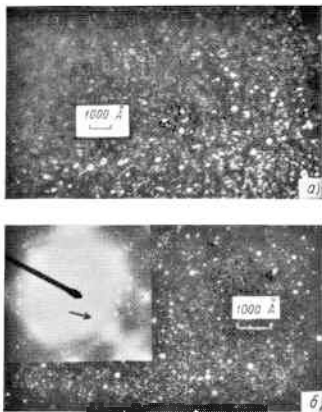


Рис. 5.11:

а — темнопольная микрофотография (440), полученная в просвечивающем электронном микроскопе. Показаны начальные стадии образования выделений и дислокационных петель в результате отжига при 850°C в течение 30 мин. Образец — пластина кремния (100), облученная ионами сурьмы до дозы $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; б — темнопольная микрофотография, полученная в просвечивающем микроскопе и соответствующая дифракционная картина

татов или генерации сколько-нибудь значительного количества протяженных дефектов. Концентрационная зависимость эффекта обусловлена наличием равновесного предела растворимости и более подробно будет рассмотрена ниже.

Вторая ситуация, которую следует проанализировать, связана с образованием в поверхностном слое большого количества протяженных дефектов. В этом случае дефекты могут играть роль центров зарождения примесных выделений и (или) создавать пути быстрой диффузии примесных атомов по всему перекристаллизованному слою. Рис. 5.12 иллюстрирует перераспределение свинца в кремнии с ориентацией $\langle 111 \rangle$ по описанному механизму. Концентрационные профили свинца не изменились в ходе короткого отжига при температуре 565°C, который проводился

для формирования поликристаллического слоя. Однако более длительный отжиг при температуре 565°C привел к прогрессирующему перераспределению и сегрегации свинца вблизи поверхности. Основным механизмом является ускоренная диффузия по границам зерен [30]. Эффекты перераспределения наиболее характерны для слабо перекристаллизованного кремния с ориентацией $\langle 111 \rangle$ при имплантации до доз ионов, превышающих $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ [25, 31].

Наконец, перераспределение и образование выделений в некоторых ионно-легированных системах происходит одновременно по нескольким механизмам. В качестве примера на рис. 5.13 приведены спектры каналирования, иллюстрирующие «выталкивание» атомов свинца на границу раздела кристаллической и аморфной фаз в начальных стадиях эпигаксимального роста при температуре 505°C. Дальнейшее перераспределение скорее всего происходит посредством ускоренной зернограницной диффузии, развивающейся после поликристаллической перекристаллизации приповерхностной области при температуре 565°C [24].

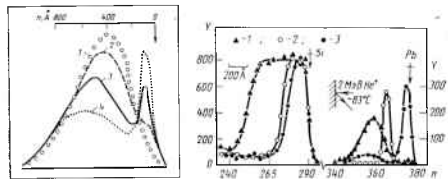


Рис. 5.12. Концентрационные профили свинца, демонстрирующие развитие зернограницной диффузии при поликристаллической перекристаллизации кремния с ориентацией $\langle 111 \rangle$. Температура отжига равнялась 565°C, а доза легирования ионами свинца — $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ [30]. Кривые 1—4 соответствуют отжигу в течение 40, 50, 60 и 80 мин, а на приведенной шкале показано расстояние h от поверхности образца

Рис. 5.13. Спектры обратного рассеяния, показывающие два различных механизма перераспределения атомов свинца и ионно-легированного кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$. Доза легирования составляла $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, а энергия ионов свинца — 80 кВ. Отжиг при температуре 505°C вызывает частичный ТФЭР, облегчающий «выталкивание» свинца и сегрегацию на границе между кристаллической и аморфной областями. Дальнейший отжиг при 565°C приводит к образованию поликристаллического слоя, через который диффундируют и скапливаются на поверхности сегрегированные атомы свинца [30]:

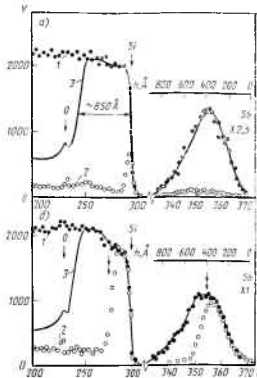
1 — данные, полученные до отжига; 2 — после отжига при 505°C; 3 — после отжига при 565°C

Примеси могут быть имплантированы в твердые тела с концентрацией, значительно превосходящей предел равновесной растворимости. Однако последующий отжиг кремния в целях восстановления кристаллической структуры может приводить к образованию выделений примеси и понижению концентрации до значений, близких к равновесным. В самом деле, в предыдущих разделах предполагалось, что интенсивное замедление скорости роста, низкокачественный эпитаксиальный рост, концентрационная зависимость перераспределения и образования выделений связаны с предельной величиной твердофазной растворимости имплантированной примеси в кремний. Было показано, что с точки зрения процессов перекристаллизации и перераспределения, следует различать быстродиффундирующие и медленнодиффундирующие имплантированные примеси. Точно также при анализе диффузии в твердой фазе следует различать быстродиффундирующие примеси, которые могут образовывать выделения, прежде чем их достигнет фронт перекристаллизации, и медленнодиффундирующие, остающиеся случайно распределенными даже после завершения перекристаллизации. В последнем случае следует ожидать образования пересыщенных твердых растворов при твердофазном эпитаксиальном росте. Однако последующее повышение температуры и (или) увеличение времени отжига могут привести к образованию выделений в кристаллическом кремнии и снижению концентрации до равновесного уровня в результате увеличения подвижности примесных атомов. Ниже исследуется образование и стабильность стимулированных твердофазным эпитаксиальным ростом пересыщенных твердых растворов.

Образование растворов. Уже в первых исследованиях ионной имплантации и печного отжига в кремнии [32—35] была хорошо установлена возможность образования пересыщенных твердых растворов в результате твердофазной перекристаллизации. Чаше всего в процитированных работах для определения концентрационных профилей примесных атомов замещения третьей, четвертой, пятой и шестой групп в кремнии использовалась техника каналирования. Эти примеси относятся к тем, которые, обладая малой диффузионной подвижностью в кремнии, должны оставаться во время эпитаксиального роста случайно распределенными. Более поздние работы [17, 31, 36, 37] показали, что наибольшая наблюдаемая растворимость замещающих атомов зависит от типа легирующего иона, ориентации подложки и параметров отжига. Более детальные исследования [18, 20, 21, 24, 27] позволили сделать однозначный вывод, что наивысшая растворимость достигается для кремния с ориентацией (100) и печного отжига при температурах $\leq 600^\circ\text{C}$. Кроме того, наибольший измеремый предел растворимости зависит от ряда факторов. К ним относятся подвижность примеси, размер атома, скорость перекристаллизации и

Рис. 5.14. Неориентированный (1) спектр и спектр каналирования в направлении $\langle 100 \rangle$ (2) высокого разрешения с поверхности (100) кремния, легированного сурьмой. Сплошной линией (3) показаны данные до отжига, а звездочками (1, 2) — после 30-минутного отжига при 580°C .

а — энергия легирования ионами $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; б — доза деградации $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, при которой проявляется торможение перекристаллизации. Двойные стрелки на спектрах указывают на степень эпитаксиальности. На внутренних шкалах указана глубина λ



перераспределение примеси. Рассмотрим более подробно некоторые из этих результатов.

На рис. 5.14 представлены спектры обратного рассеяния и каналирования, показывающие некоторые характерные черты ионного легирования сурьмой кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$ (по неопубликованным данным Дж. С. Вильямса и Р. Ж. Эллимана). На рис. 5.14, а видно, что отжиг при температуре 580°C кристаллов кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$, облученных до дозы $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ионами сурьмы, приводит к образованию высококачественного эпитаксиального слоя. Из сравнения случайного и направленного спектров сурьмы (см. рис. 5.14, а), а также из результатов упомянутых выше работ Дж. С. Вильямса и Р. Ж. Эллимана по исследованию угловых зависимостей спектров, можно сделать вывод, что более 97% атомов сурьмы находятся в узлах решеток кремния. Это дает для максимальной концентрации атомов, находящихся в положениях замещения, значение $\sim 1.3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, что по крайней мере на порядок превосходит предел равновесной растворимости сурьмы в кремнии. Следует также отметить, что в пределах разрешения по глубине $\approx 40 \text{ Å}$ не наблюдается перераспределения сурьмы при отжиге. Можно утверждать, что при дозе легирования ионами сурьмы ниже $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ обеспечивается хорошее качество эпитаксиального слоя, практически стопроцентное расположение атомов Sb в узлах замещения и отсутствие перераспределения.

На рис. 5.14, б показано, что происходит при увеличении концентрации имплантированных атомов сурьмы. Возрастание дозы

облучения в 2 раза вызвало резкое снижение скорости кристаллизации при тех же условиях отжига, что и на рис. 5.14, а. Дальнейший 60-минутный отжиг при 580°C (на рисунке не показан) не приводит к исчезновению остаточного ($h \approx 400$ Å) тонкого аморфного слоя, показанного на рис. 5.14, б. Как и прежде, в той области концентрационного профиля, где происходит перекристаллизация, максимальная концентрация атомов сурьмы в положении замещения составляет $1,3 \cdot 10^{21}$ см⁻³. Чтобы завершить процесс перекристаллизации при дозе имплантации ионов сурьмы $1 \cdot 10^{16}$ см⁻², потребовался отжиг при температурах 650 и 700°C (на рис. 5.14 не показано). Несмотря на образование эпитаксиального слоя относительно хорошего качества, лишь около 10% атомов сурьмы заняло узлы решетки кремния, а концентрационный профиль атомов сурьмы сильно уширился вблизи поверхности. Приведенные факты свидетельствуют об образовании значительного количества выделений сурьмы.

Изученное с помощью рис. 5.14 поведение системы сурьма — кремний позволяет понять явление захвата примесей узлами замещения в процессе твердофазного эпитаксиального роста. Обнаружено существование для каждой примеси предельной концентрации (в случае сурьмы эта концентрация равна $1,3 \cdot 10^{21}$ см⁻³). Если доза легирования такова, что концентрация примеси ниже предельной, наблюдается практически 100%-ное размещение примесных атомов в узлах решетки кремния. Если же концентрация примеси оказывается выше предельной, происходят сильное замедление скорости перекристаллизации и заметное перераспределение примесных атомов. «Выталкивание» примесных атомов, рассмотренное при обсуждении рис. 5.9, свидетельствует о перераспределении, сопровождающем перекристаллизацию в тех случаях, когда концентрация примеси превышает максимально допустимую для атомов замещения. Для системы индий — кремний, представленной на рис. 5.9, условия начала интенсивного «выталкивания» позволяют установить, что предельная концентрация примесных атомов равна $5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ (для сравнения: в равновесных условиях предельная концентрация равна $8 \cdot 10^{17}$ см⁻³). Таким образом, процесс «выталкивания» определяет максимальную концентрацию примеси, обладающей малым коэффициентом диффузии в кремнии, которая может быть введена в узлы кристаллической решетки при твердофазном эпитаксиальном росте.

Описанное выше образование метастабильных растворов в твердой фазе наблюдалось также в работе [31] для случая кремния, легированного ионами сурьмы и индия. Сходные результаты получены при изучении имплантации мышьяка, свинца, таллия, висмута и теллура в кремний с ориентацией $\langle 100 \rangle$ [22, 23, 26, 30]. Для всех этих примесей предельная растворимость существенно превосходит приводимые в литературе данные для равновесных твердых растворов [43].

Пересыщенные твердые растворы могут также образовываться в твердой фазе при неравновесном отжиге с температурой, существенно превосходящей 600°C. Например, метастабильные концентрации мышьяка в кристалле кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$ наблюдались после обработки сканирующим лазером в непрерывном режиме и электронным пучком. При этом происходил за время в несколько миллисекунд нагрев образца до температуры более 900°C [45, 46]. Отжиг продолжительностью в несколько секунд, реализуемый с применением ленточных нагревателей [47] и некогерентных источников света [11], также может приводить к образованию растворов замещения с концентрацией, превышающей равновесную. Такие растворы были обнаружены при имплантации в кремний с ориентацией $\langle 100 \rangle$ мышьяка, фосфора и сурьмы. Однако максимальные примесные концентрации, достижимые при неравновесном отжиге с более высокой температурой, оказываются ниже, чем достижимые при низкотемпературном печном отжиге [30]. Можно утверждать, что именно процесс «выталкивания» (как показано на рис. 5.10) определяет максимальную растворимость в твердой фазе, достигаемую при неравновесном отжиге.

Хотя процессы образования пересыщенных растворов при эпитаксиальном росте из жидкой и твердой фаз существенно различаются, можно отметить интересный факт близости максимальных значений растворимости, достижимых при росте из жидкой и твердой фаз. Подобные сравнения представлены в гл. 4. В п. 5.3.3 рассмотрим возможные аналогии между различными процессами образования пересыщенных растворов.

Стабильность растворов. Получив пересыщенный твердый раствор в результате печного или неравновесного твердофазного отжига, интересно исследовать его стабильность при последующей термообработке. На рис. 5.15 приведены результаты исследований стабильности системы висмут — кремний [21, 22]. На рис. 5.15, а показано поведение имплантированных до достижения различных концентраций атомов замещения висмута при изохронном отжиге. При всех изученных концентрациях твердофазный эпитаксиальный рост при 550°C вызывал образование пересыщенного твердого раствора висмута. Как видно на рисунке, существует хорошо выраженная зависимость, следствием которой является уменьшение концентрации замещающих атомов при увеличении дозы легирования и низкотемпературном отжиге. Исходя из приведенных данных, следует ожидать, что метастабильная фаза висмута будет выделяться в виде включений, если средняя диффузионная длина примеси при температуре отжига превосходит среднее расстояние между примесными атомами [22, 23]. Интересно отметить, что предельная концентрация атомов замещения висмута существенно превосходит уровень $2 \cdot 10^{19}$ см⁻³, получаемый при отжиге с температурой 925°C. Максимальная растворимость в равновесных условиях равна $8 \cdot 10^{17}$ см⁻³ (см. гл. 4, [28]). Рас-

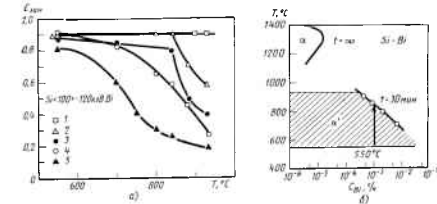


Рис. 5.15:

а — доза атомов висмута в позициях замещения в зависимости от температуры T при 30-минутном ступенчатом отжиге. Кремний с ориентацией $\langle 100 \rangle$ облучался ионами висмута с энергией 120 кэВ при дозе легирования: 1 — $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 2 — $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 3 — $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 4 — $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 5 — $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. [20]. б — Фазовая диаграмма системы висмут — кремний, показывающая область равновесного твердого раствора α и метастабильной фазы α' , возникающей после 30-минутного отжига (данные взяты из рис. 5.15, а). Твердофазный эпитаксиальный рост происходил при температуре 550°C (по сообщению С. Камписано)

смотренные особенности поведения наглядно иллюстрируются фазовой диаграммой, приведенной на рис. 5.15, б. На рисунке показаны α -область равновесного твердого раствора, получаемая при бесконечном времени отжига, и область существования метастабильной α' -фазы, получаемой при 30-минутном отжиге [21].

Изучение метастабильной системы сурьма — кремний [30, 31, 34, 48] позволило установить, что дозовая зависимость имеет вид, аналогичный зависимости для системы висмут — кремний. Был также обнаружен ряд интересных микроструктурных эффектов, связанных с образованием выделений второй фазы и обсуждавшихся при анализе рис. 5.11. Процесс образования выделений хорошо коррелирует с изменением количества атомов сурьмы в положениях замещения и с электрической активностью примеси. Исследования каналирования и измерения электросопротивления подтверждают сделанные выводы [30, 48]. Зависимость между количеством атомов сурьмы в положениях замещения и электрической активностью примеси иллюстрируется данными рис. 5.16. Как следует из рис. 5.16, б, 30-минутный изохронный отжиг при температурах до 1000°C уменьшает число замещающих атомов, если доза ионов легирования более чем $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Такая доза легирования соответствует концентрации примеси $2,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что в 3 раза превосходит максимальное равновесное значение (см. гл. 4 [28]). Как показано на рис. 5.16, а, электрическая активность сурьмы коррелирует с концентрацией атомов замещения во всех случаях, кроме исследований при низкой температуре ($\leq 700^{\circ}\text{C}$) и дозе ионов легирования $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Пересыщенные растворы мышьяка, полученные при неравновесном твердофазном отжиге кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$ [5, 45–47], также оказались нестабильными при последующей термообработке. Однако взаимосвязь между количеством атомов замещения и электрической активностью в системе мышьяк — кремний характеризуется рядом особенностей в сравнении с системой сурьма — кремний. Например, количество электрически активных атомов, первоначально превышающее 10^{21} см^{-3} и согласующееся с числом атомов замещения мышьяка, резко уменьшается после кратковременного ($t \approx 30$ мин) отжига при достаточно низкой температуре (600°C) [47]. В таких случаях количество атомов в положениях, близких к положениям замещения, значительно превосходит количество электрически активных атомов. Более длительные отжики наводят на мысль, что наибольшая равновесная концентрация мышьяка (электрически активные атомы) не превосходит $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а это существенно ниже максимального значения равновесной растворимости мышьяка в кремнии (см. гл. 4, [28]). В работе [47] для объяснения явления сделано предположение о преобладании вклада комплексов вакансий мышьяка в сравнении с образованием выделений.

Наконец, недавние исследования устойчивости метастабильной системы индий — кремний с применением просвечивающей электронной микроскопии и каналирования [31] показали, что образование выделений в системах сурьма — кремний и мышьяк — кремний происходит по-разному. В настоящее время не представляется возможным до конца разъяснить особенности поведения и устойчивости различных метастабильных систем. Требуется проведение более подробных исследований микроструктуры и ее взаимосвязи со склонностью к образованию растворов замещения

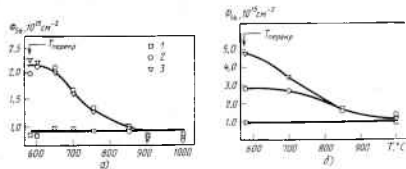


Рис. 5.16:

а — зависимость активной дозы $\Phi_{\text{ак}}$ от температуры отжига $T_{\text{отж}}$ при выделении ионной сурьмы (по данным измерения электросопротивления) для доз ионов: 1 — $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 2 — $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; б — зависимость концентрации замещения атомов по данным каналирования в зависимости от температуры отжига (время отжига 10...30 мин); $T_{\text{перекр}}$ — температура начала перекристаллизации

и электрической активности при метастабильных концентрациях примесей p - и n -типа в кремнии. В этом отношении следует провести сравнительные исследования пересыщенных растворов, образовавшихся при эпитаксиальном росте из жидкой фазы, когда перекристаллизованный слой свободен от дефектов (см. гл. 4), и слоев, насыщенных дефектами роста и образовавшихся при твердофазном эпитаксиальном росте. Наличие дефектов строения может влиять на последующие процессы преципитации.

5.3. Модели перекристаллизации

Для объяснения всего спектра экспериментальных данных, приведенных в п. 5.2, необходимо привлечение весьма совершенной модели атомистического строения движущейся границы раздела между аморфной и кристаллической фазами при твердофазном эпитаксиальном росте. На сегодня подобная совершенная модель отсутствует, а задачей этого раздела является краткий анализ существующих представлений о строении границы раздела аморфной и кристаллической областей в кремнии. Ниже будут рассмотрены основные положения предложенных в последнее время моделей для объяснения особенностей перекристаллизации.

5.3.1. Граница раздела аморфной и кристаллической областей. Случай перекристаллизации в отсутствие примесей

Рассмотрим кинетику перекристаллизации при твердофазном эпитаксиальном росте свободного от примесей кристалла кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$. В этом случае процесс характеризуется вполне определенной энергией активации, а все участки границы раздела между аморфной и кристаллической областями движутся в направлении к поверхности с постоянной скоростью. В соответствии с термодинамикой твердых тел, обладающих ковалентными связями [49], следует полагать, что процесс роста контролируется, в первую очередь, разрывом и перестройкой атомных связей на границе раздела, а не перемещением атомов кремния на значительное расстояние. На основе этой гипотезы в работе [12] предложено следующее соотношение для скорости перекристаллизации v в направлении $\langle 100 \rangle$:

$$v = av_0 \exp \left[-\frac{\Delta E_a}{k_B T} \right],$$

где a — межатомное расстояние в направлении $\langle 100 \rangle$; v_0 — частота прыжков; ΔE_a — энергия активации; k_B — постоянная Больцмана; T — температура в градусах Кельвина. Однако расчетные значения, полученные в рамках данной теории, оказались примерно на два порядка ниже экспериментальных данных. Исходя из этого, можно предположить, что существенный вклад в твердофазный эпитаксиальный рост дают кооперативные процессы разрыва связей.

Кооперативные или множественные процессы разрыва и перестройки связей на границе раздела кристаллической и аморфной областей были рассмотрены в модели, предложенной Спаееном [50].

Согласно этой модели свободная энергия границы раздела является минимальной, если на границе нет висящих связей, расстояние между ближайшими соседями постоянно, а искажение углов между атомными связями, дающее основной вклад в свободную энергию границы раздела, минимально. В работах [49, 51] изучена возможность влияния на рост кристаллов в рассматриваемой системе реконструкции решетки в результате разрыва одной единственной межатомной связи, расположенной вблизи границы раздела. Наличие такого рода движущегося дефекта может обеспечить реконструкцию большого количества атомных связей. На рис. 5.17 схематически изображен процесс роста ребра $\langle 110 \rangle$ на плоскости кремния $\{111\}$ по предложенному механизму. Разрыва одной связи (например, DF) достаточно, чтобы вызвать перестройку пяти- и семиугольных ячеек, характерных для аморфной фазы, в правильные шестиугольные ячейки, образующие кристаллические плоскости $\{111\}$ [49]. Как видно на рисунке, описанный процесс приводит к кристаллизации нескольких атомов и обеспечивает перекристаллизацию со скоростью, значительно превышающей рассчитанную на основе одиночных (не взаимосвязанных) разрывов связей.

Предложенные Спаееном [50] модели границы раздела и процесса роста

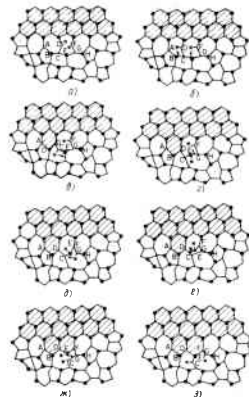


Рис. 5.17. Последовательные стадии (а–з) формирования кристаллической структуры в аморфном кремнии с тетраэдрическим расположением атомов. Развитие кристаллической структуры происходит посредством роста ребра $\{110\}$ вдоль плоскости $\{111\}$. Верхняя часть каждого рисунка изображает кристаллическую фазу, а нижняя — аморфную. На приведенных схемах видно, как разрыв связи DF вызывает перестройку ряда атомных связей с образованием кристаллической фазы [42]

могут быть использованы для качественного объяснения экспериментальных данных по изучению ориентационной зависимости скорости перекристаллизации в свободном от примесей кремнии. Как отмечалось Спаепеном и Терббаллом [44], в условиях роста, определяемого перестройкой на межфазной границе раздела, кристаллическая область ограничена плоскостями, нормальными к направлениям наименьшей скорости. Чаще всего такими плоскостями оказываются плоскости плотнейшей атомной упаковки. В кремнии, согласно сделанному предположению, перекристаллизация происходит посредством образования слоев (111). Кристалл при этом будет ограничен на границе раздела аморфной и кристаллической областей плоскостями плотнейшей упаковки атомов (111). Таким образом, следует ожидать, что граница раздела аморфной и кристаллической областей для подложек с ориентацией, отличающейся от <111>, превращается в набор ступеней, образованных плоскостями (111). Можно представить, что процесс роста определяется движением ребер [110] как наиболее плотноупакованных направлений, ограничивающих террасы [111] [44]. Изображенная на рис. 5.17 схема находится в соответствии с описанным механизмом процесса. Используя представления о существовании предпочтительных направлений роста, зависимость между скоростью роста и ориентацией подложки, по существу, можно сформулировать, опираясь на чисто геометрические представления. При этом время перекристаллизации должно быть эквивалентно времени, требуемому для перекристаллизации ряда атомов вдоль плоскости (111) между исходной границей аморфной и кристаллической областей и наружной поверхностью. В этих условиях скорость перекристаллизации (или, точнее, доля узлов и ребер решетки) увеличивается пропорционально $\sin \theta$, где θ — угол между нормалью к подложке и направлением <111>. Схема согласуется с экспериментально наблюдаемой зависимостью между ориентацией и скоростью перекристаллизации [13].

Проведенный Лоу [45] обзор различных моделей для описания ориентационной зависимости позволяет сделать следующие выводы.

1. Ксепреджи и др. [13] предложена геометрическая модель, в которой предполагается отсутствие реконструкции на границе аморфной и кристаллической областей и развитие перекристаллизации в тех узлах межфазной границы, у которых как минимум два ближайших атома находятся в узлах кристаллической решетки. В рамках данной модели на плоскостях (111) атомный рост происходит в направлениях <211>. Таким образом, как и в модели Спаепена и Терббалла [42], ориентационная зависимость определяется геометрическим фактором, а теоретические предсказания находятся в качественном согласии с экспериментальными данными [13].

2. В работе Сешан и Эрнисс [46] для объяснения больших различий между скоростями перекристаллизации в кремнии с

ориентацией <100> и <111> предложена модель релаксации напряжений. В этой модели предполагается, что перекристаллизация снижает экспериментально наблюдаемые двухосные напряжения в ионно-легированных слоях. Кроме того, снятие напряжений происходит благодаря движению частичных дислокаций Шокли ($b = 1/6$ [211]) под действием проекции сдвигающего напряжения на плоскость (111). Предполагается также, что при нагреве вблизи границы между аморфной и кристаллической областями происходит скопление точечных дефектов в кристаллической области. В результате становится возможным зарождение частичных дислокаций Франка с $b = 1/3$ [111]. Более высокие напряжения сдвига на подложках (100) и (110) в отличие от подложек (111) неизбежно вызывают образование частичных дислокаций Шокли, которые обеспечивают зарождение большого числа центров роста, поскольку они пересекают плоскости как (100), так и (110). Хотя эта модель и предсказывает предпочтительный рост подложек с ориентациями (100) и (110), а не (111), вытекающая из нее близость скоростей роста для плоскостей с ориентациями <100> и <110> находится в резком противоречии с экспериментальными данными [13].

Ни в одной из рассмотренных выше моделей не исследуется образование зародышей необходимых для перекристаллизации на границе раздела аморфной и кристаллической областей. Чтобы объяснить кинетику перекристаллизации, ее ориентационную зависимость и получить необходимые количественные соотношения, необходимо глубже изучить механизмы, определяющие зарождение центров кристаллизации. Особенно важно рассмотреть вопрос о центрах кристаллизации применительно к случаям имплантации малых доз ионов, поскольку рассмотренные в данном параграфе модели не могут объяснить сильного влияния малого количества примесных атомов на скорость перекристаллизации.

5.3.2. Влияние имплантации малых доз ионов

В первых сообщениях о влиянии малых концентраций примеси на скорость эпитаксиального роста [12, 14, 15] предполагалось существование нескольких процессов, ответственных за изменение скорости перекристаллизации. Например, считали, что неглубокие доноры (P, As) или акцепторы (В) оказывают влияние на процессы разрыва связей на границе раздела, уменьшая энергию связи между атомами кремния и примеси. Далее, поскольку легирование вызывает сдвиг уровня Ферми, электронные эффекты могут вызывать усиление образования и диффузионной подвижности дефектов, являющихся центрами кристаллизации при твердофазном эпитаксиальном росте. Действительно, обнаруженное позднее влияние компенсационного эффекта на скорость перекристаллизации [неопубликованные данные Суни и др.], служит весомым аргументом в пользу определяющего влияния электрических процессов на ско-

росте перекристаллизации. Однако самый важный экспериментальный факт заключается в том, что присутствие на межфазной границе примесных атомов с концентрацией 0,5% (атомная доля) может изменить скорость перекристаллизации на два порядка. В этом отношении обсуждавшееся выше явление кооперативного разрыва связей может оказаться существенным в обеспечении множественной престройки атомных связей в окрестности примесного атома или образованного примесью дефекта. Ниже рассмотрим некоторые механизмы, предложенные в последнее время для объяснения влияния имплантации малых доз ионов.

Деформационные модели. Ряд авторов предполагают, что ускорение скорости перекристаллизации обусловлено несопадением размеров атомов легирующей примеси и решетки, приводящим к деформации кристаллической решетки. Например, в новой работе Суни отмечается, что накопление локальных деформаций вокруг примесного атома может привести к макроскопической деформации кристаллической решетки и возникновению движущей силы для миграции атомов. Такой процесс может ускорять перекристаллизацию, интенсифицируя движение атомов (особенно междоузлий в кремнии) через границу раздела в направлении кристаллической фазы. Выше отмечалось [45, 46], что различия в поперечной деформации могут существенно влиять на перекристаллизацию свободного от примесей материала вдоль тех или иных направлений. Причиной является образование на границе раздела частичных дислокаций Шокли. Можно ожидать, что деформации, обусловленные размерным несоответствием примесных атомов, будут оказывать аналогичное влияние на процесс перекристаллизации.

Согласно неопубликованным данным Камписано существует интересная взаимосвязь между скоростью перекристаллизации v при постоянной концентрации примеси и разностью между ковалентными радиусами примесного атома и атома кремния $|r - r_{Si}|$. Рис. 5.18 является иллюстрацией отмеченной зависимости при концентрации легирующей примеси 0,125%. Приведенные на рисунке экспериментальные точки позволяют предположить, что существует линейная зависимость между деформацией (которая пропорциональна $|r - r_{Si}|$) и скоростью перекристаллизации. Кроме того, Камписано отмечал, что при низкой концентрации примесных атомов, скорость перекристаллизации возрастает пропорцио-

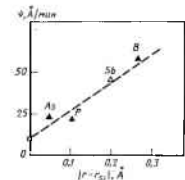


Рис. 5.18. Экспериментальная скорость роста ионно-легированного кремния v с ориентацией (100) при температуре 500°C, линейно экстраполированная к концентрации легирующей примеси 0,125%. Скорость роста приведена в зависимости от абсолютной разности ковалентных радиусов примесного атома и кремния, $|r - r_{Si}|$ (по данным Камписано)

нально дозе облучения, как это было показано выше для случая легирования фосфором (см. рис. 5.2). На основании этих результатов делается предположение, что зависимость скорости перекристаллизации от содержания примесных атомов в области концентраций, меньших предела твердофазной растворимости, обусловлена деформационными эффектами. Выше предела твердофазной растворимости следует ожидать (к такому выводу приводят, в частности, исследования с применением углерода, кислорода, азота и теллура) уменьшения скорости перекристаллизации.

Предложенная модель влияния деформации решетки на скорость перекристаллизации хорошо описывает экспериментальные результаты при ионной имплантации одного элемента. Однако в рамках такой модели трудно объяснить существование компенсационного эффекта. Основываясь на деформационной модели, компенсационный эффект можно объяснить лишь в тех случаях, когда суммарная деформация сжатия, обусловленная примесями с атомным размером меньше, чем у кремния, уравновешивается суммарной деформацией растяжения, обусловленной атомами большого радиуса. С этим условием не согласуются упоминавшиеся неопубликованные данные Суни по совместной имплантации кремния ионами бора и мышьяка (см. рис. 5.3). Как следует из рисунка, при одинаковых концентрациях бора ($r - r_{Si} = -0,29$ Å) и мышьяка ($r - r_{Si} = +0,01$) скорость перекристаллизации близка к соответствующей величине для свободного от примесей кремния, тогда как деформация сжатия является доминирующей.

Модели образования дефектов. При рассмотрении модели кристаллического роста Спаепена отмечалось, что кристаллизация на границе раздела аморфной и кристаллической областей контролируется процессами образования дефектов, которые инициируют разрыв межатомных связей и делают возможной кристаллизацию вдоль ребер $\langle 110 \rangle$, ограничивающих террасы $\langle 111 \rangle$. Таким образом, фактором, ограничивающим скорость эпитаксиального роста, может служить наличие благоприятных центров роста на ребрах. В этом отношении интересно исследовать возможные конфигурации дефектов, образующих центры роста на межфазной границе, и далее установить зависимость концентрации таких дефектов от концентрации легирующей примеси.

Суни отмечает, что легирование кремния увеличивает коэффициент самодиффузии [47] и одновременно обеспечивает увеличение концентрации заряженных дефектов [48]. Предполагается, что присутствие заряженных дефектов на границе раздела (например, вакансий) может определять частоту разрыва межатомных связей и, следовательно, скорость перекристаллизации (по данным Суни и из работы [49]). Таким образом, следует ожидать увеличения скорости перекристаллизации с увеличением концентрации (заряженных) примесей. Хотя детальное исследование модели не проведено, введение в рассмотрение представлений об образовании при легировании заряженных вакансий позволяет, по крайней мере,

качественно объяснить концентрационную зависимость скорости перекристаллизации и компенсационный эффект. Образование заряженных вакансий обусловлено прежде всего изменением положения уровня Ферми.

Более детальная модель описания твердофазного эпитаксиального роста, предложенная Вильямсом и Эллиманом, будет вскоре опубликована. Модель также основана на представлениях об изменении электронной структуры и образовании заряженных дефектов. В этом случае предложенный механизм перекристаллизации основан на аналогии между влиянием легирования на подвижность дислокаций в кристаллическом кремнии и стимулированном примесными атомами эпитаксиальном росте. Первый процесс подробно изучен в экспериментальных работах [50—52] и теоретически исследован в [51—56]. Легирование примесью p - и n -типа до концентрации $\sim 10^{19}$ см $^{-3}$ приводит к увеличению скорости движения дислокаций в кремнии более чем на два порядка. Таким образом, легирование примерно в одинаковой степени изменяет подвижность дислокаций и скорость перекристаллизации. На этом основании и проведена аналогия между двумя явлениями.

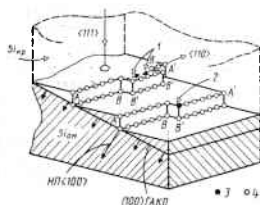
Для обеспечения взаимосвязи между скоростью движения дислокаций и легированием использовался хорошо изученный механизм перемещения дислокаций посредством возникновения и миграции перегибов. Известно, что такого рода перемещения связаны с изменением положения уровня Ферми [56]. Хотя полное понимание механизма на сегодня отсутствует, существуют несколько теорий для объяснения взаимосвязи расположения уровня Ферми и подвижности дислокаций.

Существующие теории можно разделить на две основные группы: 1) теории, в которых считается, что перегибы обладают хорошо выраженными донорными и акцепторными уровнями в запрещенной зоне, а легирование вызывает либо увеличение концентрации заряженных перегибов, либо изменения в энергии миграции перегибов [54, 56]; 2) теории, в которых предполагается, что легирование увеличивает либо концентрацию заряженных узлов на дислокациях [57], либо концентрацию заряженных дислокаций [53]. Оба подхода предсказывают увеличение скорости дислокаций при легировании кремния примесью p - и n -типа.

В упоминавшейся модели Вильямса и Эллимана центры роста на границе аморфной Si_{am} и кристаллической $Si_{кр}$ областей (ГАКО) представляются в виде изломов на ребрах $\langle 110 \rangle$. Упрощенная иллюстрация этой модели приведена на рис. 5.19. Предполагается, что процесс твердофазного эпитаксиального роста определяется движением центров кристаллизации в виде ступенек на изломе BB' вдоль выступа AA' с направлением $\langle 110 \rangle$. По аналогии с движением дислокаций, легирование может увеличивать скорость эпитаксиального роста в результате либо увеличения концентрации заряженных ступеней, либо снижения энергии активации переме-

Рис. 5.19. Упрощенная схема твердофазного эпитаксиального роста при перекристаллизации пластины кремния [100].

В основе модели лежит возникновение и движение I вдоль выступа (AA') [110], соединяющего террасы (111) и $(1\bar{1}\bar{1})$ склона (001) . Верхняя часть рисунка, отражающая структуру излома, показывает часть пластины с кристаллическим строением $Si_{кр}$ и нижнюю — аморфную $Si_{ам}$. Атомы, соединяющие атомный выступ, не могут рассогласовать или запереть микроструктуру связей. На рисунке также показана возможность заката I излома при наличии сильных межатомных связей: $H11 < 100^\circ$ — норма, β — поперек, $\beta < 100^\circ$.



щения. На рис. 5.19 показано развитие перекристаллизации за счет движения I излома на верхнем выступе AA' : этот процесс можно рассматривать как кооперативный процесс, в котором движущийся излом, прежде чем аннигилирует, вызовет перекристаллизацию множества атомов. На нижнем выступе показан излом, закрепленный «сильной» связью между примесным атомом 3 и атомом кремния 4 . Сплошные линии, соединяющие атомы на рис. 5.19, не следует рассматривать как направления реальных межатомных связей. На самом деле атомы в узлах, расположенных на изломе, обладают либо координационными связями, либо висящими валентностями, аналогично соответствующим дислокационным моделям [56].

Предложенная модель обладает следующими основными достоинствами: 1) позволяет объяснить компенсационный эффект; 2) основана на хорошо обоснованной аналогии с достаточно глубоко изученным поведением дислокаций в кремнии при легировании; 3) позволяет легко обобщить основные положения модели Спаепена [42] для структуры межфазной границы раздела. Тем не менее для изучения деталей и пропорции предложенного механизма требуется проведение большого объема экспериментальных и теоретических работ.

5.3.3. Имплантация больших доз ионов

Как отмечалось в п. 5.2, твердофазный эпитаксиальный рост в условиях высокой концентрации эффективно закрепленных примесных атомов, характеризуется рядом интересных особенностей. Эти особенности приводят к замедлению скорости перекристаллизации, «выталкиванию» примесных атомов на движущуюся границу раздела аморфной и кристаллической областей, образованию метастабильных твердых растворов и интенсивному развитию процесса поликристаллов. С их проявлением обычно приходится сталкиваться в тех случаях, когда концентрация легирующей примеси существенно превосходит предел растворимости в твердой фазе для

данных примеси. Рассматривая предложенные в последнее время механизмы для объяснения особенностей, наблюдаемых при имплантации больших доз.

Камписано и др. [20, 21] выдвинуто предположение, что механизм эпитаксиального роста в твердой и жидкой фазах аналогичен. Суть концепции заключается в том, что примеси с малым коэффициентом диффузии в твердом кремнии, могут быть захвачены узлами замещения, находящимися на движущейся межфазной границе. Если время нахождения примесного атома на границе раздела превышает время кристаллизации одного монослоя, то их концентрация может значительно превысить максимальную растворимость в твердой фазе. Описанный процесс захвата примесных атомов [58, 59] определяется коэффициентом диффузии в двух примыкающих друг к другу фазах. Считается, что быстродиффундирующие примеси либо подавляют твердофазный эпитаксиальный рост (в результате образования выделений и поликристаллического роста в аморфном кремнии), либо выталкиваются на поверхность через границу раздела твердое тело — жидкость при жидкофазном эпитаксиальном росте. В общих чертах предложенная модель правильно описывает различия между быстро- и медленнодиффундирующими примесями при эпитаксиальном росте и твердой и жидкой фазах. Однако она не вполне согласуется с рядом явлений, сопровождающих перекристаллизацию. Например, пересыщенные твердые растворы свинца в кремнии могут образовываться при низкотемпературном твердофазном эпитаксиальном росте [24, 30]. Вместе с тем (по утверждению С. В. Вайта) при жидкофазном эпитаксиальном росте происходит полная «зонная очистка». Далее в рамках предположения об аналогии захвата примесей при эпитаксиальном росте в твердой и жидкой фазах, можно сделать заключение, что явление «выталкивания» при твердофазном эпитаксиальном росте представляет собой процесс обычной сегрегации, обусловленный различием коэффициентов диффузии в аморфном и кристаллическом кремнии. Однако явление «выталкивания» совершенно непохоже на зонную миграцию при жидкофазном росте.

При обсуждении «выталкивания», стимулированного твердофазным эпитаксиальным ростом в системе индий — кремний (неопубликованные данные Нараяна и др.) отмечается, что процесс перекристаллизации начинается при температурах, превышающих температуру плавления индия. Авторы предполагают, что сегрегация индия к поверхности и диффузия к межфазной границе в аморфном кремнии являются результатом усиленной жидкофазной диффузии. Однако исследование «выталкивания» в системах сурьма — кремний, мышьяк — кремний, висмут — кремний (неопубликованные данные Вильямса и Шорта), в которых температура перекристаллизации ниже температуры плавления примеси, не согласуется с такой моделью. Вильямс и Эллиман предположили, что образование пересыщенных твердых растворов в процессе твердофазного эпитаксиального роста может начинаться с захвата

примесного атома, но максимум концентрации примеси, захватываемой вакантными узлами замещения, определяется в первую очередь процессами на границе раздела фаз, а не диффузией примесных атомов в аморфном и кристаллическом кремнии. Для объяснения снижения скорости перекристаллизации и явления «выталкивания» предложена модель, основанная на деформации границы раздела при твердофазном эпитаксиальном росте. Предполагается, что различие в диаметрах примесного атома и атома кремния вызывает деформацию связей и локальную деформацию на границе раздела аморфной и кристаллической областей при введении примесных атомов в позиции замещения исходной решетки. Следует ожидать увеличения интегральной деформации с возрастанием дозы легирования. Считается, что высокий уровень напряжений и деформации на межфазной границе раздела, во-первых, вызывает снижение скорости эпитаксиального роста, во-вторых, порождает движущую силу «выталкивания» примесных атомов в менее плотную аморфную область на движущейся границе раздела аморфной и кристаллической фаз. И, наконец, вследствие этого, он косвенно определяет предел максимальной растворимости в узлах замещения при твердофазном эпитаксиальном росте (неопубликованные данные Вильямса, Эллимана и Шорта).

Следует полагать, что введение в решетку атомов с большим радиусом, чем радиус атомов кремния, приводит к появлению на границе раздела деформаций растяжения. Интегральное воздействие этих деформаций может оказаться направленным противоположно перекристаллизации, поскольку перекристаллизация вызывает уплотнение решетки на 6%. Можно сделать вывод, что уменьшение скорости эпитаксиального роста при больших концентрациях примеси должно коррелировать как с увеличением концентрации примеси, так и с размером примесных атомов. Данные по перекристаллизации кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$, имплантированного ионами теллура, индия, свинца и мышьяка [18, 19], согласуются со сделанными предположениями, хотя для получения более точных количественных соотношений по корреляции с интегральной деформацией необходимо дальнейшее исследование правдоподобия модели деформаций. В то же время Камписано и Барбарини [19] отмечают, что скорость роста обычно замедляется, если концентрация приближается к пределу растворимости в твердой фазе, и предполагают, что процессы выделения могут играть существенную роль в процессах подавления скорости роста. Однако в отсутствие миграции примеси при температуре перекристаллизации (примеси с малой диффузионной подвижностью), этот процесс трудно обнаружить, несмотря на действие стимулированной напряжениями или другими процессами сегрегации, развивающейся в аморфном кремнии до кристаллизации.

Что касается деформационной модели, Вильямсу и Шорту удалось установить несомненную корреляцию между пределом метастабильной растворимости в твердой фазе, реализуемой при твер-

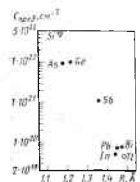


Рис. 5.20. Зависимость предела метастабильной растворимости $C_{мет}$ при твердофазном росте от тетраэдрического ковалентного радиуса R для различных примесей, имплантированных в кремний (100) (по данным Вильмса и Шорта)

дофазном эпитаксиальном росте, и тетраэдрическим ковалентным радиусом [60] примеси. Эта зависимость иллюстрируется данными рис. 5.20, на котором видно, что примеси с большим радиусом, например, свинец, индий, обладают меньшей растворимостью ($\sim 1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$), чем примеси, радиус которых близок к радиусу кремния. К таким примесям

относятся мышьяк, германий, а их метастабильная растворимость достигает значений $\sim 1 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Хотя указанная зависимость согласуется с моделью деформации межфазной границы раздела, сходные зависимости наблюдались между размером примесных атомов и пределом растворимости в твердой фазе для равновесных твердых растворов (см. гл. 4, [28]) и растворов, полученных при твердофазном эпитаксиальном росте (частное сообщение Уайта). Таким образом, необходимы более тщательные измерения (в частности, корреляции между интегральными зависимостями напряжения — деформация и пределами растворимости большого количества различных примесей в кремнии при твердофазном эпитаксиальном росте), чтобы полностью установить применимость деформационной модели. Действительно, остается нерешенным наиболее важный вопрос: почему измеренный предел метастабильной растворимости в твердой фазе (для большинства примесей) почти равен при твердофазном и жидкофазном эпитаксиальном росте, хотя механизмы сегрегации примесных атомов совершенно различны?

5.4. Обобщение и выводы

Ионная имплантация кремния дает уникальную возможность изучения твердофазного эпитаксиального роста и особенностей его протекания в различных практически важных условиях. В связи с этим в последние годы пристальное внимание уделялось исследованию кинетики перекристаллизации и попыткам построения модели процесса.

Во-первых, следует упомянуть работы по ионному легированию кремния ионами Si^+ . В этом случае примеси не усложняют общую картину и оказывается возможным определение энергии активации перекристаллизации (2,35 эВ) и зависимости между скоростью перекристаллизации и ориентацией подложки. Подобные исследования углубили наши знания о процессах кристаллизации на атомарном уровне, а также позволили проверить существующие модели описания границы между аморфной и кристаллической областями.

Во-вторых, изучение влияния примесных атомов при низких и высоких концентрациях показало, что кинетика перекристаллизации определяется как электронными эффектами, так и напряжениями, действующими на межфазной границе при эпитаксиальном росте. В частности, увеличение скорости перекристаллизации на несколько порядков при введении 0,5% (атомная доля) примесных атомов, а также существование компенсационного эффекта, показывают, что перекристаллизация может контролироваться возникновением центров роста (электрически заряженных) на границе аморфной и кристаллической областей. Сходство ряда экспериментальных данных по исследованию стимулированного примесными атомами движения дислокаций в кремнии и результаты исследований скорости перекристаллизации позволяют провести аналогию между этими двумя процессами и рассматривать кристаллизацию как процесс генерации и последующего перемещения изломов на террасах и выступах. При высоких концентрациях легирующей примеси наблюдается замедление скорости роста и «вытапливание» примесных атомов. Объяснить эти явления в рамках атомистических представлений значительно труднее. Считается, что деформация примыкающей к межфазной границе раздела области, возникающая как следствие различий атомных радиусов примеси и кремния, ответственна за замедление скорости кристаллизации и появление движущей силы поверхностной сегрегации или «вытапливания». Вместе с тем существующие в настоящее время механизмы для объяснения закономерностей перекристаллизации как при низких, так и при высоких дозах легирования, достаточно умозрительны. Для глубокого понимания происходящих процессов необходимы дальнейшие эксперименты и теоретические исследования.

Введение примесных атомов в кремний в неравновесных условиях ионной бомбардировки позволяет изучать процессы растворения, перераспределения сегрегации примеси и образования выделений до перекристаллизации, во время нее и после нее. При этом был обнаружен ряд важных эффектов. Особо следует отметить образование пересыщенных растворов примесных атомов, обладающих низкой диффузионной подвижностью в кремнии при твердофазном эпитаксиальном росте. Анализ образования таких метастабильных твердых растворов показал, что максимальная концентрация примесных атомов, которые могут быть введены в решетку кремния при твердофазном эпитаксиальном росте, ограничена процессом «вытапливания». Отметим, что значения максимальной растворимости примесных атомов в кристаллах, полученных при твердофазном или жидкофазном эпитаксиальном росте, отличаются незначительно, хотя механизмы указанных процессов различны. Предполагается, что при твердофазном эпитаксиальном росте максимальная концентрация примесных атомов, располагающихся в положениях замещения, определяется размером примесных атомов и соответствующей деформацией решетки.

Исследования стабильности пересыщенных твердых растворов в кремнии обнаружило интересные различия в кинетике сегрегации и образования выделений для различных сочетаний примесного атома — кремния. Эти наблюдения дают ценную информацию о начальных стадиях образования выделений примесных атомов, включая образование дефектов и сегрегацию примеси. Например, атомы мышьяка уходят из узлов решетчатых вакансионных комплексов, тогда как атомы сурьмы сегрегируют в правильные образования, ориентированные относительно окружающей решетки атомов кремния. Различия между процессами стабилизации и образования выделений в описанных системах приводит к более значительным различиям в уровнях электрической активности, чем следовало бы ожидать, исходя из известных максимальных значений равновесной растворимости.

В отличие от рассмотренного случая захвата примесных атомов с низкой диффузионной подвижностью при перекристаллизации, быстродиффундирующие атомы, например, меди или серебра, образуют выделения в аморфной фазе прежде, чем их достигнет фронт кристаллизации. Вследствие этого эпитаксиальный рост подавляется и становится возможным развитие поликристаллического слоя. В этих случаях примесные атомы могут диффундировать наружу через поверхностный поликристаллический слой посредством миграции по границам зерен.

Наконец, помимо углубления знаний о явлениях роста кристаллов, образования и стабильности метастабильных твердых растворов, изучение твердофазного эпитаксиального роста в ионно-легированном кремнии весьма полезно с точки зрения совершенствования технологических процессов производства прогрессивных кремниевых приборов. В этом отношении развитие более тонких методов электрических измерений для оценки свойств и термической стабильности пересыщенных твердых растворов представляется многообещающим, в частности, для создания сверхбольших интегральных схем (СБИС).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mayer J. W., Eriksson L., Pleraux S. T., Davies J. A., Can J. Phys., 1968, vol. 45, p. 663.
2. Csepregi L., Mayer J. W., Sigmon T. W. Phys. Lett., 1975, vol. 54A, 157.
3. Gat A., Gibbons J. G. Appl. Phys. Lett., 1978, vol. 32, p. 142.
4. Williams J. S., Brown W. L., Leamy H. J., Poate J. M., Rodgers J. W., Rousseau D., Rozgonyi G. A., Shelnutt J. A., Sheng T. T. Appl. Phys. Lett., 1978, vol. 33, p. 542.
5. Regolini J. L., Gibbons J. F., Sigmon T. W., Pease R. F. W. Appl. Phys. Lett., 1979, vol. 34, p. 410.
6. McMahon R. A., Ahmed R. In: «Laser and Electron Beam Processing of Electronic Materials», (G. L. Anderson, G. K. Coller, G. A. Rozgonyi, eds.), Electrochem. Soc., Princeton, 1979.
7. Fan J. C., Geis M. W., Tsaor B. Y., 1981. Appl. Phys. Lett., 1981, vol. 38, p. 365.
8. Gat A., IEEE Elect. Dev. Lett., 1981, vol. 2, p. 85.

9. Lau S. S., Von Allmen M., Golecki I., Nicolet M. A., Kennedy E. F., Tseng W. F. Appl. Phys. Lett., 1979, vol. 35, p. 327.
10. Fuls R. T., Russo C. J., Hanley P. R., Kamins T. I. Appl. Phys. Lett., 1981, vol. 39, p. 150.
11. Lau S. S., Tseng W. F., Mayer J. W. In: «Handbook on Semiconductors», (S. P. Keller, Ed.), 1980, vol. 3, Ch. 7.
12. Csepregi L., Kennedy E. F., Mayer J. W., Sigmon T. W. J. Appl. Phys., 1978, vol. 49, p. 3906.
13. Csepregi L., Kennedy E. F., Gallagher T. J., Mayer J. W., Sigmon T. W., J. Appl. Phys., 1977, vol. 48, p. 4234.
14. Kennedy E. F., Csepregi L., Mayer J. W., Sigmon T. W., J. Appl. Phys., 1977, vol. 48, p. 4241.
15. Mezey G., Mattheson S. M., Gyalai J. In: «Ion Beam Modification of Materials», 1981, Pt. II, p. 587 (R. E. Benenson, E. N. Kaufmann, G. L. Miller, W. W. Scholz, eds.), North Holland, Amsterdam.
16. Williams J. S., Grant W. A. In: «Application of Ion Beam to Materials» (G. Carter, J. S. Colligan, W. A. Grant, eds.) Inst. Phys. Conf., 1976, Ser. 28, p. 31.
17. Williams J. S., Christodoulides C. E., Grant W. A., Andrew R., Brawn J. R., Booth M. Rad. Effects, 1977, vol. 32, p. 55.
18. Williams J. S., Elliman R. G. Appl. Phys. Lett., 1980, vol. 37, p. 829.
19. Campisano S. U., Barbarino A. E. Applied Phys., 1981, vol. 25, p. 153.
20. Campisano S. U., Rimini E., Baeri P., Foti G. Appl. Phys. Lett., 1980, vol. 37, p. 170.
21. Campisano S. U., Foti G., Baeri P., Grimaldi M. G., Rimini E., Appl. Phys. Lett., 1980, vol. 37, p. 719.
22. Revesz P., Wittmer M., Roth L., Mayer J. W., J. Appl. Phys., 1978, vol. 49, p. 5199.
23. Cullis A. G., Seidel T. E., Meek R. L., J. Appl. Phys., 1978, vol. 49, p. 5188.
24. Williams J. S., Elliman R. G., Nucl. Instr. Meth., 1981, vol. 183, p. 758.
25. Christodoulides C. E., Baragiola R. A., Chirers D., Grant W. A., Williams J. S. Rad. Eff., 1978, vol. 36, p. 73.
26. Wittmer M., Roth J., Revesz P., Mayer J. W., J. Appl. Phys., 1978, vol. 49, p. 5207.
27. Fletcher J., Narayan J., Holland O. W. Inst. Phys. Conf., 1981, Ser. 60, p. 295.
28. Dearnaley G., Freeman J. H., Nelson R. S., Stephen J. «Ion Implantation», North-Holland, Amsterdam, 1973.
29. Williams J. S., Brown W. L., Poate J. M. In: «Laser Solid Interactions and Laser Processing — 1978», 1979, p. 399 (S. D. Ferris, H. J. Leamy and J. M. Poate, eds.), AIP Conf. Ser. 50, New York.
30. Christodoulides C. E., Carter G., Williams J. S., Rad. Eff., 1980, vol. 48, p. 91.
31. Blood P., Brown W. L., Miller G. L., J. Appl. Phys., 1979, vol. 50, p. 173.
32. Picraux S. T., Johansson N. G. E., Mayer J. W., in «Semiconductor Silicon», Electrochem. Soc. New York, 1969, p. 442.
33. Mayer J. W., Eriksson L., Davies J. A., «Ion Implantation in Semiconductors», Academic Press, New York, 1970.
34. Gyalai J., Pashley R. D., Meyer O., Mayer J. W., Rad. Eff., 1971, vol. 7, p. 17.
35. Sigurd D., Bjorkquist K., Rad. Eff., 1972, vol. 17, p. 209.
36. Williams J. S., Christodoulides C. E., Grant W. A., Rad. Eff., 1980, vol. 48, p. 78.
37. Josquin W. J. M. J., Tamminga Y., Appl. Phys., 1978, vol. 15, p. 73.
38. Hansen M., «Constitution of Binary Alloys», Mc Graw Hill, New York, 1958. (Опубликован перевод: Хансен М., Андерко К. Структура сплавов. М.: Наука, 1962. Т. 1, 2. 1488 с.)
39. Regolini J. L., Sigmon T. W., Gibbons J. F., Appl. Phys. Lett., 1979, vol. 35, p. 114.
40. Lieltola A., Gibbons J. F., Magee T. J., Peng J., Hong J. D., Appl. Phys. Lett., 1979, vol. 35, p. 532.

41. Lietoila A., Gold R. B., Gibbons J. F., Sigmon T. W., Scovell P. D., Young J. M., *J. Appl. Phys.*, 1981, vol. 52, p. 230.
42. Spaepen F., Turnbull D. in «Laser-Solid Interactions and Laser Processing—1978», 1979, p. 73. (S. D. Ferris, H. J. Leamy and J. M. Poate, eds.), AIP Conf. Ser. 50, New York.
43. Spaepen F., *Acta Met.*, 1978, vol. 26, p. 1167.
44. Spaepen F., Turnbull D., in: «Laser and Electron Beam Processing of Semiconductor Structures», Chapter 3, (J. M. Poate and J. W. Mayer, eds.), Academic Press, New York, 1982.
45. Lau S. S., *J. Vac. Sci. Technol.*, 1978, vol. 15, p. 1656.
46. Seshan K., Eer Nisse E. P., *Appl. Phys. Lett.*, 1978, vol. 33, p. 21.
47. Fairfield J. M., Masters B. J., *J. Appl. Phys.*, 1967, vol. 38, p. 3148.
48. Shaw D., *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1975, vol. 72, p. 11.
49. Walser R. M., Bene R. W., in «Thin Film Phenomena—Interfaces and Interactions», 1978, p. 284, (J. E. E. Baglin and J. M. Poate, eds.), Electrochem. Soc., Princeton.
50. Patel J. P., Chaudhari A. R., *Phys. Rev.*, 1966, vol. 143, p. 601.
51. Patel J. R., Testardi L. R., Freeland P. E., *Phys. Rev.*, 1976, vol. 813, p. 3548.
52. Patel J. R., Testardi L. R., Freeland P. E., *Phys. Rev.*, 1977, vol. 1315, p. 4128.
53. Haasen P., *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1975, vol. 28, p. 145.
54. Hirsch P. B., *J. de Phys.*, 1979, vol. 40, C6-117.
55. Hirsch P. B., *J. Microsc.*, 1980, vol. 118, p. 3.
56. Hirsch P. B., in «Defects in semiconductors», (J. Narayan and T. Y. Tan, eds.), North Holland, New York, 1981, p. 257.
57. Patel J. P., Testardi L. R., *Appl. Phys. Lett.*, 1977, vol. 30, p. 3.
58. Baker J. C., Cahn J. W., *Acta Met.*, 1969, vol. 17, p. 575.
59. Jackson K. A., Gilmer G. H., Leamy H. J., in «Laser and Electron Beam Processing of Materials», (C. W. White and P. S. Peercy, eds.), Academic Press, New York, 1980, p. 104.

Глава 6. Метастабильные фазы и сверхпроводимость

Б. Стрицкер. Институт исследований твердого тела, Центр ядерных исследований, г. Юлих, ФРГ

По материалам: *Г. Бернас, В. Букель, С. С. Ло, Г. Линкер, Дж. С. Уильямс, П. Зиман*

6.1. Введение

На протяжении последних десяти лет значительно возрос интерес к получению метастабильных сплавов. Это обусловлено потребностью в новых материалах с особыми свойствами, которые нельзя получить стандартными равновесными методами. Кроме того, во многих практических приложениях используется только приповерхностный слой материала, в то время как его объемные свойства основы не должны изменяться. Чтобы выполнить такие требования, необходимо хорошо изучить основные свойства метастабильных сплавов. Поэтому многие ученые изучали метастабильные материалы, используя различные методы их получения и исследований, что привело к значительному накоплению информации по этому вопросу. Несмотря на большое количество обзоров, будем цитировать только некоторые, причем их выбор обусловлен различными методами получения сплавов.

Большое количество примеров использования закалки из газовой фазы приведено в обзоре Бергмана [1], в котором подчеркивается важность получаемых таким способом материалов для реализации сверхпроводимости. В обзоре Гюнтерода [2] рассматриваются электронные свойства металлических стекол, полученных закалкой из расплава. Получение метастабильных сплавов на основе бериллия ионной имплантацией изучалось Кауфманом и др. [3].

Решетки этих метастабильных сплавов замещения или внедрения хорошо описываются с помощью диаграммы Мидеми. Поут [4] опубликовал обзор по метастабильным поверхностным сплавам, полученным не только ионной имплантацией, но и обработкой импульсными лазерными и электронными пучками. Метастабильные сплавы на основе кремния, полученные лазерным отжигом, обсуждаются в гл. 4. Ниже будут рассмотрены различные пути получения метастабильных сплавов.

Технологический интерес к метастабильным сплавам возник из-за их уникальных свойств, например сопротивления коррозии и механическим напряжениям. Такие поверхностные свойства рассмотрены в работе [5], в которой подчеркивалась их важность с

технологической точки зрения. Следует добавить, что метастабильные металлические стекла обладают очень интересными магнитными свойствами в сочетании с механической твердостью, а это часто является весьма желательным. Более того, метастабильные сплавы имеют интересные сверхпроводящие свойства [1, 6]. Долгое время существует устойчивая тенденция поиска новых материалов с повышенными температурой сверхпроводящего перехода, критическими магнитными полями и критическими токами. Таким образом, за последнее десятилетие накоплен большой теоретический и экспериментальный материал. Данный обзор будет ограничен рассмотрением сверхпроводящих метастабильных сплавов и различных методов их получения. Кроме того, изучение сверхпроводящих сплавов дает дополнительную информацию о состоянии метастабильных фаз, что и будет обсуждаться ниже.

Интерес к неравновесным, метастабильным фазам с точки зрения сверхпроводимости обусловлен следующим.

1. Равновесный предел растворимости может быть значительно превышен, т. е. область, в которой существуют специальные фазы, может быть существенно расширена. Это преимущество ионной имплантации использовалось во многих экспериментах по сверхпроводимости [7, 8].

2. Новые, неравновесные кристаллические структуры или даже аморфные фазы могут быть получены в метастабильной фазе.

Оба типа метастабильности, т. е. метастабильность, обусловленная либо составом, либо структурой, коррелируют между собой в зависимости от метода получения сплава. Например, низкотемпературная ионная имплантация приводит к превышению предела растворимости и разупорядочению решетки. Эти эффекты оказывают положительное влияние на сверхпроводимость, так как изменение состава (без изменения кристаллической структуры) приводит к изменениям электронной плотности состояний на уровне Ферми $N(0)$, а изменение кристаллической структуры изменяет фононный спектр системы $F(\omega)$. Таким образом, имплантация может изменить $N(0)$ - и $F(\omega)$ -параметры, определяющие сверхпроводящие свойства. В связи с этим уместно упомянуть о том, что разупорядоченная метастабильная система с наивысшей известной температурой перехода $T_c \approx 17$ К, состоит из трех элементов — палладия, меди и водорода, каждый из которых в отдельности не является сверхпроводником [9].

Так как аморфные металлические фазы принадлежат к интересному классу материалов, который детально будет обсуждаться в данной главе, кратко рассмотрим также работы [10, 11], посвященные вопросам стабильности аморфных систем. Для описания аморфных фаз в настоящее время широко используется модель случайно плотноупакованных твердых сфер. Эта модель, впервые предложенная Берналом [12] для жидкостей, являясь основой для дальнейших компьютерных расчетов. Модель случайно плотноупакованных твердых сфер хорошо описывает аморфные фазы, содер-

жащие только один сорт атомов. Известны только два металла, висмут и галлий, которые закалкой могут быть приведены в аморфное состояние.

Подавляющее большинство металлических аморфных систем содержит, как минимум, два сорта атомов различных размеров. Для стабилизации аморфного состояния требуется, как минимум, 10% атомов другого сорта. В модели Бернала [12] стабилизация объясняется пространственными соображениями, т. е. механизмом заполнения дырок в случайно плотноупакованном материале матрицы стабилизирующими атомами линейных размеров. Это предположение естественно не учитывает важность того, что химическая природа различных атомов оказывает существенное влияние на стабилизацию. Например, атомы полуметаллов с частично ковалентной (т. е. анизотропной) связью могут стабилизировать аморфную фазу гораздо более эффективно, чем атомы металлов с изотропной металлической связью. Поэтому очень важно подчеркнуть, что в общем случайная упаковка атомов различных размеров не может объяснить свойства аморфной фазы. Во многих металлических стеклах, полученных закалкой из жидкой фазы, ближний порядок, определяемый особым видом химической связи, влияет на их физические свойства [13].

Для определения структуры метастабильных фаз обычно применяют дифракцию рентгеновских лучей и электронов. Так как очень часто только тонкие метастабильные слои создаются на поверхности, необходимо использовать методы скользящего лучка рентгеновских лучей, таких как камера Риды, или оборудование с фокусировкой по Зеemannу-Болину. Дополнительную информацию о составе метастабильных фаз дает резерфордское обратное рассеяние [14]. Для монокристаллических мишеней техникой каналирования можно установить данные как о положении элементов сплава в кристаллической решетке, так и о разупорядочивании последней в процессе получения метастабильной фазы.

Следует подчеркнуть далее, что изучение сверхпроводящих сплавов может также дать много информации о микроскопическом состоянии метастабильной фазы. Исследование сверхпроводящих свойств новой метастабильной фазы также влечет за собой определение электронных свойств в нормальном проводящем состоянии. Определение температурной зависимости электросопротивления, так же как остаточное сопротивление и сверхпроводящие свойства, дает легко интерпретируемую информацию о различных метастабильных сплавах.

Сверхпроводник характеризуется температурой перехода T_c , ниже которой кулоновское взаимодействие μ^* между электронами проводимости, приводящее к взаимному отталкиванию, подавляется притяжением λ , обусловленным электрон-фононным взаимодействием [15]:

$$T_c \sim \omega > \left[\exp \frac{1-\lambda}{\lambda-\mu^*} \right], \quad (6.1)$$

где ω — энергия фонона. Электрон-фононное взаимодействие, определяющее T_c , описывается выражением

$$\lambda = 2 \int \frac{\alpha_s^2(\omega) F(\omega)}{\omega} d\omega = \frac{N(0) \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle}, \quad (6.2)$$

где $\alpha_s^2(\omega) F(\omega)$ — параметр электрон-фононного взаимодействия, умноженный на фононную плотность состояний; $N(0)$ — электронная плотность состояний на уровне Ферми; I^2 — электрон-фононный матричный элемент; M — атомная масса.

Из равенства в выражении (6.2) можно видеть, что T_c или λ можно объяснить двумя различными способами: либо с преобладающим фононным, либо с электронным взаимодействием. Обусловленные электрон-фононным взаимодействием оба подхода эквивалентны и применимость того или иного из них зависит от конкретной системы. Для получения высоких значений T_c или λ необходимо либо уменьшить фононные моды, либо увеличить $N(0)$. Важный параметр электрон-фононного взаимодействия $\alpha_s^2 F$ может быть определен из экспериментов по сверхпроводящему канализованию.

Дополнительную важную информацию об основах механизма электронной проводимости можно получить по данным обычной проводимости, измеряя зависимость сопротивления образца (ρ) от температуры.

1. У металлов сопротивление подчиняется следующей зависимости:

$$\rho = \rho_0 + \rho(T), \quad (6.3)$$

где ρ_0 — остаточное сопротивление, определяемое рассеянием электронов проводимости на примесях и несовершенствах. Сопротивление $\rho(T)$ обусловлено электрон-фононным рассеянием, возрастающим с повышением температуры. Для простых металлов $\rho(T)$ пропорционально температуре (при повышенных температурах) и из общих соображений

$$\rho(T) = \frac{m}{e^2} \frac{1}{N(0)} \int \frac{\alpha_s^2(\omega) F(\omega)}{\hbar \omega (T)} d\omega, \quad (6.4)$$

где m , e — масса и заряд электрона соответственно. Следовательно, просто измеряя $\rho(T)$ можно определить $\alpha_s^2 F$ [16]. Здесь, конечно, следует заметить, что $\alpha_s^2 F$ в выражении (6.4) всегда усредняется по соответствующим моментам электронов. Это означает, что в принципе имеется различие между $\alpha_s^2 F$ в (6.2) и α_s^2 в (6.4), которое на практике не слишком важно [17].

2. В металлических стеклах и во многих аморфных системах наблюдается очень слабая температурная зависимость сопротивления и даже весьма часто отрицательный температурный коэффициент, т. е. небольшое увеличение сопротивления с уменьшением температуры. Различные модели, объясняющие этот эффект, рассматривались в работе [2].

3. В полупроводниках наблюдается экспоненциальное увеличение сопротивления с уменьшением температуры, так как количество свободных носителей определяется термоактивационным процессом $na \sum e^{-\frac{E_a}{kT}}$ с различными энергиями активации E_a , обусловленными внутренними свойствами и примесями. Уменьшение температуры ведет к быстрому падению n и, следовательно, к резкому возрастанию электросопротивления.

В заключение отметим, что электронные сверхпроводящие свойства метастабильных фаз дают в дополнение к структурным исследованиям важную информацию об их внутренних свойствах.

6.2. Неравновесные методы

Здесь будут рассмотрены различные неравновесные методы, используемые для получения аморфных и других метастабильных сплавов. Эти методы включают в себя закалку из газовой фазы, закалку из жидкой фазы, лазерную закалку и ионное облучение. Будут обсуждаться различные скорости закалки и их зависимость от разных параметров.

6.2.1. Закалка из газовой фазы

На рис. 6.1 показана схема аппарата, используемого для закалки из газовой фазы. Необходимый материал, который может быть однокомпонентным или сплавом с компонентами, имеющими близкие упругости паров (газа), испаряется либо электронной пушкой, либо из лодочки, нагреваемой электрическим током. Два различных, независимых контролируемых источника испарения используются, если необходимо провести закалку сплава, состоящего из компонентов с различными упругостями паров (газа). Испаренные ато-

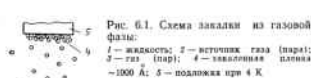


Рис. 6.1. Схема закалки из газовой фазы:
1 — лодочка; 2 — источник газа (пар); 3 — газ (пар); 4 — охлаждающая пленка; 5 — подложка при 4 К.

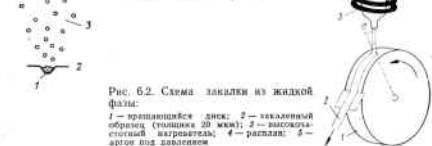


Рис. 6.2. Схема закалки из жидкой фазы:
1 — вращающийся диск; 2 — закаленный образец (толщина 20 мкм); 3 — высококачественный нагреватель; 4 — расплав; 5 — аргон под давлением.

мы конденсируются на подложку, расположенную напротив источника. Ниже будем обсуждать только те примеры, когда держатель подложки обеспечивает ее охлаждение до температур жидкого гелия. При 4 К атомы не могут передвигаться на большие расстояния. Таким способом могут быть получены сильно разупорядоченные или даже аморфные твердые фазы. Типичная толщина слоев меньше чем 1000 Å. Желательно, чтобы эксперименты по закалке из газовой фазы проводились при давлениях менее чем 10^{-8} торр ($133 \cdot 10^{-8}$ Па), в противном случае доминирующими будут эффекты загрязнения. Скорость закалки связана с быстрым охлаждением испаренных атомов, попадающих на холодную поверхность подложки и по оценкам равна примерно 10^{14} К/с. Эту скорость закалки можно уменьшить, если увеличить температуру подложки при конденсации испаренных атомов. Кроме этого, скорость закалки зависит не только от температуры подложки, но также и от специфических свойств материалов, таких как температура плавления и теплопроводность.

6.2.2. Закалка из жидкой фазы

Закаливаемый материал расплавляется в стеклянной трубе высокочастотным нагревателем в атмосфере аргона или в вакууме. Затем расплав под действием избыточного давления аргона поступает в капилляр, находящийся в нижней части стеклянной трубы. Струя расплавленного материала затвердевает на поверхности охлаждаемого водой вращающегося медного диска (рис. 6.2), в результате чего получаются полоски толщиной 20 мкм, несколько миллиметров шириной и несколько метров длиной. Похожий метод, когда капли необходимого материала быстро закаливаются между охлаждаемым водой поршнем и наковальней, позволяет получить образцы толщиной 25 мкм и диаметром 2 см. По оценкам, скорость закалки в обоих процессах $\sim 10^6$ К/с. На скорость закалки будут оказывать влияние температура и частота вращения диска или скорость движения поршня к наковальне.

6.2.3. Ионная имплантация и облучение

На рис. 6.3 показаны основные схемы ионных имплантаций и облучения. В обоих случаях мишень, укрепленная на держателе подложки, бомбардируется ионными пучками с энергией ~ 100 кэВ, дозами $10^{14} \dots 10^{17}$ см $^{-2}$. Температура подложки (образца) может варьировать от 2 К до комнатной и даже выше. Необходимый материал напыляется в виде тонкой пленки на подложку. В случае имплантации ускоренные ионы, замедляясь, остаются в пленке, изменяя при этом ее состав. В противоположность этому, во время облучения состав пленки не изменяется, поскольку ионы проходят через напыленную пленку и тормозятся в подложке. Как ионная имплантация, так и облучение могут приводить к изменениям струк-

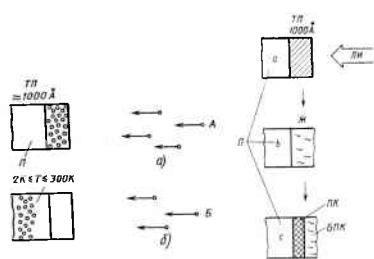


Рис. 6.3. Схематическое представление ионных имплантаций (а) и облучения (б) инертными газами:
А — пучок имплантируемых ионов; В — облучение инертным газом; П — подложка; ТП — твердая пленка

Рис. 6.4. Схема лазерной закалки:

БПК — быстро перекристаллизующий слой; Ж — жидкость; ЛН — лазерный импульс; П — подложка материалов а, б, с; ПК — перекристаллизованный слой; ТП — твердая пленка

туры. Это может быть объяснено в рамках различных моделей введения дефектов решеткой, радиационно ускоренной диффузии или быстрой закалки локально разогретых областей каскадов столкновений. Скорость закалки в модели «термических пиков» может определяться температурой подложки, локальной энергией, обусловленной налетающими ионами так же, как и параметрами образца. Подробное обсуждение различных процессов проводится в гл. 7.

6.2.4. Лазерная закалка

Принципиальная схема лазерной закалки показана на рис. 6.4. Тонкая пленка (~ 1000 Å) необходимого материала напыляется на подложку, поглощающую лазерное излучение. Температура подложки может варьировать в широких пределах (4 ... 600 К). Тонкая пленка может быть расплавлена мощным лазерным импульсом. Температура самой подложки возрастает незначительно, поскольку лазерное излучение с ней не взаимодействует. Вскоре после окончания лазерного импульса расплавленный слой начинает затвердевать со стороны границы с более холодной подложкой, причем затвердевание протекает очень быстро со скоростями охлаждения $\sim 10^9$ К/с. Скорость закалки зависит не только от внутрен-

них параметров материала, но и от условий лазерного воздействия и температуры подложки. Детальное обсуждение этого вопроса приведено в гл. 2.

6.3. Обсуждение процессов с позиций понятия внутренней энергии

В порядке обсуждения различных метастабильных состояний введем простую модель. Это так называемое правило ступенчатых переходов Оствальда [18], которое использовалось для описания ранних результатов исследования закалки из газовой фазы [19].

Правило ступенчатых переходов Оствальда состоит в следующем. После конденсации пара до достижения равновесной фазы конденсат должен пройти через все возможные высокотемпературные фазы. Это схематически показано на рис. 6.5, на котором внутренняя энергия системы (исключая любую температурную зависимость) отложена как функция температуры. Начиная с высоких значений внутренней энергии паровой фазы при высоких температурах, внутренняя энергия уменьшается в процессе медленного охлаждения при прохождении через жидкую фазу и затем различные высокотемпературные фазы (BT I, BT II) вплоть до достижения равновесной фазы. Следовательно, быстро охлаждая, можно зафиксировать некоторые из этих промежуточных фаз при низких температурах. Например, экспериментальные результаты наводят на мысль о том, что аморфные фазы, полученные закалкой из газовой фазы на подложки при 4 К, могут быть описаны как замороженные жидкости. Жидкая фаза — это высокотемпературная фаза, следующая за паровой фазой.

Чтобы более четко демонстрировать применение правила ступенчатых переходов Оствальда, на схематической фазовой диаграмме (см. рис. 6.5) штриховой линией обозначены очень быстрые закалочный процесс. Газовая фаза с большой скоростью охлаждается до очень низких температур, как указано стрелками. Далее аморфное состояние может быть стабилизировано. Свойства этой аморфной фазы указывают, что она идентична замороженной жидкой фазе. Это значит, что на нашей простой фазовой диаграмме (см. рис. 6.5) величина внутренней энергии (без температурной зависимости) аморфной фазы эквивалентна такой же величине для жидкой фазы. Имеется ряд экспериментальных фактов, которые подтверждают эту аналогию:

1) электронограммы и рентгено-

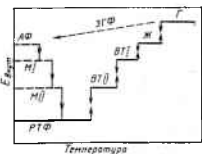


Рис. 6.5. Схематическое представление внутренней энергии $E_{\text{внут}}$ в зависимости от температуры:

АФ — аморфная фаза; Ж — газ (пар); ЗГФ — закалка из газовой фазы; Ж — жидкость; РТФ — равновесная твердая фаза

6.1. Остаточное сопротивление жидкой и аморфной фаз

Жидкая фаза		Аморфная фаза	
Металл	$\rho_L \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$	Сплав	$\rho_S \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$
Bi	1,3	Bi	1,6
Ga	0,26	Ga	0,29
Pb	0,95	Pb ₇₅ Bi ₂₅	0,78
Sn	0,48	Sn ₇₅ Cu ₁₄	0,47
In	0,33	In ₈₅ Sb ₁₅	0,33
Ti	0,73	—	—

ские дифрактограммы почти идентичны для аморфных и жидких фаз; 2) значения остаточных электросопротивлений очень близки, как следует из табл. 6.1; 3) холловские сопротивления в пределах 10% одинаковы.

Посредством тщательного отжига эту аморфную фазу во многих случаях можно перевести последовательно в другие метастабильные фазы, которые имеют аналоги в промежуточных высокотемпературных фазах. Таким образом, внутренняя энергия может поэтапно уменьшаться до тех пор, пока не будет достигнута равновесная фаза. Такие метастабильные фазы показаны на рис. 6.5 как *MI* и *MII* по аналогии с высокотемпературными фазами *BTI* и *BTII* с соответствующими значениями внутренней энергии. Структуры *MI* и *MII* эквивалентны *BTI* и *BTII*.

6.4. Закалка из газовой фазы. Сравнение с другими неравновесными методами

6.4.1. Галлий

Ниже правило ступенчатых переходов Оствальда будет продемонстрировано для галлия. Галлий — единственный чистый металл, кроме висмута, который может быть закален из газовой фазы в аморфное состояние, подобное жидкости [19]. В общем для аморфных металлов необходимо примерно 10% примеси в сплав для стабилизации аморфного состояния. Критерии стабильности обсуждалось во введении.

На рис. 6.6 показана зависимость сопротивления закаленного из газовой фазы галлия от температуры. Полученная аморфная фаза Ам-Га имеет высокое значение $T_c = 8,5$ К и высокое остаточное сопротивление $\rho_0 = 29 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$. Отжиг при температуре, большей чем 15 К, приводит к необратимому уменьшению сопротивления. Аморфная фаза превращается в β -галлий, имеющий $T_c = 6,3$ К и низкое сопротивление $\rho_0 = 3 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$. Кристаллическая метастабильная β -фаза имеет структурные и электронные свойства, сходные с фазой галлия высокого давления. Выше 60 К эта метастабильная фаза превращается в равновесную α -фазу с низкой $T_c =$

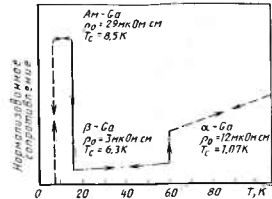


Рис. 6.6. Зависимость нормализованного сопротивления (ρ в безразмерных единицах галлия, закаленного из газовой фазы, от температуры [18]

$= 1,07$ K и средним удельным сопротивлением $\rho = 12$ мкОм·см. Пример демонстрирует, что измерение удельного электросопротивления позволяет не только легко установить наличие фазовых переходов, но и охарактеризовать различные фазы разными значениями $d\rho/dT$.

После того как структура различных фаз определена, например электронной дифракцией в случае галлия [20], для идентификации таких фаз достаточно измерить температурную зависимость сопротивления. На рис. 6.7 представлены экспериментальные результаты, приведенные на рис. 6.6 в рамках простой модели внутренней энергии. Закалка из газовой фазы ведет к образованию аморфной, похожей на замороженную жидкости фазы, которая при 15 K превращается в метастабильный β -галлий с более низкой внутренней энергией. При 60 K β -фаза превращается в равновесную α -фазу, имеющую самое низкое значение T_c . В этой связи необходимо подчеркнуть общее для всех непереходных металлов свойство: подобная жидкости аморфная фаза имеет существенно более высокое значение T_c , чем равновесная кристаллическая фаза, что следует из уравнения (6.2). В общем случае аморфизация подразумевает значительно меньшую плотность упаковки структуры, поскольку в ней имеется много дырок и несовершенств. Следовательно, многие атомы могут колебаться свободнее, при этом функция $F(\omega)$ размывается и сдвигается в область более

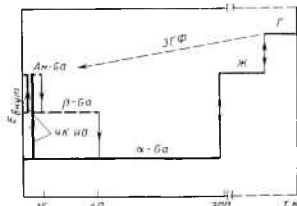


Рис. 6.7. Схематическое представление зависимости внутренней энергии $E_{\text{внут}}$ галлия от температуры T :

Am-Ga — аморфный галлий; Г — газ (пар); Ж — жидкость; ЗГФ — закалка из газовой фазы; ИО — ионное облучение

низких энергий по сравнению с энергией кристаллического материала. Кроме того, интенсивность электрон-фононного взаимодействия $\alpha^2(\omega)$ также увеличивается. Так как λ определяется низкоэнергетичной частью $\alpha^2(\omega)F(\omega)$, это означает, что аморфная фаза имеет более высокое значение λ и, следовательно, более высокое значение T_c .

В недавних экспериментах [21] авторы изучали воздействие ионного облучения на тонкие пленки галлия при 4 K. Все три фазы галлия облучались ионами аргона энергией 275 кэВ, проникающими через мишень. Облучая α -галлий, они наблюдали немедленное превращение его в аморфную фазу, как показано на рис. 6.8, с последовательным увеличением T_c и ρ , которые выходили на насыщение при значениях, типичных для аморфного галлия. Низкотемпературное ионное облучение аморфных пленок галлия не изменяло аморфной фазы. β -Галлий превращался в аморфный галлий при дозах облучения ионами аргона $\sim 10^{16}$ см $^{-2}$. Авторы полагают, что в последнем случае принесенные атомы кислорода равномерно распределены по объему пленки. Следовательно, аморфная фаза стабилизируется, и не наблюдается обратного быстрого превращения в метастабильную β -фазу, в которой расположение ближайших соседей очень схоже с таковыми в аморфной фазе. С другой стороны, α -галлий и аморфный галлий имеют существенно различающиеся расположения ближайших соседей. Поэтому превращение α -галлия в аморфный галлий происходит намного легче.

Из этих результатов следует, что ионное облучение при низких температурах приводит к образованию такой же аморфной фазы, как и при закалке из газовой фазы. Это легко объяснить в рамках модели термических пиков: высокая плотность энергии в каскаде, образованном тяжелым ионом, приводит к локально ограниченной «расплавленной» области в холодной матрице. Высокие температурные градиенты в холодной матрице, обусловленные малыми расплавленными областями, приводят к экстремально высоким скоростям охлаждения по сравнению с закалкой из газовой фазы ($\sim 10^{14}$ K/c). Детали модели термических пиков обсуждаются в гл. 7. Правильность применения этой модели для объяснения данных по галлию подчеркивается тем фактом, что авторы работы [20] не смогли получить аморфную фазу в галлии при облучении гелием, который не приводит к образованию в мишени протяженных каскадов.

Превращение α - и β -галлия в аморфный галлий при низкотем-

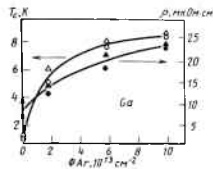


Рис. 6.8. Зависимость T_c и ρ α -галлия от дозы облучения ионами аргона Φ_{Ar} при 4 K, показывающая на превращение в аморфный галлий [20]

пературном ионном облучении (4 К) обозначено на простейшей фазовой диаграмме (см. рис. 6.7) жирными стрелками. Описание не рассматривает промежуточного высокотемпературного состояния внутри области термического скачка.

6.4.2. Бериллий, индий, система Ge—Cu

Нельзя будет обсуждать в основном системы непереходных металлов, для которых применимо общее правило о том, что разупорядочение решетки повышает T_c , поскольку $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ сильнее увеличивается для низких энергий (ω). Интересным материалом в этом смысле является бериллий, который в кристаллическом состоянии становится сверхпроводящим только при $T_c = 0,026$ К. В случае сильного разупорядочения, после закалки из газовой фазы T_c увеличивается примерно до 9 К [22]. Это означает, что степень разупорядочения решетки увеличивается более чем в 300 раз. До сих пор не ясно, является ли фаза, полученная закалкой из газовой фазы, похожей на жидкость, аморфной или микрокристаллической. Делались различные попытки сравнить такое увеличение T_c при закалке из газовой фазы с данными методов низкотемпературного ионного облучения или имплантации.

На рис. 6.9 приведены результаты, полученные на бериллиевых пленках, напыленных на кварцевые подложки при комнатной температуре. Свеженасыщенные пленки не были сверхпроводящими выше 1,0 К, облучение же ионами криптона дозой всего $2 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$ увеличило T_c до 1,1 К. С ростом дозы T_c увеличивается примерно до 2,5 К и почти не изменяется в интервале доз ионов $10^{15} \dots 10^{16}$ см $^{-2}$. Затем как T_c , так и сопротивление увеличиваются скачком, при этом T_c достигает максимального значения ~ 6 К, меньше, однако, чем ~ 9 К, полученного при закалке из газовой

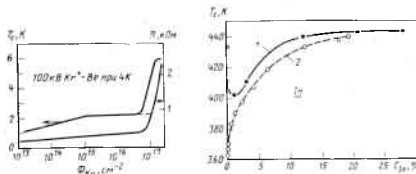


Рис. 6.9. Зависимости T_c и R бериллиевых пленок от дозы облучения ионами криптона Φ_{Kr} при 4 К

Рис. 6.10. Зависимости T_c разупорядоченных (1) и отожженных (2) пленок индия от концентрации ионов индия C_{In} при низкотемпературной имплантации и при энергии имплантируемых ионов: 125 кэВ (1) и 150 кэВ (2) [24]

фазы. При имплантации кислорода в бериллиевые пленки при 4 К достигнуто значение $T_c = 9$ К. В данном случае эксперименты были начаты на образцах сильно разупорядоченного материала с $T_c \sim 7$ К. Их результаты показывают, что применение низкотемпературного ионного облучения дает фазы бериллия, сравнимые с фазами, полученными закалкой из газовой фазы.

Индий является другим примером материала, у которого величина T_c возрастает при разупорядочении решетки. В работе [23] проведено сравнение результатов закалки из газовой фазы и низкотемпературного ионного облучения. Данные сравнения приведены на рис. 6.10, где показана зависимость T_c пленки индия от концентрации имплантированных ионов при 2К ионов индия. Исследовались пленки индия, находящиеся в различных начальных состояниях: отожженные с $T_c = 3,6$ К (кривая 2) и закаленные из газовой фазы, микрокристаллические с $T_c = 4,35$ К (кривая 1). Низкотемпературная имплантация ионов индия приводит к увеличению T_c отожженных пленок с ростом концентрации имплантированных ионов. При 1,2% имплантированного индия T_c достигает значения, полученного при закалке из газовой фазы и продолжает возрастать с увеличением дозы имплантации. Температура T_c пленок, закаленных из газовой фазы, после некоторого начального уменьшения также возрастает при низкотемпературной ионной имплантации. Результаты в обоих случаях свидетельствуют о том, что низкотемпературная ионная имплантация приводит к образованию более разупорядоченных фаз, чем закалка из газовой фазы и при этом достигаются более высокие скорости закалки. Недавно Хофман и др. [24] обнаружили, что разные дозы ионов аргона по-разному влияют на ρ и T_c отожженных пленок индия. Влияние более высоких доз объясняется стабилизирующим эффектом перераспределения примеси кислорода.

Еще одним примером сравнения ионной имплантации при 4 К и закалки из газовой фазы является система германий—медь. Если испаренный германий конденсируется на подложку при комнатной температуре, образуется фаза аморфная относительно дальнего порядка. Конечно, расположение ближайших соседей остается таким же, как и в кристалле германия (алмазная решетка). Следовательно, «аморфная» фаза имеет такую же зависимость сопротивления от температуры, как полупроводник. В противоположность этому, аморфный германий, полученный закалкой из газовой фазы с добавкой примерно 20% меди для стабилизации, ведет себя как металл и становится сверхпроводящим при 3,3 К ($\text{Ge}_{90}\text{Cu}_{10}$) [25]. Эта металлическая аморфная фаза имеет упорядок жидкого германия, т. е. состояние замороженной жидкости [26], когда каждый атом германия отдает четыре свободных электрона в зону проводимости. Подобное, похожее на жидкость, аморфное состояние германия также можно получить имплантацией меди при 4 К и облучением пленок $\text{Ge}_{90}\text{Cu}_{10}$ при 4 К криптоном. В обоих случаях более высокое по сравнению с закалкой из газовой фазы

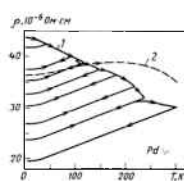


Рис. 6.11. Зависимость удельного сопротивления пленок палладия толщиной 400 Å, полученных закалкой из газовой фазы, от температуры отжига:

1 — спрессованные пленки; 2 — сверхпроводящие пленки после низкотемпературного облучения ионами гелия.

значение $T_c = 3,7$ К достигается при концентрации меди $\sim 20\%$ [27]. В данном случае низкотемпературное ионное облучение схоже по результатам с закалкой из газовой фазы. Похожие наблюдения были проведены для системы кремний — золото или кремний — медь, когда сверхпроводящие аморфные фазы были получены закалкой из газовой фазы [28] и низкотемпературной ионной имплантацией [27].

Эти различные примеры показывают, что существует сильное сходство между фазами, полученными закалкой из газовой фазы, и с помощью пучков тяжелых ионов. Какой из названных методов наиболее подходит для реализации сверхпроводимости, т. е. для достижения высокой степени разупорядочения решетки, зависит от особенностей материала. До настоящего времени имеется только один пример — палладий, когда оба неравновесных метода дают различные результаты. Закаленный из газовой фазы палладий имеет высокое начальное сопротивление и не является сверхпроводящим. Отжиг приводит к уменьшению степени разупорядочения решетки и уменьшению удельного электросопротивления (кривая 1 на рис. 6.11). Отжиг прерывался для того, чтобы обнаружить сверхпроводимость при различных значениях удельного сопротивления ρ ; выше 0,1 К признаков сверхпроводимости обнаружено не было. Конечно, сверхпроводимость ($T_c \leq 3,2$ К) пленок палладия может быть всегда получена при облучении ионами гелия при 4 К [29]. Кривая отжига таких облученных пленок показана на рис. 6.11 линией 2. Температурная зависимость этой кривой и другие признаки позволяют предложить следующую интерпретацию: только ионное облучение может выбить атомы палладия в междоузлия кристаллической решетки; закалка же из газовой или жидкой фазы не приводит к появлению межузельных атомов, поскольку это энергетически невыгодно. Можно полагать, что межузельные атомы палладия являются причиной возникновения наблюдаемой сверхпроводимости. Недавние эксперименты показывают, что чувствительность во время имплантации уменьшается примерно в 25 раз и это находится в согласии с предположением о присутствии межузельных атомов палладия.

Предшествующие эксперименты указывают, что действие низкотемпературного облучения тяжелыми ионами может быть понято, если предположить возможность протекания быстрой закалки областей термически пиков. Однако эксперименты, проведенные на палладии, показывают, что для описания данных о применении метода ионных пучков необходимо учитывать дополнительные эффекты столкновений.

6.5. Закалка из жидкой фазы. Сравнение с другими неравновесными методами

В последние пять лет было разработано большое число разнообразных сверхпроводящих металлических стекол [30]. Ниже будут обсуждаться несколько примеров исследований с применением метода ионных пучков.

6.5.1. Система Zr—Cu

Обнаружено, что циркониево-медные металлические стекла являются сверхпроводящими. Хотя рентгеновские дифрактограммы выглядят «аморфными», оказалось, что низкотемпературное ионное облучение влияет только на температуру переходов T_c и удельное электросопротивление ρ этих металлических стекол. Из табл. 6.2 следует, что как T_c , так и ρ различных по составу металличе-

6.2. Увеличение температуры перехода $\Delta T_c/T_c$ и удельного сопротивления $\Delta\rho/\rho$ циркониево-медных металлических стекол после имплантации ионов гелия при 4 К [31]

Cu, %	$\Delta\rho/\rho$	$\Delta T_c/T_c$	Cu, %	$\Delta\rho/\rho$	$\Delta T_c/T_c$
26	0,39	0,068	40	0,72	0,29
30	0,43	0,10	50	0,34	0,69
35	0,51	0,28			

ских стекол увеличиваются после облучения гелием при 4 К [31]. Во всех случаях низкотемпературное облучение оказывает положительное влияние, т. е. при облучении система становится еще более аморфной. Подобные значения T_c можно получить при имплантации в цирконий ионов меди. На рис. 6.12 приведено изменение прироста ΔT_c , обусловленного облучением, в зависимости от температуры отжига; во всех случаях ΔT_c исчезает при отжиге до комнатной температуры.

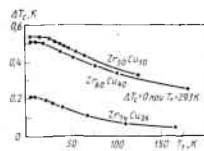


Рис. 6.12. Уменьшение прироста ΔT_c , обусловленного облучением ионами гелия при температуре 4 К, в зависимости от роста температуры отжига T_c [33]

В то время как получение металлических стекол системы (Ti, Zr, Hf)₈₀—Cu₂₀ является сравнительно легкой задачей, приготовление сплава, в котором вместо меди имеется железо, методом закалки из жидкой фазы весьма затруднительно. Учитывая высокие скорости закалки в процессе имплантации тяжелыми ионами при 4 К, можно было предположить, что этим методом можно получить сплавы железа в аморфном состоянии. Результаты представлены на рис. 6.13, где значения T_c приведены в зависимости от концентрации имплантированного железа (и для сравнения меди).

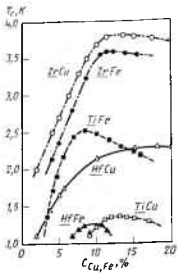


Рис. 6.13. Зависимости T_c титана, циркония и гафния от концентрации меди C_{Cu} и железа C_{Fe} , имплантированных при низкой температуре

металлических стекол, чем методом закалки из жидкой фазы. (Данные систематического детального изучения сплавов на основе титана, циркония и гафния готовились к публикации Дж. Мейером и Б. Стрицкером.)

6.6.3. Система Pd₈₀—Si₂₀—H

После закалки из жидкой фазы металлическое стекло Pd₈₀Si₂₀ не является сверхпроводником; оно становится сверхпроводящим при ~2,5 К после имплантации водорода при 4 К [34]. Экспериментальные результаты были объяснены по аналогии с чистым PdH, температура перехода которого 9 К (см. обзор по сверхпроводимости гидридов металлов в [35]). В недавней работе группы исследователей [36] показано, что появление сверхпроводимости в Pd₈₀Si₂₀ коррелирует со значениями удвоенного остаточного со-

противления. Проведенные эксперименты по резерфордскому обратному рассеянию и термоциклированию во время отжига указывают, что уменьшение сопротивления не обязательно коррелирует с выделением водорода из образца и что, вероятно, водород стабилизирует другие аморфные фазы PdSi с высоким сопротивлением. Однако сверхпроводимость наблюдается только при наличии водорода в образце, что подтверждает предыдущее объяснение для системы PdH.

Все три примера показывают, что ионная имплантация или облучение может приводить к образованию «более аморфных» состояний, чем методы закалки из жидкой фазы. Это понятно, поскольку рассчитанные скорости закалки различаются на несколько порядков (например, 10¹⁴ и 10⁹ К/с).

6.6. Ионное облучение и имплантация. Методы получения аморфных металлов

Ниже будет проведено краткое обсуждение возможностей получения аморфных материалов ионной бомбардировкой при комнатной температуре. Как указывалось в п. 6.1, для стабилизации аморфной фазы в материале должно быть примерно 10...20% примесных атомов. Это условие существенно не изменяется и для ионной имплантации. Для аморфизации ферромагнитных переходных металлов и сплавов, например, необходимо присутствие 15...20% металлоидов (бора, фосфора, мышьяка или сурьмы) или 7...10% диспрозия и гадолиния. Теоретически эти аморфные фазы могут быть объяснены в рамках моделей случайной упаковки с локальным минимумом свободной энергии. В случае ионной бомбардировки при комнатной температуре наблюдается существенное различие между полупроводниками и металлами. В полупроводниках с ковалентными направленными связями точечные дефекты неподвижны в противоположность металлам с ненаправленными связями. Поэтому можно предположить, что в полупроводниках в процессе столкновений происходит закалка, в то время как в металлах в процессе столкновений имеет место динамический возврат. В полупроводниках фазовые изменения — аморфизация должны наблюдаться при низких дозах, в то время как в металлах будет увеличиваться дефектность кристалла. В конце концов решетка металла разрушится вокруг подходящей примеси, имеющей размеры, сравнимые с размерами атомов матрицы, и аморфная фаза стабилизируется.

Что касается сверхпроводников, то детальное изучение материалов, имеющих объемноцентрированную кубическую решетку, ниобия ($T_c=9,2$ К) и молибдена ($T_c=0,92$ К) было проведено Линнером [37]. Оба металла имплантировались ионами азота, неона, фосфора и серы. В общем случае влияние имплантации на температуру перехода T_c выражалось в ее уменьшении до 2 К для нио-

бия, после чего она оставалась постоянной, и в увелении для молибдена. Наибольшее значение $T_c = 8,4$ К было получено во время имплантации ионов фосфора при 77 К. Более высокая температура перехода T_c (9,2 К) может быть достигнута имплантацией при 4 К [38].

Образцы тщательно исследовались с помощью дифракции рентгеновских лучей. В случае молибдена структура дефектов не слишком зависит от типа имплантируемых ионов, она (при имплантации ионов азота) может быть описана в рамках небольших статистических смещений атомов матрицы. Подобный тип структуры наблюдался также и в имплантированном азотом молибдене на начальной стадии разупорядочения (вплоть до 10% азота). Конечно, при более высоких концентрациях азота (~20%) наблюдалась частичная аморфизация слоев молибдена. Аморфный молибден получался также при имплантации фосфора и серы. Таким образом, можно предположить, что при достаточно высоких концентрациях примеси (20—25%, когда рентгеновские методы уже неприменимы) аморфизация молибдена во время имплантации происходит независимо от типа имплантируемых ионов, а имплантация может быть использована как удобный метод получения стекол.

Авторы работы [39] недавно изучали влияние имплантации ионов бора на изменение сопротивления пленок палладия при 4 К. Из предыдущих исследований [40] было известно, что палладий можно перевести в сверхпроводящее состояние ($T_c = 3,8$ К) имплантацией ионов бора. Результаты приведены на рис. 6.14, на котором показана зависимость удельного электрического сопротивления от концентрации имплантированного бора. После быстрого начального увеличения сопротивление медленно возрастает с ростом содержания бора до эвтектического состава. При дальнейшем увеличении концентрации бора сопротивление растет ступенчато, что указывает на аморфизацию. При 33% бора температурная зависимость сопротивления изменяется и $d\rho/dT$ становится меньше нуля. Отрицательный температурный коэффициент сопротивления, как в металлических стеклах, является сильным свидетельством аморфизации этих сплавов. В области, где $d\rho/dT < 0$, появляется сверхпроводимость с $T_c = 3,7$ К при 55% бора, четко указывая на то обстоятельство, что сверхпроводимость обусловлена аморфизацией (Pd—B) сплавов, вызванной низкотемпературной имплантацией бора.

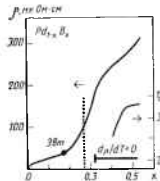


Рис. 6.14. Зависимость удельного сопротивления ρ пленок палладия от концентрации ионов бора, имплантированных при низкой температуре [40]: Эвт — эвтектика

зависимость удельного электрического сопротивления от концентрации имплантированного бора. После быстрого начального увеличения сопротивление медленно возрастает с ростом содержания бора до эвтектического состава. При дальнейшем увеличении концентрации бора сопротивление растет ступенчато, что указывает на аморфизацию. При 33% бора температурная зависимость сопротивления изменяется и $d\rho/dT$ становится меньше нуля. Отрицательный температурный коэффициент сопротивления, как в металлических стеклах, является сильным свидетельством аморфизации этих сплавов. В области, где $d\rho/dT < 0$, появляется сверхпроводимость с $T_c = 3,7$ К при 55% бора, четко указывая на то обстоятельство, что сверхпроводимость обусловлена аморфизацией (Pd—B) сплавов, вызванной низкотемпературной имплантацией бора.

6.7. Система Te—Au. Сравнение различных неравновесных методов

Ниже будет детально обсуждаться система $Te_{1-x}Au_x$, поскольку для ее получения использовалось много неравновесных методов. Кроме того, эта система обладает интересными свойствами, что делает ее привлекательной для исследований, базирующихся на электрических измерениях, поскольку различные фазы имеют различные значения удельного сопротивления ρ и температурного коэффициента сопротивления $d\rho/dT$.

В ранних работах метастабильные сплавы $Te_{1-x}Au_x$ были получены закалкой как из жидкой [41, 42], так и из газовой [43] фазы, причем были обнаружены следующие фазы.

I. Аморфный сплав $Te_{1-x}Au_x$ получен закалкой из газовой фазы. Он — полупроводник, т. е. его удельное сопротивление экспоненциально возрастает с уменьшением температуры.

II. Простой кубический сплав $Te_{1-x}Au_x$ ($0,15 \leq x \leq 0,35$) получен закалкой из жидкой фазы. Эта фаза имеет небольшой отрицательный температурный коэффициент сопротивления ($d\rho/dT < 0$), сходный с коэффициентом металлических стекол и становится сверхпроводящей при 2,3 К.

III. Равновесная фаза состоит из смеси теллура, золота и Te_2Au . Эта фазовая смесь ведет себя как металл или полупроводник в зависимости от состава и сверхпроводником не является.

Таким образом, различие между структурно различающимися метастабильными фазами I и II и стабильной фазой III легко установить, измеряя удельное электросопротивление и температурный коэффициент сопротивления без дополнительных структурных исследований. Это свойство облегчает сравнение результатов обработки двух других неравновесных методов: ионной бомбардировки и лазерной закалки.

Первые результаты ионного облучения были описаны в работе [33]. Гомогенные пленки $Te_{75}Au_{25}$ толщиной ~1000 Å, содержащие равновесную металлическую фазу III, облучались при 4 К ионами гелия, полностью проходящими через образец. На рис. 6.15 показано результирующее изменение электрического сопротивления для $Te_{75}Au_{25}$ в зависимости от дозы облучения. За начальной ступенчатой увеличением сопротивления, обусловленной разупорядочением решетки, следует плавное уве-

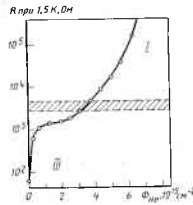


Рис. 6.15. Зависимость сопротивления R пленок $Te_{75}Au_{25}$ толщиной 1000 Å от дозы при облучении ионами гелия Φ_{He} (температура облучения 3 К, энергия ионов 100 кэВ)

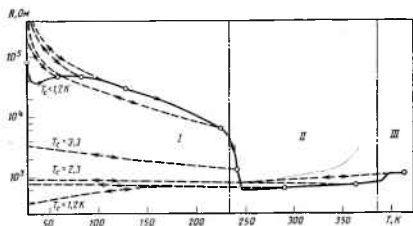


Рис. 6.16. Изменение сопротивления R пленок $\text{Te}_{1-x}\text{Au}_x$ толщиной 1000 Å после низкотемпературного облучения ионами гелия (доза облучения $\Phi_{\text{He}} = 8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, энергия ионов 100 кэВ)

личение сопротивления. После облучения дозой менее $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ металлический характер сопротивления фазы III исчезает, и образец ведет себя как полупроводниковая фаза I. После дозы ионов $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ сопротивление возрастает на три порядка. Образец полностью превращается в аморфную фазу I. Результатирующее поведение электрического сопротивления этой аморфной фазы показано на рис. 6.16 в зависимости от температуры. Отжиг прерывался при температурах, обозначенных кружками, и образец охлаждался до температур 1,1 К. Зависимость сопротивления от такого циклического изменения температуры приведена штриховыми линиями. Образец остается в фазовом состоянии I вплоть до температуры отжига 230 К. Затем необратимое уменьшение сопротивления свидетельствует о фазовом переходе, который заканчивается примерно при 250 К. Небольшое отрицательное значение температурного коэффициента сопротивления dR/dT и сверхпроводящий переход указывают на то, что образовалась фаза II. Эта фаза остается стабильной до температуры $\sim 400 \text{ К}$, при которой происходит превращение в равновесную металлическую фазу III ($dR/dT > 0$ и $\rho_2 > \rho_1$).

Чтобы установить, возможен ли прямой фазовый переход из состояния III в состояние II, облучение проводилось при 250 К. Эта температура несколько выше температуры превращения состояния I в II.

На рис. 6.17 приведена зависимость сопротивления от дозы ионов гелия. Сопротивление проходит через максимум, уменьшается и достигает насыщения при величине, меньшей начального значения. Такое поведение сопротивления ($\rho_2 < \rho_3$) и наличие сверхпроводящего перехода при $\sim 2,3 \text{ К}$ является убедитель-

ным доказательством того, что если $\rho_2 < \rho_3$, фаза II формируется прямо из фазы III.

Эти результаты, полученные методом ионной бомбардировки, предполагают, что ионное облучение при 4 К сравнимо с закалкой из газовой фазы (см. разд. 6.4), в то время как облучение при 250 К сходно с закалкой из жидкой фазы. В одном из экспериментов «сэндвич» из пленок $\text{Te}-\text{Au}$ был подвергнут лазерной закалке при температуре жидкого гелия. Верхний слой состоял из теллура, чтобы увеличить поглощение энергии импульса рубинового лазера и ее передачу к «сэндвичу» $\text{Te}-\text{Au}$. Таким методом можно было получить сверхпроводящую фазу, т. е. фазу II.

Различные экспериментальные результаты для систем $\text{Te}_{1-x}\text{Au}_x$ можно суммировать с помощью схематической фазовой диаграммы (рис. 6.18), базирующейся на простой модели внутренней энергии (см. разд. 6.3). Равновесные фазы обозначены сплошными линиями, а метастабильные — штриховыми. Различные процессы могут быть описаны следующим образом: при закалке из газовой фазы образуется аморфная сверхпроводящая фаза I. Равенство внутренних энергий для фазы I и жидкой фазы свидетельствует о сходстве фазы I с замороженной жидкостью. При 230 К фаза I необратимо превращается в фазу II. Закалка из жидкой фазы образует простую кубическую сверхпроводящую фазу II ($0,15 \leq x \leq 0,35$) с внутренней энергией, более низкой по сравнению с энергией жидкой фазы. (Предположительно здесь могут существовать сравнимые высокотемпературные фазы или фазы высокого давления.) Метастабильная фаза II во время отжига при $\sim 400 \text{ К}$ необратимо превращается в равновесную фазу III. Лазерная закалка образцов при 4 К приводит к результатам, сравнимым с результатами

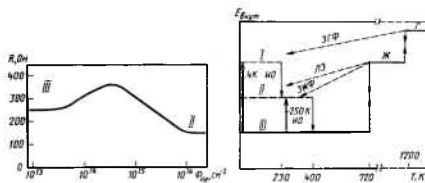


Рис. 6.17. Зависимость сопротивления R пленок $\text{Te}_{1-x}\text{Au}_x$ от дозы ионов гелия Φ_{He} при температуре облучения 250 К и энергии ионов 100 кэВ

Рис. 6.18. Схематическое представление внутренней энергии (в произвольных единицах) $E_{\text{внут}}$ системы теллур — золото в зависимости от температуры T : Г — газ (пар); Ж — жидкость; ЗГФ — закалка из газовой фазы; ЗЖФ — закалка из жидкой фазы; ИО — ионное облучение; ЛЗ — лазерная закалка

при закалке из жидкой фазы. Возможные режимы концентрации находятся в стадии изучения. Ионное облучение при 4 К формирует фазу I, которая при 230 К переходит в фазу II. Эта сверхпроводящая фаза II, имеющая простую кубическую решетку ($0,10 \leq x \leq 0,90$), может быть получена непосредственно ионным облучением при 250 К.

Из экспериментальных данных по сплаву $Ti_{1-x}Al_x$ можно заключить следующее. Скорости охлаждения при закалке из газовой фазы и ионном облучении при 4 К сравнимы по величине. Закалка из жидкой фазы, лазерная закалка и ионное облучение при повышенных (до 250 К) температурах дают сходные результаты.

6.8. Заключение

В этой главе обсуждались различные неравновесные методы, применяемые для получения метастабильных сплавов, и связь последних с электрическими свойствами и структурой. Основное внимание уделялось приготовлению метастабильных сверхпроводников, которые позволяют получить дополнительную информацию, необходимую для идентификации различных фаз.

В результате закалки металлов из газовой фазы на холодных (4 К) подложках может часто образовываться аморфная фаза, весьма сходная с замороженными жидкостями. Жидкую фазу можно представить как замороженную структуру, возникающую сразу после конденсации пара. Более общим является использование метода закалки из жидкой фазы, когда капли жидкости резко охлаждаются до комнатной температуры. Необходимо учитывать, конечно, что скорости закалки будут на несколько порядков меньше, чем при закалке из газовой фазы. Однако во многих случаях (когда выполняется критерий стабильности) возможно получение аморфных сплавов, не имеющих дальнего порядка, но имеющих ближний порядок, более относящийся к кристаллической фазе. Лазерная закалка, в процессе которой жидкость также охлаждается очень быстро, дает результаты, сходные с закалкой из жидкой фазы.

Ключевым моментом данного обсуждения является объяснение результатов ионной бомбардировки. На скорости закалки, имеющие место в данном процессе, могут оказывать влияние параметры ионного пучка и температура мишени. Большинство приведенных результатов объяснимы в рамках модели термических пиков. Громадная энергия тяжелых ионов в несколько сотен килоэлектронвольт передается решетке локально, в пределах малого объема каскада. Сравнение результатов ионной бомбардировки с другими методами закалки из жидкой фазы позволяет предположить, что плотность энергии в пределах области термического пика так велика, что возможно на очень короткое время появление своего рода жидкого состояния, которое в сильной степени локализовано. Нельзя забывать, конечно, и об аспектах ионной бомбардировки, связанных со столкновениями. Изменения сопротивления после очень

низких доз имплантации свидетельствуют о влиянии введенных облучением радиационных дефектов. В облученном палладии появление сверхпроводимости можно объяснить тем, что атомы палладия выбиваются в межузельные положения. Это следствие столкновений становится более важным в экспериментах по ионному перемешиванию, в которых, в противоположность облучению, имеет место заметный перенос массы.

В заключение сформулируем проблемы, которые требуют решения. Для лучшего понимания сущности процессов необходимо исследовать большее количество образцов на микроскопическом уровне. Конечно, примеры, приведенные здесь, показывают, что вопросы получения метастабильных сплавов различными закалочными методами могут быть в основном поняты в термодинамическом приближении. Простые фазовые диаграммы, введенные в этой главе, должны быть уточнены с учетом химической природы систем. Для детального понимания должны быть рассчитаны реальные термодинамические потенциалы и с их учетом должно рассматриваться уравнение состояния системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bergmann G. (1976), Phys. Rev. 276, 161.
2. Güntherodt H. J., Oelhafen P., Lapka R. et al. (1980), J. Physique, 41, C-8381.
3. Kaufmann E. N., Buene L. (1981), Nucl. Instr. and Meth., 182, 327.
4. Poate J. M. (1980), in «Laser and Electron Beam Processing of Materials», eds. C. W. White, P. S. Peercy, p. 691, Academic Press, New York.
5. Gilman J. J. (1980), J. Physique, 41, C8-81.
6. Johnson W. L. (1980), J. Physique, 41, C8-731.
7. Meyer O. (1980), in «Treatise on Materials Science and Technology», ed. J. K. Hirvonen, p. 415, Academic Press, New York.
8. Stritzker B. (1978), J. Nucl. Mat., 72, 256.
9. Stritzker B. (1974), Z. Physik, 268, 281.
10. Cotterill R. M. J. (1976), American Scientist, 64, 430.
11. Duwez P. (1979), Proc. Indian Acad. Sci., C2, 117.
12. Bernal J. D. (1960), Nature (London), 185, 68.
13. Cargill G. S. (1975), in «Solid State Physics», eds. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York, 30, 227.
14. Chu W. K., Mayer J. B., Nicolet M. A. (1978), «Backscattering Spectroscopy», Academic Press, New York.
15. McMillan W. L. (1968), Phys. Rev. 167, 331.
16. Gorska A., Gorski A. M., Igalson J., Pindor A. J., Sniadow L. (1977), 2nd Int. Conf. Hydrogen in Metals, Paris.
17. Bernas H., Nedellec P. (1981), Nucl. Instr. and Meth., 183, 845.
18. Ostwald W. (1987), Z. Physik, Chem., 22, 289.
19. Buckel W., Hilsch R. (1954), Z. Physik, 138, 109.
20. Buckel W. (1954), Z. Physik, 138, 136.
21. Görlich U., Hitzfeld M., Ziemann P., Buckel W. (1981), Verhandlungen der DPG 3/1981, p. 482.
22. Comberg A., Ewert S., Wühl H. (1975), Z. Physik, B20, 165.
23. Heim G., Bauriedl W., Buckel W. (1978), J. Nucl. Nat., 72, 263.
24. Hoffmann A., Ziemann P., Buckel W. (1981), Nucl. Instr. and Meth. 183, 943.
25. Stritzker B., Wühl H. (1971), Z. Physik, 243, 361.
26. Nowak H. J., Leitz H., Buckel W. (1978), Phys. Stat. Sol. (a), 49, 73.
27. Stritzker B., Wühl H. (1976), Z. Physik, B, 24, 367.

28. Möckel P., Baumann G. (1980), Phys. Stat. Sol. (a), 57, 585.
29. Stritzker B. (1979), Phys. Rev. Lett., 42, 1769.
30. Johnson W. L. (1978), Caltech Report. CALT—822—104.
31. Meyer J. D. (1980), J. Physique, 41, C8-762.
32. Meyer J. D., Ochmann F., Stritzker B. (1981), Solid State Comm., 39, 419.
33. Meyer J. D., Stritzker B. (1981), Nucl. Instr. and Meth. 183, 965.
34. Stritzker B., Luo H. L. (1979), Solid State Comm., 29, 811.
35. Stritzker B., Wühl H. (1978), in «Hydrogen in Metals II», eds. G. Alefeld, J. Völkl, p. 243, Springer Verlag, Berlin.
36. Bernas H., Traversé A., Zawislak F. C., Chaumont J., Dumoulin L. (1980), J. Physique, 41, C8-859.
37. Linker G. (1981), Nucl. Instr. and Meth., 183, 501.
38. Linker G., Meyer O. (1976), Solid State Comm., 20, 695.
39. Mendoza-Zelis L., Bernas H., Chaumont J. (1982), in «Metastable Materials Formation by Ion Implantation», eds. S. T. Picraux, W. J. Choyke, North Holland, New York, p. 223.
40. Stritzker B., Becker J. (1975), Phys. Lett., 51A, 147.
41. Luo H. L., Klement W. (1962), J. Chem. Phys. 36, 1870.
42. Tsuei C. C., Newkirk L. R. (1969), Phys. Rev. 183, 619.

Глава 7. Эффекты каскадов столкновений и пиков

Дж. А. Девис, Исследовательская корпорация по атомной энергии,
г. Чок-Ривер, провинция Онтарио, Канада
По материалам: *Дж. Боттигер, У. Литтмарк, В. Хофер*

7.1. Введение

Для типичных экспериментов по отжигу и легированию материалов с помощью лазерных импульсов или электронных пучков средняя плотность переданной энергии (соответствующая 1...2 Дж/см² в импульсе и распределенная на глубину, превышающую $\lambda \approx 0,5$ мкм) $\theta = 1...2$ эВ/атом и время затвердевания расплавленной зоны $t_q \approx 10^{-7}$ с. Существуют, как минимум, три способа, с помощью которых ионные пучки могут быть использованы для достижения упоминаемых выше плотностей энергии и скоростей затвердевания (табл. 7.1).

1. К настоящему времени имеются (например, в Корнелле) высокоинтенсивные импульсные ионные источники, могущие давать энергию в несколько джоулей на квадратный сантиметр (для ионов H⁺ или V⁺ при энергии 200 кэВ) в течение отдельного импульса продолжительностью $\tau = 10^{-7}$ с. Пробеги таких ионов меньше 1 мкм, и, следовательно, θ и t_q , как недавно было показано в работе [1], сравнимы с этими параметрами в случае лазерного отжига.

2. Альтернативный путь для достижения эквивалентных значений θ и t_q был предложен Дж. Линдхардом в 1976 г. Он заключается в сканировании микропучком с интенсивностью, достаточной для достижения необходимого значения θ за время одного прохода луча по поверхности. Пучок ионов Sb²⁺ с энергией 1 МэВ, сфокусированный в пятно диаметром 3 мкм, будет давать необходимую энергию 1...2 эВ/атом в интервале $\leq 10^{-7}$ с. Следовательно, для достижения необходимого значения θ достаточной будет скорость сканирования 30 м/с. К настоящему времени экспериментальных попыток проверить это предположение не предпринималось, хотя требуемые параметры пучка, вероятно, находятся в пределах современной микропучковой технологии. Некоторые группы исследователей использовали гораздо более низкие плотности энергии в сочетании с длительным (повторяющимся) сканированием для достижения самоотжига при имплантации, однако при этом реализуются условия отжига более близкие к лазерному отжигу непрерывным излучением.

7.1. Обработка с высокой плотностью энергии

Процесс	τ , с	h , мкм	θ , эВ/атом	I_q , C
Отжиг: импульсный лазерный (или элект- тронный)	10^{-8}	0,5	1—2	10^{-7}
импульсный ионный	10^{-7}	0,1—1	1—2	10^{-7}
сканирующим микропучком	10^{-7}	0,5	1—2	10^{-7}
Индивидуальный каскад столкно- вений	10^{-14}	0,01	$<10^{-3}$ — >10	10^{-12}

3. При определенных параметрах пучка ионов (большой атомный номер и низкая энергия) плотность энергии в отдельном каскаде столкновений может достигать (и даже превосходить) уровень 1...2 эВ/атом. Однако радиус такого каскада столкновений очень мал ($R \approx 10^{-2}$ мкм), и соответствующая скорость закалки [время закалки $t_0 = r^2/(4D)$], где D — коэффициент температуропроводности] должна быть на много порядков больше, чем в случае импульсного (или сканирующего) облучения с высокой плотностью тока. Скорость закалки может быть даже значительно выше, чем скорость электрон-фононного взаимодействия, так что (в зависимости от природы каскада столкновений) можно иметь пик, состоящий из «горячих» атомов и «холодных» электронов или, наоборот, из «холодных» атомов и «горячих» электронов. Следовательно, можно ожидать проявления различных типов отжига, а количественное рассмотрение результатов в рамках обычной теплопроводности некорректно.

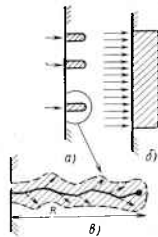
Первые два метода, основанные на использовании ионных пучков для достижения высоких значений θ , приводят к условиям, аналогичным случаю импульсного лазерного отжига, описанного в данной книге, и поэтому далее обсуждаться не будут. Эта глава полностью посвящена третьему методу: подробно обсудим вопрос о достижении высоких значений θ в пределах единичного каскада столкновений и рассмотрим некоторые экспериментальные факты модификации материалов, вытекающие из теории термических пиков. Вначале обсудим некоторые общие положения каскадов столкновений, необходимые для дальнейшего рассмотрения режимов с каскадами высокой плотности. Это также необходимо для понимания других явлений, связанных с каскадами, таких, как ионное перемешивание (гл. 9), распыление (гл. 10) и перераспределение твердых растворов (гл. 8).

7.2. Каскады столкновений

Важно отличать режим индивидуальных каскадов от режима перекрывающихся каскадов (рис. 7.1). При плотности тока $\sim 1 \text{ мкА/см}^2$ вблизи поверхности примерно с секундными интерва-

Рис. 7.1. Схема каскадов столкновений:

а — режим отдельных (индивидуальных) каскадов (дозы ионов $< 10^{12} \text{ см}^{-2}$); $R \approx 100 \text{ \AA}$, $t_0 \approx 10^{-17} \text{ с}$; б — режим перекрывающихся каскадов (дозы ионов $> 10^{12} \text{ см}^{-2}$); время перекрытия $t_{\text{пер}} \approx 1 \text{ с}$ при $j = 1 \text{ мкА/см}^2$; а — $t_{\text{наск}} = R/v_0 \approx 5 \cdot 10^{-14} \text{ с}$



лами образуются каскады радиусом $R = 2 \text{ нм}$ (20 $\text{\AA}$), тогда как типичное время закалки t_0 таких каскадов только несколько пикосекунд. Следовательно, в понятии «энергетических пиков» эффекты перекрытия каскадов пренебрежимо малы. Даже при исключительно высоких плотностях тока (например, 300 А/см^2), получаемых на импульсном ионном источнике в Корнелле, характерное время перекрытия все же на несколько порядков больше, чем t_0 , и поэтому перед образованием следующего каскада плотность запасенной энергии рассеивается в объеме, значительно большем, чем размеры каскада. В более общем случае радиационных повреждений и ионно-лучевого перемешивания, когда процессы миграции точечных дефектов часто играют основную роль, эффекты перекрытия каскадов должны обязательно учитываться, за исключением случая малых доз ионов ($< 10^{13} \text{ см}^{-2}$).

На рис. 7.2 представлены основные процессы энергетических потерь (ядерная S_n и электронная S_e тормозные способности в безразмерных единицах Томаса — Ферми) во всем интервале энергий ионной бомбардировки. По оси абсцисс отложена энергия ϵ в

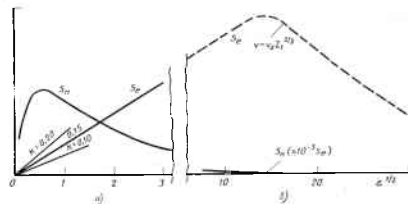


Рис. 7.2. Зависимость тормозной способности S от энергии (в безразмерных единицах) [2]:

а — режим ионной имплантации; б — режим ядерного микроанализа

безразмерных единиц Томаса — Ферми [2] — отношение радиуса экранирования Томаса — Ферми a к расстоянию наименьшего сближения b при неэкранированном столкновении, когда

$$a = 0,8853a_0 [Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}]^{1/2};$$

$$b = Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2) / (M_2 E),$$

где a_0 — боровский радиус; e — заряд электрона; E — начальная энергия налетающего иона.

Такая энергетическая шкала имеет два преимущества. Во-первых, она дает возможность представить S_n (и другие величины, такие, как многократное рассеяние, распыление и образование дефектов) в виде полууниверсальной кривой для всех комбинаций Z_1 и Z_2 (см. рис. 7.2). Во-вторых, она позволяет корректно разделить почти все случаи ионной бомбардировки на два различных режима: ионной имплантации и ядерного микроанализа.

Режим ионной имплантации (режим 1): $e \leq 10$ ($Z_1 > 4$). Тяжелые ионы движутся со скоростями намного меньше скорости Томаса — Ферми $v_0 Z_2^{2/3}$. В этом режиме S_n и S_e дают значительный вклад в торможение, поэтому теоретические расчеты в данном случае более сложны и менее точны, чем в режиме ядерного микроанализа. Режим 1 перекрывает интервал энергий, в котором доминируют каскадные эффекты и распыление, а поэтому ионное травление и ионно-лучевое перемещение попадают именно в эту область. Интервал энергий представляет интерес для тех, кто занимается ионной имплантацией.

Режим ядерного микроанализа (режим 2): $e \gg 10$ (низкие Z_1). В этой области энергий S_n пренебрежимо мало ($S_n \approx 10^{-3} S_e$), поэтому траектории ионов практически линейны, распыление и каскадные эффекты незначительны и имеется хорошая количественная теоретическая модель, предсказывающая потери энергии и каналирование. Эта область энергий широко используется для количественных ядерно-физических методов анализа, таких, как резерфордское обратное рассеяние и метод ядерных реакций. Максимальная общая скорость выделения энергии ($S_n + S_e$) сравнима в обоих режимах, и при определенных условиях, как будет показано ниже, возможно образование заметных эффектов пиков. Конечно, эти последние должны иметь, как минимум, одно основное различие в упомянутых выше энергетических областях. При очень больших значениях e в режиме 2 процессы потерь энергии почти полностью определяются электронным возбуждением и в результате пики состоят в начале из «горячих» электронов и относительно «холодных» атомов; если последующая скорость электрон-фононного взаимодействия ($\sim 10^{-11}$ с) достаточно мала по сравнению со скоростью распространения теплоты, тогда атомы внутри пика останутся относительно «холодными». В режиме 1 как S_n , так S_e всегда существенны и поэтому в области пика одновременно находятся «горячие»

7.2. Типичные случаи имплантации с энергией ионов 500 кэВ

Z_1	Z_2	k	e	Z_1	Z_2	k	e
Режим ионной имплантации ($Z_1 > 4, e \leq 10$)				Режим ядерного микроанализа			
Bi	Au	0,17	0,2	He	Au	3,0	30
Bi	Si	0,11	0,5	He	C	0,2	500
P	Si	0,7	9,0				

атомы и «горячие» электроны. Отметим, что S_e даже при очень низких значениях энергии не бывает малой по сравнению с S_n .

Из рис. 7.2 следует, что S_e в отличие от S_n нельзя описать одной универсальной кривой в единицах энергии e : при низких e S_e линейно возрастает с ростом e , при $Z_1 \geq Z_2$ наклон кривой k располагается в узком интервале $k = 0,14 \pm 0,03$. Для иллюстрации приведем значения e и k при типичных комбинациях ион-мишень, когда энергия ионов равна 500 кэВ (табл. 7.2).

7.3. Плотность запасенной энергии θ

Плотность энерговклада — запасенной энергии θ — в области каждого отдельного каскада является сильной функцией Z_1, Z_2, E и e и плотности материала мишени. Она может изменяться, как минимум, на четыре порядка: от $< 10^{-3}$ до > 10 эВ/атом. Количественные оценки θ можно получить, используя теорию торможения налетающих ионов Линдхарда и учитывая атомы отдачи. При этом удобно разделять механизмы потери энергии на два вида [3]: ядерные потери (в том числе и атомы отдачи) $v(E)$ и потери на электронное возбуждение $\eta(E)$; $v(E) + \eta(E) = E_{\text{ион}}$. Отметим, что хотя $v(E)$ и S_n — тесно связанные величины, $v(E)$ всегда на 20...30% меньше, чем интегральная тормозная способность (S_n) первичного иона, это различие возрастает, так как быстрые атомы отдачи, образующиеся вдоль пути налетающего иона, теряют свою кинетическую энергию на электронное возбуждение в последующих столкновениях. Винтерборн и др. [4] предложили аналитический метод, базирующийся на транспортном уравнении, позволяющий с достаточной точностью предсказать основные размеры (протяженность, поперечный и продольный разбросы) каскадов столкновений; достаточно полные таблицы приведены в [5]. Можно также использовать метод Монте-Карло для моделирования отдельных каскадов столкновений и затем усреднить данные по нескольким сотням каскадов.

Рис. 7.3 свидетельствует об исключительном согласии между данными, полученными аналитическим методом и методом Монте-Карло, при этом с некоторой достоверностью можно предсказать средние размеры каскада столкновений. Во многих случаях пред-

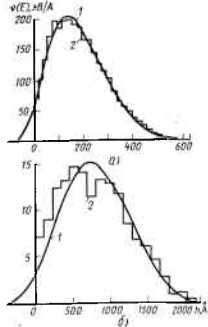


Рис. 7.3. Сравнение распределения запасенной энергии $v(E)$, полученные аналитическим методом (1) и методом Монте-Карло (2) [7]. Большая разница между глубинами θ (а и б) указывает на то, что более тяжелые ионы (Te^+) приводят к намного большим значениям θ в каскаде, чем ионы N^+ :

а — 100 каскадов, $\text{Ti}^+ - \text{Ge}$, 80 кэВ; б — 200 каскадов $\text{N}^+ - \text{Ge}$, 40 кэВ

ставляет интерес определение распределения смещенных атомов в каскаде, такие расчеты требуют дополнительных предположений, касающихся пороговой энергии смещения E_d и вероятности последующей рекомбинации вакансий и межузельных атомов, образующихся в каскаде. При расчетах (метод Кинчина — Пиза) обычно предполагают, что смещаются только те атомы, которые получают энергию, большую, чем E_d . Такое предположение приводит к

$$N_d = \frac{0,4v(E)}{E_d} \quad (7.1)$$

довольно простому соотношению [6] между $v(E)$ и числом смещений внутри каскада

Конечно, в рамках концепций энергетических пиков интерес представляет главным образом распределение $v(E)$ по глубине, и поэтому можно избежать этих усложнений.

Оценивая соответствующую величину θ для отдельных каскадов, очень важно различать среднюю глубину распределения $v(E)$, полученную для большого числа каскадов, как показано на рис. 7.3, и распределение в пределах отдельного каскада. Наилучший способ определения последней величины — моделирование методов Монте-Карло. В качестве примера на рис. 7.4 приведены данные, включающие для сравнения усредненные распределения. Когда налетающий ион тяжелее, чем атом мишени (например, если ионы висмута имплантируются в кремний), энергия, выделенная в пределах отдельного субкаскада, довольно равномерно распределена по всему объему каскада. В этом случае усредненное по всему большому каскаду значение $v(E)$ характеризует поведение отдельных каскадов. В другом случае отношение масс (например, когда в кремний имплантируются ионы азота) можно видеть, что отдельные субкаскады занимают очень малую часть соответствующего объема $v(E)$ и, следовательно, величина θ в каждом отдельном

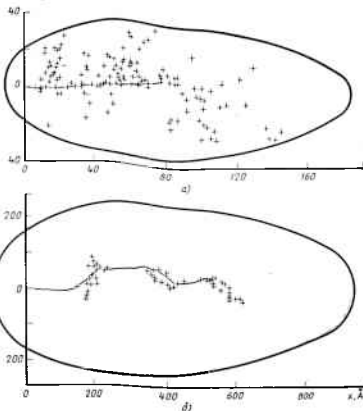


Рис. 7.4. Соотношение между размерами отдельного каскада (расчет по методу Монте-Карло) и средним распределением, полученным из транспортного уравнения [7]. Залитые представляют собой контур $v(E)$, равный 10% $v(E)_{\text{max}}$. Траектория налетающего иона обозначена сплошной линией, а атомы, получившие энергию, большую, чем E_d , обозначены «+»:

а — 20 кэВ, $\text{Bi}^+ - \text{Si}$; б — 20 кэВ, $\text{N}^+ - \text{Si}$

субкаскаде будет значительно больше, чем рассчитанная из данных по объему большого каскада $v(E)$.

Величина корректирующего фактора для объема V_d была оценена Валкером и Томпсоном [7] как функция отношения масс, и их результаты для кремния и германия приведены на рис. 7.5. Для случая имплантации висмута в кремний (см. рис. 7.4) $M_2/M_1 = 0,13$, соответствующее уменьшение объема $(\delta_{\text{кор}})^2 \approx 0,7$, но для ионов азота, также имплантированных в кремний, соответствующее значение $(\delta_{\text{кор}})^2 \approx 100$. Ясно, что для легких ионов рассчитанное значение плотности запасенной энергии θ в каждом каскаде может за счет этого эффекта возрасти во много раз. В этих случаях возможны также значительные колебания величины θ в разных областях каскада, т. е. субкаскадах.

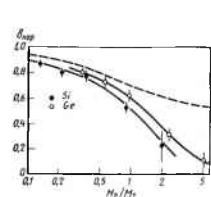


Рис. 7.5. Корректирующий фактор $\delta_{\text{корр}}$ (т. е. $v_{\text{ср}}^{1/3}$) одномерных каскадов в зависимости от отношения масс M_2/M_1 . Штриховая кривая получена аналитически Зигмундом, точки — по методу Монте-Карло [7]

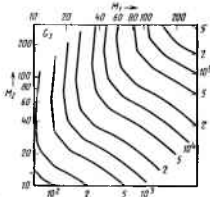


Рис. 7.6. Зависимость G_3 ($eV \cdot \text{\AA}^3 \cdot \text{кэВ}$) от M_1 и M_2 [8]

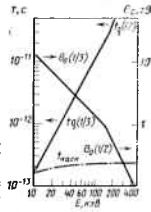
Принимая во внимание сказанное и используя для упрощения вычислений степенную аппроксимацию потенциала Томаса—Ферми, Зигмунт [8] и Винтерборн [9] рассчитали удобные таблицы и диаграммы, пользуясь которыми можно определить величину θ (и другие параметры каскада) каждого отдельного каскада для всех комбинаций Z_1 , Z_2 и E . Например, для $m=1/3$ степенной аппроксимации ($e \leq 0,2$) в работе [8] показано, что $\theta = G_3 N^2 / E$, где N — атомная плотность мишени (атом/ $\text{\AA}^3$); E — энергия налетающих ионов (кэВ); G_3 зависит только от M_1 и M_2 (рис. 7.6). Для $m=1/2$ ($0,2 < e < 5$) θ сильнее зависит от E , т. е. $\theta = G_2 N^2 / E^2$.

В табл. 7.3 приведен ряд значений θ , иллюстрирующий ее зависимость от плотности, Z_1 , и от энергии ионов E . Для иллюстрации сильной зависимости θ от E Зигмунт [8] взял случай среднего отношения масс (имплантация ионов теллура в серебро) и рассчитал среднюю плотность запасенной энергии как функцию энергии налетающего иона (рис. 7.7). Там же приведены результаты оценки последующей скорости охлаждения, основанные на кинетической газовой модели высокого давления для оценки соответствующей величины теплопроводности в таких «горячих» короткоживущих пиках.

7.3. Зависимость θ от энергии, плотности и атомного номера

E , кэВ	Z_1	Z_2	ρ , г/см ³	θ , эВ/атом	E , кэВ	Z_1	Z_2	ρ , г/см ³	θ , эВ/атом
100	Si	Si	—	0,001	10	Au	Au	19,3	25,000
10	Si	Si	2,5	0,100	10	Au	Bi	9,8	6,000
10	Au	Si	—	1,000					

Рис. 7.7. Зависимость начальной плотности запасенной энергии θ_0 от энергии ионов E для серебра, бомбардируемого ионами Te^+ ; для режимов $m=1/2$ и $m=1/3$ время распространения каскада $t_{\text{раск}}$ (см. подпись к рис. 7.1); t_0 — время, необходимое для уменьшения θ_0 до половины начального значения [8]



Так как значения Z_1 и Z_2 близки между собой, для оценки θ можно использовать достаточно простые соображения, например, для степенной зависимости $m=1/3$, пробег иона ($r/\text{см}^2$) слабо зависит только от Z ($R \sim Z^{1/3}$), тогда результирующее выражение для θ прямо пропорционально $(\rho^2 Z^{2/3}/E)$ где ρ — плотность мишени (г/см³). Очевидность сильной зависимости θ от плотности мишени хорошо следует из данных табл. 7.3.

Итак, мы обсудили некоторые проблемы оценки θ как функции различных экспериментальных параметров и увидели, что при соответствующих условиях (низкие E , высокие Z_1 и Z_2) значения θ , сильно превышающие 1...2 эВ/атом, могут достигаться в центральной части каскада столкновений.

7.4. Ионно-лучевое перемешивание

В каждом каскаде столкновений запасенная энергия отдачи $v(E)$ идет на образование большого числа смещенных атомов. Процесс смещений, обусловленный движением атомов отдачи, называется баллистическим или каскадным перемешиванием.

7.4.1. Режим индивидуальных каскадов

В пределах отдельного каскада среднее расстояние, на которое смещаются атомы, всегда невелико. Андерсен [10] показал, что каждая пара Френкеля разделена в среднем расстоянием $R \approx 6...10 \text{\AA}$, следовательно, поскольку отношение числа смещенных атомов [уравнение (7.1)] к общему числу атомов N_0 в центральной части каскада намного меньше единицы, среднее расстояние, на которое смещаются атомы в результате баллистического перемешивания в отдельном каскаде (т. е. $R_{\text{отд}} N_d / N_0$), пренебрежимо мало. Следует отметить, что в ходе развития каскада вдоль следа каждого выбитого атома образуется зона, обогащенная вакансиями, а по периметру каждого субкаскада образуется зона, обогащенная межузельными атомами. Следовательно, при образовании радиационных дефектов перенос массы, достаточный для появления кластеров, таких, как вакансионные или межузельные петли, может происходить в пределах одиночного каскада. И после того, как закончилось распространение каскада, возможны заметные диффузионные процес-

сы, обусловленные высокой концентрацией точечных дефектов, возникающих в объеме каскада. Эти эффекты радиационно стимулированной диффузии сильно зависят от таких факторов, как температура мишени и поток налетающих частиц. Они будут обсуждаться в гл. 8 и 10.

При высоких значениях θ , достаточных для образования заметных энергетических пиков, можно также предположить, что в пределах объема горячих пиков происходит быстрое диффузионное перемешивание. Конечно, скорость последующего охлаждения обычно столь высока, что в индивидуальном каскаде диффузионная длина $(D_1 t)^{1/2}$ не будет превышать нескольких ангстрем, даже если объем пика полностью расплавлен.

7.4.2. Режим перекрывающихся каскадов

Выше рассмотрено перемешивание только в режиме отдельного каскада. Естественно, что дозы, используемые при ионно-лучевом перемешивании (гл. 9) и распылении (гл. 10) лежат в области перекрывающихся каскадов (см. рис. 7.1). Даже при дозе ионов 10^{16} см^{-2} в имплантированной области имеется как минимум $\sim 10^3$ последовательных перекрывающихся каскадов и в этом случае лавинными эффектами каскадного перемешивания или псевдорасплавленных пиков пренебрегать нельзя. В работе [11] были получены простые соотношения, показывающие, что эффективное уширение $(D_1 t)^{1/2}$ резкой межфазной границы, обусловленное каскадным перемешиванием, увеличивается, примерно как корень квадратный из дозы облучения.

Рядом авторов проведены интенсивные теоретические исследования параметров каскадного перемешивания при типичных условиях распыления и ионно-лучевого перемешивания [12—17]. Ниже кратко изложены основные положения, вытекающие из этих работ.

Поскольку все атомы мишени в пределах пробега иона участвуют в каскадном перемешивании, этот процесс можно представить как движение «маркированных» атомов относительно соседних атомов матрицы, в результате чего может изменяться расширение прогров. Более того, при достаточно высоких дозах, приводящих к значительным смещениям, простые расчеты каскадного перемешивания показывают, что возможно появление флуктуаций плотности мишени. В результате более высокой вероятности образования выбитых атомов в центре каскада по сравнению с периферийными областями будет наблюдаться «разбавление» концентрации атомов мишени на глубинах, где $dv(E)/dx$ имеет максимальное значение, и соответствующее увеличение плотности на меньших и больших глубинах, рис. 7.8.

В результате распыления плотность мишени вблизи поверхности уменьшается, а на глубине процированного пробега за счет имплантированных атомов увеличивается. Эффекты флуктуаций плотности весьма велики и для получения разумной шкалы глубин

необходимо предположить наличие некой релаксации значений плотности. Простая модель была предложена в работе [12], в которой предполагается, что кристаллическая решетка релаксирует к постоянному значению плотности, как показано на рис. 7.8. В действительности решетка вряд ли полностью достигает начальных значений плотности, следовательно, шкала глубин, выраженная в единицах длины (ангстремах), зависит от особенностей выбранной модели релаксации. Необходимо подчеркнуть, что, если шкала глубин выражается как число атомов на единицу площади (см^{-2}), влияние эффектов релаксации незначительно.

В экспериментах по распылению обычно используются пучки, имеющие сравнительно низкую энергию, такую, что пробег иона меньше, чем глубина залегания слоя маркированных (помеченных) атомов. В этом случае каскадное перемешивание атомов матрицы и маркированных атомов смещает положение пика маркированных атомов в сторону меньших глубин значительнее, чем при учете только распыления (рис. 7.9). В то же время из слоя маркированных атомов образуется небольшая, но глубоко распространяющаяся «хвост». Соответствующее количество распыленных помеченных атомов в зависимости от глу-

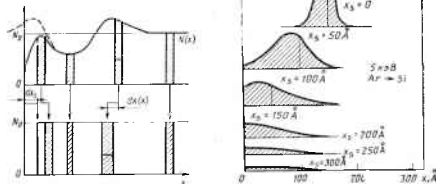


Рис. 7.8. Распределение по глубине x различных помеченных слоев до и после применения поправки на релаксацию постоянной плотности. Глубина dx определяет материал, удаленный распылением [14]

Рис. 7.9. Результирующие профили помеченных слоев (заштрихованы) при увеличивающейся толщине x_0 кремния, удаленных распылением ионов аргона энергией 5 кэВ:

F_E — профиль запасенной энергии отдачи, обусловленной ядерными энергетическими потерями $v(E)$ [14]; S — поверхность; x — расстояние от поверхности

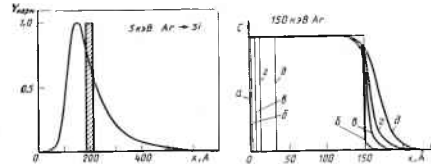


Рис. 7.10. Предсказанный частичный выход распыления для помеченного слоя, расположенного на глубине 200 Å (см. рис. 7.9) [14]:
 x — глубина; $Y_{\text{норм}}$ — нормализованный выход

Рис. 7.11. Схематическое представление каскадного перемешивания на внутренней границе в зависимости от общей дозы ионов аргона Ar^+ на 1 см^2 энергией 150 кэВ при различных положениях поверхности (в каждом случае шкала глубины приводилась к исходной шкале введением поправки на распыление; экспериментально это можно наблюдать путем сравнения с глубоколежащим, ненарушенным помеченным слоем [14]):
 $a - \phi = 0$; $b - \phi = 10^{14}$; $c - \phi = 10^{15}$; $d - \phi = 2 \cdot 10^{15}$; $e - \phi = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$

бины показано на рис. 7.10. Отметим, что, хотя пиковое значение располагается на глубине, меньше начальной, равной 200 Å, общая средняя глубина почти не изменяется в результате каскадного перемешивания.

Ионно-лучевое перемешивание, с другой стороны, требует намного большей энергии ионных пучков, при этом пробег значительно больше, чем глубина залегания границы, на которой наблюдается перемешивание. В таких случаях баллистическое перемешивание сдвигает положение границы в сторону больших глубин заметнее, чем только при распылении (рис. 7.11).

Заметные нелинейные эффекты при дозах, используемых при ионно-лучевом перемешивании, наблюдались в работе [18] при бомбардировке молекулярными и ионными пучками слоев платины толщиной 30 Å на кремнии. Используя пучки As^+ , As_2^+ , As_3^+ при постоянных дозе ионов ($5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) и скорости (120 кэВ/атом), авторы обнаружили заметное увеличение перемешивания с ростом числа атомов в молекулярном ионе, что свидетельствует о непригодности линейной модели каскадов столкновений для адекватного описания перемешивания в каскадах с высокими значениями θ . В связи с этим следует заметить, что пучки ионов ксенона Xe^+ энергией 200...400 кэВ (обычные для экспериментов по ионно-лучевому перемешиванию, обсуждаемых в гл. 9) приводят к значениям θ , сравнимым с полученными ионами As_2^+ энергией 240 кэВ [18]. При дозах, применяемых в ионно-лучевом перемешивании, эффекты

энергетических пиков могут часто играть заметную роль, особенно в мишенях с высокими значениями Z_2 , такими, как золото и платина.

Необходимо подчеркнуть, что в этом разделе рассматривались только эффекты, прямо вытекающие из процесса каскада столкновений: баллистическое (каскадное) перемешивание и (при больших θ) эффекты энергетических пиков. Конечно, во многих системах дополнительные и часто гораздо большие вклады в перемешивание могут давать эффекты последствия, такие, как радиационно-стимулированная диффузия. Важность этих температурно-зависимых эффектов будет обсуждаться в гл. 8—10.

7.5. Экспериментальные примеры эффектов пиков

В разд. 7.3 показано, что соответствующие условия — низкая энергия и высокий атомный номер — могут привести к высоким значениям θ (несколько электрон-вольт на атом и даже выше) во внутренней части каскада столкновений. Перед обсуждением сложного вопроса о процессах последующего быстрого охлаждения, включающих малые (10...100 Å) каскады, рассмотрим ряд экспериментальных примеров, в которых эффекты пиков играют заметную роль. Концепция термических пиков — достаточно старая дискуссионная тема и последние 25 лет широко исследуемая экспериментально. Во многих случаях в последующих работах для объяснения результатов привлекаются и другие понятия. В последние годы эффекты пиков получили достаточно серьезное подтверждение в трех различных типах экспериментов.

7.5.1. Радиационные дефекты в полупроводниках при имплантации

В имплантированных полупроводниках, таких, как Si и Ge, наблюдаемый уровень повреждений N_d при низких температурах может быть почти на порядок выше, чем предсказывается из линейной теории каскадов, особенно для ионов с высокими Z , таких, как Ti (рис. 7.12). Отметим, что высокоэнергетическая часть каждой кривой имеет примерно такой же наклон, как и линия $N_{\text{к.п.}}$, это указывает на то, что скорость образования дефектов при высокой энергии хорошо согласуется с теорией каскадов столкновений и что увеличение N_d всецело обусловлено низкоэнергетической частью каждого ионного трека, в которой плотность запасенной энергии очень высока. Обратный наклон $(dv(E)/dN_d)$ кривой на рис. 7.12 определяется эффективной энергией, необходимой для образования смещенного атома. Очевидно, что при высоких $v(E)$ она должна соответствовать пороговой энергии смещения E_d (14 эВ для Si), поэтому все кривые становятся примерно параллельными линии $N_{\text{к.п.}}$. Однако при низких $v(E)$ и высоких Z_1 (т. е. больших значениях θ), обратный наклон заметно уменьшается; в случае Ti наклон

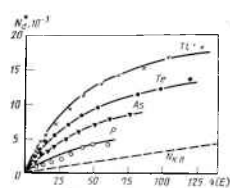


Рис. 7.12. Наблюдаемое общее число N_d^* смещенных атомов в каскаде в зависимости от $\nu(E)$ для кремния при 35 К, определенное методами РОР и канализирования [7]. Штриховая линия $N_{k,l}$ предсказана линейной теорией каскадов и уравнением Кинчина — Пиза [см. уравнение (7.1)]

чительно быстрым охлаждением малого объема каскада) имеет порядок 100 А за 10^{-12} с, т. е. $10^3 \dots 10^4$ м/с. Обсуждавшаяся выше (см. гл. 3; 4) скорость эпитаксиального роста в экспериментах по импульсному и лазерному отжигу составляет только ~ 5 м/с. Более того, имеются теоретические предположения, позволяющие полагать, что максимальная скорость эпитаксиального роста для кремния не превышает ~ 20 м/с. Следовательно, можно предположить, что очень быстрое охлаждение пика столкновений образует неэпитаксиальные (аморфные) области в кремнии и германии.

7.5.2. Распыление металлов

Простая теория каскадов столкновений предсказывает, что выход распыления должен линейно увеличиваться с плотностью запасенной энергии (θ_s) в поверхностной области каскада. Рядом авторов отмечались заметные отклонения от линейной зависимости, вначале в серии экспериментов по сравнению действия бомбардировки диатомными и монокатомными ионами, имеющими одинаковые скорости, т. е. 50 кэВ Te^{+2} и 25 кэВ Te^{+1} [20], а затем при исследовании распыления мишеней из Ag, Au и Pt [21] (рис. 7.13). При этом обнаружилось две четкие группы: при низких плотностях энергии экспериментальные данные хорошо согласуются с предсказанной теорией каскадов столкновений линейной зависимостью. Но при высоких значениях θ_s для каждого материала обнаруживается резкий переход к более сильной зависимости, чем линейная. Этот переход указывает на усиление роли коллективных процессов, таких, как термические пики.

кривую дает энергию, примерно равную теплоте плавления (0,7 эВ) для Si.

Электронно-микроскопические исследования [19] показали, что при высоких θ ($\geq 0,5$ эВ/атом) каждый имплантированный ион образует аморфную зону, радиус которой прекрасно согласуется с радиусом, определенным из резерфордовского обратного рассеяния. Из этого следует, что каждый каскад высокой плотности вначале является расплавленной зоной, которая в последующем остывает достаточно быстро, чтобы остаться аморфной.

В связи с этим следует заметить, что скорость затвердевания (обусловленная исклю-

Одной из наиболее непонятных и дискуссионных ранних работ по возможным эффектам пиков было исследование температурной зависимости выхода распыления различных металлов [22]. Для каждого металла при достижении температуры плавления автор наблюдал резкое (экспоненциальное) увеличение выхода распыления (рис. 7.14), которое связывалось с инициированными пиками процессами испарения. Увеличение температуры мишени должно несколько уменьшить величину (энергия/атом), необходимую для достижения высоких значений θ_s , следовательно размеры пика и выход распыления с ростом температуры мишени будут возрастать. Конечно, наблюдаемые автором [22] температурные эффекты слишком велики и слишком неожиданны, чтобы их можно было объяснить таким простым механизмом. Суммарная по всему температурному интервалу теплоемкость (см. рис. 7.14) так мала по сравнению со скрытой теплотой плавления и испарения, что можно ожидать увеличения термической компоненты распыления только на несколько процентов. Более того, при температуре и размерах пиков, предложенных в [22], экспериментально наблюдаемые величины выхода на много порядков больше, чем максимально возможная скорость испарения пика.

В работе [23] при исследовании температурной зависимости выхода распыления серебра низкоэнергетичными ионами аргона и ксенона были получены кривые, почти идентичные кривым, представленным на рис. 7.14. Обнару-

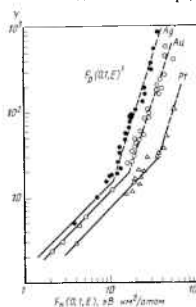


Рис. 7.13. Выход распыления Y для серебра, золота и платины, бомбардируемых различными моно- и полиатомными ионами в зависимости от плотности запасенной на поверхности энергии E_D (т. е. θ_s), полученный из расчетов по методу Монте-Карло [21]

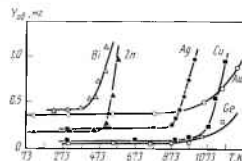


Рис. 7.14. Температурная (T) зависимость общего выхода распыления (потери массы Y_{tot}) для различных металлических мишеней, бомбардируемых ионами ксенона энергией 45 кэВ и дозой $2,9 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ [22]

жено также, что усиление распыления при $T \geq 900$ К сохраняется даже, когда ионный пучок выключен, указывая на то, что, по крайней мере, для серебра аналогичная температурная зависимость не связана с каскадами столкновений или термическими пиками, а просто начинается заметное термическое испарение с целой поверхности мишени. Значения пороговых температур на рис. 7.14 показывают, что давления испарения всех металлов превышают 10^{-4} Торр ($133 \cdot 10^{-4}$ Па), поэтому непрерывное термическое испарение может быть доминирующим процессом во всех исследованных случаях [22].

7.5.3. Эрозия замороженных газов ионами высокой энергии

Третий и последний пример эффектов пиков включает совершенно различный ν -режим, а именно: распыление замороженных газов легкими ионами мегаэлектрон-вольтных (МэВ-ных) энергий, такими, как ${}^4\text{He}^+$. В этом случае отношение $\nu(E)/\eta(E)$ очень мало, $\sim 10^{-3}$ (см. рис. 7.2). Поэтому выход распыления, обусловленный процессами атомных столкновений, обычно незначителен, что можно видеть, экстраполируя кривые на рис. 7.15. В металлах энергия, запасенная при электронных возбуждениях $[\eta(E)]$, быстро рассеивается в решетке и поэтому не дает заметного вклада ни в какие пики. Однако в некоторых неметаллических материалах, таких, как замороженные газы, лед и UF_4 , наблюдался очень большой выход распыления Y (табл. 7.4), который обычно увеличивался примерно как квадрат общей плотности запасенной энергии. Предположительно, что в этих диэлектриках энергия $[\eta(E)]$ не так быстро рассеивается, как в металлах, и, вероятно, может вносить вклад в некоторые виды энергетических пиков.

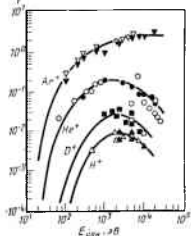


Рис. 7.15. Зависимость выхода распыления Y (число атомов на один ион) от энергии ионов $E_{\text{ион}}$ при облучении коррозионно-стойкой стали ионами с низкими атомными номерами Z

В случае инертных газов (ксенон, криптон и аргон) наблюдаемый выход распыления сильно зависит от толщины слоя замороженного газа и также зависит от величины теплопроводности подложки (рис. 7.16). Такое поведение интерпретируется в работе [25], как сильное подтверждение того, что в этом случае распыление обусловлено термическими пиками. Наблюдаемое возрастание выхода распыления ксенона с ростом температуры от 25 до 40 К (см. рис. 7.16) слишком велико, чтобы его можно было объяснить влиянием пи-

ков. Подобные аргументы приводились выше в отношении рис. 7.14. Отметим, что более тщательные исследования аргона [26] показали: выход распыления совершенно не зависит от температуры (рис. 7.17), пока она ниже пороговой (~ 24 К для аргона и ~ 50 К для ксенона), выше которой потери за счет термического испарения во время эксперимента становятся значительными. Даже при низких температурах Боттигер [26] наблюдал заметное увеличение выхода распыления при высоких плотностях тока, указывающее на то, что эффекты лучевого разогрева могут приводить к увеличению темпе-

7.4. Выход распыления для ${}^4\text{He}^+$ с энергией 1 МэВ

Мишень (20 К)	Y , атомов на ион	Источник	Мишень (20 К)	Y , атомов на ион	Источник
Хе	10	[25]	CO_2	100	[27]
Кг	20	[25]	N_2	300	[24]
Аг	100	[26]	UF_4 (4 МэВ ${}^{16}\text{O}^+$)	4	[28]
Лед (H_2O)	10	[27]	Различные металлы	10^{-3}	

ратуры. Подобные аргументы приводились выше в отношении рис. 7.14. Отметим, что более тщательные исследования аргона [26] показали: выход распыления совершенно не зависит от температуры (рис. 7.17), пока она ниже пороговой (~ 24 К для аргона и ~ 50 К для ксенона), выше которой потери за счет термического испарения во время эксперимента становятся значительными. Даже при низких температурах Боттигер [26] наблюдал заметное увеличение выхода распыления при высоких плотностях тока, указывающее на то, что эффекты лучевого разогрева могут приводить к увеличению темпе-

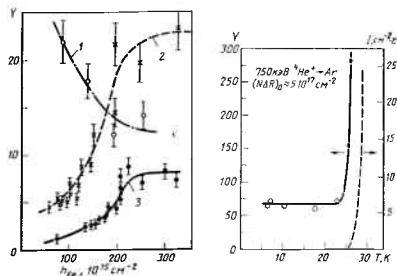


Рис. 7.16. Зависимость выхода распыления Y от толщины ксенона h_x и материала подложки h при облучении ионами гелия энергией 1 МэВ [25]: 1 — SF_6 , 2000 Å, 23 К; 2 — Be, 40 К; 3 — Be, 20 К

Рис. 7.17. Температурная (T) зависимость выхода распыления (эрозии) Y аргона, облученного ионами ${}^4\text{He}^+$ с энергией 750 кэВ [26]: 1 — плотность потока атомов серебра

сплуты сплошных замороженных пленок аргона свыше порогового значения 24 К, когда процессы испарения становятся заметными. Сходные эффекты лучевого разогрева могли быть причиной аномальной температурной зависимости, показанной на рис. 7.16, так как в работе [26] применялись пучки значительно большей плотности.

Из приведенных выше примеров видно, что большие нелинейные эффекты пиков могут наблюдаться при сильно различающихся условиях ионной бомбардировки.

7.6. Термические пики. Основные положения и трудности

Даже когда θ внутри каскада столкновений далеко превышает характеристический порог для некоторых специфических процессов (плавление или испарение), существует несколько критериев количественно определяющих понятие термических пиков. Во-первых, размеры каскада должны быть достаточно велики, чтобы можно было применять статистическую динамику: например, диаметр каскада, инициированного ионами золота энергией 10 кэВ в золоте, всего 20 Å и поэтому содержит менее 500 атомов-мишеней. Второе требование (тесно связанное с первым) заключается в том, что градиент температуры поперек пика должен быть невелик. В упомянутом выше случае инициирования ионами золота, когда начальное значение θ (~ 25 эВ/атом) примерно в 10^3 раз больше, чем в окружающей решетке, начальный «температурный» градиент будет громадным. И, наконец, постоянная времени охлаждения $t_q = R^2/(4D)$ (где R — пробег иона и D — коэффициент температуропроводности мишени) должна быть больше, чем время, необходимое для электрон-фононного взаимодействия ($\geq 10^{-11}$ с). Иначе говоря, для описания свойств пика требуются две различные «температуры»: одна — для электронной подсистемы и другая, совершенно отличная, — для движения атомов. При таких обстоятельствах выбор подходящей величины D для описания термодиффузии представляет собой сложную проблему.

Исчерпывающий обзор теоретических положений, используемых для трактовки каскадов высокой плотности, включающий относительные достижения различных моделей пиков (термических пиков, пиков смещений, ударных волн и ионизационных пиков) недавно был опубликован Томпсоном [21]. Вообще говоря, количественное рассмотрение в выражениях простой термодиффузии невозможно, так как упомянутые выше критерии редко выполняются из-за малых размеров типичных каскадов столкновений. Для решения этих проблем Винтербон [9] предположил возможность использования болцмановской статистики и понятия объемной термодиффузии для расчета различных параметров пиков (размеры пика, температурный градиент и скорость охлаждения), полученных в экспериментальных примерах из разд. 7.5. Результаты суммированы в табл. 7.5 и 7.6.

7.5. Нелинейные параметры каскадов повреждений для ионов Bi_2^+

Параметр	Si	Ge	Параметр	Si	Ge
Энергия пучка ионов, кэВ	30	30	$r_{\text{max}}, \text{Å}$	56	65
$v(E)/E$	0,8	0,8	$t_q, 10^{-12} \text{ с}$	0,4	0,7
$\Delta H, \text{эВ/атом}$	0,7	0,6	$dT/dx, \text{К/Å}$	30	20
$D, \text{см}^2/\text{с}$	0,23	0,15	$r_{\text{красп}}$	26	33

7.6. Нелинейные параметры каскадов расплывания

Мишень	Au	Ge	H ₂ O (лед)	UF ₆
Энергия пучка	90 КэВ	1 МэВ	1 МэВ	4 МэВ
Ионы	Sb_3^+	He^+	He^+	$^{18}\text{O}^+$
$v(E)/E$	0,8	0,005	0,003	0,004
$\Delta H, \text{эВ/атом}$	11	0,06	0,2	2,0
$D, \text{см}^2/\text{с}$	0,7	0,002	0,01	0,01
$r_{\text{max}}, \text{Å}$	80	100	30	20
$t_q, 10^{-12} \text{ с}$	0,3	150	2	1
$dT/dx, \text{К/Å}$	100	1	10	200
$Y_{\text{касн}}, \text{атомов на ион}$	40	0,02	0,001	0,01
$Y_{\text{терм}} (\sim n^2 t_q) \text{ атомов на ион}$	0,01	20	0,01	< 0,005
$Y_{\text{всес}}, \text{атомов на ион}$	600	10	10	4

В случае увеличения повреждений при имплантации в полупроводники (см. табл. 7.5) можно определить разумный верхний предел размеров «расплавленного пика», разделив общий возможный верхний предел энергии отдачи $v(E)$ на энтальпию плавления ΔH (эВ/атом). Отметим, что здесь ΔH включает в себя интегральную теплоемкость от температуры подложки до точки плавления. Полученный таким образом радиус пика (r_{max}) хорошо согласуется с размерами ($r_{\text{красп}}$) аморфных зон, определенных с помощью электронной микроскопии [19]. Как для кремния, так и для германия, если для оценки использовать стандартные данные по термодиффузии, значение времени охлаждения (t_q), необходимого для уменьшения θ , в 2 раза меньше, чем 10^{-12} с. Это время, вероятно, слишком мало для установления электрон-фононного равновесия, но так как большая часть энергии затрачивается на атомное движение, то t_q достаточно велико для установления случайного (похожего на жидкое) распределения атомов. Тем не менее, необходимо подчеркнуть, что 10^{-12} с — слишком короткий промежуток времени

для проявления заметного диффузионного перемешивания в пределах объема пика, поскольку даже для горячего расплава, величина $(D/t_q)^{1/2}$ не превышает 1...10 Å.

Рассматривая ускорение распыления (см. табл. 7.6), мы оценивали площадь поверхности пика делением начальной скорости потерь энергии (dE/dx) падающего пучка ионов на энтальпию плавления ΔH . Значения ΔH содержат интегральную теплоемкость в пределах от температуры подложки до такой температуры, при которой давление становится примерно равным одной атмосфере. Для ионных пучков с МэВ-ными энергиями, когда основная компонента dE/dx отражает электронные возбуждения, оценка $(\Gamma_{\max})$ будет слишком завышенной, если нет какого-либо механизма превращения электронных возбуждений в термическое движение быстрее, чем за время t_q . В случае ксенона (и других мишеней из инертных газов), оценка дает величину $t_q \approx 10^{-10}$ с, это время, вероятно, достаточно велико для установления электронно-фононного равновесия, примерно равного 10^{-11} с. Интересно заметить, что только мишени из инертных газов являются материалами, для которых выход испарения ($Y_{\text{терм}}$), рассчитанный с использованием понятия пиков, сравним по величине с наблюдаемым выходом распыления. Для всех других случаев в табл. 7.6 $Y_{\text{терм}}$ слишком мало и термические градиенты слишком велики для того, чтобы можно было с определенностью использовать понятие простой термодиффузии. Тем не менее экспериментальные значения коэффициентов распыления на несколько порядков больше, чем значения $Y_{\text{каск}}$, предсказанные линейной теорией каскадов столкновений, что указывает на доминирующее влияние в каждом случае эффектов различных пиков.

Следует отметить, что использование простой модели термических пиков предсказывает: выход распыления ксенона должен быть, как минимум, в 1000 раз больше, чем для льда или UF₄, однако измеренные значения Y почти идентичны (см. табл. 7.6). Вообще говоря, для последних двух материалов должен иметь место какой-то отличный, более эффективный с энергетической точки зрения механизм. Возможно, важную роль играет механизм кулоновского «взрыва», обусловленный высокой плотностью ионизации вдоль траектории налетающего иона [27].

Для металлических мишеней, таких, как золото, существуют сложности в выборе подходящих значений коэффициента температуропроводности D . Так как время t_q слишком мало для установления равновесного состояния при электронно-фононном взаимодействии, и $v(E)$ в этом случае является доминирующим процессом выделения энергии, вероятно, нужно заменить значения коэффициента температуропроводности для металлов $0,7 \text{ см}^2/\text{с}$, на величину D , более характерную для изоляторов; т. е. $D \approx 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$. Оценка показывает, что такая замена значительно увеличит вклад энергетических пиков в выход распыления (до 1 атом/ион), но экспериментально определенное значение $Y_{\text{экс}}$ на три порядка больше.

7.7. Заключение

Несмотря на трудности в разработке количественных основ для оценки явления энергетических пиков все же можно сделать несколько важных выводов:

энергетические пики существуют — они появляются всякий раз, как только плотность запасенной внутри каскада энергии θ достигает $\sim 1 \text{ ЭВ/атом}$;

время охлаждения пика t_q достаточно велико для перехода из кристаллического в состояние переохлажденной жидкости и в некоторых случаях для заметного испарения (распыления); значение $t_q \approx 10^{-12}$ с слишком мало для заметного перемешивания благодаря диффузии;

выбор коэффициента температуропроводности D является ключевой проблемой, поскольку t_q обычно короче, чем время установления равновесия между температурами в электронной и атомной подсистемах;

теоретические оценки не дают хороших количественных значений для многих величин.

В заключение следует подчеркнуть, что настоящая глава в основном посвящена специфическому энергетическому режиму, а именно: энергетическим пикам, имеющим место в каскадах с высокой плотностью запасенной энергии, когда линейная теория каскадов столкновений неприменима. В случае более низких плотностей энергии ситуация гораздо лучше, т. е. количественные оценки повреждений при имплантации, эффектов распыления и баллистического перемешивания можно проводить на основе хорошо известной линейной теории каскадов столкновений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baglin J. (1981), Report at the Trevi Institute on Surface Modification and Alloying.
2. Lindhard J., Scharf M., Schiott H. E. (1963a), Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat. fys. Medd. 33, No. 14.
3. Lindhard J., Nielsen V., Scharf M., Thomson P. V. (1963b), Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat. fys. Medd. 33, No. 10.
4. Winterbon K. B., Sigmund P., Sanders J. B. (1970), Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat. fys. Medd. 37, No. 14.
5. Winterbon K. B. (1975), Ion Implantation Range and Energy Distribution. Vol. 2, Low Energy (Plenum Press, New York).
6. Walker R. (1969), Appl. Phys. Lett. 14, 114.
7. Walker R. S., Thompson D. A. (1978), Rad. Effects 37, 113.
8. Sigmund P. (1974), Appl. Phys. Lett. 25, 169 (+ an erratum correction in 27, 52).
9. Winterbon K. B. (1981), 20-p. computer printout.
10. Andersen H. H. (1979), Appl. Phys. 18, 131.
11. Tsaur B. Y., Mattheson S., Chapman G., Liao Z. L., Nicolet M. A. (1979), Appl. Phys. Lett. 35, 825.
12. Lifmark U., Hofer W. O. (1980a), Nucl. Instr. Meth. 168, 329.
13. Lifmark U., Hofer W. O. (1980b), Nucl. Instr. Meth. 170, 177.
14. Lifmark U. (1981), Report at the Trevi Institute on surface Modification and Alloying.

15. Sigmund P., Gras-Marti A. (1980), Nucl. Instr. Meth. 168, 389.
16. Sigmund P., Gras-Marti A. (1981), Nucl. Instr. Meth. 182/183, 25.
17. Gras-Marti A., Sigmund P. (1981), Nucl. Instr. Meth. 180, 211.
18. Matteson S., Paine B. M., Grimaldi M. G., Mazey G., Nicolet M. A. (1981), Nucl. Instr. Meth. 182/183, 43.
19. Howe L. M., Rainville M. H. (1981), Nucl. Instr. Meth. 182/183, 143.
20. Andersen H. H., Bay H. L. (1973), Raf. Eff. 19, 139.
21. Thompson D. A. (1981), Rad. Effects 56, 405.
22. Nelson R. S. (1965), Phil. Mag. 11, 291.
23. Hofer W. (1981), Report at the Trevi Institute on Surface Modification and Alloying.
24. Pirronello V., Strazzula G., Foti G., Rimini E. (1981), Nucl. Instr. Meth. 182/183, 315.
25. Ollerhead R. W., Bottiger J., Davies J. A., L'ecuyer J., Haugen H. H., Matsunami N. (1980), Rad. Eff. 49, 203.
26. Bottiger J. (1981), Report at the Trevi Institute on Surface Modification and Alloying.
27. Brown W. L., Augustyniak W. M., Brody E., Cooper B., Lanzerotti L. J., Ramirez A., Evatt R., Johnson R. E. (1980), Nucl. Instr. Meth. 170, 321.
28. Griffith J. E., Weller R. A., Seiberling L. E., Tombrello T. A. (1980), Rad. Eff. 51, 223.

Глава 8. Перераспределение примеси и стабильность выделений: влияние точечных дефектов

А. Д. Марвик. Исследовательский центр фирмы IBM, г. Йорктаун-Хайтс, штат Нью-Йорк.
По материалам: *Х. Видерзих*

8.1. Введение

Ионная имплантация или бомбардировка, проведенная для модификации поверхности, вызывает радиационные повреждения. При столкновениях с налетающими частицами атомы смещаются из узлов кристаллической решетки, что приводит к образованию точечных дефектов. Если температура достаточно высока, дефекты могут перемещаться. Миграция дефектов делает возможной диффузию атомов. В этой главе изучается диффузия атомов, обусловленная точечными радиационными дефектами.

Основное различие между процессами, вызванными дефектами т. е. такими, в которых миграция дефектов играет важную роль и вызванными непосредственно смещением атомов (например, каскадное перемешивание), заключается в том, что первые являются термически активируемыми. Следовательно, представляется полезным термодинамический подход, хотя применять его следует осторожно. Облучаемый при повышенной температуре сплав весьма далек от равновесного состояния, однако имеющиеся данные показывают, что образующиеся фазы известны из равновесной фазовой диаграммы [1]. Вместе с тем были обнаружены фазы, появление которых не следует из среднего состава сплава и температуры облучения. Причинами являются обсуждаемый ниже дрейф развороненных атомов и изменение состава микрообъемов материала.

8.2. Механизмы

В этом разделе дан обзор механизмов переноса примесных атомов при облучении. Примесные атомы могут быть введены при их имплантации или содержаться в исходном сплаве. Ионная имплантация неизбежно вызывает радиационные повреждения, а в ряде случаев облучение проводится специально с целью создания дефектов строения. Чаще ионная имплантация проводится при комнатной или умеренной температуре. Возможность изменять поверхностные свойства, не прибегая к высокотемпературной обработке, является важным преимуществом. К сожалению, большинство имеющихся сведений о металлургических изменениях, вызванных ра-

радиационными дефектами, относится к области высоких температур, при которых функционируют ядерные энергетические установки. Во многих отношениях трактовка результатов при высоких температурах проще, чем при умеренных, и наши знания о таких процессах намного обширнее. Тем не менее в области ядерной технологии продолжают активные исследовательские работы. Детальный обзор состояния этих работ приведен в [2].

8.2.1. Диффузия при облучении

Радиационно-стимулированная диффузия. Смещение атома вызывает появление пары вакансия — междоузельный атом. Атомы мишени выбывают либо непосредственно имплантируемым ионом, либо другим атомом мишени, приведенным в движение вследствие каскада соударений. Скорость возникновения пар вакансия — междоузельный атом называется скоростью накопления дефектов и определяется уравнением Кинчина — Пиза

$$K = \frac{0.4}{NE_d} \Phi \frac{\partial E_{\text{разр}}}{\partial x}, \quad (8.0)$$

где N — атомная плотность; E_d — энергия смещения; Φ — поток бомбардирующих частиц; $\partial E_{\text{разр}}/\partial x$ — энергия разрушения, выделяющаяся в мишени на единицу пути частицы; скорость K задана числом смещений на атом в секунду. Существуют методы расчета K для бомбардировки различных структур, однако в большинстве из них не учитывается вся совокупность знаний о разрушении и имплантации. Следует отметить, что энергия смещения E_d и порог смещения — разные понятия. Энергия смещения — сугубо феноменологический параметр, определяющий наклон кривой зависимости K от $\partial E_{\text{разр}}/\partial x$. Для Fe и сплавов на его основе $E_d = 40$ эВ [3].

Вакансионно-междоузельные пары, возникающие в каскадных процессах, стремятся объединиться в кластеры, что должно интенсифицировать процесс их рекомбинации. Следовательно, K дает чаще всего завышенную оценку для интенсивности образования дефектов, диффундирующих на значительные расстояния. Проведенные при низких температурах исследования образования пар Френкеля [4—6] показали, что не более 30% пар сохраняется при отжиге в заключительных стадиях каскадного процесса. Еще меньше пар сохраняется при более высоких температурах облучения.

Диффузия в чистых металлах. Зародившиеся дефекты могут диффундировать со скоростью, определяемой температурой мишени. В чистых материалах междоузлия обычно значительно подвижнее вакансий, хотя в изученном Хилларетом [7] сплаве Ag—Zn подвижность междоузлий оказалась ниже, чем у вакансий. Подвижные дефекты могут аннигилировать посредством рекомбинаций (например, вакансий с атомами внедрения), диффузии к стокам (поверхности, границы зерен, дислокации и т. д.) или образования кластеров. Приблизительный расчет концентрации дефектов в

материале может быть проведен на основе решения кинетических уравнений. Для простого чистого материала, в котором можно пренебречь кластерообразованием, концентрации вакансий и атомов внедрения определяются следующими уравнениями:

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = K - RC_v C_i - k^2 D_v C_v, \quad (8.1)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = K - RC_v C_i - k^2 D_i C_i. \quad (8.2)$$

В приведенных соотношениях R — коэффициент рекомбинации; k^2 — плотность стоков; D — коэффициент диффузии дефектов. Определение этих величин можно найти, например, в [8]. Достаточно показать, что приведенные уравнения легко разрешимы относительно концентрации точечных дефектов и, следовательно, позволяют определить коэффициенты самодиффузии облучаемого металла. К нему следует добавить коэффициент диффузии, связанной с термически генерируемыми вакансиями. Концентрация термически генерируемых атомов внедрения в металлах ничтожно мала. Суммарный коэффициент радиационно-стимулированной самодиффузии может быть приближенно записан в виде [9]

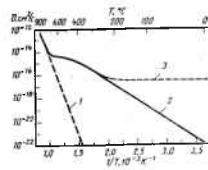
$$D_{\text{рад}} = D_v C_v + D_i C_i. \quad (8.3)$$

На рис. 8.1 приведена температурная зависимость коэффициента радиационно-стимулированной самодиффузии Ni, а также коэффициента диффузии, обусловленного термически генерируемыми вакансиями. Под действием облучения диффузионная подвижность может возрастать на несколько порядков. Приведенные на рисунке данные соответствуют равновесным значениям концентрации дефектов, а насыщение концентрации вакансий при низких температурах не учитывается. Эти, а также ряд других усложняющих анализ факторов рассмотрены ниже.

Коэффициент самодиффузии $D_{\text{рад}}$, определяемый уравнением (8.3), обнаруживает известное явление Скейлинга как только концентрация дефектов достигает равновесного состояния. Изменение $D_{\text{рад}}$ в зависимости от температуры или дозы зависит от того, ка-

Рис. 8.1. Средние значения коэффициента радиационно-стимулированной самодиффузии в пленке никеля толщиной 500 Å (кривая 2).

Скорость накопления дефектов, рассчитанная по уравнениям для скоростей в [10], равнялась $1 \cdot 10^{-3}$ см/(атом·с). (Плотность стоков предполагалась равной 10^{18} см $^{-2}$. Приведенная кривая соответствует идеальному случаю, если пренебречь насыщением концентрации вакансий и температурной зависимостью концентрации дефектов при низкой температуре: 1 — зависимость для коэффициента термической диффузии; 2 — значения коэффициента диффузии, обусловленного баллистическим перемешиванием



кой из двух механизмов потерь в уравнениях (8.1) и (8.2) является доминирующим. Если преобладают потери на фиксированных стоках (или любой другой процесс первого порядка), $D_{\text{рад}}$ не зависит от температуры и пропорционален ионному потоку. Следовательно, диффузионные длины не зависят от потока ионов. При более низких температурах концентрация дефектов выше и определяющим механизмом потерь может стать рекомбинация. В этом случае коэффициент радиационно-стимулированной диффузии зависит от температуры и пропорционален корню квадратному из потока ионов. В принципе, разница в зависимости коэффициента диффузии от температуры и потока может быть использована для того, чтобы различить оба рассмотренных механизма потерь.

Используя уравнения (8.1) и (8.2), легко показать, что фиксированные стоки дают основной вклад в уменьшение плотности дефектов, если их концентрация выше критического значения K_c , определяемого соотношением

$$K_c^2 = [K/(d\alpha^2)]^{1/2}, \quad (8.4)$$

где a — длина ребра элементарной ячейки. Например, для алюминия при температуре 100°C и скорости зарождения дефектов 10^{-2} смещений на атом в секунду границы зерен определяют уменьшение концентрации дефектов, если размер зерна равен ~ 100 А.

Кривые, приведенные на рис. 8.1, соответствуют идеализированному случаю, который может быть реализован лишь в специальном эксперименте. К усложняющим факторам, встречающимся в более реалистичных случаях, следует отнести захват точечных дефектов примесными атомами в сплаве, отсутствие равновесного состояния при низкотемпературном облучении (оба фактора обсуждаются в следующем параграфе), кластерообразование точечных дефектов, временную или температурную зависимость концентрации стоков. Температурная зависимость часто возникает, если поток ионов порождает значительное количество стоков дефектов, плотность которых зависит от температуры вследствие их возникновения и отжига при облучении. Следовательно, температурная зависимость коэффициента диффузии в противоречии с упрощенной теорией, существует даже при доминирующем влиянии стоков дефектов.

Диффузия в сплавах. Поскольку модификация поверхностей ионными пучками часто связана с образованием сплавов или применяется для обработки сплавов, необходимо уметь достаточно точно рассчитывать коэффициент диффузии примеси при облучении. К сожалению, в сплавах возникает ряд процессов, усложняющих изложенную выше картину. Некоторые из них рассмотрены ниже.

Важным примером служит взаимодействие дефектов с примесными атомами. В общем случае это взаимодействие приводит к снижению коэффициента радиационно-стимулированной диффузии в

результате замедления движения дефектов и усиления рекомбинации вакансий и атомов внедрения. Однако возможна и противоположная ситуация, когда примеси ускоряют движение вакансий [11]. В разбавленных сплавах взаимодействие растворенных атомов с дефектами может рассматриваться как слабое возмущение. В концентрированных сплавах необходим иной подход, поэтому последовательно рассмотрим эти два случая.

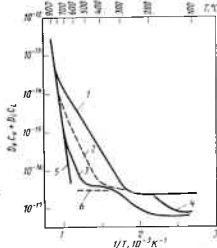
Разбавленные растворы. В работе [12] исследовалось возмущение диффузии хрома в присутствии атомов кремния в слаболегированных сплавах Ni—Cr и Ni—Cr—Si. Обнаружено, что добавка 0,33% кремния в сплав Ni—Cr значительно снижает коэффициент диффузии хрома при бомбардировке ионами гелия. Исходя из этого делается вывод, что атомы кремния в растворе служат ловушками точечных дефектов, усиливают рекомбинацию и снижают концентрацию свободных дефектов, способных вызвать диффузию Cr.

Пиллером и Марвиком [12] исследовано влияние статических (т. е. неподвижных) ловушек на радиационно-стимулированную диффузию. С этой целью рассчитывался коэффициент диффузии, определяемый уравнением (8.3), для случая изменяющихся энергий связи и концентрации ловушек в 0,3%. Скорость накопления разрушений в их экспериментах составляла $3 \cdot 10^{-4}$ смещений на атом в секунду. В результате расчета были определены временная зависимость концентрации дефектов и коэффициент диффузии после 1800 с. Результаты представлены на рис. 8.2.

Коэффициенты диффузии, рассчитанные для модели неподвижных ловушек, имеют иную температурную зависимость, чем коэффициенты, рассчитанные для чистого материала в равновесном состоянии (см. рис. 8.1). Отметим две основные причины различия в характере кривых: в области умеренных и высоких температур определяющую роль играет захват дефектов примесными атомами, а в области низких температур — насыщение концентрации вакансий.

Интенсивность влияния ловушек на диффузию зависит от то-

Рис. 8.2. Расчетные зависимости коэффициентов самодиффузии в разбавленном сплаве, содержащем 0,3% неподвижных ловушек для различной энергии связи ловушек при $t = 1800^\circ\text{C}$ и $K = 3 \cdot 10^{-4}$ смещений на атом в секунду: 1 — ловушек нет, $E_L = 0,5$ эВ; 2 — $E_L = 0,5$ эВ; 3 — $E_L = 2$ эВ; 4 — $E_L = 1$ эВ; 5 — кривая соответствует термической диффузии; 6 — кривая соответствует интенсивному облучению ловушек



го, захватывающиеся ли вакансиями или междоузельные атомы. Как видно на рис. 8.2, междоузельные ловушки с энергией связи менее 2 эВ оказывают слабое влияние при умеренных температурах. С другой стороны, даже слабые вакансионные ловушки значительно уменьшают $D_{\text{рад}}$. При большой энергии связи ловушек, а также при высоких скоростях образования дефектов ловушки будут заполняться дефектами до тех пор, пока степень заполнения не достигнет 50% [13]. На этой стадии рекомбинация ловушек является основным процессом и коэффициент радиационно-стимулированной диффузии

$$D_{\text{рад}} = \frac{1}{3} a^2 K / C_u, \quad (8.5)$$

где a — длина ребра элементарной кубической ячейки; C_u — концентрация примеси (ловушек). На рис. 8.2 этому предельному значению соответствует кривая 6. Поскольку при интенсификации процесса образования ловушек концентрация точечных дефектов уменьшается, коэффициент диффузии понижается.

В приведенных расчетах предполагалось, что ловушки неподвижны. Подобное утверждение справедливо, если ловушками являются упорядоченные области, междофазные границы, кластеры примесных атомов. Вместе с тем, если в качестве ловушек выступают изолированные примесные атомы, гипотеза об их неподвижности в большинстве случаев неверна. Считают, что атомные ловушки, связанные с дефектами, подвижны, а подобные пары, т. е. примесный атом — точечный дефект, носят название комплексов. Если комплекс подвижен, примесный атом перемещается посредством диффузии комплекса. Коэффициент диффузии кремния в сплаве Ni—Si был определен авторами работы [14]. Скорость диффузии комплекса определяет эффективность ловушкообразования. В работе [15] предложена модель взаимного влияния ловушкообразования и диффузии примеси, дающая хорошее качественное согласие с экспериментом. Диффузия и распад комплексов — один из механизмов перераспределения примесей под действием облучения, описанного в следующем параграфе.

При более низких температурах упрощенная теория не работает, поскольку благодаря кластерообразованию концентрация дефектов достигает насыщения. При этом, как показано на рис. 8.2, коэффициенты диффузии определяются в основном максимальной концентрацией вакансий при расчетных условиях, т. е. при температуре ниже 250°C. Согласно [16] максимальная концентрация вакансий составляет $\sim 0,1\%$. Поскольку, как следует из приведенных рассуждений, C_v ограничена, концентрация атомов внедрения возрастает. В противном случае большинство этих атомов должно было бы аннигилировать при рекомбинации с вакансиями. Таким образом, при низких температурах следует ожидать преобладания междоузельной диффузии в чистых металлах и сплавах, в которых примесные атомы мигрируют посредством описанного механизма.

Теоретический анализ перемешивания в разбавленных сплавах выполнен в [17].

Концентрированные сплавы. В большинстве концентрированных сплавов взаимодействие примесей и дефектов не может быть описано в рамках парных взаимодействий, как это делалось при рассмотрении разбавленных сплавов. Такие процессы, как ловушкообразование на примесных атомах и образование упорядоченных областей, могут играть большую роль в определении коэффициента диффузии. В многофазных системах состав объема материала и, следовательно, коэффициент диффузии отчасти определяется влиянием облучения на стабильность фаз. Таким образом, кинетика изменений, происходящих в концентрированных смесях, весьма сложна.

На сегодня имеются лишь несколько работ, посвященных специально исследованию радиационно-стимулированной диффузии в концентрированных сплавах. Например, Гиллер изучал диффузию четвертой примеси в тройных сплавах Fe—Cr—Ni. Большинство данных по радиационно-стимулированной диффузии получены при исследовании упорядочения или перераспределения в концентрированных сплавах [18—20]. В ближайшее время выйдут из печати работы Хортона и Маринка, а также Вагнера Рена и Видерзиха, посвященные этому явлению.

Баллистическое перемешивание. Еще одно важное явление при ионной имплантации в условиях низкой или умеренной температуры — *перемешивание за счет смещений*, или *каскадное смешивание*, подробно описанное в гл. 7. Первая оценка для коэффициента диффузии, обусловленного баллистическим перемешиванием, была дана Андерсеном [21]:

$$D_{\text{перем}} = 0,067 (F_D / N) \Phi \left(\frac{r^2}{E_d} \right), \quad (8.6)$$

где F_D — энергия, рассеянная в упругих столкновениях; Φ — поток ионов; r^2/E_d — мера эффективности перемешивания. Авторы [22] нашли, что для тонких меток платины в кремнии эта константа равна 70А/эВ, а для меток кремния в платине — 200 А/эВ. Если воспользоваться опубликованными данными для E_d получим, что значение r^2 существенно превышает 100 А², т. е. величину, предложенную Андерсеном. На рис. 8.1 приведены оценки коэффициента диффузии, обусловленного каскадным перемешиванием, для значений $r^2/E_d = 50$ А²/эВ, а $E_d = 40$ эВ. Если исключить из рассмотрения область низких температур, то коэффициент диффузии, обусловленный перемешиванием, существенно меньше, чем связанный с радиационно-стимулированной диффузией.

Термин «низкая температура» означает область температур, в которой диффузия радиационно-стимулированных точечных дефектов пренебрежимо мала. Точней его определение можно дать на основании знания энергии миграции вакансий E_v . В табл. 8.1 приведены значения E_v , а также значения температуры T_{200} , при ко-

8.1. Значения E и T_{200} для различных материалов

Материал	E_v , эВ	T_{200} , К	Материал	E_v , эВ	T_{200} , К	Материал	E_v , эВ	T_{200} , К
Al	0,62	245	Cu	0,72	284	Ni	1,38	544
Ag	0,66	260	Mo	1,3	513	Pt	1,42	560
Au	0,83	327	Fe	1,32*	531	W	1,7	671

* [24], остальные — из работы [23].

торой диффузионная длина вакансий составляет 200 Å, после 20-минутного отжига. Эти значения температуры были выбраны в качестве критических, выше которых термически активируемая диффузия радиационных дефектов может дать заметный вклад в развитие градиента состава или структуры при облучении материала. К материалам, у которых подобные эффекты наблюдаются при комнатной температуре, относятся серебро, алюминий, золото, медь.

Движение точечных дефектов в области каскада. Хотя баллистическое каскадное перемешивание — существенно атермический процесс, можно говорить о возможности сопутствующих ему термически-активируемых явлений. Термин «*каскадное перемешивание*» здесь означает массоперенос, непосредственно обусловленный локализацией плотности смещений в малом объеме.

Известно, что в процессах каскадных соударений могут возникать вакансионные петли, причем вероятность их образования увеличивается с ростом плотности каскадов [25]. Скопление вакансий вызывает движение атомов. Величину коэффициента диффузии можно оценить следующим образом. Пусть l — средняя диффузионная длина в области каскада, тогда скорость объемной диффузии, определяющая возникновение каскадных процессов в объеме V при скорости на единицу объема в единицу времени

$$D_{\text{каскад}} = l^2 V g. \quad (8.7)$$

Скорость образования каскада g связана со скоростью накопления дефектов K соотношением $g = NK/p_d$, где p_d — число пар Френкеля в расчете на один каскадный процесс. Число атомов в объеме каскада определяется величиной NV , которая примерно на порядок превосходит число действительно смещенных атомов. Если $l \approx 1$ Å (что согласуется с фактом образования разупорядоченных областей внутри каскада в упорядоченных сплавах), то можно получить следующую оценку:

$$D_{\text{каскад}} \approx 10^{-15} K, \quad (8.8)$$

т. е. $D_{\text{каскад}}$, см²/с, — величина того же порядка, что и при чистом баллистическом перемешивании. Эта оценка очень грубая.

Важным моментом является влияние объемной температуры решеток на движение вакансий в области каскада. По результа-

там Гвинана и Киния (1981 г.) на основе расчетов молекулярной динамики показано, что движение вакансий происходит при «охлаждении» каскадов. (Их расчеты учитывают также снижение числа точечных дефектов, сохраняющихся в кильватере области каскада.) Движение атомов, связанное с этим механизмом, добавляется к быстрому перемешиванию, вызванному баллистическим переносом.

8.2.2. Механизмы перераспределения

Взаимодействие точечных дефектов и примесных атомов дает последним возможность перемещаться, а при наличии градиента концентрации точечных дефектов (или, что тоже самое, при наличии потока точечных дефектов) вызывает перераспределение примесей. Можно выделить два предельных случая поведения: образование подвижных комплексов дефектов и примесных атомов и прямое быстрое соударение. Рассмотрим эти предельные случаи по очереди. Следует помнить, что поведение любой реальной примеси будет находиться где-то между этими двумя предельными случаями.

Перераспределение посредством подвижных комплексов. Если образование комплекса точечный дефект — примесный атом энергетически выгодно и если при температуре облучения образующийся комплекс подвижен, то перераспределение примесных атомов может происходить. Суммарный поток примесных атомов возникает благодаря высокой концентрации точечных дефектов. Будучи подвижным, возникший комплекс совершает случайные блуждания. Поскольку энергия связи конечна, комплекс в конечном итоге распадается. Если это происходит в области низкой концентрации точечных дефектов, у примесного атома будет мало шансов вновь стать подвижным при встрече с точечным дефектом. Таким образом, происходит перенос примесных атомов из областей высокой плотности дефектов в области с их низкой концентрацией.

Пример такого процесса иллюстрируется рис. 8.3. Эксперимент заключался в протонном облучении при температуре 695°C кремния ионно-легированного фосфором. После облучения произошло обеднение фосфором области наибольшей концентрации точечных дефектов, расположенной в конце протонных треков. Атомы фосфора могут образовывать комплексы как с вакансиями [26, 27], так и с междоузельными атомами [28]. Много примеров подобного перераспределения в металлах приведено в готовящейся к публикации работе Рена.

В металлах с кубической структурой междоузлия (большое количество этих дефектов образуется только при облучении) имеют структуру гантели. Одной из возможных форм комплекса междоузлия — примесь является смешанная гантель. Считается [15, 30], что такая форма характерна для примесей меньшего размера. Изучение молекулярной динамики структуры методом гантели не-

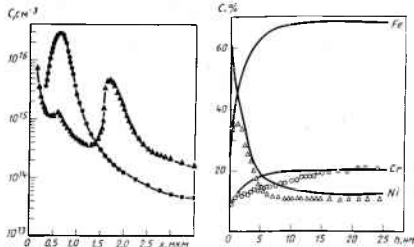


Рис. 8.3. Изменение концентрационного профиля имплантированного фосфора в кремния (600 кэВ ; P^{++} ; $1,4 \cdot 10^{12}\text{ см}^{-2}$) в результате протонного облучения при 695°C (140 кэВ ; H^+ ; $1,1\text{ мкА/см}^2$; облучение в течение 3 ч) [29]. Образование при облучении подвижных комплексов с точечными дефектами вызывает обеднение фосфором области высокой концентрации дефектов, расположенной в конце треков ионов на глубине $1,3\text{ мкм}$

Рис. 8.4. Концентрационные профили поверхностного слоя сплава $Fe-Cr-Ni$, подвергнутого облучению ионами никеля энергией 3 МэВ при температуре 600°C . Плотность разрушений составляла $6\text{ см}^2/(\text{атом} \cdot \text{с})$ [20]. Сплошными линиями показаны результаты расчета в модели обратного эффекта Киркендалла (по данным Хортона и Марвика, 1981 г.)

давно проведено авторами работы [31]. Миграция такого комплекса происходит в результате последовательности скачков и вращений. Детально механизм изучен лишь в некоторых случаях, например для сплавов $Al-Fe$ [32]. Еще меньше известно о движении междоузлий в концентрированных сплавах и интерметаллических соединениях.

Поведение комплекса примесь — вакансия описать легче. Он перемещается вследствие серии обменов между примесным атомом с соседней вакансией и прыжков вакансий между ближайшими к примеси узлами. Расчеты [33, 34] показывают, что в таких комплексах возможны достаточно высокие энергии связи ($>1\text{ эВ}$).

В ряде случаев не известно, какой вид точечных дефектов ответствен за перераспределение примеси. С практической точки зрения это не важно поскольку качественные предсказания зачастую могут быть сделаны и без знания типа дефектов.

Перераспределение вследствие обратного эффекта Киркендалла. Перераспределение примеси вследствие обратного эффекта Кир-

кендалла [18] связано с быстрыми столкновениями точечных дефектов и примесных атомов. Столкновения быстротечны, если энергия связи дефекта и примесного атома равна нулю, т. е. в случае, противоположном рассмотренному выше. Поток точечных дефектов в сплаве сопровождается потоком атомов и, поскольку в общем случае концентрация примесных атомов в потоке отлична от их концентрации в объеме, происходит перераспределение примеси.

Лучше всего изучен случай диффузии вакансий. Если примесные атомы диффундируют по вакансионному механизму быстрее, чем компоненты сплава, то они вызовут увеличение градиента концентрации вакансий, и наоборот [34]. Медленно диффундирующие примеси приводят к обратному эффекту.

В качестве примера на рис. 8.4 показаны некоторые экспериментальные результаты [20] по изучению концентрационных профилей поверхностных слоев сплавов $Fe-Cr-Ni$, облученных при высокой температуре ионами никеля энергией 3 МэВ . Приведены также расчетные концентрационные профили из упоминавшейся неопубликованной работы Хортона и Марвика (1981 г.), построенные с учетом обратного эффекта Киркендалла. В расчетах предполагалось, что перераспределение примеси происходит посредством потока вакансий и, следовательно, причиной обогащения поверхности, служащей стоком, атомами никеля является их низкий коэффициент диффузии по вакансионному механизму [18]. (Аналогичное обогащение происходило бы и в потоке междоузлий [19].) Как видно на рисунке, используемая модель дает лишь относительно хорошее согласие с экспериментом. Вместе с тем модель не содержит параметров, которые можно варьировать.

8.2.3. Градиенты точечных дефектов

Независимо от того, происходит ли перераспределение примеси за счет комплексов примесь — дефект или посредством обратного эффекта Киркендалла, движущей силой является наличие градиентов концентраций точечных дефектов в облучаемом твердом теле. Здесь мы обсудим происхождение и величину градиентов концентрации. Прежде всего рассмотрим градиенты, обусловленные различием в скорости образования дефектов, а затем — присутствием стоков. Следует помнить, что при построении профилей распределения фиксируется одномерное перераспределение. Фактически при рассмотрении внутренних стоков процесс идет одновременно в трех измерениях.

Градиенты скорости образования. Если скорость образования точечных дефектов в твердом теле при облучении изменяется от точки к точке, то в равновесном состоянии их концентрация также будет неоднородной. Средняя скорость зарождения дефектов изменится вдоль треков бомбардирующих частиц. Это изменение значительно, если длина пробега сравнима с глубиной исследуемой

области или диффузионной длиной точечных дефектов (рис. 8.5, а). Длина пробега ионов в этом случае невелика (~ 200 Å) и сопоставима со средней диффузионной длиной образующихся точечных дефектов. В результате много дефектов выходит на поверхность и градиент их плотности велик. Заметим также, что максимум концентрации точечных дефектов находится глубже, чем средний проективный пробег ионов. Насыщенная дефектами зона также находится за областью радиационных повреждений. Соответствующие расчеты можно найти в работе [35].

Если длина пробега велика в сравнении с диффузионной длиной то справедлива схема, приведенная на рис. 8.5, б. Типичные значения длины пробега для этого случая — несколько тысяч ангстрем. Очевидно, точечные дефекты возникают вдоль всего трека тяжелого иона и максимум скорости их образования находится на глубине, чуть меньшей длины пробега ионов. Профиль распределения дефектов представляет собой уширенный диффузионный профиль радиационных повреждений. Исключение составляет часть профиля, примыкающая к поверхности (сток дефектов) и обедненная дефектами. Градиент плотности дефектов вблизи поверхности обычно выше, чем в конце трека ионов и перераспределение примесей выражено сильнее.

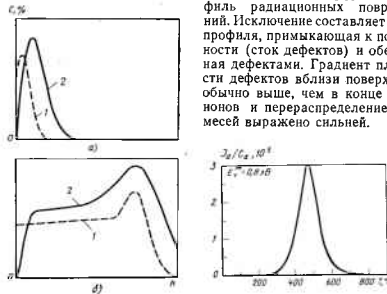


Рис. 8.5. Схематическое изображение концентрационных профилей радиационных повреждений (1) и установившегося распределения появившихся точечных дефектов (2).

а — случай низкоэнергетических ионов (пробег часто меньше или сравним с диффузионной длиной точечных дефектов); б — случай ионов высокой энергии (забольшинный градиент профиля дефектов находится на поверхности)

Рис. 8.6. Расчетная температурная зависимость потока вакансий через поверхность тонкой алюминиевой фольги при облучении. Максимальное значение потока соответствует температуре 475°C , при которой перераспределение примеси наибольшее

Градиенты, связанные с наличием стоков. Стоки — области твердого тела, поглощающие и испускающие точечные дефекты. Примерами стоков служат дислокации, границы зерен, свободные поверхности.

В условиях термического равновесия испускание и поглощение дефектов происходит с одинаковой скоростью, но при облучении концентрация точечных дефектов оказывается намного выше равновесной и преобладает поглощение на стоках. В непосредственной близости к идеальному или почти идеальному стоку концентрация дефектов близка к равновесной низкотемпературной концентрации. Вследствие этого в окрестности стока возникает градиент плотности дефектов.

Сравнительно простым и весьма важным для изучения ионно-лучевой модификации материалов примером является возникновение градиента вблизи поверхности. Фактически достаточно рассмотреть более частный случай уменьшения концентрации: дефектов по мере приближения к поверхностям тонкого слоя. Такая ситуация часто встречается в реальных экспериментальных исследованиях. Аналитическое исследование профилей точечных дефектов в описанном случае приведено в работе [10].

На рис. 8.6 показана зависимость потока вакансий через поверхность фольги толщиной 200 Å от температуры. Они представляют собой лишь часть вакансий, образующихся в объеме пленки, а их доля определяет степень перераспределения примеси. Скорость накопления разрушений для приведенных на рисунке данных $K=10^{-3}$ смещений на атом в секунду. Характер зависимости позволяет сделать ряд важных выводов. Максимальный поток дефектов наблюдается при относительно высокой температуре. При низких температурах большинство дефектов рекомбинирует и лишь небольшая их часть пересекает поверхность фольги. С другой стороны, при высоких температурах почти все радиационно-стимулированные дефекты перемещаются к поверхности, однако их число ограничивается большим количеством термически генерированных вакансий, которые делают возможной термическую диффузию примесных атомов, сглаживая, таким образом, градиенты примесных атомов.

В результате наиболее интенсивное перераспределение примеси обычно происходит в достаточно узком температурном интервале.

Однако из сказанного не следует, что перераспределение примеси не может происходить при комнатной температуре. По-видимому, перенос примеси посредством комплексов примесь — междоузельные в некоторых материалах, например сплавах Ni—Si [36], может происходить при комнатной температуре. Причина заключается в том, что, как уже обсуждалось, при низкой температуре концентрация междоузельных атомов может быть аномально высока. Это способствует образованию комплексов примесного и междоузельного атома.

8.3. Особенности перераспределения

Рассмотрев теорию перераспределения примеси, остановимся на некоторых проявлениях этого эффекта при ионной бомбардировке. Сконцентрируем внимание на работах по ионной бомбардировке в целях модификации материалов. Однако следует помнить, что внимание к процессам перераспределения примесей было стимулировано работами по созданию ядерных и термоядерных реакторов и проблемами стойкости сталей под действием нейтронного облучения. Именно поэтому большинство имеющейся литературы ориентировано на нужды ядерной технологии. Тем не менее большинство экспериментов проведено с ионными пучками и представляет интерес для проблем модификации материалов. Основное различие двух направлений исследования связано с тем, что работы по реакторному материаловедению ориентированы на высокие температуры.

8.3.1. Низкая энергия

Первый пример, который рассмотрим, начиная разговор о перераспределении примесей при ионном облучении, в большей степени обусловлен радиационно-стимулированной диффузией, а не перераспределением. Бомбардировка сплавов Ni—Cu ионами Ar энергией 5 кэВ при повышенных температурах приводит, как это показано Реном и др. [37, 38], к конкуренции между радиационно-стимулированной адсорбцией Гиббса к облучаемой поверхности и преимущественным распылением атомов меди. Это пример, когда радиационно-стимулированная диффузия делает кинетически возможным процесс, который был бы слишком медленным при недостаточно высоких температурах. На рис. 8.7 представлены концентрационные профили Ni после облучения ионами энергией 5 кэВ при высокой температуре. В соответствии с готовящейся к публикации работе Лэма и Видершиха эти профили можно объяснить как результат одновременного действия радиационно-стимулированной диффузии, адсорбции Гиббса и преимущественного распыления. Адсорбция Гиббса ведет к увеличению концентрации меди на поверхности, вместе с тем медь более интенсивно распыляется. В результате приповерхностная область обеднена медью. Обоеднение характерно для области, в которой существует радиационно-стимулированная диффузия. Толщина этого слоя значительно превосходит проективный пробег ионов (см. рис. 8.5, а). Таким образом, степень и протяженность области изменения состава возрастают при наличии точечных радиационных дефектов.

Анализ, проведенный Лэмом и Видершихом, позволил выяснить вклад отдельных процессов. Показано, что помимо перечисленных определенную роль могут играть каскадное перемешивание за счет смещений и радиационно-стимулированная сегрегация. На рис. 8.8 приведены расчетные концентрационные профили меди в равновесном состоянии. Поверхностная концентрация определяется преимуще-

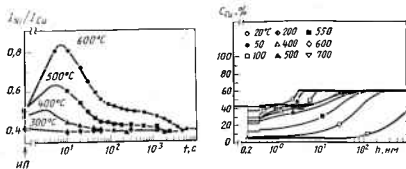


Рис. 8.7. Отношение интенсивностей Оже-пиков никеля (716 эВ) и меди (920 эВ) I_{Ni}/I_{Cu} в зависимости от времени распыления t при комнатной температуре [37]. Скорость распыления ~ 6 А/см². Каждый образец предварительно распылялся в течение 2 ч при температуре 300, 400, 500 и 600°C. Глубина распыленного слоя составляла примерно $\sim 4,3$ мкм. Точки на оси ординат соответствуют исходной поверхности (ИП)

Рис. 8.8. Расчетные профили меди в сплаве Cu—40% Ni после бомбардировки ионами Ar⁺ с энергией 5 кэВ при различных температурах. Интенсивность легирования $\Phi = 2,5 \cdot 10^{14}$ см⁻²

ственным распылением, тогда как нижележащий поверхностный слой обеднен медью. Поскольку коэффициент радиационно-стимулированной диффузии возрастает с ростом температуры (см. рис. 8.1), степень обеднения также будет возрастать при повышенных температурах.

Проследить влияние миграции точечных дефектов на распределение примеси вблизи поверхности можно в экспериментах по диффузии имплантированной примеси при облучении ионами основного элемента сплава. Примером может служить рис. 8.9 [39]. Условия эксперимента соответствуют схеме (см. рис. 8.5, а); проективный пробег ионов Ni составлял 180 Å. Как видно на рисунке, под действием облучения имплантированный Mn мигрирует в глубь материала и профиль ушивается. По-видимому, перераспределение Mn в Ni происходит под действием обратного эффекта Киркендалла. После облучения до дозы ионов $4,8 \cdot 10^{15}$ см⁻² (14 смещений на атом) примесные профили приобретают равновесный характер. Это происходит, когда выравниваются потоки примесных атомов, обусловленные их градиентом и градиентом вакансий [40]. Таким образом, окончательное распределение примеси определяется распределением точечных дефектов. Заметим, что по этой причине концентрационный профиль атомов марганца не может ушаться до бесконечности при облучении низкоэнергетическими ионами.

Описанные процессы анализируются в ряде экспериментальных работ, проведенных при легировании никеля различными примесными атомами. Например, при высокотемпературном облучении радиационные повреждения, произведенные облучающими частица-

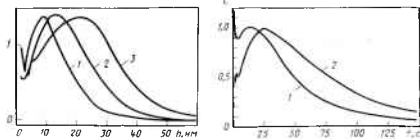


Рис. 8.9. Перераспределение марганца при ионном легировании никеля до дозы $2,2 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$ под действием облучения ионами Ni $^{+}$ энергией 75 кэВ при температуре 500°C [39]. Изменение концентрационных профилей (концентрация C в относительных единицах) вызвано комбинацией радиационно-стимулированной диффузии и дрейфа примесных атомов за счет возникающего при облучении градиента вакансий: 1 — исходный профиль; 2 — после облучения до дозы 1,2 смещений на атом; 3 — 13,8 смещений на атом (1 смещение на атом соответствует $3,4 \cdot 10^{14}$ ион/см 2 при энергии 75 кэВ)

Рис. 8.10. Нормализованные концентрационные (концентрация C в относительных единицах) профили при низкотемпературной (45°C, кривая 1) и высокотемпературной (500°C, кривая 2) имплантации марганца в никель, показывающие перераспределение марганца при повышенных температурах. Доза легирования составляла $6,4 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$ при низкой температуре облучения и $4,0 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$ при высокой. По оси абсцисс отложено время распыления

ми, могут вызвать их перераспределение [40]. На рис. 8.10 для сравнения приведены нормализованные концентрационные профили Mn в Ni, полученные при низкой и высокой температурах. При высокотемпературной имплантации конечное распределение Mn отражает наличие нижележащего профиля точечных дефектов. Заметим, что, поскольку концентрация имплантированных атомов на поверхности снижается вследствие дрейфа атомов Mn навстречу потоку вакансий, можно предположить: процессе насыщения примесными атомами удлиняется, а установившаяся, наконец, концентрация возрастает. Экспериментально сделанный вывод пока не подтвержден.

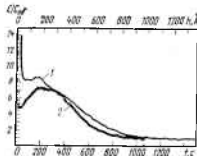


Рис. 8.11. Концентрационные профили алюминия в поверхностном слое никеля после облучения поверхностной пленки алюминия толщиной 100 Å ионами Ni энергией 75 кэВ.

Температура облучения 500°C. Кривая 1 соответствует дозе $2,4 \cdot 10^{14}$ ион/см 2 , кривая 2 — дозе $4,8 \cdot 10^{14}$ ион/см 2 . При меньшей дозе легирования поверхностная пленка расширялась не полностью, но с ростом дозы в поверхностном слое остаются лишь имплантированные атомы Al, распределение которых определяется градиентом дефектов. Значения глубины на верхней шкале определены приблизительно [40]: C_{00} — общая концентрация

Сходный эффект перераспределения примеси происходит при имплантации атомов отдачи алюминия в никель при повышенных температурах (рис. 8.11) [40]. В результате увеличивается глубина проникновения атомов алюминия. Первоначально алюминий вводится в никель посредством имплантации атомами отдачи или, другими словами, посредством каскадного перемешивания на границе раздела Al/Ni. Хотя основная часть атомов алюминия остается в пределах весьма небольшой глубины (<10 Å), эти атомы немедленно подвергаются действию потока дефектов, рожденных бомбардирующим ионом, и начинают «всасываться» в объем материала. Впоследствии они могут подвергаться радиационно-стимулированной диффузии и проникать на значительную глубину. Как было показано, этот эффект особенно заметен при более высоких температурах, что может быть связано с усилением потока вакансий.

8.3.2. Имплантация ионов высокой энергии

Распределение дефектов в приповерхностной области при низкоэнергетической и высокоэнергетической имплантации существенно различаются. Максимум плотности дефектов при увеличении энергии ионов от килоэлектронвольт до мегаэлектронвольт перемещается с поверхности на глубину в несколько микрометров. При этом количество дефектов, производимых одним бомбардирующим ионом, возрастает от единиц до нескольких тысяч. При имплантации с низкой энергией на диффузию, усиленную облучением или эффектами, связанными с наличием потока дефектов, большое влияние оказывает распыление поверхности, несущественное при высокоэнергетической имплантации. Радиационно-стимулированная диффузия при низкой энергии особенно велика вблизи поверхности (см. рис. 8.5, а) и затухает в объеме материала по мере того, как диффундирующие из зоны образования дефекты уничтожаются в результате рекомбинации и поглощения на стоках. При высоких энергиях (см. рис. 8.5, б) между областью наибольших радиационных повреждений и поверхностью возникает дополнительная область высокой подвижности атомов. Протяженные потоки дефектов в случае низкоэнергетической бомбардировки зарождаются вблизи поверхности и направлены в основном в глубь материала. В случае высоких энергий становятся существенными также потоки, направленные от области наибольшей концентрации нарушений к поверхности; сегрегация к внутренним стокам, расположенным в области нарушений, может радикально изменить микроструктуру материала, например, за счет появления или перераспределения выделений. В следующем параграфе обсудим стабильность выделений. Высокоэнергетическая имплантация при повышенных температурах вызывает появление приповерхностной области, в которой изменение состава и структуры определяется прежде всего потоками дефектов к поверхности.

Детальное исследование кинетики перераспределения примеси в сплавах Ni—Si проведено недавно Реном (неопубликованные данные), который изучал рост пленки Ni_3Si при облучении сплава Ni—17,7% Si ионами He и Li энергией 2 МэВ в температурном диапазоне 345 ... 650°C.

Для определения толщины пленки в зависимости от времени (или дозы) использовались обратно рассеянные ионы [41, 42]. Радиационно-стимулированная сегрегация кремния к поверхности вызывает образование сплошной поверхностной пленки Ni_3Si не только в двухфазном сплаве Ni—Si, содержащем $\leq 10\%$ Si, но и в твердых растворах кремния в никеле [43, 44]. По-видимому, обладающие меньшим размером атомы кремния переносятся преимущественно прочно связанными комплексами кремний — междоузлие (гипотеза выдвинута в готовящейся к публикации работе Окамото,

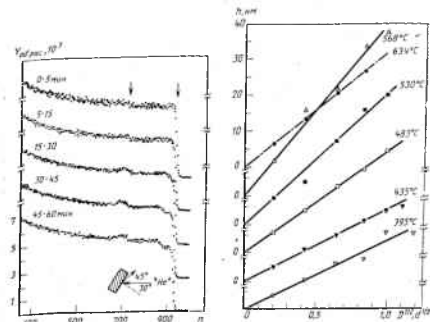
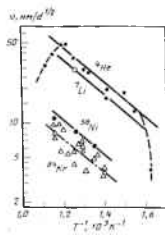


Рис. 8.12. Спектры обратного резерфордского рассеяния ($Y_{\text{об.р.}}$ — число имплантаций на канал) при облучении сплава Ni—12,7% Si ионами He^+ энергией 2 МэВ. Температура облучения 530°C, а мощность облучения $3,1 \cdot 10^{-4}$ смещений на атом в секунду. Кривые получены при различной длительности облучения (по данным Рена, Вагнера, Окамото и Видершиха, 1981 г.).

Рис. 8.13. Зависимость толщины покрытия Ni_3Si от корня квадратного из дозы облучения ($D^{1/2}$, выраженной через $d^{1/2}$, где d — число смещений на атом в секунду) ионами He^+ энергией 2 МэВ. Мощность облучения $3,1 \cdot 10^{-4}$ д, а температуры облучения показаны на соответствующих кривых. Линейный характер зависимости указывает на то, что скорость роста лимитируется диффузией (по данным Рена, Вагнера, Окамото, Видершиха, 1981 г.).

Рис. 8.14. Скорость роста в зависимости от обратной температуры для сплава Ni—12,7 ат. % Si. Расчетные скорости смещения для различных ионов при $3 \cdot 10^{-4}$ д ваты примерно постоянными (по данным Рена, Вагнера, Окамото и Видершиха, 1984 г.).



Рена, Аварбаха, Роброка и Видершиха). Однако комплексы кремний — вакансия также могут давать вклад в сегрегацию. Проведенные недавно расчеты [34] дают для энергии связи между вакансией и атомом кремния в никеле значение 0,8 эВ.

Результаты исследования образования Ni_3Si при облучении ионами гелия энергией 2 МэВ методом обратного резерфордского рассеяния приведены на рис. 8.12. На рис. 8.13 показаны зависимости толщины слоя Ni_3Si от корня квадратного из дозы облучения, полученные при разной температуре (по данным Рена, Вагнера, Окамото и Видершиха). Параболический характер зависимости указывает на то, что скорость роста лимитируется диффузионным процессом.

Как следует из рис. 8.14, зависимость константы параболического роста A (наклон прямых на рис. 8.13) от обратной температуры (температурный диапазон 350 ... 550°C), построенная в полупаралогарифмическом масштабе, имеет вид прямой. Коэффициент энергии активации равен 0,3 эВ. Пропорциональность массопереноса к поверхности за счет потока дефектов корню квадратному от дозы облучения обнаружена также для сплава Ni—Cu в работе [45] и готовящейся к публикации работе Вагнера, Рена, Видершиха. Таким образом, применимость параболического закона к радиационно-стимулированной сегрегации не ограничивается случаями образования поверхностного слоя выделений.

Параболический закон роста является следствием ряда ограниченных диффузных процессов переноса. Можно отметить медленный перенос дефектов через выделения, перенос примеси через сильно обедненные примесью области и длиннопробежный перенос из объема сплава [46]. Здесь проиллюстрируем появление параболического закона скорости роста на примере переноса прочно связанных комплексов кремний — междоузлия через обедненную кремнием область толщины X_d и формирования слоя Ni_3Si толщиной $X_{\text{Ni}_3\text{Si}}$. Благодаря предположению о сильной связи, направленный к поверхности поток междоузельных атомов захватывает все атомы кремния, появляющиеся на границе. Обедненный слой характеризуется условием $0 \leq C_{\text{Si}} \approx C_{\text{Si}}^0$, т. е. концентрация атомов в обедненном слое такова, что можно считать все атомы Si, объединенными в комплексы. Далее, граничное условие на поверхно-

сти раздела с выделением имеет вид $C_{Si}^0 \approx 0$, а на границе раздела матрица — обедненный слой $C_{Si}^0 \approx C_i$, где C_i — равновесная концентрация междоузельных атомов в объеме сплава. Таким образом, поток атомов Si к выделениям определяется соотношением

$$J_{Si} = -D_{Si}^c \left(\frac{dC_{Si}^c}{dX} \right) \approx -D_{Si}^c \left(\frac{C_i}{X_d} \right), \quad (8.9)$$

где D_{Si}^c — коэффициент диффузии комплексов кремний — междоузле. В пренебрежении малым количеством примесных атомов в обедненной зоне и переходами через обе ее стороны можем записать условие сохранения примеси в виде

$$X_{Ni_3Si} C_{Ni_3Si} = X_d C_{Si}^0, \quad (8.10)$$

где C_{Ni_3Si} и C_{Si}^0 — концентрации кремния в выделениях и объеме сплава. Скорость роста слоя выделений определяется соотношением

$$\frac{dX_{Ni_3Si}}{dt} = \frac{-J_{Si}}{C_{Ni_3Si}} \approx \frac{D_{Si}^c C_i C_{Si}^0}{C_{Ni_3Si} X_{Ni_3Si}}. \quad (8.11)$$

Интегрируя, получаем толщину слоя выделений в зависимости от времени или дозы облучения $\Phi = Kt$:

$$X_{Ni_3Si} = \left(\frac{2C_{Si}^0}{C_{Ni_3Si}^2} \cdot D_{Si}^c C_i \cdot t \right)^{1/2} = \left(\frac{2C_{Si}^0}{C_{Ni_3Si}^2} \cdot \frac{D_{Si}^c C_i}{K} \cdot \Phi \right)^{1/2}, \quad (8.12)$$

т. е. толщина слоя пропорциональна $t^{1/2}$ или при постоянной скорости накопления дефектов K она пропорциональна $\Phi^{1/2}$.

Температурная зависимость и зависимость толщины пленки от интенсивности облучения содержатся в множителе $(D_{Si}^c C_i / K)^{1/2}$. Обычная теория скоростей [47] позволяет получить простые аппроксимации этого множителя для низких температур, когда определяющей является рекомбинация дефектов, средних температур (действие стоков) и высоких температур (высокая концентрация тепловых вакансий):

$$(D_{Si}^c C_i / K)^{1/2} \approx \left(\frac{b^2}{6\Omega} \right)^{1/2} \begin{cases} [v_v / (K_a)]^{1/4} \text{ — низкая } T; \\ p^{-1/2} \text{ — средняя } T; \\ (ac_v^{\text{терм}})^{-1/2} \text{ — высокая } T. \end{cases} \quad (8.13)$$

В приведенных соотношениях b — межатомное расстояние; Ω — атомный объем; v_v — частота прыжков вакансий; a — константа, связанная с объемной рекомбинацией; p^{-1} — среднее число прыжков, совершаемых дефектом до аннигиляции на стоке; $c_v^{\text{терм}}$ — атомная концентрация вакансий при термическом равновесии. Приведенные аппроксимации пригодны, если наименее подвижными дефектами являются вакансии.

Полученные соотношения показывают, что полная энергия активации данной скорости роста пленки равна $1/4$ энергии миграции вакансий при низкой температуре и $-1/2$ энергии образования вакансий при высокой температуре. Обе гипотезы согласуются с результатами, представленными на рис. 8.14. Атермическая область, находящаяся в диапазоне промежуточных температур, не показана на рис. 8.14, так как плотность стоков была слишком мала, чтобы оказывать определяющее влияние на аннигиляцию дефектов при любой температуре. Постоянная скорости должна снижаться пропорционально $1/4$ скорости образования дефектов в области низкотемпературной рекомбинации, и быть независимой от K в области высоких температур. Экспериментальные результаты (см. рис. 8.14) находятся в хорошем согласии с готовящимися к публикации теоретическими предсказаниями Рена. Несмотря на хорошее согласие экспериментальных результатов с изложенной выше простой моделью, нет полной уверенности, что эта модель действительно верна и применима к анализу роста слоев Ni_3Si на сплаве Ni — 12,7% Si. Модели, основанные на других механизмах торможения переноса примесей, дают сходные соотношения между толщиной пленки и дозой облучения [46].

Рост слоев Ni_3Si был также использован для получения информации о влиянии массы иона или среднего размера области каскада на генерацию дефектов, достаточную для длиннопробежного перемещения атомов ([48] и упомянутые выше неопубликованные расчеты Рена). Были определены константы роста при бомбардировке ионами He^+ и Li^+ энергией 2 МэВ, Ni^{58} энергией 3 МэВ и Kr^{84} энергией 3,25 МэВ и плотностью тока, достаточной, чтобы создать такую же, как в расчетах, скорость образования дефектов. Скорости роста снижаются с увеличением массы иона (см. рис. 8.14). Снижение было интерпретировано Реном как результат одновременного ускорения рекомбинации внутри больших, более плотных каскадов и потери свободно перемещающихся дефектов на стоках, возникших в плотных каскадах при образовании кластеров дефектов.

Марвик и Пиллер [40] изучали усиление имплантации атомами отдачи алюминия в никель при бомбардировке ионами азота. Полученные авторами профили распределения приведены на рис. 8.15. Форма профиля является результатом действия четырех процессов. Прежде всего алюминий проникает в никель вследствие имплантации атомами отдачи. Далее, под действием обратного эффекта Киркендалла, индуцированного потоком вакансий к поверхности, происходит перенос атомов из тонкого поверхностного слоя. При удалении с поверхности атомы алюминия подвергаются действию радиационно-стимулированной диффузии в насыщенном дефектами слое. Толщина этого слоя приблизительно равна пробегу ионов азота (см. рис. 8.5, б). Наконец, атомы алюминия удерживаются в этом слое потоком дефектов, вызванных градиентом скорости их образования в конце трека ионов азота. Фактически максимум концентрации атомов алюминия находится на глу-

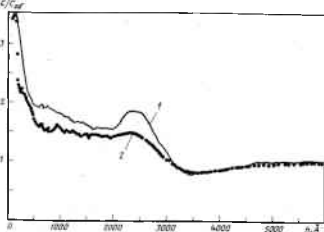


Рис. 8.15. Концентрационные профили алюминия, имплантированного за счет атомов отдачи в никель при облучении ионами N энергией 200 кэВ при температуре 500°C [40]. Исходная толщина пленки алюминия 100 Å. Кривая 1 получена при дозе $4,8 \cdot 10^{16}$ нон/см², кривая 2 — при дозе $2,5 \cdot 10^{16}$ нон/см². Миграция атомов алюминия в насыщенную дефектами область окончания треков ионов азота приводит к уменьшению концентрации алюминия на глубине ~ 3500 Å. Имплантированный атомами отдачи алюминий диффундирует от поверхности

бине около 2000 Å и объясняется максимумом концентрации вакансий вблизи пика радиационных дефектов, расположенного в конце треков ионов. Важным преимуществом имплантации атомами отдачи при повышенной температуре является возможность глубокого легирования с применением простых ускорителей газовых ионов. Такой метод легирования применялся в [49] для введения олова в железо. Результатом легирования явился рост износостойкости материала. Дирля и Гудом [50] для определения такого ионного легирования был введен термин «диффузия бомбардировкой».

Наконец, следует упомянуть, что обогащение поверхности может происходить не только в твердых растворах, но и в химических соединениях. В готовящейся к публикации работе Вагнера, Рена, Видерзиха методом Оже-спектроскопии исследовались поверхностные слои при бомбардировке ионами аргона, лития, никеля энергией несколько мегаэлектронвольт. Температура процесса была около 520°C, а интенсивность пучка 10^{-3} смещений на атом в секунду. Обнаружено, что слой толщиной 20... 50 Å имеет состав, отличный от стехиометрического. При максимальных изученных дозах концентрация кремния достигала 50%. Механизм обогащения остается непонятным. Однако известно, что радиационно-стимулированные дефекты мигрируют в Ni_3Si , поскольку облучение такого материала электронами при высокой температуре вызывает появление дислокационных потерь в упорядоченной фазе. Вероят-

но, миграция дефектов вызывает химическое перераспределение в соединении так же, как в металлическом твердом растворе. Некоторые общие соображения относительно механизма тепловой диффузии в металлических силицидах недавно были развиты в неопубликованной работе Петерсона и др. Они могут быть полезны и применительно к анализу работ по имплантации.

8.4. Стабильность фаз при облучении

Стабильность фаз при облучении зависит от таких факторов, как радиационно-стимулированная диффузия, усиливающая подвижность примесей, каскадное перемешивание, которое приводит к гомогенизации мишени, перераспределение примесей за счет градиентов дефектов, изменяющих состав малых объемов материала. В общем случае все эти механизмы действуют одновременно. Для удобства рассмотрим два режима: высокие температуры, когда можно пренебречь каскадным перемешиванием и низкие температуры, когда указанный механизм может стать основным.

8.4.1. Стабильность выделений в высокотемпературном режиме

Высокотемпературный режим характеризуется высокой подвижностью дефектов и примесей, а также заметным перераспределением примесей под действием потоков дефектов. Поскольку примесные атомы могут быстро перемещаться за счет дефектов, каскадное перемешивание оказывается второстепенным процессом. Быстрая радиационно-стимулированная диффузия увеличивает скорость таких процессов, как фазовые превращения и старение Оствальда, происходящее без облучения. Несмотря на резкое увеличение скорости диффузии при облучении, процессы на границе раздела происходят достаточно быстро, чтобы обеспечить установление равновесия [8]. Наибольшее влияние на стабильность выделений при высокой температуре оказывают изменения в локальных концентрациях примеси при облучении.

Как отмечалось выше, перераспределение примеси определяется потоками дефектов и, следовательно, происходит вблизи стоков. В работе [52] обнаружено, что γ' -выделения Ni_3Si в тонкой фольге из сплава Ni — 12,8% Al образуют тонкий слой, расположенный в области максимальной концентрации дефектов. Обогащение этих областей алюминием связано с обратным эффектом Киркендалла и движением атомов алюминия в направлении, противоположном потоку вакансий. Поскольку скорость зарождения разрушений по толщине фольги была не однородна, максимум концентрации дефектов и слой выделений располагались не в центре фольги.

Перераспределение, связанное с градиентом скорости образования точечных дефектов, в сплаве Al(Ge) наблюдалось авторами [53]. Было обнаружено, что облучение ионами алюминия энергией 200 кэВ приводит, как и ожидалось, к образованию слоя пор, рас-

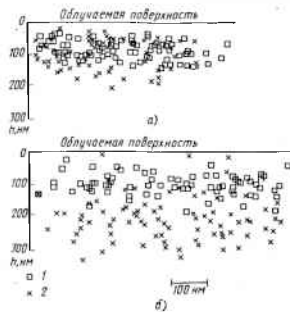


Рис. 8.16. Распределение по глубине h радиационно-стимулированных пор (1) и выделений германия (2) в сплаве Al—0,75% Ge, облученном ионами алюминия энергией 100 кэВ [53]. Максимальная концентрация радиационных дефектов составляла 18 (а) и 45 (б) смещений на атом при объемной температуре 160°C. Поры и выделения германия генерируются в богатом дефектами слое Ge вблизи пика нарушений на глубине 750 Å. При большей дозе выделения германия перераспределяются, а поры остаются

положенного вблизи пика нарушений. На этой же глубине образуется слой выделений германия (рис. 8.16). Поскольку для роста выделений необходим избыток вакансий, их образование особенно интенсивно происходит в области, богатой дефектами [54]. Следовательно, можно ожидать появления низкодозовой микроструктуры. При больших дозах насыщенный порами слой оставался на том же месте, но выделения перераспределялись, как показано на рис. 8.16, б. Объяснение явления удалось найти, измерив концентрационный профиль германия посредством распыления и масс-спектрометрии вторичных ионов (рис. 8.17). Было найдено, что при большей дозе в насыщенном дефектами слое происходит уменьшение содержания германия. В связи с многочисленными ограничениями метода снятия слоев посредством распыления концентрация германия в глубоких слоях не может быть определена точно. Однако поскольку выделения германия растворимы, она должна быть ниже предела растворимости германия в алюминии, равном примерно 0,2% при температуре облучения. Уход германия из этого слоя вызывает увеличение его концентрации в глубокой расположенной области, как это показано на рис. 8.17. Поверхностный пик концентрации германия связан с несколькими обозначенными на рис. 8.16 большими выделениями. Их средний размер многократно превосходит средний объем включений вдали от поверхности. Увеличенный размер может быть следствием одновременного действия таких факторов, как рост включений в отсутствие напряжений и влияние на рост поверхностной диффузии.

Совершенно аналогичное перераспределение описано в работе [55], посвященной исследованию ионно-лучевого перемешивания германия в алюминии (рис. 8.18). Ее авторами обнаружено аномальное распределение германия по глубине после облучения ионами ксенона при 100°C. Это распределение существенно отличается от случая чисто термической обработки. Максимум концентрации германия располагается вблизи центра слоя алюминия. Близке к поверхности содержание германия уменьшается. Полученный результат можно объяснить так же, как и данные Расбриджа [53], если предположить, что максимум концентрации точечных дефектов располагается между глубиной среднего проекционного пробега ионов и поверхностью на том же расстоянии от поверхности, что и спад в наблюдаемом концентрационном профиле германия.

Рассмотренные выше примеры относятся к случаю макроскопического перераспределения примеси. Поскольку при облучении стоки дефектов возникают не только на поверхности, но и в объеме материала, на этих стоках в микромасштабе также происходит перераспределение примеси. Такой вид перераспределения оказывает

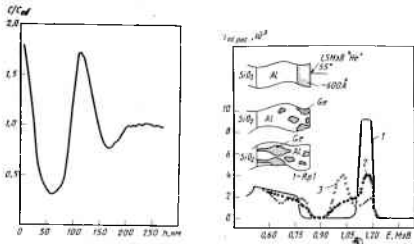


Рис. 8.17. Профиль распределения германия в образце, облученном до большой дозы (см. рис. 8.16), полученный методом масс-спектрометрии вторичных ионов. На графике видно обеднение германием насыщенного дефектами слоя [53]

Рис. 8.18. Профили обратного резерфордского рассеяния от тонкопленочных структур Ge—Al [55]. Облучение ионами Xe⁺ при 100°C приводит к перераспределению германия в сравнении с полученным после термического отжига. Различие, по-видимому, связано с тем же процессом, что отмечался Расбриджем в работе [53], а именно с одновременным действием радиационно-стимулированной диффузии и дрейфа примеси в области градиента концентрации дефектов, созданном ионным облучением:

1 — исходное распределение германия; 2 — термообработка при 100°C; 3 — имплантация Xe⁺ с энергией 300 кэВ до дозы $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² при температуре 100°C

влияние на стабильность выделений, образующих стоки или расположенных рядом с ними. Например, если у стока происходит накопление примеси, то предел растворимости может быть превышен. При этом в области твердого раствора появляются включения второй фазы. Важные исследования были проведены для никеля с примесью кремния, а также для коррозионно-стойких сталей аустенитного класса [1]. Обогащение примесными атомами области стоков наблюдалось также для германия, растворенного в никеле [56], бериллия в меди [57]. Много данных приводится в работах Видерзиха [58] и Рена (готовится к печати).

Если на стоках происходит обеднение примесными атомами, то рост концентрации будет наблюдаться в других областях материала. При этом также может происходить аномальное образование выделений. Например в работе [59] обнаружено образование богатой хромом α' -фазы в сплаве железа с 10% хрома. Равновесная растворимость хрома при температуре облучения равна 14%. На рис. 8.19 показана микроструктура образца, подвергнутого облучению нейтронами при температуре 420°C. Облучение проводилось в реакторе на быстрых нейтронах до дозы 30 смещений на атом. На снимке хорошо видны обедненные зоны вокруг пор. Еще один при-

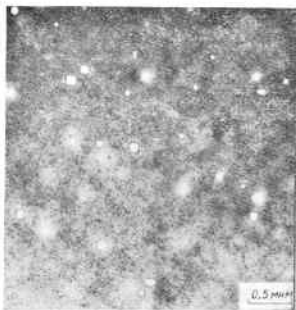


Рис. 8.19. Поры и обогащенные α -хромом выделения, образующиеся в сплаве железа с 10% хрома при облучении нейтронами до дозы 30 смещений на атом при 420°C [57]. Свободные от выделений области образовались вследствие обеднения хромом. Атомы хрома мигрируют от пор благодаря градиенту дефектов вблизи стоков

мер обеднения хромом области стоков был исследован Такахаши, Охнуки и Такаэми с применением просвечивающей электронной микроскопии. Объектом исследования явились границы зерен в сплаве железа с 5 и 30% хрома. Основным механизмом перераспределения хрома в этих сплавах является обратный эффект Киркендалла.

8.4.2. Стабильность выделений в низкотемпературном режиме

Для «низких» температур характерна низкая подвижность дефектов, особенно вакансий. Подвижность примеси также мала, и следовательно, перенос примеси за счет каскадного перемешивания может иметь существенное значение. Выше отмечалось, что каскадное перемешивание математически может быть описано так же, как диффузионный процесс и охарактеризовано коэффициентом диффузии. Вместе с тем это неравновесный процесс, и его кинетика не связана с величиной свободной энергии мишени. Общей тенденцией каскадного перемешивания являются гомогенизация и разупорядочение, и в конечном итоге гетерогенные мишени трансформируются в мишени, представляющие собой однородные смеси.

Начальная стадия подобного процесса изучена в работе [60] на примере выделений окиси тория в стали и в работе [53] на примере выделений германия в алюминии. В последней работе выделения германия, образовавшиеся в сплавах алюминий — германий в результате ионного облучения при температуре 200°C, в дальнейшем облучались при температуре жидкого азота и нагревались до комнатной температуры для исследований с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Было обнаружено, что первоначальные выделения изменяют свой внешний вид, частично превращаясь в облако выделений меньшего размера. Эти мелкие выделения возникают в обогащенной германием области, окружающей первоначальное выделение германия, частично разрушенное в результате каскадного перемешивания.

В алюминии примесные атомы относительно подвижны при комнатной температуре и выделения могут вновь возникать после облучения. В сплавах, обладающих меньшей подвижностью атомов, облученные при комнатной температуре выделения могут попросту исчезать [61]. На месте этих выделений должны возникать зоны повышенной концентрации примесей, однако экспериментальных подтверждений подобного явления на сегодня нет.

8.5. Заключение и перспективы поверхностной обработки

Можно выделить две формы модификации поверхности: изменение состава и изменение структуры. Нельзя, конечно, сказать, что они друг друга исключают. Использование процессов, обусловленных присутствием точечных дефектов в обоих случаях помогает достичь желаемого результата. И, наоборот, правильное понима-

ние диффузии примесных атомов и их перераспределения необходимо для объяснения сложных явлений, встречающихся при ионно-лучевой обработке материалов.

Во многих материалах облучение или имплантацию необходимо проводить при повышенных температурах, чтобы обеспечить достаточно высокую подвижность атомов примеси. Только так можно обеспечить перераспределение примеси и изменение концентрационного профиля имплантированных атомов или модификацию подповерхностных выделений посредством перераспределения примеси. Среди выполненных на сегодня работ имеются лишь несколько, в которых для достижения поставленных целей мишень нагревалась до значительных температур. Вместе с тем совершенно очевидно, что при имплантации сильноточными пучками происходит существенный разогрев мишени.

В будущем будут реализованы более точные методы контроля температуры мишени. Низкая температура мишени будет применяться в тех случаях, когда необходимо обеспечить преимущественное влияние перемешивания и предотвратить образование равновесных фаз. При необходимости обеспечения диффузии примеси и ее перераспределения будут применяться мишени, нагретые до высокой температуры. Перспективно также применение комбинированных методов, включающих низкотемпературную и высокотемпературную обработку и позволяющих получить любые желаемые профили примесных атомов.

Еще одной перспективной тенденцией представляется отказ от использования газовых ионов для создания дефектов и перемешивания. Инертные газы, будучи нерастворимы, коалесцируют с образованием выделений в виде пузырьков. Подобная неомогенность может быть весьма нежелательна. Растворимые или химически активные ионы, так же как, например, ионы азота, широко используются для управления износостойкостью поверхностей, но масса этих ионов и количество создаваемых ими дефектов невелики. Чтобы получить высокую плотность радиационных дефектов, весьма перспективно применение самонимплантации. Основная трудность тут связана с созданием подходящих источников ионов. Существенные преимущества может дать применение для имплантации тяжелых ионов.

Широкое применение в будущем ионной имплантации для поверхностной обработки требует проведения исследований, по крайней мере, в двух областях: исследование радиационно-стимулированной диффузии в соединениях типа силицидов металлов и выяснение механизма миграции атомов через междоузлия при температурах, недостаточных для активации движения вакансий.

Миграция атомов в соединениях должна сопровождать фазовые превращения, часто наблюдающиеся при ионной имплантации [62]. Работы по радиационно-стимулированной диффузии в подобных материалах на сегодня, вероятно, отсутствуют, во всяком случае их количество весьма ограничено. Точно также в большинстве случа-

ев отсутствуют данные об энергии миграции точечных дефектов. Вместе с тем такая информация необходима для количественного анализа кинетики фазовых превращений при облучении.

Миграция атомов, обладающих энергией меньшей, чем энергии миграции вакансий, отмечалась в работе [63] на примере сплавов меди и никеля, а в работе [64] на примере сплавов железа, хрома и никеля. Вероятный механизм процесса связан с миграцией междоузлий. Можно ожидать, что междоузельный механизм диффузии примеси эффективен, если облучение проводится при температуре, недостаточной для активации движения вакансий, а гомогенизация является единственным процессом, происходящим в материале при облучении. Понимание рассмотренных вопросов на сегодня явно недостаточное.

Ионная бомбардировка позволяет изменять распределение выделений второй фазы по глубине и даже влиять на само существование этих выделений. Соответствующим выбором энергии и температуры бомбардирующих ионов можно обеспечить значительные изменения плотности выделений в требуемом диапазоне глубин.

Например, низкотемпературное облучение может приводить к разрушению выделений (оставшаяся, возможно, небольшая зона повышенной концентрации примеси). С другой стороны, при высоких температурах облучения перераспределение примеси вызывает уменьшение или увеличение плотности выделений. Таким образом, микроструктура приповерхностной области может быть изменена в соответствии с преследуемыми целями при сохранении ее химического состава (легирование собственными ионами). На современном этапе развития представлений об ионной имплантации выбор условий легирования должен определяться экспериментально. Исключение составляет весьма небольшое число хорошо изученных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams T. M., Titchmarsh J. M. J. Nucl. Mater. 1981, vol. 98, p. 223.
2. Workshop on solute segregation in metals, Gatlinburg 1979, published in J. Nucl. Mat. vol. 69/70.
3. Norgett M. J., Robinson M. T., Torrens I. M. Nucl. Eng. Design, 1975, vol. 33, p. 50.
4. Averbach R. S., Benedeck R., Merkle K. L. Phys. Rev., 1978, ser. B, vol. 18, p. 4156.
5. Colman Jr. R. R., Klabunde C. E., Williams J. M., J. Nucl. Mater., 1981, vol. 99, p. 284.
6. Kirk M. A., Greenwood L. R. J. Nucl. Mat., 1979, vol. 80, p. 159.
7. Hillairet J. Nuclear Mat., 1978, vol. 69/70, p. 776.
8. Marwick A. D. Nucl. Instr. Methods, 1981, vol. 182/183, p. 827.
9. Sizmann R. J. Nucl. Mat., 1978, vol. 69/70, p. 386.
10. Lam N. Q., Rothman S. J., Sizmann R. Rad Effects, 1974, vol. 23, p. 53.
11. Le Claire A. D. J. Nucl. Mat., 1978, vol. 69/70, p. 70.
12. Piller R. C., Marwick A. D. — J. Nucl. Mat., 1979, vol. 83, p. 42.
13. Brailsford A. D., Bullough R. J. J. Nucl. Mat., 1978, vol. 69/70, p. 434.
14. Potter D. I., Wiedersich H. J. Nucl. Mat., 1979, vol. 83, p. 208.

15. **Birchner R. A., Lam N. Q.** *Phys. Rev.*, 1976, vol. B13, p. 4364.
16. **Birchner R. C., Blewitt T. H. J.** *Nucl. Mat.*, 1978, vol. 69/70, p. 783.
17. **Barbu A.** *Acta Met.* 1980, vol. 28, p. 499.
18. **Marwick A. D. J.** *Phys.* 1978, ser. F, vol. 8, p. 1849.
19. **Wiedersich H., Okamoto P. R., Lam N. Q. J.** *Nucl. Mat.*, 1979, vol. 83, p. 98.
20. **Turner A. P. L., Nolfi F. V., Sethi V.** in: *Phase Stability during Irradiation* J. R. Holland and D. I. Potter, eds. (Met. Soc. AIME), 1980.
21. **Andersen H. H.** *Appl. Phys.*, 1979, vol. 18, p. 131.
22. **Tsaur B. Y., Matteson S., Chapman G., Lian Z. L.; Nicolet M. A.** *Appl. Phys. Lett.*, 1979, vol. 35, p. 825.
23. **Baluffi R. W. J.** *Nucl. Mat.*, 1978, vol. 69/70, p. 240.
24. **Kiritani M., Takata H., Morijama K., Fujita F.** *E. Phil. Mag.*, 1979, vol. 40A, p. 779.
25. **Jenkins M. L., English C. A., Eyre B. L.** *Phil. Mag.*, 1978, vol. 38A, p. 97.
26. **Morikawa Y., Yamamoto K., Nagami K.** *Appl. Phys. Lett.*, 1980, vol. 36, p. 997.
27. **Fair R. B., J.** *Appl. Phys.* 1981, vol. 51, p. 5828.
28. **Gosele U., Strunk H.** *Appl. Phys.*, 1979, vol. 20, p. 265.
29. **Akutagawa W., Dunlap H. L., Hart R., Marsh O. J. J.** *Appl. Phys.*, 1979, vol. 50, p. 777.
30. **Dederichs P. H., Lehmann C., Schober H. R., Scholz A., Zeller R. J.** *Nucl. Mat.*, 1978, vol. 69, p. 176.
31. **Lam N. Q., Doan N. V., Adda Y. J.** *Phys.*, 1980, ser. F, vol. 10, p. 2359.
32. **Rehn L. E., Robrock K. H., Jacques H. J.** *Phys.*, 1978, ser. F, vol. 8, p. 1835.
33. **Gupta R. P., Lam N. Q.** *Scripta Met.*, 1979, vol. 13, p. 1005.
34. **Gupta R. P.** *Phys. Rev.*, 1980, vol. B22, p. 5900.
35. **Marwick A. D., Pillar R. C. J.** *Nucl. Mat.*, 1979, vol. 83, p. 35.
36. **Marwick A. D., Pillar R. C.** *Rad. Effects*, 1980, vol. 47, p. 195.
37. **Pillar R. C., Marwick A. D. J.** *Nucl. Mat.*, 1978, vol. 71, p. 309.
38. **Rehn L. E., Danyluk S., Wiedersich H.** *Phys. Rev. Lett.*, 1979, vol. 13, p. 1764.
39. **Rehn L. E., Wiedersich H.** *Thin Solid Films*, 1980, vol. 73, p. 139.
40. **Hobbs J. E., Marwick A. D.** *Rad. Effects Lett.*, 1981, vol. 58, p. 83.
41. **Marwick A. D., Pillar R. C.** *Nucl. Instr. Methods.*, 1981, vol. 181/183, p. 121.
42. **Rehn L. E., Averback R. S., Okamoto P. R.** «Characterisation of near-surface region in irradiated Ni₃Al alloys». Las Vegas, 1980.
43. **Averback R. S., Rehn L. E., Wiedersich H., Cook R. E.** In: *Phase Stability Under Irradiation*, J. R. Holland, L. K. Mansur and D. I. Potter, eds. (AIME, New York, NY), 1981, p. 101.
44. **Potter D. I., Rehn L. E., Okamoto R. P., Wiedersich H.** *Scripta Met.*, 1977, vol. 11, p. 1095.
45. **Robrock K. H., Okamoto P.** Proc. conf. on irradiation behavior of metallic materials for fast reactor components, J. Poirier and J. M. Dupouy (eds). (CEA, Paris), 1979, p. 57.
46. **Rehn L. E., Wagner W., Wiedersich H.** *Scripta Met.*, 1981, vol. 15, p. 683.
47. **Wiedersich H., Lam N. Q.** In: «Phase Transformations and Solute Redistribution in Alloys during Irradiations», F. V. Nolfi, ed. (Applied Science Publishers, Barking, U. K.), 1982.
48. **Wiedersich H.** *Rad. Effects*, 1972, vol. 12, p. 111.
49. **Averback R. S., Rehn L. E., Okamoto P. R., Cook R. E.** *Nucl. Instr. Methods*, 1981, vol. 182/183, p. 79.
50. **Baumvol I. Jr., Watkins R. E. J., Longworth G., Dearnaley G.** In: «Low Energy Ion Beams 1980», I. H. Wilson and K. G. Stevens, eds.—(Conf. ser. 54, Institute of Physics, London), 1980, p. 201.
51. **Dearnaley G., Goode P. D.**—*Nucl. Instr. Methods*, 1981, vol. 189, p. 117.
52. **Potter D. I.** *Rad. Effects*, 1978, vol. 35, p. 115.
53. **Rusbridge K.** *Nucl. Instr. Methods*, 1981, vol. 182/183, p. 521.
54. **Bertram K., Minter F. J., Hudson J. A., Russel K. C. J.** *Nucl. Mat.*, 1978, vol. 75, p. 42.
55. **Lau S. S., Tsaur B. Y., von Allmen M., Mayer J. W., Stritzker B., White C. W., Appleton B.** *Nucl. Instr. Methods*, 1981, vol. 182/183, p. 97.
56. **Barbu A.** Proc. conf. on irradiation behavior of metallic materials for fast reactor components, J. Poirier and J. M. Dupouy (eds.). (CEA, Paris), 1979, p. 57.
57. **Batels A., Dworschak F., Meurer H. P., Abromet C. and Wollenberger H. J.** *Nucl. Mat.*, 1979, vol. 83, p. 24.
58. **Wiedersich H., Okamoto P. R.** In: «Phase Stability During Irradiation», J. R. Holland, L. K. Mansur and D. I. Potter, eds. (Met. Soc. AIME), 1980.
59. **Little E. A., Stow D. A. J.** *Nucl. Mat.*, 1979, vol. 87, p. 25.
60. **Jones R. H. J.** *Nucl. Mat.*, 1978, vol. 74, p. 163.
61. **Nelson R. S., Hudson J. A., Mazey D. J. J.** *Nucl. Mat.*, 1972, vol. 44, p. 318.
62. **Mayer J.** *Nucl. Instr. Methods*, 1981, vol. 182/183, p. 1.
63. **Poershe R., Wollenberger H.** *Rad. Effects*, 1980, vol. 49, p. 225.
64. **Manti S., Sharma B. D., Antesberger G.** *Phil. Mag.*, 1979, vol. 39A, 389.

Глава 9. Ионно-лучевое перемешивание

Дж. В. Мейер, факультет материаловедения, Корнелльский университет, г. Итака, штат Нью-Йорк
С. С. Ло, факультет электротехники и вычислительных машин, Калифорнийский университет, г. Сан-Диего, штат Калифорния
По материалам: Дж. А. Дэвис, У. Литтмарк, А. Марвик, Ф. Сарис, Х. Видерзих

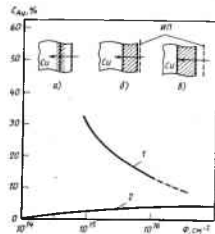
9.1. Введение

Исследования в области ионно-лучевого перемешивания связаны с изучением изменения состава и структуры двух или многокомпонентных систем под влиянием ионного облучения. В результате этих изменений свойства материалов системы могут быть модифицированы таким образом, что обычными методами иногда достичь этого трудно. С точки зрения атомных столкновений, эффекты ионно-лучевого перемешивания являются результатом взаимодействия налетающих частиц с твердым телом. Это явление становится более сложным, когда учитываются термодинамические силы, а эти силы иногда изменяются из-за высоких концентраций дефектов в системе.

Ионно-лучевое перемешивание было разработано для получения модифицированных ионным пучком материалов с более высокой концентрацией растворенных примесей при низких ионных дозах, чем можно достигнуть общепринятыми методами высокодозной имплантации [1]. Принцип ионно-лучевого перемешивания, как показано на рис. 9.1, заключается в нанесении слоя материала на подложку (в данном случае наносится пленка золота на медь) и затем в бомбардировке образца ионами, имеющими такую энергию, что их пробег превышает толщину пленки. Концентрация золота, которую можно вывести в медь ионным перемешиванием, значительно превосходит максимальную концентрацию, достижимую прямой имплантацией, когда эффекты распыления в общем случае накладывают ограничения на достижимый концентрационный предел. Другие эксперименты [2], в которых в качестве подложки использовались монокристаллы меди, показывают, что оба метода — прямая имплантация и ионно-лучевое перемешивание — могут быть использованы для формирования твердых монокристаллических растворов замещения золота или палладия в меди. В более ранних работах [3] также продемонстрировано, что силициды могут быть сформированы в результате ионно-стимулированных реакций. Таким образом, с точки зрения модификации свойств материалов можно заключить, что ионно-лучевое перемешивание является заманчивой альтернативой прямой имплантации в случае, когда один из компонентов сплава может быть нанесен в виде тонкой пленки.

Рис. 9.1. Зависимость концентрации C_{Au} от дозы Φ для пленок золота толщиной 200 Å, перемешанных пучком ионов ксенона энергией 300 кэВ:

а — реакция на внутренней границе; б — ионное перемешивание; в — с распылением; 1 — ионно-лучевое перемешивание; 2 — прямая имплантация (при 150 кэВ) Au^+ в медь; ИП — исходная поверхность



Работам по ионно-лучевому перемешиванию предшествовали исследования преимущественного распыления силицидов, в которых было обнаружено, что изменения состава наблюдаются на глубинах, сравнимых с глубинами проникновения в мишень бомбардирующих ионов [4—7]. Несколькими годами ранее на стороне от работ по влиянию распыления на глубинное положение профиля [8], находится работа, в которой указывается, что ионно-стимулированные реакции могут быть использованы для модификации свойств материалов [9]. Конечно, с точки зрения распыления не все материалы реагируют на ионно-стимулированные реакции в такой сильной степени, как силициды (см., например, гл. 10). Для перемешивания нерастворимых систем можно нанести много тонких слоев [10, 11]. Как показано на рис. 9.2, одним из преимуществ такого метода является то, что состав смешанного слоя определяется относительной толщиной нанесенных слоев. Это обеспечивает «ограниченное» снабжение системы заданного состава в противоположность случаю применения одного слоя, когда концентрация зависит от общей дозы налетающих ионов (см. рис. 9.1). Как показано в работах [10, 12, 13], ионное перемешивание чередующихся слоев дает прямой метод исследования образования метастабильных фаз ионными пучками. Кроме того, это дает дополнительные возможности для изучения метастабильных сплавов (см. гл. 6).

В данной главе будут главным образом рассматриваться механизмы, включающие ионно-стимулированные реакции, а не природа перемешанных систем. Использование ионно-лучевого перемешивания в качестве металлургического инструмента зависит от понимания динамики процессов. В настоящее время наше понимание ограничивается общими тенденциями, базирующимися на весьма небольшом числе исследований. Каскады столкновений (см. гл. 7 и [14]) и баллистические эффекты отдачи устанавливают нижнюю границу степени перемешивания. Другой режим определяется миграцией дефектов в процессе высокотемпературного облучения (см. гл. 8). Изменения состава во время ионной бомбардировки и распыления (см. гл. 10) согласуются с таковыми при ионно-лучевом перемешивании. Эти различные приближения до сих пор не связаны

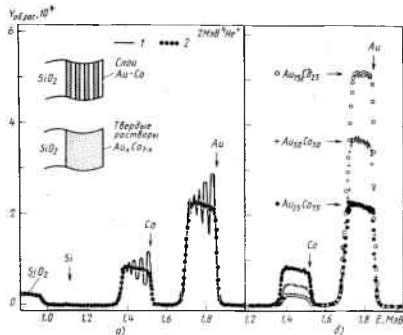


Рис. 9.2. Спектры обратного рассеяния: а — ионы талла (показано образование равномерно перемешанного слоя золота — кобальда при облучении ионным пучком (100 эВ, энергия 3 МэВ) налета на тонкий слой золота и кобальта); б — имплантированный слой; в — слой, имплантированный ионами ксенона энергией 300 кэВ, дозой 3·10¹⁹ см⁻² при комнатной температуре; г — волно-перемешанных пленок золота.

друг с другом на единой основе. Поэтому ниже представим обзор, базирующийся на характерных примерах, а в заключение сформулируем предположения на будущее.

9.2. Эффекты перемешивания при образовании соединений. Силициды платины

Когда исследуемая система химически нестабильна в своем начальном составе или структурном состоянии, взаимодействие между различными компонентами могут протекать при стационарных режимах термического отжига. В этом случае можно предположить, что эффекты ионно-лучевого перемешивания в таких системах не являются необходимыми, а учитывать следует лишь только столкновения между атомами. Эффекты перемешивания в системах, образующих соединения, могут быть проиллюстрированы на примере системы платина — кремний. Поведение слоев платины (≤ 1000 Å) на кремниевой подложке при стационарных режимах термического отжига хорошо описано в работах [15, 16]. При температуре

$\sim 250^\circ\text{C}$ на границе кремний — платина образуется соединение Pt_2Si , которое продолжает расти до тех пор, пока полностью не истощится пленка платины. Дальнейший отжиг приводит к образованию PtSi на границе $\text{Si}/\text{Pt}_2\text{Si}$, и этот процесс продолжается до полного превращения Pt_2Si в PtSi . Конфигурация Si/PtSi затем становится стабильной для дальнейшего стационарного режима отжига вплоть до температур, близких к точке плавления системы.

В данном случае интересно объяснить реакции, обусловленные ионным облучением системы платина — кремний, в сравнении с такими же реакциями, наблюдаемыми при стационарных режимах отжига. Ниже будут рассмотрены два типа образцов: 1) тонкий (~ 10 Å) маркированный слой платины, введенный в матрицу аморфного кремния; 2) слой платины ($\sim 200\text{--}400$ Å), осажденный на кристаллическую подложку кремния.

9.2.1. Тонкий маркированный слой. Система Pt—Si

Эффекты перемешивания при ионном облучении с использованием тонких помеченных или маркированных слоев (маркеров) использовались в работах [17, 18]. В работе [18] тонкий (~ 10 Å) платиновый маркер располагался на глубине примерно 208 Å от поверхности аморфного (испаренного) кремния. Слой аморфного кремния общей толщиной, близкой к 800 Å, наносился на подложку из монокристаллического кремния. Ионы инертного газа с энергиями, достаточными для получения пробегов ~ 1100 Å, имплантировались в образец. Температура при имплантации была в пределах 80...523 К. Профили платинового маркера до ионного облучения и после него измерялись методом резерфордского обратного рассеяния. Было обнаружено, что начальная ширина платинового маркера увеличивается после ионного облучения, как схематически показано на рис. 9.3. До облучения и после него профили аппроксимиро-

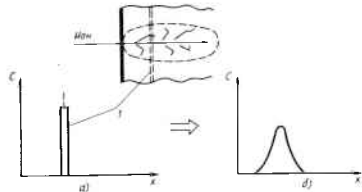


Рис. 9.3. Схема распределения по глубине в матрице концентрации вещества тонких маркированных слоев до облучения (а) и после ионного облучения (б): 1 — маркированный слой.

вались гауссианами (G), и эффекты перемешивания определялись по увеличению дисперсии кривых. Уширение после облучения маркеров из разных элементов, помещенных в кремний, не чувствительно к массе атомов помещенных слоев (рис. 9.4). Это наблюдение является серьезным доказательством того, что уширение обусловлено главным образом взаимодействием налетающих ионов с атомами матрицы, а не с атомами маркированных слоев. Интересно отметить, что в платине и других силицидообразующих металлах (никель, палладий) после облучения при высоких температурах наблюдаются негауссовские профили, в то время как в несилицидообразующих металлах (германий, олово, сурьма, золото) гауссовские профили наблюдаются вплоть до температуры 523 К. В работах [18, 19] эффекты перемешивания рассматриваются в рамках диффузионной модели, в которой изменения гауссовской кривой выражались через эффективный коэффициент диффузии и время имплантации. Этот параметр — квадрат диффузионной длины Dt для ряда различных тонких маркеров имеет следующие характеристики: 1) Dt пропорционален дозе ионов, как

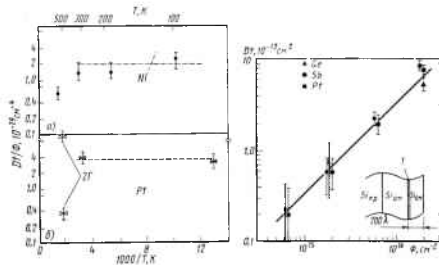


Рис. 9.4. Зависимость параметра перемешивания Dt/Φ от температуры для маркированных слоев никеля (а) и платины (б) толщиной 10 Å, расположенных в аморфном кремнии на глубине 200 Å. Облучение ионами криптона энергией 220 кэВ, дозой 10^{16} см^{-2} [18]

Рис. 9.5. Зависимость квадрата эффективной диффузионной длины Dt от дозы ионов криптона Φ для различных маркированных слоев в аморфном кремнии [18]. Энергия ионов 220 кэВ, температура 77 К:

1 — маркированный слой толщиной 10 Å; Si_{cr} — кристаллический кремний

показано на рис. 9.5; 2) Dt относительно нечувствителен к массе атомов маркированного слоя; 3) отношение Dt/Φ не зависит от температуры в интервале 80...300 К и 4) отношение Dt/Φ пропорционально ядерной тормозной способности, следовательно, эффективность перемешивания выше для тяжелых, чем для легких ионов.

Основываясь на этих наблюдениях и принимая для ионно-лучевого перемешивания модель хаотического движения атомов, авторы работы [19] отнесли квадрат диффузионной длины к среднеквадратическому пробегу атомов примеси для данной энергии выбитых атомов. Согласно этой модели Dt пропорционален ионной дозе, не зависит от температуры и определяется свойствами материала только через его атомную массу, атомный номер и эффективную энергию смещения атомов маркированных слоев. Эти предположения находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

9.2.2. Тонкие маркированные слои. Общие замечания

Уширение маркированных слоев, состоящих из примесных атомов, обусловленное первичными и вторичными выбитыми атомами в пределах каскада столкновений, часто называемое перемешиванием за счет выбитых атомов или баллистическим перемешиванием, рассматривалось рядом авторов [20—23]. Зигмунд и Грас-Марти [23], например, теоретически рассмотрели явление перемешивания разбавленных примесей в гомогенных матрицах при ионной бомбардировке с точки зрения столкновений. Было обнаружено, что уширение профилей платины в кремнии согласуется с механизмом перераспределения атомов матрицы при ионной бомбардировке. Перераспределение атомов матрицы главным образом обусловлено эффектом выбивания последних ионами, при этом слои примесных атомов «размываются» в результате относительного взаимного движения примесей и атомов матрицы.

Следовательно, можно заключить, что для разбавленных примесных атомов в гомогенной матрице перемешивание атомов при ионном облучении при комнатной температуре и ниже обусловлено в основном взаимодействием между налетающими ионами и атомами матрицы, причем это взаимодействие можно рассматривать с точки зрения столкновений. Эксперименты с тонкими маркированными слоями дают возможность оценить нижний предел или минимальное перемешивание, которое происходит при реакциях, обусловленных ионным лучом. Облучение при повышенных температурах, когда движение дефектов может быть преобладающим [24] может привести к усилению «размывания». Тонкие маркированные слои, конечно, представляют систему разбавленной примеси, которую в дальнейшем мы не будем детально анализировать. В основном внимание будет сосредоточено на тех структурах, в которых большие атомные концентрации могут быть введены в мишень в результате ионной бомбардировки.

По мере возрастания концентрации примеси в матрице (при увеличении толщины маркированного слоя) наблюдалось, что эффективность перемешивания для системы платина — кремний также растет. Например, при дозе ионов ксенона $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и энергии 300 кэВ, эффективная диффузионная длина в кремнии, $\sqrt{Df} = 90 \text{ Å}$ для платинового маркера толщиной $\sim 5 \text{ Å}$ в сравнении со 180 Å для маркера толщиной 30 Å. Если толщина слоя платины и дальше возрастает, приближаясь к двухслойной конфигурации (слой платины, напыленный на кремниевую подложку) после относительно низких ионных доз формируется даже более толстая прослойка фазы Pt₂Si. Для образцов, имеющих двухслойную конфигурацию, явление ионно-лучевого перемешивания совершенно отличается от перемешивания, наблюдаемого для тонких маркированных слоев. Обсудим эксперименты, выполненные на системе платина — кремний [3]. В этом случае образцы состояли из слоя платины толщиной $\sim 470 \text{ Å}$, напыленного на кремниевую подложку, ориентированную в направлении $\langle 100 \rangle$, и эффект ионного пучка исследовался после имплантации ионов аргона, криптона или ксенона, имеющих энергию 300 кэВ, в мишень при комнатной температуре. Перемешивание между платиной и кремнием было обнаружено при очень низких дозах ксенона. Например, перемешанный слой толщиной 300 Å и близкий по составу к Pt₂Si был обнаружен после имплантации только $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ионов ксенона. Толщина перемешанного слоя растет как квадратный корень из общей имплантированной дозы (рис. 9.6) до тех пор, пока слой платины используется в реакции перемешивания. При возрастании дозы состав перемешанного слоя остается относительно постоянным и близким к Pt₂Si.

Как показано на рис. 9.6, кинетика реакции образования Pt₂Si обусловлена ионным пучком и зависит от массы налетающих ионов.

Для данной дозы соотношение толщин образованного слоя Pt₂Si равно (3:2:2:1) для ионов ксенона, криптона и аргона, соответственно. Это отношение соответствует соотношению масс ионов ксенона, криптона и аргона (3:2:2,1:1) и соотношению (7,1:4:1) ядерных энергетических потерь (в кэВ/мкм) для ксенона, крипто-

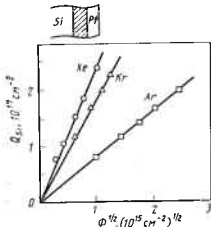


Рис. 9.6. Зависимость толщины слоя Pt₂Si от корня квадратного из дозы Φ для пленки платины толщиной 470 Å на кремниевой подложке, имплантированной ионами Ar, Kr и Xe при энергии 300 кэВ и температуре 77 К [3]

на и аргона энергией 300 кэВ в пленках платины [3]. Этот результат является только оценкой, поскольку на границе металл — полупроводник энергетические потери изменяются [25], и мы, конечно, предполагаем, что начальная скорость реакции должна быть пропорциональной всей энергии, рассеянной в области границы.

Наличие фазы Pt₂Si в перемешанных слоях определялось рентгенодифракционным методом. Относительно фазообразования рост Pt₂Si, обусловленный ионным пучком, аналогичен росту при термическом отжиге, поскольку вначале при отжиге образуется Pt₂Si и кинетика роста пропорциональна квадратному корню из времени.

9.2.4. Образование метастабильных фаз. Система Pt—Si

Как уже упоминалось выше, толщина слоя силицида увеличивается с возрастанием дозы имплантации по мере протекания ионно-стимулированной реакции. При дозах, больших, чем необходимо для использования всего непрореагировавшего металла, ионно-лучевое перемешивание может привести к образованию фаз, более богатых кремнием, или смеси кремния с аморфными слоями металла. Для системы платина — кремний, силицид, формируемый ионной бомбардировкой, соответствует формуле соединения Pt₂Si. После полного использования платины для образования Pt₂Si дальнейшая имплантация приводит к появлению аморфных перемешанных слоев платины с кремнием [26, 27], а не слоев PtSi, как наблюдалось при термическом отжиге.

По мере протекания имплантации все больше кремния смешивается с аморфным слоем и состав смеси становится обогащенным кремнием. Окончательный состав смеси зависит от начальной толщины слоя платины, пробега налетающих ионов и эрозии поверхности образца в результате распыления. Если процесс перемешивания протекает эффективно (как в случае системы платина — кремний), эффектами распыления можно пренебречь и окончательный состав перемешанного слоя может быть аппроксимирован следующим выражением [28]:

$$\frac{N_{Si}}{N_{Pt}} = \frac{C_{Si}(x_f - x_0)}{C_{Pt}x_0} \quad (9.1)$$

где C_{Si} , C_{Pt} — атомные плотности кремния и платины; x_0 — начальная толщина слоя платины; x_f — глубина проникновения имплантированных ионов. Следовательно, окончательный состав перемешанного слоя с ростом энергии имплантируемых ионов обогащается кремнием. Как показано на рис. 9.7 для образцов, состоящих из слоя платины толщиной 240 Å на кремнии, имплантированных ионами ксенона, окончательный состав (N_{Si}/N_{Pt}) аморфного слоя соответствует $\sim 1,2$ и $\sim 1,8$ для ионов энергией 150 и 250 кэВ соответственно.

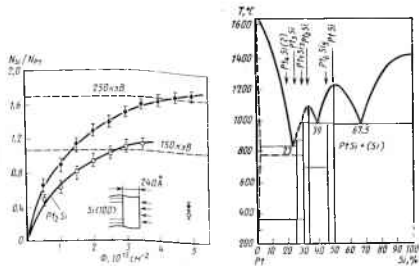


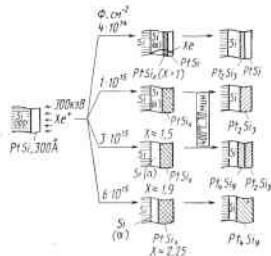
Рис. 9.7. Измеренное отношение N_{Si}/N_{Pt} в зависимости от дозы Φ при имплантации ионов ксенона энергией 250 и 150 кэВ [28]. Штриховыми линиями показаны расчетные составы перемешанных слоев на глубине $x=x_i$

Рис. 9.8. Равновесная фазовая диаграмма платина — кремний. Сторона диаграммы, богатая платиной, недавно была дополнена, а со стороны кремния осталась неизменной

Образование разупорядоченных или аморфных слоев ионным облучением установлено с высокой достоверностью в работах [29, 30]. Следует подчеркнуть, что ионно-лучевое перемешивание может формировать аморфные смеси (богатые кремнием, чем PtSi), расположенные по составу в тех интересных областях равновесной фазовой диаграммы (рис. 9.8), где могут существовать метастабильные фазы. Свободная энергия аморфных слоев в общем случае выше, чем у метастабильных кристаллических фаз. Аморфный сплав может легко трансформироваться в метастабильную кристаллическую фазу, если такая фаза существует и если обеспечивается подвижность атомов.

Образование метастабильных фаз в системе платина — кремний демонстрируется схематически на рис. 9.9. Начальной точкой для рис. 9.9 является образец со слоем PtSi толщиной 300 Å, образованным в результате нагрева в печи, на кремниевой подложке, ориентированной по направлению $\langle 100 \rangle$. Имплантация в образец различных доз ионов ксенона энергией 300 кэВ приводит к образованию аморфных слоев с различным составом. Низкотемпературный отжиг (400°C, 30 мин) приводит к превращению аморфных слоев в различные метастабильные (Pt_2Si_3 и Pt_4Si_9) и стабильные (PtSi) фазы. Например, при низкой дозе ($\Phi = 4 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$) после

Рис. 9.9. Схема, иллюстрирующая образование различных слоев, богатых кремнием, в результате перемешивания пленки PtSi на кремнии различными дозами ионов ксенона при комнатной температуре. Образование метастабильных фаз Pt_2Si_3 и Pt_4Si_9 произошло в результате последующего отжига



отжига обнаруживаются одновременно Pt_2Si_3 (метастабильная) и PtSi (стабильная) фазы. При дозе $1 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ весь начальный слой PtSi был однородно перемешан с образованием слоя $PtSi_{1.5}$, который, в свою очередь, превратился в метастабильную кристаллическую фазу Pt_2Si_3 . Даже при более высоких дозах можно получить сосуществование двух метастабильных фаз (Pt_2Si_3 и Pt_4Si_9) или образование одной метастабильной фазы $PtSi_9$. Интересно отметить, что составы Pt_2Si_3 и Pt_4Si_9 близки к эвтектике (67,5% кремния) на фазовой диаграмме платина — кремний (см. рис. 9.8).

Кристаллическая структура Pt_2Si_3 была идентифицирована как гексагональная, распадающаяся на PtSi и кремний при $\sim 500^\circ\text{C}$ [26, 27]. Измерения сопротивления при низких температурах показывают, что в кристаллической фазе Pt_2Si_3 имеется переход в сверхпроводящее состояние, начинающийся при $\sim 4,2$ K и полный переход при $\sim 3,6$ K.

9.2.5. Система Pt—Si: Заключение

Используя систему платина — кремний как пример, мы продемонстрировали следующие примеры реакций, инициированных ионным пучком:

- 1) ионно-лучевое перемешивание с тонкими маркированными слоями, расположенными в кремнии, может трактоваться в рамках теории столкновений;
- 2) для более толстых слоев с двухслойной конфигурацией эффекты перемешивания проявляются значительно сильнее предсказанных моделями столкновений, причем в этом случае хорошо различимая силицидная фаза образуется в результате ионного облучения;
- 3) действие ионного пучка при образовании первой силицидной фазы аналогично действию термического отжига;

4) аморфные и метастабильные кристаллические фазы могут быть сравнительно легко получены ионно-лучевым перемешиванием.

9.3. Эффекты перемешивания в силицидообразующих системах

Силицидообразующие системы являются привлекательными для изучения ионно-лучевого перемешивания, поскольку поведение структур металл — кремний при термическом отжиге тщательно изучено и вследствие потенциальной возможности их применения при производстве интегральных схем. Поэтому имеется значительное количество работ, посвященных исследованиям образования силицидов под действием ионной бомбардировки, в дополнение к работам по системе платина — кремний, ссылки на которые приведены выше (см. п. 9.2), можно упомянуть следующие: металлы, близкие к благородным [31], включая палладий [32, 33, 34], ни-

кель [25, 3]; тугоплавкие металлы [35—38], включая молибден [39] и ниобий [40, 41]; редкоземельные металлы [28] и даже золото [42], где образовывалась метастабильная кристаллическая фаза с составом, близким к эвтектическому.

Общие особенности этих исследований следующие:

1) одинаковые начальные фазы формировались при ионном перемешивании и термообработке (за исключением метастабильной фазы Au_3Si_2 и скорее гексагональной, чем тетрагональной фазы WSi_2);

2) для образования хорошо определяемых фаз силицидов тугоплавких металлов необходимы повышенные температуры подложки и отжиг при температурах 450...600°C;

3) толщина образующихся слоев силицидов зависит от ионной дозы Φ (как $\sqrt{\Phi}$) или имеет линейную дозную зависимость в системах, в которых толщина зависит от времени t как $\sqrt{t}$, или имеет линейную временную зависимость при термообработке.

Все эти результаты предполагают, что в случае обнаружения эффективного перемешивания и хорошо выраженных фаз протекает радиационно ускоренная диффузия за счет миграции вакансий за пределы каскада столкновений.

Как следует из спектров обратного рассеяния (рис. 9.10), образование дисилицида хрома [11, 28] является примером линейной зависимости от дозы. В случае ионного перемешивания при 250°C (в сравнении с термообработкой при 450°C) состав силицида однороден и толщина слоя возрастает пропорционально дозе. В случае облучения при комнатной и более низких температурах перемешанный слой неоднороден по составу. Температурная зависимость степени перемешивания при образовании силицидов хрома и ниобия показана на рис. 9.11. Ниже комнатной температуры перемешивание относительно независимо от температуры, как можно было бы предположить, если бы оно было обусловлено баллистическими эффектами или эффектами отдачи. В термически активированном режиме присутствие хорошо выраженных фаз показывает, что проявляется действие точечных дефектов: начинается миграция вакансий. К настоящему времени нет данных, указывающих на то, что дефекты мигрируют на большие расстояния (за пределы объема каскада

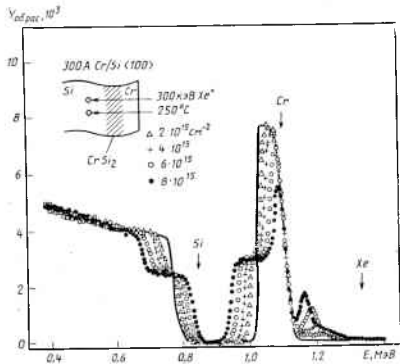


Рис. 9.10. Спектры обратного рассеяния ионов гелия энергией 1,5 мэВ, иллюстрирующие слоистый рост фазы $CrSi_2$ при ионно-лучевом перемешивании [11]. Толщины $CrSi_2$ возрастают линейно с ростом доз, что аналогично кинетике при обычной тепловой обработке

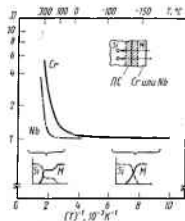


Рис. 9.11. Количество атомов кремния, содержащихся в перемешанных (ПЭС) слоях хром — кремний и ниобий — кремний в зависимости от температуры имплантации [2, 41]: Φ — степень перемешивания (в относительных единицах)

столкновений). Даже в ранней работе [32] показано, что перемешивание в двухслойных структурах протекает, когда ионы проходят через границу металл — кремний. Поэтому можно сделать вывод о том, что эффективное перемешивание протекает только для каскада столкновений.

9.4. Двухслойные системы металл — металл

Для систем, состоящих из тонких алюминиевых пленок и почти благородных элементов (никель, палладий, платина), ионно-лучевым перемешиванием формируются интерметаллические фазы [11]. По-видимому, скорость образования таких фаз сравнима со скоростью образования силицидов (рис. 9.12). Конечно, существуют признаки того, что первая фаза, образованная ионной бомбардировкой, может отличаться от образованной в результате термических реакций. Нет достаточных данных экспериментов по проверке различия между образованными начальными фазами. Различие может быть ложным сигналом, обусловленным загрязнением на границе между двумя пленками металлов.

Основываясь на результатах, полученных на силицидах и интерметаллидах алюминия, можно предположить, что ионно-лучевое перемешивание будет приводить к образованию хорошо выраженных фаз в системах, равновесные фазовые диаграммы которых свидетельствуют о существовании фаз с конгруэнтной точкой плавления

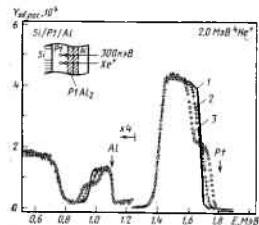


Рис. 9.12. Спектры обратного рассеяния для тонких пленок Al—Pt, имплантированных при комнатной температуре ионами ксенона энергией 300 кэВ.

Ступеньки на спектрах соответствуют соединению PtAl₂ [11]:

1 — необлученный; 2 — $\Phi = 10^{16}$ см⁻²; 3 — $\Phi = 4 \cdot 10^{16}$ см⁻²

(диаграммы, подобные приведенной на рис. 9.8 для системы платина — кремний). Можно также предположить, что термические обусловленные реакции могут быть использованы в качестве критерия при оценке ионно-стимулированных реакций. В данном случае также нет достаточных экспериментальных данных для доказательства справедливости этого предположения.

Поведение пар тонких пленок золото — серебро также показывает, что степень взаимной диффузии, обусловленной ионным перемешиванием, можно предсказать по термическим данным. Тер-

мообработка приводит к более заметной взаимной диффузии в парах поликристаллических пленок золото — серебро, чем в монокристаллических эпитаксиальных парах, что обусловлено быстрой диффузией по границам зерен. Спектры обратного рассеяния, показанные на рис. 9.13, также свидетельствуют о том, что взаимная диффузия более существенна в поликристаллических, а не в монокристаллических системах [43]. В системах золото — серебро также наблюдается различие между реакциями, стимулированными ионными пучками и термообработкой. При ионно-лучевом перемешивании монокристаллических образцов образуется метастабильная сверхструктура золото — серебро, в то же время такие фазы не обнаруживаются при термических реакциях.

Имеются свидетельства того, что ионно-лучевое перемешивание относительно невелико в несмешивающихся системах (существование некоторого перемешивания было продемонстрировано на многослойных системах [42]). В работе [44] показано, что ионное перемешивание протекает эффективнее в системе золото — медь (рис. 9.1), чем в несмешивающейся системе золото — вольфрам.

9.5. Многослойные системы металл — металла

Образование метастабильных фаз ионно-стимулированными реакциями в системах металл — металл удобно изучать на многослойных образцах, когда пленки достаточно тонки (~200 Å каждая), так что равномерное перемешивание может реализоваться даже в несмешивающихся системах. Ход экспериментов [42] схематически показан на рис. 9.14. Этот подход в общем ведет к предсказанию образования единичных фаз ГЦК-сплавов в системах на основе золота [12, 13]. Даже для относительно сложных фазовых диаграмм систем на основе золота образуются достаточно простые структуры с составом, определяемым отношением начальных толщин пленок. Комбинация ГЦЛ (золото) и ОЦК- (ванадий) металлов приводит к образованию ГЦК-сплавов, богатых золотом и ОЦК-сплавов, богатых ванадием (рис. 9.15).

По раскрытию механизмов ионно-лучевого перемешивания многослойные системы более полезны при исследовании метастабиль-

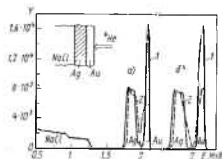


Рис. 9.13. Спектры обратного рассеяния от поли- (а) и монокристаллических (б) двойных слоев золото — серебро до (1) и после (2) облучения ионами ксенона с энергией 250 кэВ и дозой 10^{16} см⁻² (2): Y — выход ионов на канал

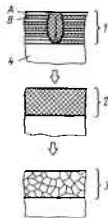


Рис. 9.14. Схема, показывающая образование метастабильных фаз перемешиванием ионами ксенона энергией 100...300 кэВ, дозой $\Phi = 2 \cdot 10^{15}$ см⁻² при температуре 293 и 77 К:

1 — многослойная структура $A_1B_1...$; 2 — метастабильные фазы (пересыщенный твердый раствор, аморфный сплав); 3 — равновесная двухфазная структура после термообработки; 4 — инертная подложка — SiO_2 или Al_2O_3 .

Рис. 9.15. Фазовая диаграмма системы золото — ванадий (а) и зависимость параметра решетки метастабильных фаз от состава (б). Облучение при температуре 77 К приводит к образованию аморфной фазы $Au_{100}V_{10}$ [10]

ных фаз, чем при излучении диффузии и переноса. Конечно, имеются серьезные доказательства существования переноса на большие расстояния, например заметное увеличение размеров зерен в пленке. Для системы золото — никель [12], как показано на рис. 9.16, размер зерна после облучения увеличивается с 200 до 1500 Å.

Следует полагать, что увеличение размера зерна примерно на 1000 Å, обусловленное ионно-стимулированными реакциями, является явным свидетельством ускоренной диффузии, в которой, вероятно, заметную роль играет миграция вакансий.

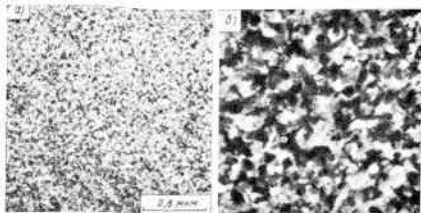
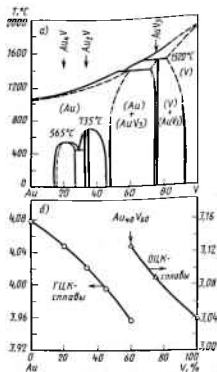


Рис. 9.16. Светлопольное электронно-микроскопическое изображение образцов состава $Au_{100}Ni_{10}$ после нанесения слоев (а) и перемешанный пучком твердый раствор (б). Увеличение размера зерен обусловлено ионно-лучевым перемешиванием

9.6. Эвтектические системы

Ионно-лучевое перемешивание в эвтектических системах рассматривается в работе [45], но к настоящему времени детально исследовано только несколько систем. Системы золото — кремний и серебро — кремний являются простыми эвтектическими, однако их поведение совершенно различается. В системе золото — кремний наблюдаются не только сильные диффузионные эффекты во время распыления [6], но и ионно-стимулированное фазообразование. Система серебро — кремний по сравнению с системой золото — кремний относительно нечувствительна к ионному перемешиванию [45, 46]. Следует полагать, что это различие в поведении связано с присутствием в системе золото — кремний метастабильных фаз и вообще сильная диффузия в системах металл — металл и металл — кремний обнаруживалась только в тех случаях, когда наблюдалось образование фаз.

Система золото — кремний, для которой характерны высокие скорости диффузии, является также хорошим тестовым объектом для изучения расслоения при высоких дозах ионов. В случае длительного облучения, при дозах, больших, чем требуется для образования метастабильных фаз (состав, примерно соответствующий Au_2Si_3), кремний мигрирует к поверхности и метастабильные фазы распадаются на золото и кремний [47]. Этот эффект расслоения напоминает ионно-стимулированную сегрегацию (обсуждена в гл. 8 и в [48]). Из гл. 8 следует, что точечные дефекты, образованные при ионной бомбардировке, вызывают сегрегацию. Как отмечалось выше, образование (и распад) хорошо

выраженных фаз ионными пучками связано с миграцией дефектов (вероятнее всего вакансий).

Есть основания полагать, что ионно-лучевое перемешивание в термически активируемом режиме имеет много преимуществ в связи с сопутствующими ионной бомбардировке выделениями вторичных фаз и сегрегацией, как это обсуждалось в гл. 8. Последнее вытекает из работ по радиационному повреждению, включая облучение массивных материалов при повышенных температурах высокими дозами легких ионов. Исследования ионно-лучевого перемешивания концентрируются главным образом на ионной имплантации и распылении. Только недавно [25] были предприняты попытки соединить эти направления. Система никель — кремний представляет одну из таких возможностей, а эвтектические системы золото — кремний и серебро — кремний могут представить вторую.

С этой точки зрения следует отметить, что поверхностные сегрегации (сегрегации Гиббса), обусловленные ионной бомбардировкой, вероятно, играют важную роль в преимущественном распылении, т. е. преимущественное распыление под действием термодинамических движущих сил может быть более важным, чем преимущественная передача энергии внутри каскадов столкновений.

9.7. Заключение и обсуждение перспектив

Прохождение тяжелых ионов через границу раздела между осажденным слоем и подложкой приводит к перемешиванию слоя и подложки, что может служить альтернативой прямой высокодозной ионной имплантации как методу модификации материалов. Как термодинамические факторы, так и передача энергии внутри каскадов столкновений вокруг трека иона имеют важное значение при определении перемешивания.

Термодинамические факторы:

несмешивающиеся системы (медь — вольфрам) имеют тенденцию не перемешиваться, в то время как системы, имеющие равновесные фазы (силициды), смешиваются эффективно; степень перемешивания в подобных системах коррелирует с термодиффузионными свойствами (силицидов) и зернограничной диффузией (система золото — серебро);

существование хорошо выраженных фаз, однородных по толщине, свидетельствует о том, что в этих процессах участвуют вакансии;

выше некоторой, определенной для данной системы, температуры, степень перемешивания становится температурно-зависимой, что указывает на термическую активацию процесса;

образование метастабильных фаз и ионно-стимулированное расщепление и сегрегация свидетельствуют о действии термодинамических факторов.

Перемешивание при отдаче и баллистические эффекты в каскадах столкновений:

степень перемешивания зависит от диссипации энергии (эВ/А) внутри каскада столкновений;

почти температурно-независимый режим ионно-лучевого перемешивания имеет много признаков перемешивания при отдаче, рассчитанных для тонких маркированных слоев.

эффективное перемешивание протекает преимущественно вне пределов каскада столкновений.

В настоящее время мы еще не в состоянии предсказать степень перемешивания для любой новой системы. Можно лишь выдвигать разумные предположения, вытекающие из данных по термическим реакциям, но в то же время обнаруживаются и важные исключения. Метастабильные фазы формируются, но четких критериев для поиска этих фаз пока не существует. Установлена только связь между явлениями распыления и ионно-стимулированными выделениями и сегрегациями. Поэтому данная область исследований представляется весьма интересной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsaur B. Y., Liao Z. L., Lau S. S., Mayer J. W. (1979). *Thin Solid Films*, 63, 31.
2. Mayer J. W., Lau S. S., Tsaur B. Y., Hirvonen J. K. (1980). In: «Ion Implantation Metallurgy», eds. C. M. Preece, J. K. Hirvonen. P. 37. The Metallurgical Society of AIME, New York.
3. Tsaur B. Y., Liao Z. L., Mayer J. W. (1979). *Appl. Phys. Lett.* 34, 168.
4. Liao Z. L., Brown W. L., Homer R., Poate J. M. (1977). *Appl. Phys. Lett.* 30, 626.
5. Liao Z. L., Mayer J. W., Brown W. L., Poate J. M. (1976). *J. Appl. Phys.* 49, 5295.
6. Blank P., Wittmaack K. (1979). *Radiat. Effects Lett.* 43, 105.
7. Wach W., Wittmaack K. (1981). *J. Appl. Phys.* 52, 3341.
8. Liao Z. L., Tsaur B. Y., Mayer J. W. (1979). *J. Vac. Sci. Technol.* 16, 121.
9. Liao Z. L., Mayer J. W. (1980). In: «Ion Implantation», ed. J. K. Hirvonen. Vol. 18. In: «Treatise on Materials Science and Technology», ed. H. Herman. Ch. 2. Academic Press, New York.
10. Tsaur B. Y., Lau S. S., Hung L. S., Mayer J. W. (1981). *Nucl. Instr. and Meth.* 182/183, 67.
11. Mayer J. W., Tsaur B. Y., Lau S. S., Hung L. S. (1981). *Nucl. Instr. and Meth.* 182/183, 1.
12. Tsaur B. Y., Lau S. S., Mayer J. W. (1981). *Phil. Mag.* B44, 95.
13. Tsaur B. Y., Mäenylä M. (1981). *J. Appl. Phys.* 54, 728.
14. Thompson D. A. (1981). *Radiat. Effects*, 56, 106.
15. Tu K. N., Mayer J. W. (1978). In: «Thin Films — Interdiffusion and Reactions», eds. J. M. Poate, K. N. Tu, J. W. Mayer. Ch. 10. Wiley-Interscience, N. Y.
16. Ottaviani G., Mayer J. W. (1981). In: «Reliability and Degradation», eds. M. J. Homes, D. V. Morgan. Ch. 2. Wiley-Interscience, New York.
17. Tsaur B. Y., Matteson S., Liao Z. L., Niclet M. A. (1979). *Appl. Phys. Lett.* 35, 825.
18. Matteson S., Paine B. M., Grimaldi M. G., Mezevy G., Nicolet M. A. (1981). *Nucl. Instr. and Meth.* 182/183, 43.
19. Matteson S., Paine B. M., Nicolet M. A. (1981). *Nucl. Instr. and Meth.* 182/183, 53.
20. Andersen H. H. (1979). *Appl. Phys.* 18, 131.
21. Littmark U., Hofer W. O. (1980). *Nucl. Instr. and Meth.* 168, 329.
22. Littmark U., Hofer W. O. (1980). *Nucl. Instr. and Meth.* 170, 177.
23. Sigmund P., Gras-Marti A. (1981). *Nucl. Instr. and Meth.* 182/183, 25.

24. Averbach R. S., Rehn L. E., Okamoto P. R., Cook R. E. (1981), Nucl. Instr. and Meth. 182/183, 79.
25. Averbach R. S., Thompson L. J., Moyle J., Schalit M. (1982), J. Appl. Phys. 53, 1342.
26. Tsaar B. Y., Mayer J. W., Tu K. N. (1980), J. Appl. Phys. 51, 5326.
27. Tsaar B. Y., Mayer J. W., Grachyk J. F., Tu K. N. (1980), J. Appl. Phys., 51, 5334.
28. Tsaar B. Y., Hung L. S., (1980), Appl. Phys. Lett., 37, 922.
29. Schulson E. M., (1979), J. Nucl. Mater. 83, 239.
30. Mayer J. W., Eriksson L., Davies J. A. (1970), «Ion Implantation in Semiconductors», Academic Press, New York.
31. Tsaar B. Y., (1980), In: «Thin Film Interfaces and Interactions», eds. J. E. E. Baglin, J. M. Poate, p. 205, Electrochemical Soc. Princeton, Proceedings, vol. 80—2.
32. Van der Weg W. F., Sigurd D., Mayer J. W. (1976), In: «Applications of Ion Beams to Metals», eds. S. T. Picraux, E. P. EerNisse, F. W. Vook, p. 209, Plenum, New York.
33. Chapman G. E., Lau S. S., Matteson S., Mayer J. W. (1979), J. Appl. Phys., 50, 6321.
34. Tsaar B. Y., Lau S. S., Mayer J. W. (1979), Appl. Phys. Lett. 35, 225.
35. Wang K. L., Bacon F., Riehl R. F., (1979), J. Vac. Sci. Technol. 16, 1909.
36. Wang K. L., Chiang S. W., Bacon F., Riehl R. F. (1980), Thin Solid Films, 74, 239.
37. d'Heurle F. M., Peterson C. S., Tsai M. Y. (1980), J. Appl. Phys. 51, 5976.
38. Tsai M. Y., Peterson C. S., d'Heurle F. M., Maniscalco V. (1980), Appl. Phys. Lett. 37, 295.
39. Chiang S. W., Chow T. P., Riehl R. F., Wang K. L. (1981), J. Appl. Phys., 52, 4027.
40. Kanayama T., Tanoue N., Tsurushima T. (1979), Appl. Phys. Lett. 35, 222.
41. Matteson S., Roth J., Nicolet M. A. (1979), Rad. Effects. 42, 217.
42. Tsaar B. Y., Mayer J. W. (1981), Phil. Mag., A43, 345.
43. Mayer J. W., Fastow R., Galvin G., Hung L. S., Nastasi M., Thompson M. O., Zheng L. R. (1982), in «Metastable Material Formation by Ion Implantations», eds. S. T. Picraux, W. J. Choyke, p. 125, North-Holland.
44. Wang Z. L., Westendorp H., Saris F. W. (1982), (MRS).
45. Lau S. S., Tsaar B. Y., von Allmen M., Mayer J. W., Stritzker B., White C. W., Appleton B., (1981), Nucl. Instr. Meth. 182/183, 97.
46. Newcombe R., Christodoulides C. E., Carter G., Tognetti P. (1980), Rad. Effects Lett., 50, 51.
47. Liu B. X., Wielunski L., Nicolet M. A., Lau S. S. (1982), (MRS).
48. Pillar R. C., Marwick A. D. (1978), J. Nucl. Mater., 71, 309.

Глава 10. Распыление и изменение состава

Н. Видерзих, Отдел материаловедения, Аргоннская национальная лаборатория, г. Аргоны, штат Иллинойс
 По материалам: *Х. Х. Андерсен, Н. К. Лэм, Л. Е. Рен, Х. В. Пикеринг*

10.1. Введение

Распыление атомов поверхности твердого тела при облучении потоком частиц впервые было обнаружено более 100 лет назад [1]. Однако большинство экспериментальных исследований и теоретический анализ процессов проведены в последние 30 лет. обстоятельный обзор различных аспектов распыления можно найти в работах [2—4]. Более 20 лет назад [5] экспериментально была показана возможность изменения состава поверхностных слоев сплавов при облучении. Последнее десятилетие отмечено возрастающим интересом к исследованию распыления многокомпонентных материалов. Обзор работ в этой области приведен в [6].

Еще пять лет назад наиболее убедительной представлялась модель изменения состава приповерхностной области в результате распыления, предложенная авторами [7]. Суть модели сводится к следующему. При избирательном распылении вероятность покинуть поверхность для атомов одной из компонент сплава оказывается выше. Вместе с тем каскадное перемешивание обеспечивает однородность состава в пределах так называемого слоя измененных свойств, толщина которого приблизительно равна проективному пробегу ионов. По мере обеднения состава поверхностного слоя легкораспыляемой компонентой устанавливается равновесное состояние, при котором состав потока распыляемых атомов соответствует исходному составу сплава. Эта простая модель вполне удовлетворительно описывала ряд экспериментальных наблюдений. Однако вскоре стало ясно, что для установления равновесия во многих случаях требуется значительно большее время, чем предсказывает теория [8], а глубина слоя с измененными свойствами намного превосходит расчетную, особенно при повышенных температурах [9]. В настоящее время известно, по крайней мере, пять различных механизмов изменения состава приповерхностного слоя в процессе распыления: преимущественное распыление; имплантация атомами отдачи и каскадное перемешивание; радиационно-стимулированная диффузия; адсорбция Гиббса и радиационно-стимулированная сегрегация. Относительный вклад перечисленных механизмов в изменение состава потока распыляемых атомов и концентрационные

профили элементов мишени зависят от типа сплава, температуры, примесей, энергии и плотности потока распыляющих ионов.

В настоящее время достигнуто хорошее качественное и частично количественное понимание отдельных из упомянутых выше механизмов. Однако систематических исследований распыления с учетом всех возможных механизмов и их взаимодействия не проводилось. Целью данной работы является анализ различных механизмов распыления в рамках простых физических моделей и определение условий их проявления. Результаты соответствующих модельных расчетов и обсуждение эффектов, возникающих при распылении, приведены в п. 10.3.

Обсуждение ограничивается металлическими сплавами, для которых образование дефектов и распыление не сопровождается процессами ионизации. Основное внимание уделено изменениям в составе мишени, которые, в свою очередь, связаны с составом потока распыленных частиц. Поэтому интересные работы последних лет, как, например, [6, 10, 11], касающиеся угловой зависимости состава потока распыленных частиц, рассматриваться не будут. Также не будет обсуждаться явление развития поверхностной шероховатости, в частности, образования конусов распыления. Это явление описано в ряде работ, вошедших в труды симпозиума по распылению поверхности [2], а также в обзоре [12].

10.2. Процессы, вызывающие изменение состава поверхности

В этом параграфе рассмотрим отдельные процессы, дающие вклад в изменение состава приповерхностного слоя при распылении. Следует отметить, что на сегодня возможность реализации каждого из процессов подтверждена экспериментально и в некоторой степени обоснована теоретически. Однако их относительный вклад в распыление поверхности не всегда может быть установлен. Начнем с рассмотрения атермических процессов, т. е. процессов, не требующих термической активации (преимущественное распыление, имплантация атомами отдачи, перемешивание), а затем перейдем к процессам, в которых термическая активация является важным компонентом (радиационно-стимулированная диффузия, адсорбция Гиббса, радиационно-стимулированная сегрегация).

10.2.1. Преимущественное распыление

Простое определение преимущественного распыления можно ввести следующим образом. Уравнение для числа распыленных A -атомов сплава в расчете на один налетающий ион запишем в виде

$$Y_A = \int \sigma_A(x) [C_A(x)/Q] dx, \quad (10.1)$$

где $\sigma_A(x)$ — сечение взаимодействия для перехода A -атомов, рас-

положенных на глубине $x \geq 0$ в свободное пространство ($x < 0$) при столкновении с ионом; $C_A(x)$ — атомная концентрация компоненты A сплава на глубине x , а Ω — средний атомный объем. Введем обозначение $p_A(x) = \sigma_A(x)/\Omega$, определяющее вероятность распыления A -атома в расчете на единицу глубины. Уравнение для выхода A -атомов теперь может быть записано в виде

$$Y_A = \int_0^\infty p_A(x) C_A(x) dx = \bar{p}_A C_A. \quad (10.2)$$

Хорошо видно различие между первичными и вторичными эффектами в распылении сплава [13]. К первичным относятся эффекты, связанные собственно с соударениями частиц. Все определяющие их физические параметры входят в вероятность распыления p_A , зависящую от типа и энергии налетающего иона, типа распыляемого атома, поверхностной энергии и т. д. В общем случае вероятности распыления p_i для различных компонент сплава не равны между собой и, следовательно, происходит преимущественное распыление одной из компонент.

Вторичные эффекты процесса распыления входят в уравнение (10.2) через атомную концентрацию C_A , определяющую вероятность того, что данный узел занят A -атомом. Все упомянутые выше механизмы изменения состава, исключая преимущественное распыление, непосредственное влияние оказывают на концентрацию атомов вблизи поверхности. Например, адсорбция Гиббса A -атомов к поверхности увеличивает их выход при распылении в сравнении с образом, обладающим однородным распределением компонент по всему сечению.

Аналогично, преимущественная имплантация атомами отдачи [14—17] изменяет состав первоначально однородного сплава вблизи поверхности. Вследствие этого выход распыляемых частиц компонент сплава будет определяться сомножителем $C_A(x)$ в уравнении (10.2).

С прикладной точки зрения существенно, что, как показано в [18, 19] и более детально в [20], распыленные атомы выбиваются в основном из достаточно тонкого слоя. В случае низкоэнергетического облучения распыление атомов убывает примерно экспоненциально с глубиной, а длина затухания имеет величину порядка двух межатомных расстояний в направлении, перпендикулярном к поверхности. Следовательно, с хорошей степенью приближения интеграл в уравнении (10.2) можно заменить произведением $\bar{p}_A C_A$, где $\bar{p}_A$ — средняя вероятность распыления налетающим ионом A -атома, находящегося в поверхностном слое, а C_A — средняя атомная концентрация A -атомов в слое. Толщину слоя точно определить невозможно, однако при вычислении C_A она может быть взята равной одному-двум межатомным расстояниям, поскольку значительная часть распыленных атомов принадлежит первому слою.

Вероятность распыления $\bar{p}$ отдельных компонентов сплава определяется прежде всего энергией и моментом, передаваемыми атомам различной массы налетающей частицей, а также поверхностной энергией связи. Зависимость $\bar{p}$ от массы проявляется не только для атомов различной химической природы, но и для изотопов. Так, в работе [21] обнаружено преимущественное распыление легкого изотопа ^{40}Ca в сравнении с ^{44}Ca , входящих в состав CaF_2 и других, содержащих Са минералов. Как показано в [6] и неопубликованной работе Зигмунда изложенные результаты хорошо согласуются с теорией распыления.

Явление преимущественного распыления в сплавах обусловлено также различием в энергии связи поверхностных атомов. Подробный анализ экспериментальных работ по исследованию преимущественного распыления можно найти в обзоре [6], посвященном распылению многокомпонентных металлов. При обсуждении приведенных данных Андерсен отмечает, что многие результаты по изменению состава приповерхностных слоев облучаемых материалов являются следствием не только и даже не столько преимущественного распыления, сколько одновременного действия распыления и вторичных эффектов, рассмотренных в конце данного параграфа.

Сделаем несколько общих замечаний относительно равновесного или стационарного состояния. Установлено [7], что при длительном облучении мишени, представляющей собой сплав с однородным распределением компонент по объему, достигается равновесное состояние, при котором состав потока распыляемых атомов, равен химическому составу объема сплава. Рассмотрим часть мишени, простирающуюся на глубину x_0 от свободной поверхности $x=0$. Начало координат перемещается одновременно с распыляемой поверхностью. Считаем, что глубина x_0 выбрана достаточно большой в сравнении с толщиной слоя измененного состава. Поверхность сплава, содержащего i компонент, распыляется со скоростью

$$v = j \sum_{k=0}^n \omega_k Y_k - j \omega_0 = j \alpha, \quad (10.3)$$

где j — плотность потока распыляющих ионов; ω_k — парциальный атомный объем k -й компоненты сплава, а ω_0 и Y_0 — соответственно парциальный атомный объем и выход распыляющих ионов. Второе слагаемое в уравнении (10.3) представляет собой вклад имплантированных распыляющих ионов в предположении, что в направлении, нормальном к поверхности, успевает пройти их полная релаксация. Суммарная скорость накопления компоненты i в слое $0 \leq x \leq x_0$ выражается соотношением

$$\frac{dN_i}{dt} = j \{ C_i^b (\alpha / \Omega^b) - Y_i \}, \quad (10.4)$$

где C_i^b и Ω^b — соответственно атомная концентрация компоненты i и средний атомный объем для данного сплава. Первое слагаемое

соответствует увеличению количества атомов сорта i в плоскости $x=x_0$ при перемещении слоя в объем со скоростью v , а второе — их потере за счет распыления. Результирующая скорость накопления имплантированных ионов определяется уравнением

$$\frac{dN_0}{dt} = j \{ 1 - Y_0 \}, \quad (10.5)$$

в котором не учитывается отражение ионов. При достижении равновесного состояния выражения, заключенные в уравнениях (10.4) и (10.5) в фигурные скобки, обращаются в нуль. Таким образом, в равновесном состоянии

$$Y_1 : Y_2 : Y_3 = C_1^b : C_2^b : C_3^b; \quad (10.6)$$

$$Y_0 = 1, \quad (10.7)$$

т. е. отношение концентраций компонентов в распыляемом потоке оказывается таким же, как в объеме материала. Это совершенно точный результат и важно понимать, что в установившемся режиме поток распыленных атомов не содержит информации о преимущественном распылении и о вторичных процессах, обусловленных изменениями состава мишени под действием распыления.

Вместе с тем уравнение (10.2) позволяет получить информацию о преимущественном распылении из данных о равновесном распределении элементов вблизи поверхности. Объединяя (10.2) и (10.6) для полных вероятностей распыления, получаем

$$\bar{p}_1 : \bar{p}_2 : \dots = (C_1^b / C_1^i) : (C_2^b / C_2^i), \quad (10.8)$$

т. е. после достижения равновесного состояния вероятности распыления пропорциональны отношению объемной и поверхностной концентрации рассматриваемого элемента. Отметим, что C_i^i — концентрация i -й компоненты, полученная усреднением по всей области образования распыленных атомов, и, следовательно, сильно смещенная к первому и второму атомным слоям [20]. Глубина вылета электронов в низко-энергетической Оже-электронной спектроскопии сравнима с глубиной, на которой происходит распыление, поэтому данный метод лучше всего подходит для определения коэффициентов распыления исходя из равновесной концентрации элементов на поверхности твердого тела. Приемлемым методом является также спектроскопия рассеянных ионов (СРИ), которая дает информацию прежде всего о самом верхнем слое.

При условии, что рассеивающие ионы, внедрившись в сплав, оказываются достаточно сильно связанными, полную вероятность их распыления можно выразить через равновесную поверхностную концентрацию

$$p_0 \approx 1 / C_0^b. \quad (10.9)$$

Приведенное соотношение не применимо для ионов инертных газов, которые склонны к образованию пузырьков и могут спонтанно покидать твердое тело при приближении распыляемой поверхности к области расположения имплантированных ионов.

10.2.2. Имплантация атомами отдачи и каскадное перемешивание

Имплантация атомами отдачи и каскадное перемешивание обусловлены сильным взаимодействием пучка бомбардирующих ионов с атомами твердого тела, вызывающим значительные смещения атомов. В последние годы опубликован ряд теоретических исследований процессов каскадного перемешивания, вызванных непосредственно смещениями атомов. В качестве примера можно сослаться на работы [14—17, 22, 23]. В гл. 7—9 обсуждается взаимосвязь перемешивания за счет смещений с каскадными процессами, стабильностью преципитатов и перемешиванием ионным пучком.

Различие между имплантацией атомами отдачи и каскадным перемешиванием можно пояснить следующим образом. Бомбардирующие ионы передают атомам (и электронам) твердого тела определенный импульс. В результате распределение смещений атомов оказывается анизотропным [26], и они перемещаются преимущественно в направлении пучка ионов. Однако сам по себе этот процесс не приводит к перемещению значительного числа атомов в направлении пучка, поскольку твердое тело релаксирует, восстанавливая свою обычную плотность. Поток выбитых в направлении пучка атомов компенсируется потоком противоположного направления, вызванным релаксацией. Однако в сплавах поперечное сечение процесса перемещения и длина пробега атомов зависят от массы и заряда ядер [14], поэтому, как правило, в направлении пучка перемещаются атомы более легкой компоненты сплава. В результате возникает поток атомов этой компоненты в глубь материала. Одновременно возникает противоположно направленный поток атомов других компонент, компенсирующий изменение плотности. Суммарный поток атомов через произвольное сечение мишени плоскостью, параллельной поверхности, оказывается практически равным нулю.

Выражение «имплантация атомами отдачи» используется в данной работе для обозначения суммарного потока атомов некоторой компоненты сплава в направлении, параллельном пучку падающих ионов. Быстрая передача энергии атомами отдачи обеспечивает эффективное разупорядочение направлений вылета внутри каскадов. Вследствие этого чаще всего перемещение атомов в энергетических каскадах приводит к изотропному перемешиванию, а не к имплантации атомами отдачи [16, 24]. Преобладание изотропного перемешивания простирается до области достаточно низких энергий первичной отдачи.

На основе анализа динамики молекул Кинг и Бенедек показали, что в области энергий 100...450 эВ (максимальные значения энергии, использовавшиеся при расчете) перемешивание в основном происходит по замкнутым цепочкам. Замкнутые цепочки смещений представляют собой петли, в которых при соударении и последующем «охлаждении» происходит кольцеобразный обмен преимущественно ближайших атомов. Образования вакансий и межузельных атомов при этом не происходит. В противоположность рассмотренным открытые цепочки смещений ограничены с одной стороны вакансией, а с другой атомом внедрения. Замкнутые цепочки приводят преимущественно к изотропному перемешиванию.

Расчеты, основанные на динамике молекул, также показывают, что число обменов («диффузионных прыжков» между ближайшими или рядом расположенными атомами), необходимых для одного акта перемещения, многократно превосходит число остающихся пар дефектов (примерно в 30 раз). Таким образом, можно считать, что среднее квадратическое диффузионное перемещение атомов составляет $\langle x^2 \rangle \approx 30 b^2$ в расчете на одну созданную пару дефектов.

В приведенном соотношении b означает расстояние между ближайшими атомами твердого тела. Полученная оценка примерно вдвое превышает предлагаемую в [22]. Другими словами, атомарно-четкая граница раздела фаз или деталей структуры уширяется на величину, примерно равную $\langle x^2 \rangle^{1/2}$, т. е. на пять межплоскостных расстояний при дозе облучения, соответствующей одному смещению на атом. Уширение возрастает пропорционально квадратному корню из дозы облучения. Приведенная грубая оценка находится в соответствии с экспериментальными данными [27] по анализу уширения междофазной границы Ge—Si при обработке поверхности распылением.

Будучи приблизительно изотропными, случайные блуждания атомов при перемешивании вызывают симметричное уширение узкого маркировочного слоя, введенного в мишень. С другой стороны, имплантация атомами отдачи приводит к смещению центра распределения атомов-меток. Уширение тонких меток различных элементов, введенных в Si, в результате перемешивания экспериментально обнаружено авторами работ [28, 29]. В этих работах показано, что, как и следует из диффузионной модели перемешивания, увеличение полуширины профиля распределения атомов-меток пропорционально квадратному корню из дозы ионов. Видимо, на сегодня отсутствуют экспериментальные данные о миграции меток под действием имплантации атомами отдачи и о дозовой зависимости таких перемещений. Теория говорит, что такая зависимость должна быть линейной. Результаты [24], а также [16] показывают, что анизотропия атомных смещений за счет имплантации атомами отдачи обычно мала в сравнении с изотропными смещениями при перемешивании. Однако при большой энергии первичных

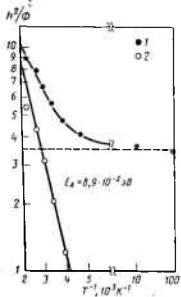


Рис. 10.1. Кривая Аррениуса (h) для константы скорости перемешивания на границе раздела системы Ni—Si ионами Ag^+ энергией 250 кэВ. Константа скорости пропорциональна коэффициенту взаимодиффузии. Экспериментальные данные (2) соответствуют термическому вкладу в перемешивание и получены вычитанием атермической компоненты каскадного перемешивания, определенной при низкотемпературных исследованиях, из значений константы скорости [31]

актов соударения следует ожидать образование «хвоста» низкой концентрации.

Имплантация атомами отдачи и каскадное перемешивание с хорошей степенью приближения должны быть атермичными процессами, поскольку энергия атомов, участвующих в перемешивании, на много больше энергии тепловых колебаний. Однако, как по-

казали авторы [30, 31], перемешивание на фазовых границах Nb—Si и Ni—Si атермично лишь при температурах ниже 500 и 200 К соответственно.

На рис. 10.1 показана кривая Аррениуса для толщины перемешанного слоя h на границе раздела Ni—Si. Полное перемешивание определяется суперпозицией атермического процесса (штриховая линия) и термически активируемого с энергией активации $\sim 0,1$ эВ. Авторам [31] удалось показать, что в пределах ошибки эксперимента термический процесс не зависит от скорости набора дозы. Следовательно, обычная радиационно-стимулированная диффузия не объясняет температурную зависимость перемешивания.

10.2.3. Радиационно-стимулированная диффузия

Подробные обзоры работ [32] по радиационно-стимулированной диффузии были выполнены в последние годы. Акцентируем внимание на изменении состава приповерхностных слоев при распылении за счет стимулированной диффузии. С несколько иной точки зрения вопрос вкратце рассматривался в гл. 8.

При достаточно высоких температурах отдельные точечные дефекты и небольшие скопления вакансий и атомов внедрения становятся подвижными. Движение дефектов реализуется через движение атомов. Установлено, что существует несколько механизмов термической диффузии в кристаллических материалах. В металлах диффузия происходит преимущественно посредством обмена мест

атомов и вакансий, а коэффициент диффузии A -атомов в сплаве может быть выражен простым соотношением

$$D_A^* = (b^2/6) z_v \rho_v \gamma_A, \quad (10.10)$$

где b — расстояние между ближайшими соседями; z_v — координационное число; ρ_v — вероятность того, что данный ближайший к A -атому узел занят вакансией; $\gamma_A = \gamma_A^* \exp[-E_A^*/(kT)]$ — вероятность обмена A -атома с вакансией, которая может быть выражена через частоту ударов частицы о потенциальный барьер γ_A^* и больцмановский экспоненциальный множитель, содержащий энергию активации обмена E_A^* .

Если предположить, что между вакансиями и A -атомами отсутствуют силы притяжения или отталкивания, то вероятность ρ_v оказывается равной атомарной концентрации вакансий в сплаве. В равновесных условиях

$$C_v = \exp[-G^*/(kT)], \quad (10.11)$$

где G^* — свободная энергия образования вакансии. При ионной бомбардировке концентрация вакансий становится выше, чем следует из уравнения (10.11). Приrost определяется балансом между скоростью образования вакансий при смещении атомов и рекомбинацией с атомами внедрения, а также стоком вакансий на поверхностях и дислокациях.

Диффузия ускоряется благодаря росту концентрации вакансий при облучении и в связи с наличием избытка подвижных атомов внедрения. Движение вакансий и атомов внедрения происходит сходным образом, поэтому для коэффициента диффузии D_A^* , связанного с движением атомов внедрения, можно записать соотношение, аналогичное (10.10). Вклад атомов внедрения в термическую диффузию обычно пренебрежимо мал в связи с тем, что энергия их образования велика в сравнении с энергией образования вакансий, а их концентрация в равновесных условиях оказывается на несколько порядков ниже [см. уравнение (10.11)].

Пренебрегая вслед за автором [33] вкладом подвижных кластеров, дефектов и такими усложняющими анализ факторами, как корреляционные эффекты, запишем коэффициент диффузии A -атомов благодаря термическому движению дефектов в простой форме

$$D_A = d_{Av} C_v + d_{Ai} C_i, \quad (10.12)$$

где d_{Av} и d_{Ai} — коэффициенты, зависящие от длины прыжка и других геометрических факторов, частоты прыжков и характера взаимодействия A -атомов с вакансиями и атомами внедрения [см. уравнение (10.10)]. Более подробно коэффициенты диффузии обсуждены в [34]. Уравнение (10.12) связывает коэффициент диффузии в сплаве с концентрацией дефектов, определяемой прежде всего условиями облучения, посредством коэффициентов d_{Av} и d_{Ai} , зави-

сящих от состава сплава и типа дефектов, участвующих в диффузионном процессе.

Радиационно-стимулированное увеличение концентрации дефектов строения обсуждалось в [35], а также более детально (и с разной степенью сложности) в многочисленных работах (см. например, [36, 37]), посвященных проблеме распухания при образовании пор. Здесь ограничимся лишь некоторыми качественными замечаниями. В большинстве интересующих нас случаев распыления и ионной бомбардировки быстро устанавливается квазистационарное равновесие концентрации точечных дефектов, при котором количество образующихся дефектов уравнивается процессами их взаимной рекомбинации, образования кластеров и аннигиляции на стоках.

При низких температурах наблюдается высокая концентрация дефектов, а основным конкурирующим процессом является рекомбинация новых дефектов с дефектами, расположенными рядом, которые возникли в результате предшествующих смещений. Этот атермичный в первом приближении процесс накладывается на обсуждавшуюся в предыдущем параграфе «диффузию» перемешиванием, и разделить процессы экспериментально оказывается довольно трудно. Средние расстояния, на которые перемещаются дефекты, между возникновением и аннигиляцией также примерно равны среднему радиусу рекомбинации (точнее говоря, они несколько меньше). Спонтанная рекомбинация оказывается лимитирующим фактором «радиационно-стимулированной» диффузии в области низких температур.

При более высоких температурах дефекты с низкой энергией активации успевают совершать несколько термически активированных прыжков, прежде чем аннигилируют или рекомбинируют с ранее существовавшими или новыми дефектами. Увеличение числа прыжков быстро движущегося дефекта между его возникновением и аннигиляцией вызывает ускорение диффузии. Еще больше диффузия ускоряется при температурах, достаточных для подвижности дефектов с большей энергией активации, например, вакансий. С интенсификацией тепловой диффузии дефектов время жизни между их возникновением и аннигиляцией, а следовательно, и концентрация уменьшаются. Тем не менее вклад дефектов в диффузию атомов возрастает, поскольку среднее число прыжков за время жизни больше при меньшей концентрации дефектов вследствие пониженной вероятности рекомбинации.

При промежуточных температурах равновесная концентрация дефектов может становиться достаточно низкой, чтобы большинство дефектов аннигилировало на стоках. Если плотность стоков постоянна, среднее число прыжков между возникновением и аннигиляцией не изменяется и, следовательно, вклад в диффузию в этом режиме не зависит от температуры.

Наконец, при высоких температурах концентрация вакансий в соответствии с уравнением (10.11) становится большой и ограничи-

вает число прыжков за время жизни избыточных дефектов. Это снижает вклад радиационно-стимулированной диффузии и доминирующей становится тепловая диффузия.

Сделаем несколько замечаний относительно пространственного распределения и глубины проникновения радиационно-стимулированной диффузии, а также относительно влияния конечной скорости распыления на диффузионное перераспределение в приповерхностной области.

Скорость зарождения дефектов при ионной бомбардировке зависит от глубины. При большой энергии налетающих ионов (например, превышающей несколько десятков килоэлектронвольт) скорость зарождения дефектов сначала возрастает по мере их торможения, затем проходит через максимум и быстро падает до нуля в конце трека иона. При низкой энергии ионов максимум скорости зарождения находится вблизи поверхности. В низкотемпературном режиме спонтанной рекомбинации «радиационно-стимулированная» диффузия, как и каскадное перемешивание, ограничена глубиной области зарождения дефектов. При высоких температурах, когда становится существенной миграция дефектов, радиационно-стимулированная диффузия не ограничивается областью их зарождения, а простирается значительно глубже благодаря миграции дефектов в неискаженную область. Эти дефекты дают вклад в стимулированную диффузию до тех пор, пока не аннигилируют на стоках или не рекомбинируют. Время жизни дефектов в неискаженной области значительно выше, чем в области радиационных искажений, и, как следствие, при повышенных температурах интенсивная диффузия обнаруживается на глубинах, значительно превышающих пробег ионов. Авторы работ [9, 39] наблюдали обеднение медью сплава Ni—Cu после распыления при повышенных температурах. Глубина обедненного слоя на несколько порядков превышала пробег распыляющих ионов. Наблюдавшиеся диффузионные пробег оказались значительно выше, чем можно было ожидать для обычной термической диффузии.

Как обсуждалось в п. 10.2.1 при распылении однородной толстой мишени из сплава равновесное состояние устанавливается, если состав потока распыляемых атомов соответствует составу сплава. При этом слой измененного состава перемещается в глубь мишени по мере распыления поверхности. Его толщина и распределение компонент определяются диффузионными процессами в приповерхностной области мишени. Ниже обсудим в весьма упрощенном виде протяженность этого слоя и ее взаимосвязь с коэффициентом диффузии при распылении.

Преимущественное распыление одной из компонент сплава и образование слоя измененного состава при облучении — не уникальное явление. Нечто подобное происходит при избирательном испарении или электролитическом растворении Zn из сплавов Cu—Zn [40]. Образование слоя с измененными свойствами при электролитическом растворении в результате преимущественного

ухода с поверхности одного из элементов и диффузии в приповерхностную область сплава было изучено теоретически авторами работ [41, 42]. Их результаты были применены к процессам распыления сплавов сначала Пиккерингом, а затем в более корректной форме Хоу.

Рассмотрим в весьма упрощенной форме равновесное состояние для получения некоторых достаточно грубых (по порядку величины) оценок, связывающих коэффициент диффузии, толщину слоя измененной концентрации и скорость распыления поверхности двойного сплава. Предположим, что поверхность мишени перпендикулярна к оси z лабораторной системы координат, а ее положение в момент времени t задается уравнением $z_s(t) = z_s(0) + vt$, где v — скорость распыления. Обозначим зависимость концентрации A -атомов в полубесконечной мишени от времени t и глубины залегания z через $C_A(z, t)$. В соответствии со вторым законом Фика взаимосвязь скорости изменения локальной концентрации, градиента концентрации и коэффициента диффузии для $z \gg z_s(t)$ имеет вид

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C_A}{\partial z} \right). \quad (10.13)$$

Как показано в [42], при соответствующем выборе начальных и граничных условий и упрощающем допущении о независимости коэффициента диффузии от z , уравнение (10.13) можно решить аналитически. В случае равновесного состояния решение (10.13) для $z \gg vt$ имеет весьма простой вид

$$C_A(z, t) = C_A^0 + (C_A^* - C_A^0) \exp[-(v/D)(z - vt)], \quad (10.14)$$

где $C_A^0 = C_A(\infty, t)$ — концентрация атомов A в однородном сплаве; C_A^* — поверхностная концентрация атомов A , обусловленная преимущественным распылением, обсуждавшимся в п. 10.2.1.

Уравнение (10.14) описывает равновесный концентрационный профиль, перемещающийся в глубь мишени по мере распыления поверхности. Профиль характеризуется экспоненциальным переходом от поверхностной концентрации C_A^* к объемной C_A^0 . Длина затухания определяется соотношением

$$\delta = D/v. \quad (10.15)$$

Хотя предположение о постоянстве коэффициента диффузии при распылении является достаточно грубым, его можно использовать для получения оценок на основе уравнения (10.15).

Толщина слоя измененных свойств, характеризуемая δ , определяется отношением коэффициента радиационно-стимулированной диффузии D к скорости распыления v , которые зависят от скорости зарождения смещений вблизи поверхности K . Взаимосвязь скорости распыления и зарождения смещений показана в [18, 19], а в

[22] применена к проблеме разрешения по глубине при анализе профилей распыления. Воспользуемся весьма простым приближением для скорости распыления

$$v \approx K_0 (E_{\text{э.см}}/U_s)^{1/2} \gamma \sqrt{b}, \quad (10.16)$$

где K_0 — объемная скорость зарождения смещений (число смещений на атом в секунду) вблизи поверхности; $E_{\text{э.см}}$ — эффективная пороговая энергия смещения, используемая в модифицированном уравнении Кинчина — Пиза и в некоторых часто используемых для расчета интенсивности смещения машинных кодах [44, 45]; U_s — средняя энергия связи атомов на поверхности сплава; $\beta (\leq 1/2)$ — геометрический коэффициент, учитывающий возможность распыления лишь тех атомов, которые получили импульс, направленный наружу; $\gamma (\approx 1/2)$ — коэффициент, учитывающий, что только каскадные процессы, направленные внутрь мишени, дают вклад в распыление, тогда как при определении объемной интенсивности смещения учитываются каскады во всех направлениях от смещенного атома; $b (\approx \Omega^{1/3} \approx b)$ (т. е. равно расстоянию между ближайшими соседями) — эффективная толщина слоя, из которого выбиваются распыленные атомы. Недавно была составлена таблица значений поверхностной энергии связи и пороговой энергии смещения для многих металлов, и показано, что для большинства из них отношение $E_{\text{э.см}}/U_s$ находится в диапазоне 7...11 [22]. Полагая, что это отношение равно 9, $\beta = 1/2$ и $\gamma = 1/2$, для скорости распыления получаем оценку

$$v \approx 2.25 b K_0, \quad (10.17)$$

что соответствует двум-трем монослоям на смещение атома в приповерхностной области.

Объединяя уравнения (10.17) и (10.15) и полагая $b = 2.5 \times 10^{-8}$ см, получим оценку для толщины слоя измененного состава $\delta = D/(5.6 \cdot 10^{-8} K_0)$. (10.18)

Для скорости 10^{-3} смещений на атом в секунду (см. рис. 8.1) коэффициент диффузии $\sim 3 \cdot 10^{-17}$ см²/с при низкотемпературном каскадном перемешивании ($\leq 200^\circ\text{C}$) и $\sim 5 \cdot 10^{-15}$ см²/с при диффузии на стоках, доминирующей, если температура $\sim 600^\circ\text{C}$. Соответствующие равновесные значения толщины слоя с измененными свойствами равны ~ 50 А ($\leq 200^\circ\text{C}$) и ~ 1 мкм ($\sim 600^\circ\text{C}$).

Следует сделать несколько замечаний относительно приведенных оценок. При получении уравнения (10.15) и, следовательно, (10.16) предполагается, что значение D постоянно в пределах диффузионной области. Для низкотемпературного режима каскадного перемешивания это предположение справедливо, если область зарождения дефектов превосходит толщину слоя измененного состава. Поскольку коэффициент диффузии, связанной с каскадным перемешиванием, пропорционален скорости смещений v , толщина слоя измененного состава не зависит от скорости распыления и слабо зависит от массы и энергии распыляющих ионов, а область

нарушений должна превосходить толщину слоя измененных свойств. Однако при низкотемпературном атермическом режиме перемешивания толщина слоя измененных свойств не может превосходить величину области нарушений.

Несколько иная ситуация наблюдается при повышенных температурах, когда становится существенной тепловая миграция радиационных дефектов и радиационно-стимулированная диффузия сказывается на глубинах, значительно превышающих область нарушений. Согласно данным [39] глубина слоя измененных свойств в медном сплаве с массовой долей никеля 40% (Cu—40% Ni) составляла 50, 500 Å и несколько тысяч ангстрем после двухчасового распыления при температуре соответственно 300, 350 и 450°C (рис. 10.2). Даже для установления равновесного состояния толщина измененного слоя (~30 Å) многократно превосходит проективный пробег ионов Ag^+ энергией 5 кэВ. Ясно, что при высокотемпературном распылении радиационно-стимулированная диффузия распространяется на расстояния, значительно превышающие область разрушений.

На основании уравнения (10.15) получены оценки коэффициента диффузии для температур 300, 350 и 450°C, которые оказались равными $2 \cdot 10^{-15}$, $2 \cdot 10^{-14}$ и несколько единиц $\times 10^{-13}$ см²/с. Величина δ определялась экспериментально, а скорость распыления составляла 0,5 Å/с. Следует отметить значительное усиление диффузии под действием облучения в пределах измененного слоя, а возможно, и глубже. Полученные оценки для коэффициента диффузии выше оценок, приведенных на рис. 8.1, однако не на столько, чтобы говорить о противоречивости результатов. На рис. 10.2 приведены данные, полученные при распылении со скоростью подповерхностных смещений, на два порядка превышающей аналогичную величину для данных гл. 8.

Зависящее от времени решение уравнений для преимущественного распыления и диффузии, полученное в [42], показывает, что равновесное состояние достигается лишь после распыления на глубину, в несколько раз превышающую толщину слоя измененных свойств. Этот вывод полностью согласуется с результатами [9, 39].

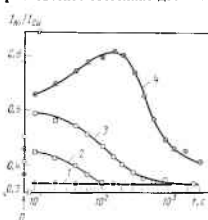


Рис. 10.2. Зависимость отношения Оже-пиков никеля (716 эВ) и меди (920 эВ) I_{Ni}/I_{Cu} от времени распыления t при комнатной температуре. Глубина выхода ~15 Å, скорость распыления 0,5 Å/с. Образцы предварительно подвергались распылению в течение 2 ч при следующих температурах:

кривая 1 — 200°C, 2 — 300°C, 3 — 350°C, 4 — 450°C. Точки на осм ординат соответствуют исходной поверхности (П) образцов

10.2.4. Адсорбция Гиббса

В ряде случаев изменение состава поверхности в сравнении с объемом приводит к уменьшению свободной энергии. Такая перестройка происходит спонтанно, если температура достаточно высока для развития диффузионных процессов. Это явление, называемое адсорбцией Гиббса, или термической поверхностной сегрегацией, рассмотрено в обзоре [46]. У сплавов изменение состава может быть весьма значительно, но простирается на один, максимум на два атомных слоя [47]. Поскольку число атомов в объеме намного больше, чем на поверхности, объемный состав при установлении термического равновесия практически не изменяется.

Количественно данный тип сегрегации может быть описан введением в рассмотрение поверхностных концентраций C_A^s и C_B^s , отличающихся от объемных C_A^b и C_B^b . В равновесных условиях концентрации компонент на поверхности и в объеме связаны соотношением

$$\left(\frac{C_A^s}{C_B^s}\right) = \left(\frac{C_A^b}{C_B^b}\right) \exp[-\Delta H_A/(kT)], \quad (10.19)$$

где ΔH_A — теплота адсорбции, определяемая как изменение энthalпии, связанное с обменом местами находящихся в объеме А-и В-атомов на поверхности.

При повышенных температурах равновесие, определяемое уравнением (10.19), достигается за счет потока А-атомов, который описывается соотношением

$$J_A \Omega = (v_A^s C_A^s C_B^b - v_A^b C_A^b C_B^s) b^*, \quad (10.20)$$

где b^* — толщина поверхностного слоя, примерно равная кратчайшему межатомному расстоянию b . Взаимосвязь между частотой перехода атомов с поверхности в объем v_A^s и частотой перехода из объема на поверхность легко получить из уравнения (10.19) и условия $J_A = 0$ при достижении равновесия

$$v_A^s = v_A^b \exp[\Delta H_A/(kT)]. \quad (10.21)$$

Простая физическая интерпретация уравнения (10.21) заключается в том, что активационная энthalпия для перемещения в объем атома, сегрегирующего к поверхности элемента ($\Delta H_A < 0$) значительно превосходит миграционную энthalпию в объеме под действием теплоты адсорбции. Благодаря меньшей вероятности термически активируемых переходов А-атомов с поверхности в объем устанавливается различие в концентрации атомов на поверхности и в объеме.

Изменение поверхностной концентрации под действием адсорбции Гиббса выражается в возрастающей потере поверхности активных или сегрегирующих элементов даже в отсутствие пре-

имущественного распыления, как это отмечалось в п. 10.2.1. Однако непрерывный уход элемента A вследствие адсорбции Гиббса требует, чтобы скорости диффузии атомов в поверхностный диффузионный слой атомов из нижележащего были значительно выше скорости распыления поверхности. Используя уравнение (10.15) со значением $\delta \approx 5 \text{ \AA}$ (два атомных слоя) и полагая скорость распыления равной $1 \text{ \AA/с}$, можно показать, что адсорбция Гиббса становится существенной, если коэффициент диффузии больше чем $\approx 5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$. В случае металлов такие значения коэффициента диффузии реализуются, как правило, при температуре, примерно равной половине абсолютной температуры плавления T_p . Благодаря усилению термической диффузии при распылении вклад адсорбции Гиббса становится ощутимым при более низких температурах ($\sim 0,3 T_p$). Следует отметить, что атермическое перемешивание делает невозможной адсорбцию Гиббса, и в режиме низкотемпературного перемешивания поверхностная сегрегация не происходит.

В п. 10.2.1 было показано, что в равновесных условиях состав поверхности определяется преимущественным распылением. Роль адсорбции Гиббса в равновесных условиях сводится к понижению концентрации в слое, примыкающем к поверхности, до значений, позволяющих поддерживать поверхностную концентрацию на уровне, диктуемом преимущественным распылением.

10.2.5. Радиационно-стимулированная сегрегация

Как уже отмечалось, при не слишком низкой температуре дефекты, образованные при миграции распыляющихся ионов, перемещаются, пока не рекомбинируют или не аннигилируют на стоках типа поверхностей, дислокаций, скоплений дефектов. Пространственное разделение процессов возникновения и аннигиляции дефектов в ряде случаев приводит к появлению постоянных потоков дефектов, например, к поверхности или от области пика разрушений к областям низкой плотности дефектов, лежащих впереди и позади пика разрушения. Движение дефектов вызывает движение атомов. Так, вакансии обмениваются местоположением с соседним атомом, атом внедрения перескакивает в соседнее междоузлие, при этом атомы, находящиеся в позиции замещения, могут переходить в положение внедренных, и наоборот. В сплавах, как правило, дефекты перемещаются с помощью атомов одной из компонент. Следовательно, возникает взаимодействие между потоком дефектов и потоком атомов соответствующей компоненты. Существование и взаимодействие потоков дефектов и атомов приводит к неоднородному микроструктурному распределению компонент в сплаве с однородной исходной структурой фаз. Это явление, называемое радиационно-стимулированной сегрегацией, интенсивно изучалось на протяжении последних лет. Большое число исследований по радиационно-стимулированной сегрегации описано в [48, 49].

В гл. 8 также содержится обзор работ по модификации поверхностных слоев под действием радиационно-стимулированной сегрегации.

Сформулируем основные положения радиационно-стимулированной сегрегации в двойном сплаве состава $A-B$ в предположении о возможности разделения потоков дефектов на потоки A -и B -атомов, а также на потоки, идущие по вакансиям v и по междоузлиям i [34]. В принятых допущениях можно записать следующие соотношения для концентрационных зависимостей атомных потоков J_A , J_B и потоков дефектов J_v , J_i :

$$\begin{aligned} J_{JA} &= -(d_{AA}C_v + d_{AI}C_i) \nabla C_A + d_{AA}C_v \nabla C_v - d_{AI}C_i \nabla C_i; \\ J_{JB} &= -(d_{BB}C_v + d_{BI}C_i) \nabla C_B + d_{BB}C_v \nabla C_v - d_{BI}C_i \nabla C_i; \\ J_v &= -(d_{vA}C_A + d_{vB}C_B) \nabla C_v + d_{vA}C_v \nabla C_A + d_{vB}C_B \nabla C_B; \\ J_i &= -(d_{iA}C_A + d_{iB}C_B) \nabla C_i - d_{iA}C_i \nabla C_A - d_{iB}C_B \nabla C_B. \end{aligned} \quad (10.22)$$

Необходимость введения среднего атомного объема Ω обусловлена тем, что все концентрации в уравнениях (10.22) выражены в атомных долях. Коэффициенты диффузии d_{AA} , d_{AI} , d_{BB} , d_{BI} соответствуют введенным в п. 10.2.3 при обсуждении уравнений (10.10) и (10.12). В частности, $d_{AA}C_v$ и $d_{AI}C_i$ — парциальные коэффициенты диффузии A -атомов по вакансионному механизму и междоузлиям, а $d_{vA}C_A$ и $d_{vB}C_B$ — парциальные коэффициенты диффузии междоузлий, мигрирующих соответственно через A - и B -атомы. Первые слагаемые в правых частях уравнений (10.22) — те составляющие потоков компонент, которые обусловлены их собственным градиентом концентрации, вторые и третьи слагаемые — составляющие, обусловленные движением других компонент, например $d_{AA}C_v \nabla C_v$ и $-d_{AI}C_i \nabla C_i$ — потоки A -атомов, вызванные движением вакансий и междоузлий через A -атомы. Заметим, что перекрестные слагаемые, описывающие взаимодействие атомов и вакансий, имеют положительные знаки, поскольку движение вакансий вызывает движение атомов в противоположном направлении, и наоборот.

Из уравнения (10.22) [34] следует, что увеличение концентрации компонента A в области стока дефектов, например у поверхности происходит, если $d_{AI}/d_{BI} > d_{AA}/d_{BB}$, т. е. когда преимущественная миграция междоузлий через A -атомы перевешивает миграцию вакансий по этому механизму. Наоборот, обеднение области стока A -атомами происходит при условии $d_{AI}/d_{BI} < d_{AA}/d_{BB}$. Поверхность является важным стоком дефектов при распылении и радиационно-стимулированной сегрегации элемента к поверхности вызовет его потерю даже в отсутствие преимущественного распыления. Как и в случае адсорбции Гиббса, радиационно-стимулированная сегрегация в конечном итоге приводит к обеднению подповерхностной области мишени сегрегирующим элементом до уровня, диктуемого интенсивностью поверхностного распыления и поверхностной концентрацией в равновесных условиях.

На сегодня хорошо установлен факт радиационно-стимулированной сегрегации кремния, растворенного в Ni [50]. По неопубликованным данным Рена и Боккио, ими исследовались низко- и высокоэнергетические Оже-переходы при распылении мишени из сплава Ni—Si в температурном диапазоне 30...600°C. Их результаты показывают, что состав первых нескольких монослоев мало отличается от состава объема сплава во всем диапазоне температур. Это позволяет говорить о незначительности преимущественного распыления сплава.

Однако наблюдаемое при повышенных температурах распыления обеднение приповерхностного слоя атомами кремния, свидетельствует о наличии радиационно-стимулированной сегрегации кремния и, возможно, адсорбции Гиббса.

10.3. Модельные расчеты

Число экспериментальных данных по исследованию изменения состава при распылении с целью выяснения роли различных физических процессов, обсуждавшихся выше, весьма ограничено. В работах [9, 39, 51, 52] отмечено наличие поверхностной сегрегации Si в сплавах Cu—Ni при повышенных температурах. Модель двухступенчатой сегрегации привлечена авторами работ [53] для объяснения результатов по распылению пленок Ni—Au при повышенных температурах. В целом же проведенных экспериментальных исследований недостаточно для однозначных выводов. Поэтому рассмотрим некоторые результаты модельных расчетов [54, 55], которые позволяют лучше понять процессы, происходящие при распылении.

Модель расчета основана на анализе системы уравнений связи в частных производных, описывающих пространственное и временное изменение состава сплава и концентрации дефектов при распылении. Модель учитывает преимущественное распыление, каскадное перемешивание, радиационно-стимулированную диффузию, адсорбцию Гиббса и радиационно-стимулированную сегрегацию, но не учитывает имплантацию атомами отдачи. Система уравнений диффузии и скоростей реакции, т. е. уравнений второго закона Фика с учетом источников и стоков, описывающая изменение состава сплава и концентрации дефектов, может быть записана в виде

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\nabla(J_A) - D_A^{\text{дсп}} \nabla C_A; \quad (10.23a)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla(J_C) + K_0 - R; \quad (10.23б)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla(J_i) + K_0 - R, \quad (10.23в)$$

где K_0 и R — локальные, зависящие от координат скорости генерации и рекомбинации вакансий и междоузлий (выраженные в

количестве событий на один атом в секунду). Сомножитель Ω введен в уравнения (10.23), чтобы использовать атомные единицы для C_A , K_0 , R . Потоки J_A , J_C , J_i , как следует из уравнений (10.22), включают вклады термической и радиационно-стимулированной диффузии, а также радиационно-стимулированной сегрегации, но не содержат вклада от каскадного перемешивания при наличии градиента состава. Слагаемое, учитывающее градиент состава, содержится в уравнении (10.23a), в котором $D_A^{\text{дсп}}$ — коэффициент диффузии, определяемой, как отмечалось в п. 10.2.1, исключительно процессом смещения. Уравнение для B -атомов не следует включать в систему (10.23), так как оно не является независимым и, если пренебречь незначительной концентрацией дефектов, то $C_B = 1 - C_A$.

Выбирая подходящие краевые и начальные условия, можно получить численные решения (10.23) для зависящих от времени распределений атомов и дефектов [54]. Эффекты преимущественного распыления и адсорбции Гиббса учитываются в предложенной модели при рассмотрении поверхностного слоя как отдельной фазы.

Приведенные ниже результаты получены для физических параметров, соответствующих сплаву Cu — 40% Ni [55]. Предполагалось, что атомы меди в основном обмениваются с вакансиями. Энергии миграции вакансий по атомам Cu и Ni взяты равными 0,77 и 0,82 эВ соответственно. Первое из приведенных значений соответствует энергии миграции вакансий в чистой меди, а второе — миграции вакансий через атомы в сплавах Cu—Ni. Энергия междоузельной миграции была взята равной 0,12 эВ для обоих элементов сплава. Данный набор параметров приводит к выводу об обеднении медью поверхности и обогащении области максимальной плотности дефектов. Этот результат соответствует экспериментальным исследованиям радиационно-стимулированной сегрегации в сплавах Cu—Ni [56]. При учете адсорбции Гиббса использовалось значение теплоты адсорбции атомов меди, равное — 0,25 эВ.

Скорости распыления и генерации дефектов, использованные в расчетах, были присущи ионам Ar^+ энергией 5 кэВ. Вероятности распыления для Cu и Ni составляли соответственно 5,5 и 2,75 атом/ион на единицу концентрации. Профиль распределения дефектов определялся с использованием разложения Эджворта. Максимум повреждений находится на глубине 7А, а глубина дефектного слоя составляет ~30 А. Считалось, что при плотности потока ионов $2,5 \cdot 10^{14}$ ион/(см²·с), т. е. 40 мкА/см², максимальная скорость зарождения дефектов составляла $K_0 = 1$ см/атом·с. Коэффициент диффузии, обусловленной каскадным перемешиванием, был взят равным $D_A^{\text{дсп}} = 30(b^2/6)K_0$, т. е. 30 перемещений ближайших соседей на одно смещение.

На рис. 10.3 показано изменение пространственного распределения атомов Cu в ходе распыления при температуре 400°C (по

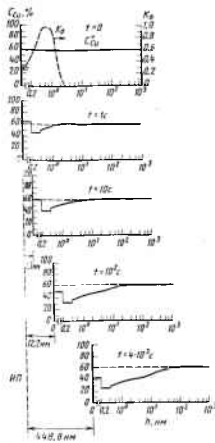
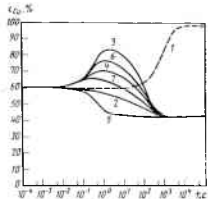


Рис. 10.3. Временная эволюция концентрационного профиля атомов меди в сплаве Cu—40% Ni при распылении ионами Ag⁺ энергией 5 кэВ. Распыление проводится при температуре 400°C и интенсивности потока ионов 2.5×10^{14} ион/(см²·с). Скорость распыления при концентрации компонент, соответствующей объемному, равна 1,26 Å/с. На рисунках показан профиль скорости образования дефектов K_0 , выраженный числом смещений на атом в секунду и толщина распыленного поверхностного слоя. Вертикальная штриховая линия соответствует исходной поверхности (ИП), по осям абсцисс отложено расстояние от поверхности h , а по осям ординат — концентрация меди C_{Cu} . При времени распыления $4 \cdot 10^3$ с достигалось равновесное состояние

Рис. 10.4. Зависимость поверхностной концентрации меди C_{Cu} в сплаве Cu—40% Ni от времени распыления с ионами Ag⁺ с энергией 5 кэВ. Температура распыления $T = 400^\circ\text{C}$, интенсивность потока ионов $\Phi = 2.5 \cdot 10^{14}$ ион/(см²·с). Приведены кривые, полученные в предположении действия следующих механизмов перемещения атомов [55]:

1 — адсорбция Гиббса (АГ); 2 — преимущественное распыление (ПР) плюс радиационно-стимулированная диффузия (РСД); 3 — ПР+РСД+АГ; 4 — ПР+РСД+АГ+(КП) (каждое перемещение); 5 — ПР+РСД+РСС (радиационно-стимулированная сегрегация); 6 — ПР+РСД+АГ+РСС; 7 — ПР+РСД+РСС+АГ+КП

данным Лэма и Видерихса, 1981 г.). На верхнем графике ($t = 0$) пунктирной линией показано изменение интенсивности образования дефектов K_0 по глубине. На приведенных графиках использован логарифмический масштаб, чтобы подчеркнуть различие между быстрым изменением состава вблизи поверхности и медленным на больших глубинах. Состав первых двух атомных слоев (толщина каждого равна 2,06 Å) показан в виде ступенек. На рисунке также приведено изменение во времени толщины



распыленного поверхностного слоя. Зависимость скорости распыления от времени обусловлена изменением состава поверхности при распылении. Концентрация атомов Cu на поверхности C_{Cu}^s сначала быстро возрастает благодаря адсорбции Гиббса, а затем снижается до равновесного состояния, определяемого соотношением

$$(C_{Cu}^s/C_{Ni}^s)_{p,c} = (\bar{p}_{Ni}/\bar{p}_{Cu}) (C_{Cu}^b/C_{Ni}^b).$$

В равновесном состоянии состав поверхностного слоя определяется вероятностью распыления компонент сплава $\bar{p}_{Cu}$ и $\bar{p}_{Ni}$ и объемным составом C_{Cu}^b и C_{Ni}^b , причем, как отмечалось в п. 10.2.1, состав потока распыленных атомов равен объемному составу сплава.

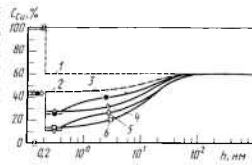
Влияние различных процессов на время эволюции поверхностной концентрации и на равновесные профили проиллюстрировано на рис. 10.4 и 10.5. Расчеты были проведены для различных сочетаний преимущественного распыления, перемещения, радиационно-стимулированной диффузии, адсорбции Гиббса и радиационно-стимулированной сегрегации.

На рис. 10.4 показана временная зависимость концентрации атомов меди на поверхности сплава, рассчитанная для температуры 400°C [42].

В отсутствие облучения адсорбция Гиббса приводит к сильному обогащению атомами Cu (массовая доля до 99,1%) наружного атомного слоя (кривая 1). При облучении и учете только преимущественного распыления и радиационно-стимулированной диффузии (кривая 2) поверхностная концентрация меди монотонно снижается до равновесного состояния, определяемого отношением вероятностей распыления и объемным составом. Истинное равновесное состояние достигается лишь после того, как скорость ухода атомов Cu и Ni из слоя измененного состава компенсируется поступлением этих атомов из объема за счет перемещения слоя измененных свойств. В равновесном состоянии $C_{Cu}^s \approx 43\%$. При учете адсорбции Гиббса (кривая 3) C_{Cu}^s быстро возрастает при кратковременном облучении (<1 с) благодаря радиационно-сти-

Рис. 10.5. Влияние различных комбинаций пяти основных процессов, перечисленных в подписи к рис. 10.4, на равновесный концентрационный профиль меди C_{Cu} в случае распыления при температуре 400°C. По оси абсцисс отложено расстояние от поверхности h :

1 — механизм АГ в необлучаемом сплаве; 2 — ПР+РСД; 3 — ПР+РСД+АГ+РСС+КП; 4 — ПР+РСД+АГ+КП; 5 — ПР+РСД+АГ+РСС; 6 — ПР+РСД+АГ



мулированной адсорбции, затем медленно понижается до равновесного состояния. Учет перемешивания уменьшает влияние адсорбции Гиббса (кривая 4). Если учесть только преимущественное распыление, радиационно-стимулированную диффузию и радиационно-стимулированную сегрегацию (кривая 5 на рис. 10.4, см. также рис. 10.5), C_{Cu} будет быстро понижаться до равновесного состояния благодаря доминирующему влиянию сегрегации. Если добавляется адсорбция Гиббса (кривая 6 на рис. 10.4), то эффект радиационно-стимулированной сегрегации маскируется, преобладающей оказывается адсорбция Гиббса, вызывающая на короткое время повышение C_{Cu} . В дальнейшем доминирующим становится преимущественное распыление. Наконец, с добавлением преимущественного распыления (кривая 7), т. е. с учетом всех механизмов C_{Cu} в начальный период возрастает, а затем уменьшается до равновесного значения. Благодаря радиационно-стимулированной сегрегации в период установления равновесия кривая 7 проходит ниже, чем кривая 4.

Влияние различных комбинаций действующих механизмов на профиль равновесной концентрации атомов Си при 400°C иллюстрируется зависимостями рис. 10.5, взятыми из неопубликованной работы Лэма и Видериха. Так же как и на рис. 10.3, по оси абсцисс используется логарифмический масштаб, подчеркивающий быстрое изменение концентрации вблизи поверхности, а состав первых двух атомных слоев показан ступенчатой кривой. В отсутствие облучения адсорбция Гиббса вызывает сильное обогащение медью поверхностного слоя атомов. Если в расчетах учитывать лишь преимущественную сегрегацию и радиационно-стимулированную диффузию, то приходим к выводу об обеднении медью приповерхностной области в процессе распыления. Поверхностная концентрация атомов Си приобретает равновесное значение, определяемое отношением коэффициентов распыления и составом объема материала, независимо от действующих механизмов массопереноса. Учет адсорбции Гиббса вызывает еще большее обеднение приповерхностной области медью. Это обеднение уменьшается на промежуточных глубинах, если учесть радиационно-стимулированную сегрегацию, поскольку суммарный приток атомов Си в область лика нарушений направлен в сторону, противоположную потоку вакансий. Каскадное перемешивание уменьшает градиент концентрации и различие в концентрации между поверхностной «фазой» и объемом материала, снижая таким образом, обеднение медью. Профиль, полученный с учетом всех механизмов, показывает большее снижение концентрации меди в подповерхностной области, чем при учете лишь преимущественной сегрегации и радиационно-стимулированной диффузии. Глубина обедненного слоя определяется интенсивностью радиационно-стимулированной диффузии.

При значениях длины затухания $\delta \approx 300$ Å, скорости распыления $v \approx 1,2$ Å/с коэффициент стимулированной диффузии D соглас-

но уравнению (10.15) равен $4 \cdot 10^{-14}$ см²/с. При этом для распыления материала на глубину слоя измененных свойств необходимо 250 с. Это значение согласуется со временем установления равновесного состояния (см. рис. 10.4). Таким образом, оценки, описанные в п. 10.2.3, подтверждаются модельными расчетами.

Температурная зависимость индуцированного распылением изменения состава иллюстрируется с помощью температурных зависимостей C_{Cu} , представленных на рис. 10.6 [55]. При температуре, близкой к комнатной, адсорбцией Гиббса можно пренебречь и C_{Cu} монотонно изменяется до достижения равновесного состояния. С увеличением температуры, влияние радиационно-стимулированной адсорбции Гиббса становится сильнее; C_{Cu} быстро возрастает при кратковременном облучении и дальше уменьшается до достижения равновесного состояния. С увеличением температуры от 20 до 700°C время установления равновесия изменяется от 80 до 10⁵ с. Этот рост является следствием возрастания толщины равновесного слоя с измененными свойствами при увеличении температуры (см. рис. 8.8). При температуре ниже 100°C подвижность точечных дефектов ограничена и изменение состава поверхностного слоя определяется преимущественным распылением и каскадным перемешиванием. Глубина слоя с измененными свойствами

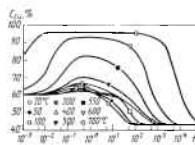


Рис. 10.6. Временные зависимости концентрации меди C_{Cu} на поверхности сплава Си — 40% Ni в процессе распыления при разной температуре. Распыление проводилось ионами Ar⁺ энергией 5 кэВ при интенсивности потока $\Phi = 2,5 \times 10^{14}$ ион/(см²·с).

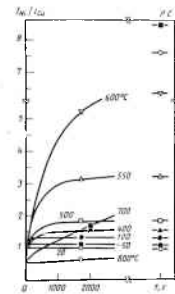


Рис. 10.7. Отношение интенсивностей Оже-пиков никеля (716 эВ) и меди (920 эВ) $I_{\text{Ni}}/C_{\text{Cu}}$ в зависимости от времени распыления t ионами Ar⁺ энергией 5 кэВ поверхности сплава Си — 40% Ni. Интенсивность потока ионов $\Phi = 2,5 \cdot 10^{14}$ ион/см², а температура облучения указана на графиках. Столбец точек в правой части рисунка соответствует отношениям интенсивностей в равновесном состоянии (PC)

вами примерно равна глубине области, где образуются дефекты, а время распыления материала на глубину нескольких слоев с измененными свойствами невелико. При температуре выше 100°C адсорбция Гиббса, радиационно-стимулированная диффузия и радиационно-стимулированная сегрегация дают возрастающий вклад, а толщина слоя с измененными свойствами и время, необходимое для установления равновесного состояния, быстро возрастают с температурой.

Возрастание времени установления равновесного состояния и степени обеднения приповерхностной области атомами Cu (или обогащения Ni) при увеличении температуры иллюстрируется данными рис. 10.7 из упоминавшейся неопубликованной работы Лэма и Видерзиха. На рисунке приведены расчетные временные зависимости отношения Оже-пиков J_{Ni}/J_{Cu} (716 эВ)/ J_{Cu} (920 эВ). При температурах ниже 500°C равновесное состояние устанавливается относительно быстро. Увеличение температуры приводит к росту времени достижения равновесия. Например, при температуре 700°C равновесие устанавливается за $\sim 10^5$ с. Зависимость скорости обеднения приповерхностной области медью от температуры носит экстремальный характер с максимумом при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$. Отношение интенсивностей Оже-пиков, рассчитанное для равновесного состояния, мало изменяется при температурах ниже 500°C, поскольку перемешивание подавляет адсорбцию Гиббса. В этих условиях обеднение приповерхностной области медью слабо зависит от температуры. При температурах выше 500°C преобладает адсорбция Гиббса, концентрация меди в приповерхностной области сильно зависит от температуры, а отношение интенсивностей Оже-пиков быстро возрастает с температурой, достигая максимума при $\sim 700^\circ\text{C}$. В области более высоких температур адсорбция Гиббса снижается, обеднение приповерхностной области медью оказывается меньше, чем при 700°C, но простирается эта область на значительно большие глубины. Отношение интенсивностей Оже-пиков в равновесном состоянии при температурах выше 700°C должно уменьшаться. Расчетные зависимости времени установления равновесия и температурной зависимости величины Оже-пиков хорошо согласуются с экспериментальными данными [9, 39].

10.4. Обобщение и выводы

В работе рассмотрены современные представления об изменении состава сплавов при радиационном распылении. В последние годы установлено, по крайней мере, шесть различных процессов, сопровождающихся изменением состава: преимущественное распыление, имплантация атомами отдачи, каскадное перемешивание, радиационно-стимулированная диффузия, адсорбция Гиббса и радиационно-стимулированная сегрегация. Взаимодействие отдельных процессов делает радиационно-стимулированное изменение состава достаточно сложным явлением. Все перечисленные процес-

сы в той или иной степени изучены экспериментально и теоретически. Подчас это изучение не было непосредственно связано с распылением (например, исследование термической сегрегации и радиационных эффектов в твердых телах). Таким образом, несмотря на то что специальных работ по исследованию модификации поверхностей при распылении выполнено сравнительно мало, достигнуто хорошее физическое понимание всех его составляющих.

Проще всего описать распыление при низких температурах, когда работают только атермические процессы, т. е. преимущественное распыление, имплантация атомами отдачи и каскадное перемешивание. В сплаве с первоначально однородным составом преимущественное распыление одной из компонент, перераспределение компонент за счет имплантации атомами отдачи и внедрения распыляющих ионов приводят к формированию слоя измененного состава. Равновесное состояние в мишени устанавливается после распыления поверхности на глубину, в несколько раз превосходящую толщину слоя измененных свойств. Толщина слоя примерно равна проективному пробегу распыляющих ионов, а концентрационные профили определяются каскадным перемешиванием.

При повышении температуры увеличивается подвижность радиационных дефектов и параметры слоя с измененным составом (кинетика образования, протяженность, концентрационные профили) определяются адсорбцией Гиббса, радиационно-стимулированной диффузией и сегрегацией. Эти процессы, требующие термически активируемого движения дефектов, могут вызывать нестационарные, направленные противоположно равновесным, изменения состава поверхностных слоев. В равновесном состоянии состав поверхности всегда определяется преимущественным распылением и обменным составом. Глубина измененного слоя при повышенных температурах может на порядки превосходить проективный пробег ионов. Механизм явления связан с радиационно-стимулированной диффузией и сегрегацией, распространяющимися на слои, расположенные на глубине, значительно превышающей область зарождения дефектов. Увеличение толщины модифицированного слоя вызывает возрастание времени установления равновесного состояния.

На сегодня хорошо известна физическая суть процессов, ответственных за изменение состава приповерхностных слоев. Вместе с тем еще далека возможность проведения надежных количественных расчетов. Основной причиной является недостаток информации, во-первых, о таких необходимых для расчета параметрах, как энергия образования, движения и связи дефектов, а во-вторых, о процессах образования кластеров дефектов. Кластерообразование обуславливает температурную зависимость структуры стоков дефектов внутри области их генерации и вне ее. В свою очередь, это определяет интенсивность и глубину развития радиационно-стимулированной диффузии и сегрегации. В приведенном

обзоре кластерообразование не рассматривалось ввиду ограниченности и отрывочного характера имеющейся информации.

Сложность и многочисленность механизмов изменения состава и структуры поверхностных слоев при распылении дают возможность эффективно управлять этими характеристиками. Энергия и масса налетающего иона влияют на относительную величину скорости распыления и образования дефектов, а также на величину области нарушений. Температура оказывает влияние на время жизни дефектов и, следовательно, на интенсивность радиационно-стимулированной диффузии и сегрегации. В работе [57] обнаружено существенное различие в концентраторных профилях легирующих ионов при низких и комнатной температурах. Ионы фосфора (125 кэВ), имплантированные в Ni при температуре 90 K, остаются локализованными на глубине, определяемой проективным пробегом и образуют аморфную фазу, если концентрация фосфора превосходит $\sim 20\%$. В случае имплантации ионов P^+ (125 кэВ) при температуре 300 K наблюдается их миграция к поверхности и рост аморфной фазы $Ni_{0.8}P_{0.2}$ от поверхности в глубь мишени по мере увеличения концентрации фосфора на межфазной границе за счет радиационно-стимулированной сегрегации. Энергия имплантации достаточно высока, чтобы обеспечить доминирующую роль переноса дефектов на большие расстояния при распылении поверхности.

Широкие возможности в выборе энергии, сорта, массы и скорости набора дозы имплантируемых ионов, температуры процесса и последующего отжига позволяют оптимизировать необходимые свойства поверхности. Наличие таких возможностей важно с точки зрения постановки экспериментов по исследованию сложного явления модификации поверхности при распылении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grove W. R. Phil. Mag., 1953, vol. 5, p. 203.
2. Varga P., Betz G., Vieckböck F. P., eds. Symposium on Sputtering, Inst. Allgem. Physik, Vienna, 1980.
3. Cobic B., ed. Physics of Ionized Gases (SPIG 1980), Boric Kidric Institute of Nuclear Science, Belgrade, Yugoslavia, 1980.
4. Behrisch R., ed. Sputtering by Particle Bombardment I Topics in Applied Physics, Springer, Berlin, 1981.
5. Gillam E. J. Chem. Phys., 1959, vol. 11, p. 55.
6. Andersen H. X. В сб. Взаимодействие атомных частиц с твердым телом. Материалы VI Всесоюзной конференции, т. 3, Минск, 1981—320 с.
7. Ho P. S., Lewis J. E., Wildman H. S., Howard J. K. Surf. Sci., 1976, vol. 57, p. 393.
8. Ho P. S. Surf. Sci. 1978, vol. 72, p. 253.
9. Rehn L. E., Danyluk S., Weidersich H. Phys. Rev. Lett., 1979, vol. 43, p. 1764.
10. Andersen H. In: Physics of Ionized Gases (SPIG 1980), B. Cobic, ed., Boric Kidric Institute of Nuclear Science—Belgrade, Yugoslavia, 1980.
11. Andersen H., Besenbacher G., Goddixsen P. In: Symposium of Sputtering, Y. Varga, G. Betz and F. P. Vieckböck, eds. Inst. Allgem. Physik, Vienna, 1980, p. 446.

12. Carter G., Navinsek R., Whittion J. L. In: Sputtering by Particle Bombardment, R. Behrisch, ed., Topics in Applied Physics—Springer, Berlin, 1982.
13. Sigmund P. In: Sputtering by Particle Bombardment I. R. Behrisch, ed., Topics in Applied Physics, Springer, Berlin, 1981, pp. 11—71.
14. Sigmund P. J. Appl. Phys., 1979, vol. 50, p. 7261.
15. Sigmund P., Grass-Marti A. Nucl. Instrum. and Methods, 1980, vol. 168, p. 389.
16. Sigmund P., Gras Marti A. Nucl. Instrum. Methods, 1981, vol. 182/183, p. 25.
17. Gras-Marti A., Sigmund P. Nucl. Instrum. Methods, 1981, vol. 180, p. 211.
18. Sigmund P. Phys. Rev., 1969, vol. 184, p. 383.
19. Sigmund P. Phys. Rev., 1969, vol. 187, p. 768.
20. Falcone G., Sigmund P. Appl. Phys., 1981, vol. 25, p. 307.
21. Russel W. A., Papanastassiou D. A., Tombrillo T. A. Radiat. Eff., 1980, vol. 52, p. 41.
22. Andersen H. H. Appl. Phys., 1979, vol. 18, p. 131.
23. Hofer H. O., Littmark U. Phys. Lett., 1979, vol. 71 A, 457.
24. Littmark U., Hofer H. O. Nucl. Instrum. Methods, 1980, vol. 68, p. 329.
25. Winterbon K. B. Radiat. Eff., 1980, vol. 48, p. 97.
26. Littmark U., Sigmund P. J. Phys. D., 1975, vol. 8, p. 241.
27. Eltzorn H., W. Kirschner J. Nucl. Instrum. Methods, 1980, vol. 168, p. 395.
28. Tsaur B. Y., Matleson S., Chapman G., Liao Z. L., Nicolet M. A. Appl. Phys. Lett., 1979, vol. 35, p. 825.
29. Matleson S., Paine B. M., Grimaldi M. G., Mezey G., Nicolet M. A. Nucl. Instrum. Methods, 1981, vol. 182/183, p. 43.
30. Matleson S., Roth J., Nicolet M. A. Radiat. Eff., 1979, vol. 42, p. 217.
31. Averbach R. S., Thompson L. J., Moyle J., Schalit M. J. Appl. Phys., 1982, vol. 53, p. 1349.
32. Sizmann R. J. Nucl. Mater., 1978, vol. 69/70, p. 386.
33. Manning J. R. In: Phase Stability During Irradiation, J. R. Holland, L. K. Mansur and D. J. Potter, eds., AIME, New York, 1981, p. 3.
34. Weidersich H., Okamoto P. R., Lam N. Q. J. Nucl. Mater., 1979, vol. 83, p. 98.
35. Давыдов А., Динь Дж. Точечные дефекты в металлах. М.: Мир, 1968, 291 с.
36. Weidersich H. Radiat. Eff., 1972, vol. 12, p. 111.
37. Brailsford A. D., Bullock R. J. Nucl. Mater., 1978, vol. 69/70, p. 434.
38. Mansur L. K. J. Nucl. Mater., 1970, no. 33, p. 109.
39. Rehn L. E., Weidersich H. Thin Solid Films, 1980, vol. 73, p. 139.
40. Pickering H. W. J. Electrochem. Soc., 1970, vol. 177, p. 8.
41. Pickering H. W., Wagner C. J. Electrochem. Soc., 1967, vol. 114, p. 698.
42. Holliday J. E., Pickering H. W. J. Electrochem. Soc., 1973, vol. 120, p. 470.
43. Pickering H. W. J. Vac. Sci. Technol., 1976, vol. 13, p. 618.
44. Averbach R. C., Benedek R., Merkle K. L. Phys. Rev., 1978, vol. B18, p. 4156.
45. Manning J., Mueller G. R. Comp. Phys. Comm., 1974, vol. 7, p. 85.
46. Wynblatt P., Ku R. C. In: Interfacial Segregation, W. C. Johnson and J. M. Blakely, eds. American Society for Metals—Park, OH, 1979, pp. 115—136.
47. Ng T. S., Tsong T. T. To F. Atom Probe FIM Investigation of Surface Segregation in Dilute Alloys. Surface Sci., 1978, vol. 78, pp. 419—438.
48. Hiegl J. O., ed. Proceedings of the Workshop on Solute Segregation. Phase Stability During Irradiation, J. Nucl. Mater., 1979, vol. 83, No. 1.
49. Holland J. R., Mansur L. K., Potter D. I., eds. Phase Stability During Irradiation, AIME, New York, 1981.
50. Okamoto P. R., Rehn L. E. J. Nucl. Mater., 1979, vol. 83, p. 2.
51. Shikata M., Shimizu R. Surf. Sci., 1980, vol. 97, p. L363.
52. Okutani T., Shikata M., Shimizu R. Surf. Sci., 1980, vol. 99, p. L410.
53. Nakamura H., Morita K., Hon N. Nucl. Instrum. Methods, 1981, vol. 191, p. 119.
54. Lam N. Q., Leaf G. K., Weidersich H. J. Nucl. Mater., 1980, vol. 88, p. 289.
55. Lam N. Q., Weidersich H. In: Second Topical Meeting in Fusion Reactor Materials, Aug. 9—12, 1981, Seattle, Wash. J. Nucl. Mater., 1981, vol. 103/104, p. 433.
56. Rehn L. E., Wagne W., Weidersich H. Scripta Met., 1981, vol. 15, p. 683.
57. Cohen C., Drigo A. V., Barnas H., Chaumont J., Krolas K., Thomé I. Abstracts, Materials Research Society, Annual Meeting, Nov. 16—19, 1981, p. 199.

Глава 11. Модификация поверхности и легирование алюминия

*С. Т. Пикро, Д. М. Фолстедт, Сандиясская национальная лаборатория, г. Альбукерк, штат Нью-Мексико
По материалам: Г. Делла-Меа, Л. Ф. Дона далле Розе, Т. Хоссейн, Дж. А. Кнапп, Ж. Линкер, П. Маццольди, П. С. Пирси, В. Р. Вамплер*

11.1. Введение

Ионная имплантация в сочетании с импульсным нагревом электронным или лазерным пучком позволяет изменять состав и микроструктуру поверхности сплавов независимо от обычных равновесных ограничений. Работы, посвященные модификации поверхности алюминия, были выполнены различными группами исследователей [1—4]. В целях выявления основных механизмов модификации для металлов в этой главе обобщены отдельные результаты этих работ. На примере алюминия рассмотрим различные аспекты модификации материалов с помощью энергетических пучков, которые обсуждались раздельно в предыдущих главах.

Для модификаций поверхности и образования сплавов должна быть осуществима возможность изменять состав приповерхностного слоя и его микроскопическое состояние (растворимость, наличие выделений, аморфизация и т. д.) при неизменном составе. Облучение ионными, электронными и лазерными пучками можно рассматривать как обычные методы обработки, применяемые для достижения этих целей. Состав можно изменить ионной имплантацией, причем для металлических мишеней предельная концентрация ограничивается 30%, что обусловлено распылением поверхности. Сплавы с более высокой концентрацией примесей можно получить напылением пленок с последующим атомным перемешиванием этих пленок с подложкой. Атомное перемешивание для достижения необходимого состава может быть осуществлено как ионной бомбардировкой, так и при диффузии в жидком состоянии во время импульсного плавления. Металлургические приложения ионной имплантации частично обсуждались выше как для равновесных, так и для неравновесных конечных состояний исследуемых систем [5—9], поэтому не будут здесь затрагиваться. Использование ионно-лучевого перемешивания будет кратко рассмотрено в конце главы.

К настоящему времени основные механизмы, контролирующие ионно-лучевое перемешивание, гораздо менее понятны, чем процессы ионной имплантации.

Быстрое затвердевание, следующее за ионной имплантацией и импульсным плавлением, может изменить микроструктуру поверхностного слоя [10] таким образом, который в настоящее время еще трудно предсказать. Одним из путей лучшего понимания того, какие структуры могут быть получены на поверхности, является проверка на одной системе различных процессов, протекающих во время обработки, и возникающих микроскопических состояний. Этот метод использован здесь применительно к алюминию, причем особое внимание уделено как конечному состоянию закаленной системы, так и механизмам, его реализующим. Можно отметить, что на хромии было выполнено достаточно много работ по импульсному нагреву [11], чего нельзя сказать о металлах.

В ранних работах, выполненных на металлических системах, в частности относящихся к лазерному получению стекол, в основном рассматривалось лазерное плавление обычных объемных сплавов или сплавов с покрытиями [12, 13]. Здесь лазерное стеклование не будет рассматриваться, а основное внимание будет уделено поверхностным сплавам, полученным имплантацией и поверхностям, подвергнутым одностороннему импульсному нагреву.

В п. 11.2 обсуждены сходство и различие между наносекундными электронными, лазерными и ионными импульсами, используемыми для быстрого нагрева алюминия. В п. 11.3, рассмотрены комбинированное применение ионной имплантации и импульсного нагрева для образования поверхностных сплавов. П. 11.3 можно разделить на две части: первая часть посвящена микроскопическим состояниям имплантированных образцов, сегрегации, диффузии, образованию метастабильных твердых растворов и выделению вторичных фаз, во второй части рассмотрены структурный порядок перекристаллизованных сплавов, разупорядочивающий отжиг, введение вакансий, образование дислокаций, скольжение и образование аморфных фаз. В четвертом параграфе кратко рассматриваются различные микроструктуры, которые могут образоваться в результате упомянутых воздействий. И, наконец, в п. 11.5 обсуждаются процессы ионно-лучевого перемешивания и импульсного плавления слоев с целью иллюстрации возможностей образования поверхностных сплавов в алюминии.

11.2. Нагрев электронными, лазерными и ионными пучками

Как уже упоминалось в гл. 2, электронные, лазерные и ионные пучки используются для импульсного нагрева металлов [11]. Для электронных и ионных пучков профили введенной энергии качественно совпадают, при этом обычно профиль энергии, введенной в поверхностный слой толщиной несколько микрометров, приближенно описывается распределением Гаусса. Движущиеся электроны и ионы теряют энергию на возбуждение как электронов, так и решетки, причем в случае ионов большая часть энергии тратится на возбуждение решетки. При лазерном облучении энергия пучка

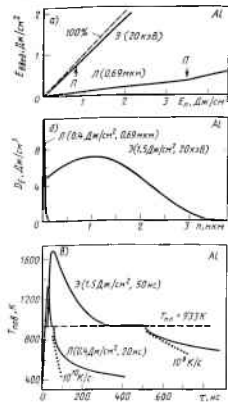


Рис. 11.1. Различия при нагреве алюминия импульсными электронным (Э) и лазерным (Л) пучками [3, 15, 16]:
 P — плавление; $T_{пл}$ — температура плавления; $T_{пл}$ — температура поверхности

теряется на возбуждение электронной системы, причем этот эффект наиболее значителен на поверхности и экспоненциально уменьшается с глубиной. Характеристическая глубина поглощения, на которой происходит выделение энергии, обычно $\leq 0,1$ мкм. Для каждого источника энергия электронов быстро превращается в тепловую энергию решетки, типичное время электрон-фононной релаксации ~ 1 пс [14]. Во всех примерах, которые будут обсуждаться в данной главе, для импульсного нагрева используются электронные или лазерные пучки.

При импульсном нагреве металлов имеются три наиболее важных различия между электронными и лазерными пучками, которые иллюстрируются рис. 11.1, а–в. В процессе исследования алюминия и его имплантированных сплавов основное различие при облучении рубиновым лазером ($\lambda = 0,69$ мкм) и электронным пучком с энергией $10 \dots 50$ кэВ заключается в достигаемых скоростях закалки (см. рис. 11.1, в). Это различие прямо вытекает из разности глубин, на которых происходит выделение энергии (см. рис. 11.1, б). Для электронных пучков с энергией 20 кэВ, длительностью импульса $\tau = 50$ нс и толщиной слоя, в котором происходит основное выделение энергии ~ 1 мкм, скорость закалки определяется главным образом толщиной этого слоя. Эта толщина определяет результирующие температурные градиенты в твердой фазе, и следовательно, время, необходимое для отвода теплоты из этой области. Скорости охлаждения в жидкой фазе непосредственно после окончания импульса составляют $10^6 \dots 10^9$ К/с [15], близкие значения скорости охлаждения обнаруживаются и в твердой фазе сразу после перекристаллизации. Уменьшение длительности импульсов не приводит к существенному увеличению скорости закалки до тех пор, пока не уменьшается толщина слоя, в который вводится энергия. Для импульсных электронных пучков толщина этого слоя оп-

ределяет минимальную глубину плавления. Тепловые расчеты показывают, что для импульса длительностью 50 нс с плотностью энергии $D_K = 1,5$ Дж/см² глубина проплавления равна примерно 2,6 мкм и время ~ 500 нс, а скорость движения межфазной границы при перекристаллизации ~ 8 м/с.

Для рубинового лазера с продолжительностью импульса $10 \dots 50$ нс глубина поглощения в алюминии равна примерно 0,02 мкм и скорости закалки соответствуют $10^9 \dots 10^{10}$ К/с (см. рис. 11.1). Скорости закалки в большей степени определяются продолжительностью импульса τ и введенной энергией $E_{ввод}$, чем толщиной слоя, в который эта энергия вводится. Это объясняется тем, что расстояние, на которое поглощенная тепловая энергия может распространяться (~ 1 мкм) за время импульса продолжительностью 10 нс, превышает глубину поглощения. Следовательно, используя электронные и лазерные пучки для изучения импульсного нагрева, можно варьировать эффективную скорость закалки при перекристаллизации из жидкой фазы в широких пределах. Изменяя температуру подложки во время импульсного нагрева, можно варьировать температурный градиент, что дает дополнительные возможности контроля скорости закалки.

Энергию, введенную при облучении электронным пучком, можно рассчитать, зная энергию налетающих электронов и атомный номер материала мишени [16]. Обычно отражается только $5 \dots 10\%$ энергии падающего пучка и полная поглощенная энергия (см. рис. 11.1, а) определяется прямо по току через образец во время импульса. Для лазерного облучения введенная энергия зависит от длины поглощения излучения материалом и состояния поверхности образца. Например, при облучении алюминия рубиновым лазером ($\lambda = 0,69$ мкм), $\sim 90\%$ падающей энергии E_n отражается. Отражательная способность (и соответственно поглощенная энергия) изменяется при плавлении, а также при ионной имплантации и других воздействиях на поверхность. Точно введенную энергию можно определить по возрастанию температуры малых образцов [3]. Было обнаружено, что для чистого алюминия поглощенная доля падающей энергии лазерного излучения увеличивается от 0,104 в твердой фазе [электрополированная плоскость (110)] до 0,13 при плавлении. Для типичного лазерного импульса длительностью 20 нс (на половине высоты) и плотностью энергии $3,7$ Дж/см² тепловые расчеты показывают, что глубина проплавления $\sim 0,5$ мкм и время плавления 40 нс, а скорость движения межфазной границы при перекристаллизации составляет ~ 30 м/с (см. рис. 11.1).

11.3. Ионная имплантация и импульсный нагрев

11.3.1. Сегрегация

В кремнии и алюминии затвердевание после импульсного плавления протекает путем эпитаксиального роста с максимальной глубины расплава по направлению к поверхности. Примеси, которые

имеют равновесный коэффициент распределения (k_0 — растворимость в твердом состоянии/растворимость в жидком состоянии) меньше единицы, будут преимущественно относиться в жидкую фазу и их концентрация будет возрастать по направлению к поверхности при равновесном затвердевании с малыми скоростями охлаждения. Естественно, что для высоких скоростей движения межфазной границы твердое тело — расплав (1...3 м/с), наблюдающихся при импульсном плавлении, равновесные условия не выполняются и интенсивность сегрегации уменьшается. Этот интересный процесс роста кристаллов широко исследовался на кремнии и было обнаружено, что наблюдаемая сегрегация хорошо описывается эффективным, зависящим от скорости коэффициентом распределения k' (см. гл. 4 и работы [17, 18]). Ниже рассмотрим ситуацию для металлов, сравнивая алюминий с кремнием при одинаковом импульсном нагреве и равновесных условиях сегрегации.

Равновесные фазовые диаграммы свидетельствуют об ухудшающейся растворимости олова в алюминии и кремнии с равновесными коэффициентами распределения $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ и $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ соответственно. Поэтому для сравнения протекания сегрегации в кремнии и алюминии после импульсного плавления в них было имплантировано олово с максимальной концентрацией 1% [4]. Применение импульсного нагрева электронным пучком в этом случае удобно, поскольку при идентичных параметрах импульсов могут быть получены практически одинаковые профили распределения введенной энергии по глубине. Это было бы трудно получить, применяя лазерное излучение, поскольку имеется сильное различие в глубине поглощения и коэффициентах отражения между металлами и полупроводниками.

Как следует из рис. 11.2, в кремнии обнаруживается заметная сегрегация олова, что не наблюдается в алюминии. В последнем случае предполагалось слабое уширение профиля, обусловленное диффузией в жидкой фазе. Даже в кремнии интенсивность сегрегации меньше, чем для равновесных условий, характеризующихся величиной $k' \approx 10k_0 = 0,16$ [19]. Просвечивающая электронная микроскопия не показывает образования ячеек или присутствия другой фазы чистого олова. Сегрегация олова проявляется в кремнии, однако в алюминии она не обнаружена, несмотря на то, что равновесный коэффициент распределения k_0 для последнего меньше. Это неравномерное объединение имплантированных примесей в твердой фазе при перекристаллизации можно связать с их захватом на внутренних границах. Более полный захват олова на внутренних границах в алюминии свидетельствует о том, что примененный способ нагрева приводит к большей неравномерности в алюминии, чем в кремнии.

Различие хода сегрегации в кремнии и алюминии можно качественно объяснить двумя основными факторами [4]. Во-первых, скорость движения межфазной границы $v_{\text{г}}$ в кремнии значительно больше, чем в алюминии. На рис. 11.3 приведена зависимость глу-

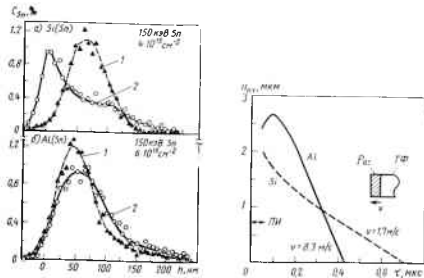


Рис. 11.2. Профили концентрации олова, имплантированного в кремний (а) и алюминий (б) до облучения (1) и после обработки импульсным электронным пучком (2) с плотностью энергии 1,5 Дж/см² [4]

Рис. 11.3. Расчетные зависимости толщин расплавленных слоев $h_{\text{плав}}$ в кремнии и алюминии от времени τ при импульсном облучении пучком электронов с энергией 20 кэВ, плотностью энергии 1,5 Дж/см² и продолжительностью импульса ПИ 50 нс [4]:

ЖФ — жидкая фаза; ТФ — твердая кристаллическая фаза

бины зоны расплава $h_{\text{плав}}$ от времени τ , полученная из тепловых расчетов для условий, приведенных на рис. 11.2. Скорости движения межфазной границы для алюминия $v_{\text{г}} \sim 8,3$ м/с и для кремния $v_{\text{г}} \sim 1,7$ м/с. Это различие обусловлено большей теплопроводностью алюминия, что характерно для металлов по сравнению с полупроводниками. Во-вторых, коэффициент диффузии олова в жидкой фазе больше для кремния, чем для алюминия, что приводит к более быстрому установлению равновесия концентрации примеси на межфазной границе в кремнии. Комбинированное влияние этих двух факторов показано в табл. 11.1 [8]. Оценивая скорость движения атомов олова в жидком состоянии $v_{\text{ж}}$ как коэффициент диффузии

11.1. Параметры, приводящие к появлению наблюдаемой сегрегации олова в кремнии (но не в алюминии) при обработке одинаковыми импульсными пучками электронов (1,5 Дж/см², 50 нс)

Металл	Сегрегация	k_2 [20, 21]	$D_{\text{ж}}$, см ² /с	$v_{\text{ж}}$ ($D_{\text{ж}}/l$), м/с	$v_{\text{г}}$, м/с	$N_{\text{пр}}$ ($\sim v_{\text{ж}}/v_{\text{г}}$)
Si(Sn)	Есть	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$	80	1,7	50
Al(Sn)	Нет	$\sim 4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	8	8,3	1

жидкой фазы $D_{ж}$ [22, 23], деленный на расстояние a , проходимость межфазной границей при затвердевании одного атомного слоя, можно получить из отношения скоростей примерное значение числа прыжков $N_{пр}$, которые атомы олова могут сделать от межфазной границы и к ней за время образования нового атомного слоя. Это значение в 50 раз больше для кремния по сравнению с алюминием. Для кремния оно во много больше единицы, и в кремнии наблюдается сегрегация. Для алюминия это значение примерно равно единице, что позволяет предположить наличие неравновесного режима и существование заметного межфазного захвата (см. рис. 11.2). Сравнение показывает, что степень метастабильности, которая может быть достигнута в имплантированных и импульсно отожженных металлах, таких, как алюминий, должна быть также велика (или даже больше), чем в кремнии.

11.3.2. Диффузия

Ниже обсудим диффузию имплантированных в алюминий примесей во время импульсного плавления [24]. Мы выбрали в качестве примера цинк, имплантированный в алюминий, поскольку его растворимость в алюминии достигает нескольких процентов.

На рис. 11.4, а [24] показан профиль концентрации цинка, определенный методом резерфордского обратного рассеяния до обработки 1 и после обработки электронным пучком 2 с длительностью импульса 50 нс и плотностью энергии 1,6 Дж/см²; рассчитанный для расплавления алюминия. Наблюдается уширение профиля цинка и профиль 3, рассчитанный в предположении, что коэффициент диффузии не изменяется в зависимости от глубины и на границе отражающей поверхности, хорошо совпадает с наблюдаемым для $Dt = 2 \times 10^{-11}$ см². Из рассчитанного времени плавления $0,5 \cdot 10^{-6}$ с можно определить эффектив-

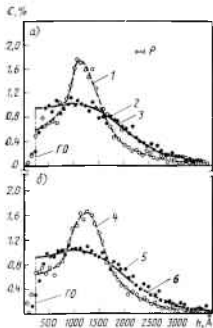


Рис. 11.4. Профили концентрации цинка, имплантированного в алюминий:

а — до обработки (1) и после обработки (2) импульсным электронным пучком с плотностью энергии 1,6 Дж/см²; б — до отжига (4) и после термического отжига (5) в течение 30 мин при 190°C; ГД — граница отражения; Р — разрешение; 6 — профиль, рассчитанный при $Dt = 1,8 \cdot 10^{-11}$ см²

ный коэффициент диффузии, равный $4 \cdot 10^{-5}$ см²/с, который немного отличается от значения коэффициента диффузии цинка в жидком алюминии $6 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Предположение о постоянстве величины Dt при росте глубины является удобным приближением для действия импульсного электронного пучка в случае глубокого плавления. Как видно на рис. 11.3, время ($\sim 0,04 \cdot 10^{-6}$ с), необходимое для прохождения межфазной границей глубины $\sim 0,3$ мкм вдоль профиля концентрации цинка, является малой частью общего времени плавления. Упомянутые выше коэффициенты диффузии более чем на два порядка выше максимального коэффициента диффузии цинка в алюминии в твердой фазе, равного $4,7 \cdot 10^{-8}$ см²/с. Следовательно, при субмикросекундном импульсном нагреве происходит значительное движение атомов в основном за время, в течение которого поверхность остается расплавленной.

Результаты по твердофазной (при печном отжиге) диффузии цинка в алюминии при 196°C показаны на рис. 11.4, б. Несмотря на то что время, необходимое для достижения тех же значений Dt больше на девять порядков, форма диффузионного профиля хорошо согласуется со случаем диффузии в расплаве. Это означает что другие эффекты во время импульсного плавления электронным пучком, обусловленные, например, температурным градиентом (эффект Соре) не оказывают большого влияния на диффузионные профили.

Некоторые доказательства этого для случая более значительных температурных градиентов, возникающих при импульсном лазерном плавлении алюминия, обсуждаются в работе [25]. Авторы включают в диффузионное уравнение кенулевой коэффициент Соре S_T , который учитывает вклад переноса атомов, обусловленный температурным градиентом $\partial T / \partial x$ (см. гл. 2). Профиль цинка после импульсного лазерного плавления приведен на рис. 11.5 для $S_T = 0$ при $\sqrt{Dt} = 300$ Å [15] и $S_T = 10^{-2}$ K⁻¹ при $D = 2 \cdot 10^{-4}$ см²/с [25]. Использование положительного значения S_T приводит к уменьшению концентрации цинка на поверхности и смещению профиля примерно на 100 Å по температурному градиенту (10⁷ K/см), при этом он лучше согласуется с наблюдаемым профилем.

Диффузионное уширение имплантационных профилей может быть удобным параметром, используемым для исследования им-

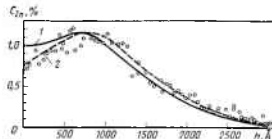


Рис. 11.5. Экспериментальный (1) и расчетный (2) профили концентрации цинка в алюминии после импульсного лазерного плавления (плотность энергии 3,8 Дж/см² с учетом (2) и без учета (1) коэффициента Соре

хрома в решетке алюминия. Дальнейшее уменьшение сигнала для хрома и алюминия при 2,0 Дж/см² и $\tau_p \approx 25$ нс свидетельствует об уменьшении разупорядочения, при этом хром остается полностью в узлах замещения.

На рис. 11.7 приведены профили концентрации хрома и уменьшение сигнала каналирования после импульсного лазерного отжига с плотностью энергии 2,0 Дж/см² и последующего отжига в печи. Результаты печного отжига подтверждают, что закаленный распад является метастабильным раствором, так как атомы хрома при термическом отжиге возвращаются в незамещенные положения (на это указывает совпадение при 600°C светлых и темных кружков на кривых). Термический отжиг образцов после имплантации хрома не приводит к процессу замещения.

Плавнение импульсным электронным пучком может также приводить к образованию растворов замещения в алюминии, как показано на рис. 11.8 для слабо растворимых в нем олова и никеля [4]. В данном случае каналированный и случайный сигналы дают степень согласования 0,67 для олова и 0,41 для никеля, для максимальной концентрации 1% после импульсного отжига; подобные же значения после имплантации были $\leq 0,04$ и 0,18 соответственно. Концентрация атомов, находящихся в узлах замещения, превышает предел растворимости в твердом состоянии в 35 раз для олова и в 17 раз для никеля (табл. 11.2). Значительно большее увеличение растворимости в случае алюминия, имплантированного хромом, может быть достигнуто имплантацией с последующим импульсным плавлением, чем только имплантацией. Например, концентрация олова, находящегося в узлах замещения, возрастает от значения, меньшего 0,05% после имплантации, до 0,7% после импульсного плавления.

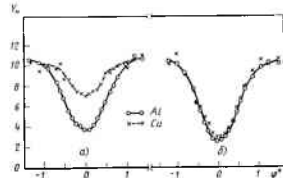
Еще один пример увеличения растворимости при обработке после имплантации импульсным электронным пучком по сравнению с имплантацией меди в алюминий приведен на рис. 11.9. Как для хрома и олова, импульсное плавление существенно увеличивает степень замещения. В этом случае была получена растворимость по типу замещения, равная 2,1%, которая хотя и не превышает максимальную растворимость меди в алюминии, равную 2,5%, она зна-

11.2. Максимальная равновесная растворимость в твердом состоянии C_0 в алюминии и растворимость C_p , полученная ионной имплантацией с последующим импульсным плавлением

Элемент	C_0 , %	C_p , %	C_p/C_0	Источ.	Элемент	C_0 , %	C_p , %	C_p/C_0	Источ.
Cr	0,400	7,0 (РЛ)	18	[26]	Mo	0,070	1,5 (РЛ)	20	—
Cu	2,500	2,1 (ЭП)	1	—	Sn	0,020	0,7 (ЭП)	35	—
Ni	0,023	0,4 (ЭП)	17	[4]	Sb	0,030	0,9 (РЛ)	30	[4]

РЛ, ЭП — импульсный нагрев рубиновым лазером или электронным пучком соответственно.

Рис. 11.9. Угловая зависимость нормализованного выхода обратного рассеяния Y_{θ} в направлении (110) для алюминия, имплантированного медью (а) при дозе $2,9 \cdot 10^{16}$ см⁻² и после плавления импульсным электронным пучком (б) с плотностью энергии 2 Дж/см² и длительностью импульса 300 нс



чительно выше равновесной растворимости в твердом состоянии (0,19% при 300°C). Меньшее возрастание концентрации меди в узлах замещения было достигнуто только при термическом отжиге (при 300°C). Возрастание степени замещения по сравнению с термическим отжигом было также получено для алюминия, имплантированного галлием после импульсного нагрева электронным пучком, когда плавление не наступало [2]. Можно предположить, что импульсный отжиг твердой фазы требует большего времени нагрева. Так, для галлия в алюминии использовалось четыре импульса продолжительностью по 300 нс в отличие от обычно применяемых для плавления одиночных импульсов продолжительностью 10...50 нс.

Вещества, которые образуют в алюминии при закалке из жидкой фазы метастабильные растворы замещения приведены, в табл. 11.2, хотя число исследований, выполненных на алюминии, не столь велико, как на кремнии, очевидно, что метастабильные растворы замещения в алюминии могут образовывать значительное число элементов. Более того, ионная имплантация и последующая закалка из жидкого состояния действуют эффективнее, чем только имплантация или имплантация в комбинации с термическим отжигом.

Импульсная закалка из жидкой фазы для других металлов не обязательно может быть более эффективной при формировании метастабильных растворов ионной имплантацией, чем при термическом отжиге, несмотря на очевидность этого для алюминия. Можно предположить, что трудности в достижении высоких метастабильных концентраций замещения в алюминии только при имплантации и термическом отжиге обусловлены присутствием дефектов. Обычно образуется множество смещений на атом во время имплантации до достижения концентрации примеси $\geq 1\%$; эти дефекты могут взаимодействовать с имплантированными примесями и образовывать комплексы примесей атом — дефект. Атомы больших размеров в решетке алюминия (например, атомы олова) захватывают вакансии, тогда как близкие или меньшие по размерам атомы

захватывают межузельные атомы алюминия, причем такие комплексы обычно менее стабильны [27, 28].

Так, в алюминии при комнатной температуре вакансии подвижны и, как было показано в [28], объединяются в кластеры вокруг атомов олова, введенных при ионном облучении. Такие кластеры смещают атомы олова из замещающих положений в узлах кристаллической решетки. Кроме того, нерастворимые примеси могут взаимодействовать с дислокациями или другими протяженными дефектами и, покидая узлы кристаллической решетки, уменьшать свою свободную энергию. В отличие от большого количества дефектов, образованных каждым ионом при имплантации, только $\sim 0,01\%$ вакансий остается в решетке алюминия после закалки из жидкой фазы (см. п. 11.3.6). Таким образом, можно предположить, что для концентрации примесей $\sim 1\%$ почти все атомы находятся в областях, свободных от точечных дефектов.

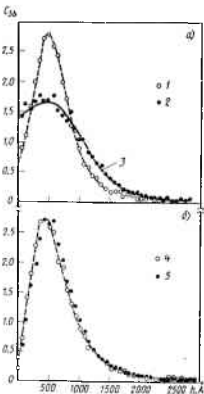
11.3.4. Выделения вторичной фазы

Образование выделений или кластеров имплантированных атомов в твердой фазе ограничено

тем, что в процессе импульсного нагрева температура, при которой примеси подвижны, сохраняется на протяжении короткого времени, кроме того, коэффициент диффузии в твердой фазе ниже, чем в жидкой. Например, примеси замещения с типичным коэффициентом диффузии в высокотемпературной области $\leq 10^{-8}$ см²/с при повышенных температурах за время $\sim 10^{-6}$ с могут продиффундировать на расстояние ≥ 10 Å. В противоположность этому коэффициент диффузии в жидкой фазе на много порядков выше (обычно 10^{-4} см²/с), что существенно увеличивает подвижность атомов и облегчает образование выделений в жидкой фазе. Отме-

Рис. 11.10. Профили концентрации сурьмы C_{Sb} , имплантированной в алюминий до нагрева (1) и после импульсного электронного отжига (2) с плотностью энергии импульса 1,6 Дж/см² (а) и до отжига (4) и после термического (печного) отжига (2) при 206°C в течение 30 мин (б):

3 — профиль, рассчитанный при $Dt = 0,85 \times 10^{-11}$ см²



тим, что фазовые равновесия в жидком состоянии и время плавления могут быть важными факторами при определении окончательного состояния сплава после импульсного нагрева.

Выделения в жидкой фазе при импульсном плавлении алюминия можно проиллюстрировать на образцах, имплантированных сурьмой. На рис. 11.10 показано уширение профиля концентрации сурьмы, обусловленное диффузией в жидкой фазе после импульсного плавления электронным пучком [24]. Хотя коэффициент диффузии сурьмы в жидком алюминии неизвестен, при оценке по указанным данным получено значение $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ см²/с. В то же время термический отжиг при температуре и времени, достаточных для получения такого же диффузионного уширения (если считать из-

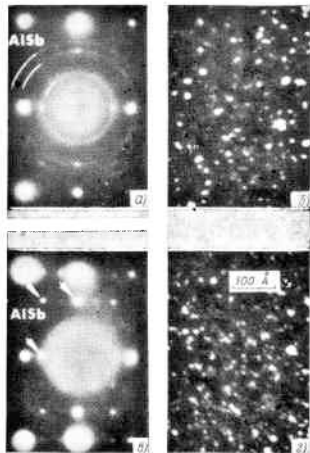


Рис. 11.11. Электронограммы образцов после электронно-лучевого (а) и термического (в печи) (б) нагрева для условий, указанных на рис. 11.10, и соответствующие темнопольные изображения выделений AlSb (в, г)

вестным значение коэффициента диффузии сурьмы в алюминии), не привел к заметным изменениям профиля сурьмы. Такое слабое диффузионное уширение обусловлено локальными выделениями сурьмы в виде фазы AlSb, в которой концентрация сурьмы на несколько порядков выше равновесной растворимости ($\leq 0,03\%$). Выделения AlSb уменьшают миграцию атомов сурьмы, так как при этих времени и температуре заметного растворения выделений и переноса раствора не наблюдается, выделения можно наблюдать в темном поле и при дифракции в просвечивающем электронном микроскопе (рис. 11.11).

Как видно на рисунке, выделения фазы AlSb обнаруживаются для случая импульсного плавления электронным пучком, однако имеется одна важная особенность [24]. В случае термического отжига выделения AlSb всегда ориентированы определенным образом относительно решетки матрицы алюминия, на электронограммах рефлексы от выделений AlSb располагаются рядом с более яркими рефлексами от монокристаллической матрицы алюминия (рис. 11.11, а). После импульсного плавления дифракционная картина от выделений AlSb имеет вид колец (рис. 11.11, а), что свидетельствует о хаотической ориентировке выделений AlSb относительно алюминиевой матрицы. Следовательно, выделения AlSb, образованные в твердой фазе, дают рефлексы, обусловленные их ориентацией относительно матрицы алюминия, в то время как выделения, образованные в расплаве, дают дифракционные кольца, вид которых определяется тем, что в расплаве отсутствует кристаллическая матрица, фиксирующая ориентацию выделений во время их зарождения и роста.

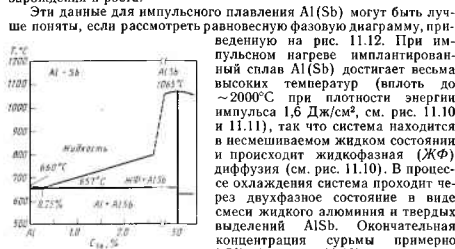


Рис. 11.12. Часть равновесной фазовой диаграммы Al—Sb в области больших концентраций алюминия

Эти данные для импульсного плавления Al(Sb) могут быть лучше поняты, если рассмотреть равновесную фазовую диаграмму, приведенную на рис. 11.12. При импульсном нагреве имплантированных сплав Al(Sb) достигает весьма высоких температур (вплоть до $\sim 2000^\circ\text{C}$ при плотности энергии импульса $1,6 \text{ Дж/см}^2$, см. рис. 11.10 и 11.11), так что система находится в несмешиваемом жидком состоянии и происходит жидкофазная (ЖФ) диффузия (см. рис. 11.10). В процессе охлаждения система проходит через двухфазное состояние в виде смеси жидкого алюминия и твердых выделений AlSb. Окончательная концентрация сурьмы примерно $1,5\%$ (см. рис. 11.10), что соответствует температурному интервалу $730 \dots 657^\circ\text{C}$. Таким образом, если имеется время, достаточное для

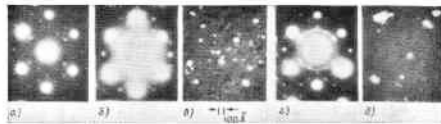


Рис. 11.13. Электронограммы а, б, в и темнопольные изображения (в и д) выделений фазы AlSb в имплантированной сурьмой алюминии после импульсного лазерного плавления (продолжительность воздействия 25 нс) при различных температурах алюминиевой подложки:

а — 20°C , $3,85 \text{ Дж/см}^2$; б, в — 100°C , $3,9 \text{ Дж/см}^2$; г, д — 200°C , $4,1 \text{ Дж/см}^2$

зарождения и роста выделений AlSb, они будут образовываться в жидкой фазе и иметь хаотическую ориентацию. Наблюдается небольшое количество выделений, имеющих другую ориентацию (слабые рефлексы, см. рис. 11.11, а) и свидетельствующие о том, что даже небольшие диффузионные перемещения в твердой фазе достаточны для образования заметных выделений.

Вероятно, наиболее интересный аспект наблюдения выделений при импульсном плавлении сплавов проявляется в использовании возможности измерять субмикросекундные промежутки времени зарождения выделений в жидком состоянии. Это было продемонстрировано для системы Al(Sb) в случае более короткого времени закалки при импульсном лазерном плавлении [3]. Электронограммы на рис. 11.13 показывают, что при импульсном лазерном плавлении выделений в жидкой фазе не наблюдалось для температуры подложки 20°C . Более точно определить время нахождения системы в двухфазном режиме для данной энергии импульса можно, изменяя температуру подложки.

Как показано на рис. 11.13, выделения в жидкой фазе (дифракционные кольца AlSb) наблюдаются для температуры подложки 100°C , а для 20°C — нет. Энергию лазерного излучения, выделенную

11.3. Рассчитанное время нахождения в двухфазном режиме (твердый AlSb + жидкий Al) для алюминия, имплантированного сурьмой, после импульсного лазерного плавления при разных температурах алюминиевой подложки

Температура подложки, $^\circ\text{C}$	Время двухфазного режима, нс	Выделения AlSb в жидком Al
20	19	Нет
100	30	Есть
200	55	Есть

в образце, можно измерить термометром, прикрепленной к нему, и, учитывая результаты тепловых расчетов, точно определить время нахождения системы в двухфазном режиме (табл. 11.3). При использовании предварительно определенного коэффициента диффузии в жидкой фазе рассчитанное время роста выделений размером до 50 Å оказалось равным 10 нс , что говорит об ограниче-

нии времени выделения AlSb зародышеобразования. Учет времени роста дает для времени зародышеобразования AlSb в жидком алюминии значение 15 ± 10 нс [3]. Это, вероятно, первое измерение времени зарождения выделений в жидких металлах в наносекундном интервале времени.

11.3.5. Отжиг алюминия в разупорядоченном состоянии

Ниже рассмотрено разупорядочение, наблюдающееся в алюминии после импульсного нагрева. Последовательно обсудим точечные дефекты, протяженные дефекты и образование аморфных фаз. Для начала отметим некоторые особенности кремния. В большинстве случаев у кремния после импульсного плавления наблюдается отчетливая эпитаксиальная перекристаллизация с минимальной концентрацией дефектов (см. гл. 3—5). Для эпитаксиальной перекристаллизации необходимо, чтобы глубина расплавленного слоя была больше толщины разупорядоченного имплантированного слоя, а скорость межфазной границы расплав—твердое тело была не очень велика (≤ 5 м/с). Исследования с применением электронной микроскопии и эффекта каналирования показывают, что при подходящих параметрах импульсного отжига кристаллическая структура близка по совершенству к матрице кремния. Только высокие дозы определенных ионов, имплантированных в кремний, препятствуют процессам эпитаксиального роста, и подобрать режимы импульсного плавления, которые не оставляли бы заметного разупорядочения, достаточно трудно.

В алюминии эпитаксиальная перекристаллизация после импульсного плавления также происходит, что, вероятно, является близкой аналогией с кремнием. Импульсный нагрев необработанных совершенных монокристаллов алюминия приводит к появлению разупорядоченности. В случае ионно-имплантированного алюминия результаты после импульсного нагрева сложнее объяснить.

Эксперименты по каналированию могут свидетельствовать об увеличении либо об уменьшении

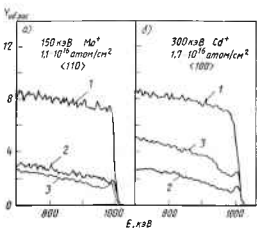


Рис. 11.14. Спектры обратного рассеяния $Y_{\text{об.р.}}$ (в относительных единицах) для каналирования при 3.5 Дж/см^2 (3) и случайных (1) ориентаций до (2) и после (3) импульсного (3.5 Дж/см^2 , 25 нс) лазерного нагрева монокристаллов алюминия, имплантированных молибденом (а) и кадмием (б)

результатующего «беспорядка» после импульсного плавления. В качестве иллюстрации на рис. 11.14 приведены результаты для алюминия, имплантированного молибденом и кадмием после импульсного лазерного плавления. Выход каналированных частиц после имплантации почти одинаков для одинаковых доз молибдена и кадмия. После одинаковой лазерной обработки степень разупорядочения в образцах, имплантированных молибденом, слегка уменьшается, в то время как в образцах, имплантированных кадмием, возрастает примерно в 2 раза. Таким образом, выражение «импульсный отжиг» в случае металлов является не совсем определенным и следует стараться избегать использовать его. Для понимания сложной ситуации, обычно наблюдаемой после импульсного плавления металлов, будет полезно вначале рассмотреть и охарактеризовать природу разупорядочения, которое может возникнуть в неимплантированном алюминии.

11.3.6. Образование вакансий и дислокаций

Вначале обсудим возможность образования точечных дефектов в алюминии в результате импульсного нагрева. Исследование закали кристаллов алюминия от температуры, близких к температуре плавления, в ванне жидкости показало, что в них может сохраняться значительное количество вакансий [29]. Этот эффект является следствием того, что значительная часть вакансий, находящихся в термически равновесной концентрации при высоких температурах, сохраняется в кристаллической решетке при скорости закалки $\sim 10^4$ К/с. При комнатной температуре вакансии подвижны и они коалесцируют, образуя дислокационные петли, которые можно наблюдать в просвечивающем электронном микроскопе. Недавно в работе [30] было показано, что в результате импульсного плавления алюминия (скорость твердофазной закалки $\sim 10^8$ К/с) также закаливается заметное количество точечных дефектов, которые объединяются в дислокационные петли. Это иллюстрируется рис. 11.15 [30], из которого следует, что после импульсного плавления обнаруживается высокая плотность петель, схожих с наблюдаемыми после обычной термической закалки. Электронная микроскопия с использованием слабых пучков показывает (см. 11.16), что это гексагональные петли, лежащие в плоскостях $\{111\}$ с ребрами вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ и диаметром примерно 150 Å. Петли имеют структуру, соответствующую наблюдаемой после термической закалки, и следовательно, их можно приписать коалесценции вакансий.

Можно ожидать, что при импульсном нагреве металлов вакансии будут закаливаться в заметном количестве только в тех случаях, когда наступает плавление. Это можно объяснить тем, что для образования заметного количества вакансий при диффузии в твердой фазе из имеющихся источников, таких, как поверхность, времени недостаточно. Например, из неопубликованных данных

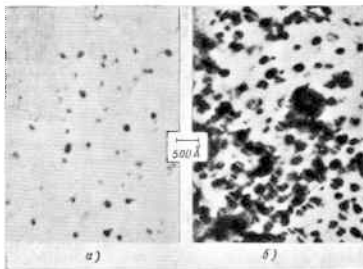


Рис. 11.15. Светлопольное изображение дислокационных петель в алюминии после термической закалки от 550°C (а) и импульсного (50 нс) электронного плавления при плотности энергии 1,6 Дж/см² (б)

Пикро (1982 г.) известно, что в алюминии после импульсного нагрева почти до температуры плавления наблюдается гораздо меньше петель. При плавлении вакансии могут прямо вводиться в решетку при перекристаллизации. Наблюдаемая плотность петель в алюминии соответствует концентрации вакансий примерно на порядок меньше, чем термически равновесное значение вблизи точки плавления. Либо это относится к неравновесным эффектам, аналогичным отсутствию сегрегации при высоких скоростях движения межфазной границы, либо к другим неизвестным эффектам [30]. Следовательно, в алюминии и, весьма вероятно, в других металлах,

заметные концентрации вакансий могут быть закалены импульсным плавлением. Вторичные дефекты, такие, как дислокационные петли, могут образовываться при



Рис. 11.16. Изображение в слабом пучке дислокационных петель для $\rho=200$ и в направлении $\langle 100 \rangle$ в алюминии после импульсного (50 нс) плавления электронным пучком с плотностью энергии 1,6 Дж/см² [30]

температурах подложки, при которых вакансии подвижны (для алюминия это комнатная температура).

Кроме петель как в неимплантированном, так и в имплантированном алюминии после импульсного плавления наблюдаются дислокационные линии. Так, авторы работы [31] наблюдали в алюминии, имплантированном цинком, протяженные линии дислокаций, но они не обнаружили дислокационных петель. Отсутствие последних, по-видимому, обусловлено взаимодействием между вакансиями и примесью цинка, что похоже на поведение системы AlCu [29]. Это может быть связано с тем, что дислокационные линии образуются на границе раздела жидкость — кристалл во время быстрого повторного затвердевания.

В том случае, когда глубина расплавленного слоя не превышает толщину разупорядоченного имплантацией слоя, например, при лазерном плавлении с пониженной энергией импульса, остаточное разупорядочение может быть значительным. В некоторых случаях это может привести даже к блокированию эпитаксиального роста [3], и, по-видимому, по такому механизму могут формироваться поликристаллические поверхностные слои (см. также п. 11.3.8).

11.3.7. Скольжение

В дополнение к дефектам, которые могут быть введены во время эпитаксиальной перекристаллизации на границе раздела расплав — кристалл, существует также возможность введения дефектов за счет термических напряжений, развивающихся в процессе импульсного нагрева. Внутренние термические напряжения являются результатом различия в расширении решетки вдоль больших температурных градиентов между разогретой импульсом телла поверхность и подложкой. Если превышает предел текучести материала, эти напряжения могут привести к деформации скольжением. Скольжение возникает в результате движения дислокаций, и следы скольжения обычно являются плоскостями сильно поврежденного материала, содержащими дислокации. Число дефектов, связанных с термическими напряжениями, и степень соответствующей механической деформации поверхностного слоя прямо зависят от термомеханических свойств материала и могут быть обусловлены импульсным нагревом жидкой или твердой фазы. Таким образом, скольжение будет зависеть от материала, ориентации кристалла, наличия примесей, температуры подложки и параметров импульсного нагрева. Термические градиенты, например, существенно различаются при нагреве лазерным и электронным пучками.

Деформацию скольжением в алюминии при импульсном лазерном нагреве можно легко обнаружить при температурах ниже и выше температуры плавления $T_{пл}$ [32]. Параллельные линии, наблюдаемые на рис. 11.17 для энергии ниже (слева) и выше (спра-

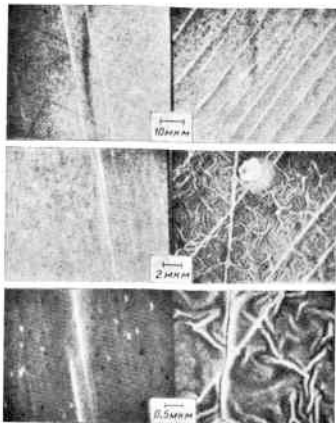


Рис. 11.17. Растровые электронно-микроскопические снимки плоскости (110) алюминия при трех различных увеличениях после обработки лазерным импульсом продолжительностью 20 нс:

слева — при плотности энергии 2,9 Дж/см² (соответствует нагреву); справа — при 3,5 Дж/см² (соответствует поверхностному плавлению)

ва) порога плавления, обусловлены ступеньками поверхности, образованными в тех случаях, когда плоскости скольжения пересекают поверхность кристалла. Появление после обработки импульсом с плотностью энергии 3,5 Дж/см² и длительностью 20 нс на поверхности кристалла волнистости (на рис. 11.17, справа) свидетельствует о плавлении. При плавлении ступеньки на поверхности, обусловленные скольжением во время нагрева, исчезают и можно полагать, что на снимках с растрового электронного микроскопа видны следы скольжения, протекающего во время охлаждения рекристаллизованного слоя. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) того же самого образца показывает (рис. 11.18), что следы скольжения — это сильно деформированные области в мо-

нокристалле алюминия и наблюдаемые изменения толщины обусловлены скольжением вдоль наклонных плоскостей {111}. Плоскости {111} являются возможными плоскостями скольжения (ПС) в ГЦК решетке. В полосах скольжения обнаружены дислокации, наблюдаемые в пределах сильно деформированных областей и дислокационные петли (на рисунке не показаны).

Деформация скольжением может вносить заметный вклад в увеличение выхода каналирования для кристаллов алюминия, нагретых импульсным методом. Это показано на рис. 11.19, а, где кривые для плотностей энергии лазерного импульса 3,3 и 3,45 Дж/см² соответствуют уровню ниже порога плавления, а кривые 3,5 и 3,7 Дж/см² — плавлению поверхности. Более высокая скорость деканалирования в слое толщиной примерно 2 мкм соответствует полосам скольжения, проходящим через этот слой.

Увеличение максимального выхода, наблюдаемое на рис. 11.19, б на поверхности образца, может быть вызвано разориентацией кристаллической решетки в полосах скольжения [32]. Канализованный пучок ионов сечением 1 мм² захватывает много таких областей и, если данная полоса скольжения не увеличивается (или уменьшается) одинаково с соседними областями, что связано с большим вкладом скольжения на одном конце полосы, чем на другом, будет наблюдаться угловая разориентация между полосами скольжения. Такая угловая разориентация напоминает мозаичное рассеяние, которое дает более сильное увеличение выхода каналированных частиц по сравнению с совершенным кристаллом. На рис. 11.19, б приведено превышение минимального выхода в зависимости от энергии лазерного импульса, из чего можно определить среднюю разориентацию между полосами скольжения.

Для гауссового распределения угловой разориентации с характеристическим угловым отклонением σ пик при 3,5 Дж/см² на рис. 11.19, б соответствует

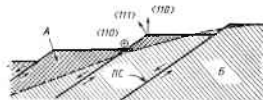


Рис. 11.18. Электронно-микроскопическое изображение и схематическое сечение поверхности, показывающие полосы скольжения в плоскости (110) монокристалла алюминия после импульсной (20 нс) лазерной обработки с плотностью энергии 3,5 Дж/см² [32]:

А — толщина, наблюдаемая ПЭМ; Б — удален электролитическим полированием

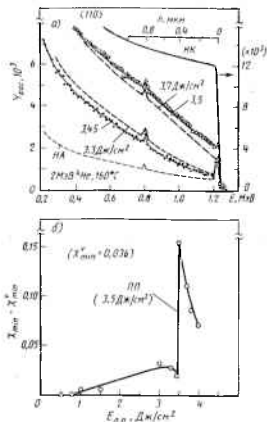


Рис. 11.19. Случайные и каналированные спектры обратного рассеяния для алюминия при различной энергии лазерных импульсов E продолжительностью 20 нс (а) и возрастание минимального выхода (б), полученное из каналированных спектров в зависимости от энергии лазерного пучка $E_{0.02}$: HA — необлученный амкочувствительный

стает $\sigma = 0.28$, что хорошо согласуется с разориентацией, определенной с помощью дифракции электронов ($\sigma = 0.2$).

Быстрое увеличение относительной разориентации наблюдается сразу за порогом плавления ПП. Этот эффект связан с тем, что скольжение, которое протекает в одном направлении при нагреве и в другом — при охлаждении может уменьшать разориентацию в области ниже порога плавления. Конечно, выше порога плавления скольжение уменьшается и последующее

скольжение после перекристаллизации протекает только в одном направлении, увеличивая возможную угловую разориентацию. При дальнейшем возрастании энергии температурные градиенты после перекристаллизации уменьшаются, что снижает скольжение и разориентацию (см. рис. 11.19, б).

Приведенный пример появления повреждений при скольжении в результате импульсного нагрева относится к чистому кристаллу. Можно предполагать, что имплантированные примеси, выделения или дефекты будут оказывать влияние на уровень повреждений при скольжении так же, как они влияют на механические свойства твердых тел в объеме [33].

11.3.8. Образование аморфных фаз

В двух предыдущих разделах рассматривались дефекты кристаллической решетки, которые могут образовываться при импульсном нагреве нелегированного кристалла. Для большинства металлов образование аморфных фаз невозможно без наличия примесей. По-

этому здесь будем комбинировать влияние ионной имплантации и импульсной обработки на образование аморфных фаз.

Проиллюстрируем формирование аморфных фаз в алюминии после импульсного нагрева до плавления на примере имплантации ионов никеля. Для этого случая известно, что алюминий может перейти в аморфную фазу при имплантации $\sim 15 \dots 30\%$ Ni, в то время как после плавления импульсным электронным пучком аморфная фаза может образоваться при 6% Ni. Данные, полученные с помощью техники каналирования, приведены на рис. 11.20. Спектр на рис. 11.20, а относится к имплантированному сплаву, концентрация никеля в котором уменьшается от $> 30\%$ вблизи поверхности до меньших значений в глубине образца. Такое распределение примеси было достигнуто применением ионных пучков с различными энергиями (160, 80 и 40 кэВ). На рис. 11.20, б показан спектр того же образца после импульсного плавления. На ри-

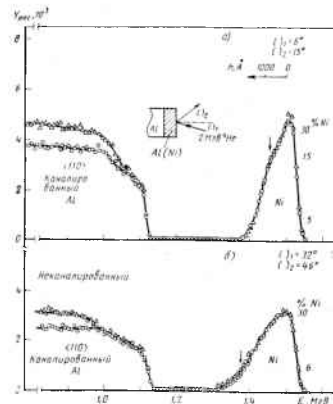


Рис. 11.20. Спектры каналированных ионов для алюминия, имплантированного ионами никеля дозой $2.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$
а — после имплантации; б — после обработки импульсным электронным пучком (2.8 Дж/см², 30 нс)

сунке видно, что профиль никеля размывается. Точки, в которых каналированный и неканалированный спектры матрицы алюминия совпадают, определяют глубину аморфного слоя, при этом соответствующие точки на профилях никеля отмечены стрелками. После плавления импульсным электронным пучком аморфный слой простирается на заметно большую глубину и содержит меньшую концентрацию никеля. Метод обратного рассеяния и каналирования является удобным способом связать толщину аморфного слоя с составом сплава, при котором формируется аморфная фаза.

Для подтверждения того, что поверхностная область, в которой не происходит каналирования, является аморфной, те же образцы исследовались с помощью просвечивающего электронного микроскопа. На рис. 11.21 показаны схематический вид образца (а), электронограмма (б) и светлопольное изображение (в) после имплантации никеля и импульсного плавления. Диффузное кольцо, соответствующее аморфной фазе, отмечено светлыми стрелками. Сходное диффузное рассеяние от аморфного сплава Al(Ni) наблюдалось и в образце только после имплантации. Заметим, что после импульсного плавления вблизи поверхности наблюдается повышенная концентрация кристаллической фазы AlNi. Выделения этой фазы отмечены темными стрелками на электронограмме и темными областями на светлопольном изображении структуры. Учитывая, что данное соединение в сплаве с 14% никеля после подобной обработки обнаружено не было [4], можно полагать, что минимальная концентрация никеля, необходимая для образования AlNi лежит между 14 и 30%.

Из этих наблюдений следует ряд интересных выводов. Во-первых, интервал составов, в которых аморфная фаза образуется при импульсном плавлении, не обязательно будет таким же, как при одной имплантации. Следует отметить, что в этой системе для стабилизации аморфной фазы при импульсной обработке достаточно меньшей концентрации никеля, чем при ионном облучении. Каскады столкновений, возникающие при облучении, иногда относятся к «термическим ликам», т. е. неравновесным локализованным зонам высокоэнергетичных атомов, температура которых может уменьшиться до температуры решетки за время $\sim 10^{-12}$ с. Так как это «время заалки» более короткое, чем при импульсном плавлении, можно предположить, что для стабилизации аморфной структуры после имплантации достаточно меньшей концентрации никеля. Необходимо конечно учитывать, что характеристики локальной конфигурации жидкости не могут быть достигнуты за короткое время протекания каскадов. Предполагается, что локальный ближний порядок в аморфных сплавах, образованных при закалке из жидкой фазы, может существенно отличаться от такового в сплавах, образованных при низкотемпературной ионной имплантации. Локальные атомные конфигурации на расстояниях нескольких ближайших соседей при закалке могут быть схожими с равновесными конфигурациями в жидком состоянии и могут не образовываться

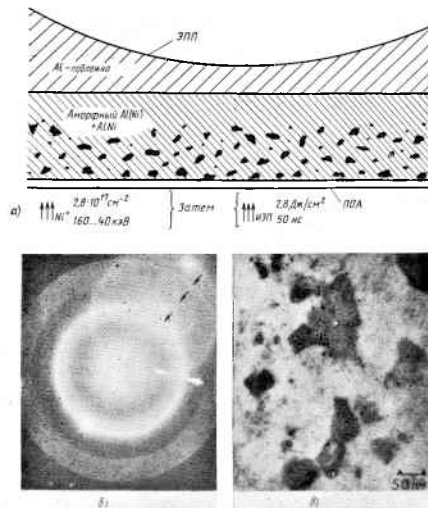


Рис. 11.21. Электронно-микроскопический анализ образцов алюминия, имплантированных никелем и обработанных импульсным электронным пучком (ИЭП): а — поперечное сечение утолщенного образца; б — электронограмма (темные стрелки указывают кольца от выделений AlNi, белые — диффузное кольцо от аморфной фазы Al(Ni), точечные рефлексы относятся к алюминиевой подложке); в — светлопольное изображение и микрофотография выделений AlNi; ПОА — окисел алюминия из поверхности; ЭПП — электролитическая полированная поверхность

при разупорядочивающем влиянии ионной бомбардировки. Кроме этого, при имплантации образуется гораздо большее число дефектов (10—30 смещений на атом в данном случае), которые могут быть существенными. Эта область весьма интересна для исследований с применением методов, чувствительных к ближнему порядку.

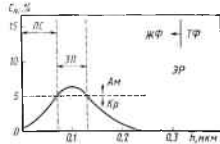


Рис. 11.22. Схема образования аморфного (Ам) слоя в алюминии после имплантации и импульсной обработки [4]: ЖФ — жидкая фаза; ЗП — зона перекристаллизации; ПК — поликристаллический слой; ТФ — твердая фаза; ЭР — эпитаксиальный рост

Второй вывод касается образования необычной слоистой микроструктуры. Упомянутый выше алюминиево-никелевый сплав был образован с применением ионных

пучков различной энергии для того, чтобы получить максимальную концентрацию никеля на поверхности кристалла алюминия и ее уменьшение с глубиной. Для моноэнергетичного пучка профиль распределения никеля будет приблизительно описываться распределением Гаусса с максимумом, расположенным ниже поверхности, что справедливо даже для сравнительно высоких доз ионов никеля ($\sim 10^{17}$ см $^{-2}$), поскольку изменение профиля, обусловленное распылением матрицы, невелико. Как показано на рис. 11.22, могут появиться условия, при которых концентрация никеля достаточно для формирования аморфной фазы в слое, однако выше и ниже (по глубине) этого слоя сплав остается кристаллическим (Кр). При этом условии кристаллическая затравка, необходимая для эпитаксиального роста (ЭР) во время перекристаллизации, пропадает после достижения границ раздела расплав — твердое тело аморфного слоя. В результате поверхностный слой будет зарождаться хаотично, образуется поликристалл. Более того (если изложенные выше рассуждения корректны), только 6% никеля будет достаточно, чтобы блокировать эпитаксию, даже если при этом не образуется аморфный слой при имплантации. Это предсказание подтверждается рис. 11.23, на котором приведены электронограммы и электронно-микроскопические снимки, показывающие, что при 6 и 14% никеля поверхностный слой алюминия поликристаллический и ориентирован случайно, в то время как при более низких концентрациях никеля наблюдается хороший эпитаксиальный рост [4]. Таким образом, в этом сплаве после импульсной обработки предпочтительно образуется специфическая микроструктура, состоящая из тонкого аморфного слоя, покрытого тонким поликристаллическим слоем, и оба эти слоя расположены на монокристаллической подложке.

Третий вывод относится к наблюдению только аморфных и алюминиево-никелевых фаз в интервале концентрации никеля 6...30% после импульсного плавления. Из равновесной фазовой диаграммы можно ожидать в дополнение к образованию фазы AlNi выделения промежуточных кристаллических фаз Al $_3$ Ni и Al $_3$ Ni $_2$. В этом случае закалка происходит из несмешиваемой жидкой системы в области двух фаз, где можно ожидать появления выделений в жидком алюминии, если время достаточно для их зарождения. Из экс-

периментов с импульсными электронными пучками и тепловыми расчетами можно определить, что время, достаточное для выделения к примеру Al $_3$ Ni, должно быть ≥ 1 мкс. Это значительно больше, чем время зарождения выделений AlSb в жидком алюминии, равное 15 нс (см. п. 11.3.4), что дает интересный повод для исследований.

Хотя многочисленные ранние работы по исследованию быстрого затверждения сплавов были выполнены с использованием сканирующих лазеров и методов охлаждения каплей расплава, большие площади, подвергнутые равномерному импульсному нагреву в наносекундном интервале, исследовались очень мало. В частности, в случае образования аморфных сплавов сочетание ионной имплантации и импульсной закалки при плавлении дает новые возможности и может обеспечить полезное сравнение между ранними данными по закалке брызг металлов и последними результатами. Это обусловлено главным образом тем, что концентрация примесей, которая может быть получена ионной имплантацией в поверхностном слое, не зависит от равновесной реакции границ твердой (или жидкой) фазы, а время нагрева достаточно коротко, чтобы она заметно уменьшилась в результате диффузии в объем. Дополнительно

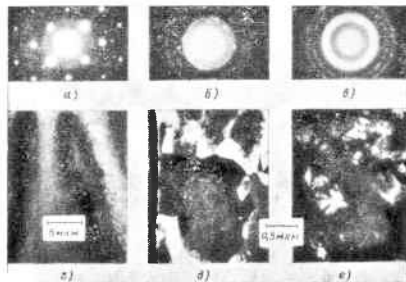


Рис. 11.23. Электронограммы (а—в) и светлопольные изображения (з—е) алюминия, имплантированного различными концентрациями никеля и обработанного импульсным электронным пучком энергией 150 кэВ с плотностью энергии 1,6 Дж/см 2 и продолжительностью импульса 50 нс: а — $3 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$, 3,5% Ni; б — $6 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$, 6% Ni; в — $13 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$, 14% Ni

ная информация об образовании аморфных фаз может быть получена из сравнения других имплантированных сплавов до импульсного плавления и после него.

11.4. Выводы по исследованию микроструктур, образованных импульсным плавлением

В п. 11.3 были рассмотрены различные процессы и микроструктуры, которые наблюдались в алюминии после импульсного нагрева. Ниже рассмотрим дефекты решетки и микроструктуры однофазных и многофазных сплавов, возникающие при увеличении концентрации растворенного вещества (табл. 11.4).

Количество микроструктур и их возможное разнообразие требуют для получения о них точных данных применения просвечивающей электронной микроскопии. Кроме этого, резерфордовское обратное рассеяние и каналирование дают информацию о профилях примесей и общем структурном состоянии приповерхностных слоев. В табл. 11.4 приведена краткая характеристика особенностей микроструктур, полученных с помощью электронной микроскопии и обратного рассеяния или каналирования. Необходимо отметить, что в случае множественных структур и многофазных систем с помощью только метода каналирования (без использования других методов) невозможно достаточно полно описать микроструктуру

11.4. Сводка микроструктур в алюминии после импульсного плавления

Микро- структурные особенности	ПЭМ-наблюдения	Обратное рассеяние/каналирование	Общие замечания
--------------------------------------	----------------	-------------------------------------	-----------------

Микро- структурные особенности	ПЭМ-наблюдения	Обратное рассеяние/каналирование	Общие замечания
--------------------------------------	----------------	-------------------------------------	-----------------

Микроструктуры растворенных атомов

1. Твердые растворы замещения	Наблюдаются одинаковые фазы (матрица)	Уменьшение выхода каналирования примесью; угловой выход определяется матрицей	Однофазная жидкость и др.
2. Сегрегация	Признаки возможного образования	Поверхностный раствор; каналирование отсутствует или различается в зависимости от матрицы	Еще не наблюдалась в алюминии
3. Выделения вторичных фаз: а) в жидкости	Кольца на дифракционной картине	Прямое рассеяние от элементов в выделениях	Вторичная фаза может быть жидкой или твердой; появление выделений определяется временем нуклеации зародышей
б) в твердой фазе	Слабая дифракция	Сложно; необходимо учитывать характерные ориентации и размеры	Минимальные, что обусловлено быстрым охлаждением
4. Образование аморфных фаз	Диффузные кольца на дифракционной картине; возможно наличие поверхностного поликристаллического слоя	Прямое рассеяние: в аморфном и поликристаллическом слоях каналирование отсутствует	Для стабилизации необходимо наличие определенной минимальной концентрации примеси

Дефекты решетки

1. Протяженные дислокации	Всегда наблюдаются после импульсного плавления	Возрастает наклон деканалированного спектра	Обычно меньше, чем при ионной имплантации
2. Дислокационные петли	Малы ($\leq 200 \text{ \AA}$)	Возрастает наклон деканалированного спектра	$\sim 10^{-4}$; наблюдались только в чистом алюминии
3. Деформация скольжением	Плоскости $\{111\}$; лучший контраст на наклонных плоскостях	Увеличивается χ_{min} на поверхности; возрастает наклон деканалированного спектра	Скопление обусловлено внутренними термическими напряжениями (наблюдающиеся из них возникающие непосредственно за порогом плавления) и может подвергаться влиянию растворенных атомов

за исключением особых случаев. Конечно, когда микроструктура идентифицирована, каналирование может дать дополнительную количественную информацию, которую трудно или даже невозможно получить с помощью электронного микроскопа: например, положение растворенных атомов в решетке матрицы и их число в замещающем положении. Следовательно, для полного описания микроструктуры необходимо применение обоих экспериментальных методов.

Вначале обсудим дефекты решетки, а затем микроструктуры растворенного вещества, обусловленные легирующей примесью. Простейший случай микроструктуры сплава (часто наиболее желательный) — это твердый раствор в матрице. Ниже приведены рекомендации по сплавам и условиям импульсного плавления, необходимым для получения метастабильных твердых растворов.

После импульсного плавления как в чистом, так и в содержащем примеси алюминии всегда имеются дислокации. Плотность дислокационных линий в образцах, имеющих толщину, которая позволяет проводить исследования на просвечивающем электронном микроскопе (~ 0.3 мкм для алюминия), может зависеть от типа растворенных атомов, но обычно меньше, чем наблюдаемая после дозимплантированных ионов $\geq 10^{16}$ см $^{-2}$ [31]. После импульсного плавления в чистом алюминии обнаружены также небольшие (≤ 200 А) дислокационные петли. Они приводят к появлению вакансий, концентрация которых равна примерно 10^{-4} . Более точное значение концентрации вакансий будет зависеть от времени плавления, скорости охлаждения и ориентации подложки. Вакансионные петли при наличии примесей после импульсного плавления не наблюдались, что связано главным образом с взаимодействием растворенных атомов с вакансиями [29]. Конечно, наблюдаемое число вакансий примерно в 100 раз меньше концентрации примеси, растворенной в типичных имплантированных сплавах ($\geq 1\%$), и поэтому даже при сильном взаимодействии вакансий с растворенными атомами последние могут занимать узлы решетки.

Деформация скольжения наблюдалась как ниже, так и выше порога плавления, когда поперечные термические напряжения превышают предел текучести. Деформация скольжением является наибольшей выше порога плавления, когда температурные градиенты наиболее велики. Поскольку предел текучести зависит от ориентации и плоскости скольжения $\{111\}$ наклонены к поверхности образца, можно полагать, что деформация скольжением будет также зависеть от ориентации. Температура подложки в процессе импульсного плавления будет оказывать влияние на интенсивность скольжения через температурные градиенты. Например, для алюминия, имплантированного сурьмой и расплавленного импульсным лазером при 200°C, наблюдалось значительное уменьшение протяженности скольжения по сравнению с соответствующими величинами при 100 и 23°C [3]. Влияние растворенных примесей на деформацию скольжения детально не рассматривалось, хотя можно предположить, что оно возможно благодаря воздействию на предел текучести материала.

11.4.2. Микроструктуры растворов

Эксперименты по импульсному плавлению алюминия не обнаружили сегрегации примесей на межфазной границе, что обусловлено высокими скоростями движения межфазной границы и интенсивным захватом на ней растворенного вещества. При достаточно низких скоростях границы раздела расплав — твердая фаза можно ожидать, что при сегрегации растворенного вещества и наличии конституционного переохлаждения примесное вещество, отнесенное

в сторону, будет формировать стенки ячеек, подобные образующимся в кремнии (см. гл. 4 и [34]).

Введение дополнительных примесей, которые нерастворимы в жидкой матрице, может привести к образованию в расплаве второй фазы. В случае несмешиваемых жидкостей можно полагать, что время плавления достаточно продолжительно для расслоения расплава, который затем будет кристаллизироваться в двух фазах. Область двухфазной жидкости и твердой фазы на равновесной фазовой диаграмме при соответствующих температурах также свидетельствует о создании необходимых условий для фазового разделения. Конечно, как было показано на примере системы Al(Sb), этого условия недостаточно, чтобы предсказать появление твердых выделений в жидкой фазе. Дополнительным условием для зарождения выделений является достаточность времени, в течение которого выдерживается двухфазный температурный интервал. Как только появились зародыши, образуются заметные выделения за типичное время плавления (≥ 10 нс), так как коэффициенты диффузии в жидкой фазе достаточно велики. Отсутствие соединений Al_3Ni и Al_3Ni_2 в расплавленной импульсным электронным лучком системе Al(Ni) свидетельствует о том, что более высокие скорости охлаждения, достигаемые при лазерной обработке, не являются необходимыми для избежания прогнозируемого зародышеобразования.

В закаленном из расплава алюминии часто образуются пересыщенные твердые растворы, поскольку предел растворимости в жидком состоянии обычно больше, чем в твердом. Иногда предполагают, что охлаждение после перекристаллизации будет достаточно быстрым для предотвращения образования выделений в твердой фазе. Тем не менее, твердофазное разделение может иметь место для алюминия, расплавленного как лазерными, так и электронными импульсными лучками. Например, на рис. 11.13 слабые рефлексы AlSb указывают на наличие некоторого количества выделений в твердой фазе. Следовательно, хотя диффузионные процессы в твердом состоянии минимальны, в некоторых случаях может происходить образование выделений, причем плотность их может быть очень велика, а размеры малы.

После импульсного плавления имплантированного алюминия могут формироваться аморфные фазы. В случае системы Al(Ni) было показано, что для стабилизации аморфной фазы необходимо как минимум присутствие 6% никеля. В общем, аморфную фазу можно считать альтернативным метастабильным состоянием пересыщенного твердому раствору, когда предел растворимости превышен, а фазовое разделение предотвращено. Конечно, если выделения образуются, локальная концентрация может уменьшаться до таких значений, что кристаллизация перестает тормозиться. В случае выделений AlNi для их формирования необходима такая концентрация никеля, что в результате образуется смешанная система аморфной фазы Al(Ni) и кристаллических выделений AlNi.

11.4.3. Критерии образования метастабильных твердых растворов

После приведенного выше обсуждения, можно сформулировать вопрос о том, каков минимум условий, необходимых для образования твердых растворов. Этот вопрос был также поставлен Судом [35], который исследовал механизм замещения у растворенных атомов после импульсного плавления алюминия, никеля и меди. Он показал, что высокие скорости движения межфазной границы приводят к захвату ею примесей и, что скорости охлаждения в твердой фазе слишком высоки, чтобы произошло образование выделений. Численные данные, приведенные в поддержку этих гипотез, были взяты из экспериментов по быстрому нагреву и охлаждению лазерными импульсами. Затем были выведены следующие дополнительные условия: а) хорошая жидкофазная эпитаксия; б) несмешиваемость в жидкой фазе; в) скорость охлаждения, достаточная для подавления зарождения выделений и их роста.

Чтобы охватить более широкий интервал возможных условий и сплавов, сформулируем четыре более общих критерия образования метастабильных твердых растворов:

- 1) перед перекристаллизацией слой, образующий сплав, должен оставаться в однофазном жидком растворе;
- 2) скорость движения межфазной границы расплав — твердая фаза должна быть достаточно высокой для полного захвата растворенного вещества, что предотвращает сегрегацию;
- 3) концентрация растворенного вещества должна быть меньше, чем необходимо для стабилизации аморфной фазы при повторной перекристаллизации;
- 4) диффузия растворенного вещества и время охлаждения должны быть недостаточны для появления выделений.

Критерий 1 является более общим выражением положений (б) и (в), высказанных в работе [35]. Выделения не должны забирать растворенное вещество из раствора. Выделения второй фазы (твердой или жидкой) не должны наблюдаться во время охлаждения, либо ее зарождение должно подавляться [15]. Критерий 2 является общим для результатов большинства работ, посвященных алюминию, включая исследования, в которых использовались более низкие скорости охлаждения при плавлении импульсным электронным пучком [4]. Тем не менее, для более низких скоростей движения межфазной границы или более интенсивной диффузии растворенного вещества возможно протекание сегрегации. Критерий 3 вытекает из наших наблюдений аморфного слоя в Al(Ni) для концентраций никеля свыше 6%. При этом нами предполагалось, что твердый раствор должен быть кристаллическим. Критерий 4 является общим для результатов большинства работ, но появление выделений в Al(Sb) показывает, что это требование нельзя игнорировать. Кристаллизация является необходимым условием, но степень совершенства эпитаксиального роста не ограничивает образование

твердого раствора, например поликристаллический слой также может быть метастабильным твердым раствором.

И, наконец, отметим, что существуют промежуточные ситуации. Выделения могут забирать на себя из раствора только часть растворенного вещества; часть растворенного вещества может сегрегировать к поверхности, оставляя другую часть в растворе; в части слоя сплава минимальная концентрация для аморфизации может превышать, в то время как в остальной части — нет. Кроме того, изолированный раствор в решетке матрицы может слегка изменять позиции атомов в совершенной решетке, например, в результате взаимодействия дефектов. Одним или несколькими из этих эффектов можно объяснить, почему сплавы, подобные Al(Ni) и Al(Sn) (см. табл. 11.2), не являются полностью замещенными.

11.5. Ионно-лучевое перемешивание и импульсное плавление слоев

Альтернативным способом ионной имплантации по формированию поверхностных сплавов данного состава является нанесение на поверхность тонких слоев с дальнейшим перемешиванием этих слоев с подложкой. Перемешивание можно осуществить ионной бомбардировкой или импульсным плавлением поверхности (см. гл. 9 и 13). Термическое образование сплавов в подобных слоях может быть сильно ограничено такими факторами, как возникновение окисных барьеров, нежелательных промежуточных фаз, низких растворимостей и различие в температурах плавления. В данном параграфе для иллюстрации метода сильного перемешивания рассмотрим образование поверхностных сплавов в алюминии.

На рис. 11.24, а показана схема перемешивания тонкой пленки сурьмы с монокристаллической подложкой из алюминия пучком

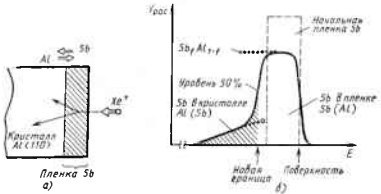


Рис. 11.24. Схема спектров рассеяния ионов гелия от пленки сурьмы на алюминии до (а) и после (б) перемешивания ионным пучком

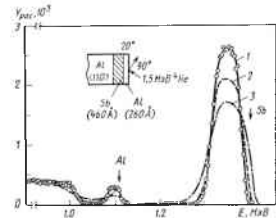


Рис. 11.25. Спектры обратного рассеяния для системы Al/Sb/Al: 1 — до облучения; 2, 3 — после облучения пучком ионов ксенона энергией 400 кэВ соответственно с дозами $4 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ и $12 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ при температуре 300 К.

ионов ксенона энергией 400 кэВ. Рассеяние ионов (рис. 11.24, б) показывает, что каскады столкновений вызывают движение атомов сурьмы в подложку алюминия и, наоборот, перемещение атомов алюминия в пленку сурьмы. В реальных экспериментах

пленку сурьмы покрывали тонким слоем алюминия, чтобы предотвратить расплывание образованного слоя. Слой оксида алюминия на поверхности обуславливает очень низкий коэффициент расплывания. При температурах, равных комнатной и ниже нее, атомы алюминия быстро мигрируют через пленку сурьмы, и их концентрация возрастает с увеличением дозы ионов ксенона. Одновременно «хвост» сурьмы гораздо меньшей концентрации перемещается с алюминиевой подложкой. На рис. 11.25 показано изменение спектра обратного рассеяния ионов гелия энергией 1,4 МэВ после облучения ионами ксенона «сэндвича», состоящего из пленки алюминия толщиной 260 Å и пленки сурьмы толщиной 460 Å на кристалле алюминия, ориентированном в направлении $\langle 110 \rangle$. Степень смещения атомов алюминия с сурьмой составляет примерно 15 Al/Xe, в то время как сурьмы с алюминием только 0,5 Sb/Xe при 300 К.

Нижний спектр сурьмы на рис. 11.25 соответствует сплаву AlSb состава примерно 50:50, и просвечивающая электронная микроскопия многослойных пленок показывает, что только интерметаллическая фаза AlSb действительно может формироваться при перемешивании пучком ионов ксенона. В противоположность этому имплантация ионов сурьмы энергией 50 кэВ в алюминий [36] дает максимальную концентрацию сурьмы в сплаве менее 30%, что связано с расплыванием. Таким образом, одним из достоинств использования ионно-лучевого перемешивания поверхностных слоев является образование высококонцентрированных сплавов. Кроме того, когда степень смешения, определенная отношением числа атомов к числу налетающих частиц, заметно больше единицы (как в упомянутом выше случае 15 Al/Xe), значительно уменьшается число имплантированных ионов (и время имплантации). Это может быть существенным в случае высоких доз, часто необходимых для металлургических приложений.

Основной причиной ионно-лучевого перемешивания является образование бомбардирующими ионами каскадов атомных столкновений. Ионы с высокими атомными номерами, образующие более плотные каскады, обычно более эффективны в процессах перемешивания. Обнаружено также, что структурные и химические свойства перемешиваемой системы играют важную роль в определении окончательной степени смешения. Например, в системах Al(Ag) и Al(Sb) серебро хорошо растворяется в алюминии, и процесс перемешивания протекает эффективнее (~2,6 Ag/Xe), сурьма нерастворима в алюминии, и перемешивание менее эффективно (0,5 Sb/Xe). В качестве еще одного примера можно указать более чем на порядок различающиеся степени смешения сурьмы с алюминием и алюминия с сурьмой. Обнаружено также, что перенос сурьмы в поликристаллический алюминий протекает быстрее, чем в монокристаллический. Следует отметить, что для полного понимания процессов, протекающих при ионно-лучевом перемешивании, необходимы дальнейшие исследования.

Число атомов, перешедших границу раздела между пленкой и подложкой, можно через фактор эффективности связать с таким же параметром в случае одной только имплантации. Для ионных пучков перемешивание является следствием движения энергетических атомов в твердой мишени (см. гл. 9), в то время как для импульсного плавления процесс перемешивания обусловлен высокими коэффициентами диффузии в жидкой фазе (см. гл. 13). В обоих случаях сплавы требуемого состава быстрее и эффективнее получаются при напылении многослойных пленок. Для многослойных пленок миграция между подложкой и пленкой необходима только для обеспечения хорошей адгезии и непрерывного градиента концентрации по направлению к подложке.

11.6. Заключение

Целью этой главы было обсудить различные вопросы образования поверхностных сплавов в металлах при ионной имплантации и импульсном нагреве. На алюминии, выбранном в качестве модели, показано большое разнообразие микроскопических состояний сплавов, которые могут быть получены. При этом были затронуты некоторые новые и до сих пор мало исследованные аспекты применения имплантации и импульсного нагрева. Использование этих методов позволяет наметить путь формирования тонких слоев поверхностных сплавов, ряд из которых невозможно получить другими способами.

Возможности одновременно контролировать состав и достигать очень высоких скоростей закалки ($10^8 \dots 10^{10}$ К/с) дают дополнительные преимущества. Например, зарождение выделений в жидкой фазе может быть изучено в ранее не исследованных временных интервалах. Могут быть исследованы микроструктуры после сверхбыстрого затвердевания и такие неравновесные состояния, как

метастабильные растворы замещения. Ключевым моментом является то обстоятельство, что скорости движения межфазной границы расплав — твердая фаза (~ 10 м/с) велики, поэтому имеет место эффективный захват примесей границей, предотвращающий сегрегацию растворенных примесей при перекристаллизации. Быстрая закалка и наблюдаемое сохранение вакансий могут быть применены к тугоплавким металлам в тех случаях, когда использование обычной термической закалки сложно или вообще невозможно. Другим возможным применением является образование аморфных фаз и их зависимость от состава и ближнего порядка. Различия в образовании аморфных металлических фаз при закалке из жидкой фазы при скорости $\sim 10^9$ К/с и ионной бомбардировке можно исследовать, сочетая ионную имплантацию с импульсным плавлением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Battaglin G., Carnera A., Della Mea G., Mazzoldi P., Jain A. K., Kilkarni V. N., Sood D. K. (1981) In: «Laser and Electron-Beam Solid Interactions and Materials Processing», eds. J. F. Gibbons, L. D. Hess, T. W. Sigmon, p. 615, North-Holland, New York.
2. Hussain T., Geerk J., Ratzel F., Linker G. (1980), Appl. Phys. Lett. 37, 298.
3. Percy P. S., Follstaedt D. M., Picraux S. T., Wampler W. R. (1982). In: «Laser and Electron Beam Interactions with Solids», eds. B. R. Appleton, G. K. Celler, p. 401. North-Holland, New York.
4. Picraux S. T., Follstaedt D. M., Knapp J. A., Wampler W. R., Rimini E. (1981). In: «Laser and Electron Beam Solid Interactions and Materials Processing», eds. J. F. Gibbons, L. D. Hess, T. W. Sigmon, p. 575. North-Holland, New York.
5. Borders J. A. (1979), Ann. Rev. Mat. Sci. 9, 313.
6. Kaufmann E. N., Buene L. (1981), Nucl. Instrum. Methods, 182/183, 327.
7. Myers S. M. (1980). In: «Treatise on Materials Science and Technology», ed. J. K. Hirvonen, p. 51. Academic Press, New York.
8. Picraux S. T. (1980). In: «Site Characterization and Aggregation of Implanted Atoms in Materials», eds. A. Perez, R. Coussement, p. 307, p. 325. Plenum Press, New York.
9. Poate J. M., Cullis A. G., (1980). In: «Treatise on Materials Science and Technology», vol. 18, ed. J. K. Hirvonen, p. 85. Academic Press, New York.
10. Follstaedt D. M. (1982). In: «Laser and Electron Beam Interactions with Solids», eds. B. R. Appleton, G. K. Celler, North-Holland, New York.
11. Appleton B. R., Celler G. K., eds. (1982). «Laser and Electron Beam Interaction with Solids», North-Holland, New York.
12. Breinan E. M., Kear B. H., Banas C. M., Greenwald L. E. (1976). In: «Proc. 3rd Int. Symp. Superalloys: Metallurgy and Manufacture», p. 435, Seven Springs.
13. Copley S. M., Beck D., Esquivel O., Bass M. (1979). In: «Laser-Solid Interactions and Laser Processing 1978», eds. S. D. Ferris, H. J. Leamy J. M. Poate, p. 161, Amer. Inst. of Phys., New York.
14. Von Alfen M. (1980). In: «Laser and Electron Beam Processing of Materials», p. 6. Academic Press, New York.
15. Wampler W. R., Follstaedt D. M., Percy P. S. (1981). In: «Laser and Electron Beam Interactions and Materials Processing», p. 567. North-Holland, New York.
16. Spencer L. V. (1959). U. S. National Bureau of Standards Monograph No. 1.
17. White C. W., Wilson S. R., Appleton B. R., Young F. W., Jr. (1980). J. Appl. Phys. 51, 738.

18. Wood R. F. (1980). Appl. Phys. Lett. 37, 302.
19. Campisano S. U., Baeri P., Grimaldi M. G., Foti G., Rimini E. (1980). J. Appl. Phys. 51, 3968.
20. Trumbore F. A. (1960). Bell Sys. Tech. J. 39, 205.
21. Hanson M. (1958). «Constitution of Binary Alloys», McGraw-Hill, New York.
22. Morehead F. (1980). In: «Laser and Electron Beam Processing of Materials», p. 143. Academic Press, New York.
23. Keita M., Steinemann S., Kunzi H. U., Guntherodt H. J. (1977). In: «Liquid Metals», Inst. Phys. Conf. Ser. No. 30, p. 655.
24. Wampler W. R., Follstaedt D. M., Picraux S. T. (1980), Appl. Phys. Lett. 36, 366.
25. Miotello A., Donà dalle Rose L. F. (1981). Phys. Lett. A.
26. Battaglin G., Carnera A., Della Mea G., et al. (1982), J. Appl. Phys.
27. Swanson M. L., Howe L. M., Quenneville A. F. (1978). J. Nucl. Mater. 69/70, 372.
28. Swanson M. L., Howe L. M., Quenneville A. F. (1980). Phys. Rev. B22, 2213.
29. Gauster W. B., Wampler W. R. (1980). Phil. Mag. 41, 145.
30. Follstaedt D. M., Wampler W. R. (1981). Appl. Phys. Lett. 38, 140.
31. Follstaedt D. M., Picraux S. T., Wampler W. R. (1980). In: «Laser and Electron Beam Processing of Materials», p. 708. Academic Press, New York.
32. Follstaedt D. M., Picraux S. T., Percy P. S., Wampler W. R. (1981). Appl. Phys. Lett. 39, 327.
33. Knapp J. A., Follstaedt D. M. (1982). In: «Laser and Electron Beam Interaction with Solids», eds. B. R. Appleton, G. K. Celler, North-Holland, New York, p. 407.
34. Narayan J., Naramoto H., White C. W. (1982). J. Appl. Phys. 53, 912.
35. Sood D. K. (1981). Radiation Effects Lett. 67, 13.
36. Kant R. A., Myers S. M., Picraux S. T. (1979). J. Appl. Phys. 50, 214.

Глава 12. Модификация материалов с помощью ионной имплантации

Дж. К. Хирвонен, Военно-морская научно-исследовательская лаборатория, г. Вашингтон, федеральный округ Колумбия
С. Р. Клейтон, Ньюйоркский университет, г. Стоун-Брук, штат Нью-Йорк
По материалам: Х. Херман, П. Маццолди, О. Майер, С. М. Майерс, Д. А. Риени, П. Хейлмани, Дж. К. Вольф

Преимущества

1. Независимость от пределов растворимости компонентов в твердой фазе
2. Легирование не связано с диффузией
3. Позволяет быстро классифицировать эффекты, связанные с изменением состава сплава
4. Не ухудшаются объемные свойства материала
5. Процесс протекает при низкой температуре
6. Нет заметного изменения размеров изделия
7. Адгезия не играет существенной роли, так как нет явной границы раздела фаз
8. Контролируется глубина обработки
9. Вакуумно-чистый процесс
10. Процесс хорошо контролируется и воспроизводится

Недостатки

1. Могут обрабатываться поверхности только в зоне прямого действия пучка ионов
2. Малая глубина проникновения пучка ионов
3. Относительно высокая стоимость оборудования и обработки

12.1. Введение

Ионная имплантация как метод управления поверхностно-чувствительными свойствами материалов подвергалась интенсивному изучению в последние годы. Об этом свидетельствуют труды ряда симпозиумов и конференций, посвященные данной проблеме [1].

Можно выделить два основных направления исследований, связанных с использованием ионной имплантации. Первое направление охватывает ее применение в качестве метода металлургического исследования механизмов водной коррозии, высокотемпературного окисления и захвата примесей, а второе — использование имплантации как способа изменения механических и химических свойств поверхности в нужном направлении. Данная глава освещает оба направления и содержит обзор состояния вопроса в наиболее активно развивающихся областях за исключением области полупроводников. Кроме того, в этой главе делается попытка выявить перспективы дальнейших исследований и их потенциальную ценность. При-

ления пучка, поэтому его нельзя использовать для обработки образцов со сложной геометрией поверхности. Малая глубина проникновения пучка ионов должна была бы сама по себе сделать имплантацию бесполезной для технических приложений, однако в целом ряде случаев действие имплантированных ионов распространяется намного дальше от поверхности в глубь материала, чем первоначальная глубина проникновения. Это особенно ценно при использовании имплантации в борьбе с изнашиванием и окислением.

К преимуществам метода относится и то обстоятельство, что, будучи неравновесным процессом, имплантация приводит к образованию таких сплавов в поверхностных слоях, которые невозможны в обычных условиях из-за ограниченной растворимости или диффузии компонентов. В ряде случаев равновесные пределы растворимости превышены в сплавах, полученных при имплантации, на несколько порядков.

Ионная имплантация дает также возможность получить в поверхностном слое сплавы вполне определенного состава, что интересно как с прикладной, так и с исследовательской точек зрения. При этом она может быть использована как эффективный метод анализа физического состояния сплава под влиянием легирования. Такое легирование не сопровождается изменением других параметров (например, размера зерна), которые могли бы оказать одновременное влияние на интересующую нас характеристику сплава, например, способность к окислению.

Ионная имплантация обладает еще рядом потенциальных преимуществ при обработке локализованных объектов. В частности, свойства поверхности можно оптимизировать без связи с объемными свойствами материала. Имплантацией можно осуществлять при низких температурах без заметного изменения размеров изде-

12.1. Свойства материала, зависящие от его поверхностного состава

Трение	Коррозионная стойкость	Связи на поверхности
Изнашивание	Электрохимическое состояние	Смазочное действие
Упрочнение	Каталитическое действие	Адгезия
Усталость	Декоративность	Отражательная способность

менение лазера для улучшения поверхностно-чувствительных свойств материалов описано в гл. 13. В табл. 12.1 [2] приведен перечень свойств материалов, которые можно изменять с помощью ионной имплантации.

12.2. Преимущества и недостатки метода ионной имплантации

Характеристика метода ионной имплантации в сравнении с другими способами обработки поверхностей приведена в табл. 12.2. Основным недостатком, связанным с природой метода, является то, что имплантация является процессом обработки в зоне распростра-

лия. Кроме того, для сплавов в поверхностном слое, полученных имплантацией, не играет большой роли явление адгезии, так как не существует явно выраженной границы раздела между фазами.

12.3. Изменение трибологических и механических характеристик

12.3.1. История вопроса

Трибология (научные и технические аспекты взаимодействия поверхностей при их относительном движении) охватывает комплекс важных и давно известных явлений, связанных с трением и изнашиванием. Использование ионной имплантации в сфере трибологии позволяет не только улучшать свойства поверхностей, но и изучать природу явлений на них. Первые исследования в данной сфере были начаты Хартли с сотрудниками в Харвелле в начале 70-х годов [3, 4]. С тех пор число публикуемых работ в области имплантации металлов и полупроводников постоянно росло. При этом росло и число конференций и симпозиумов, проводимых в мире по данной тематике. Здесь, в частности, можно отметить конференцию в Альбукерке (штат Нью-Мексико, США) в 1973 г., посвященную применению ионных пучков в обработке металлов [5], и симпозиум в Уорвике (Великобритания) в 1975 г. по применению ионных пучков в материаловедении [6]. Имплантация в металлы и диэлектрики обсуждалась на целом ряде симпозиумов, в частности в Йорктаун-Хайтсе в 1978 г. [7] и в Кеймбридже (штат Массачусетс) в 1979 г. [8]. Относительно недавно проводились конференции в Олбани (штат Нью-Йорк) в 1980 г. [1] и в Манчестере (Великобритания) в 1981 г. [9].

В трудах, указанных выше конференций и симпозиумов, содержится несколько прекрасных обзоров по отдельным направлениям в области имплантации: водной коррозии [40], электрохимии и катализу [11], поверхностным механическим свойствам [12] и окислению [13]. Использование имплантации при изучении окисления описано в работах [9, 14]. Кроме того, сравнительный анализ, приведенный в работе [15] освещает как использование имплантации в фундаментальных исследованиях, так и в обработке поверхностей, улучшающей их свойства.

12.3.2. Экспериментальные результаты

Обзор работ по исследованию влияния ионной имплантации на трение, начатых в Харвелле, был выполнен Хартли [16]. В этих работах исследовалась сила трения между тяжело нагруженным (до 10 МПа) шариком из карбида вольфрама с цементированной сталью EN352, имплантированной молибденом, оловом, свинцом, итанием и криптоном при дозе облучения ионами $10^{16} \dots 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Имплантация ионами криптона не оказала влияния на силу трения,

однако с использованием свинца она возрастала, а олова — снижалась до 50% от первоначальной. Интересно отметить, что снижение силы трения, регистрируемое при совместной имплантации ионов молибдена с двойным количеством ионов серы, было значительно большим, чем при имплантации только одного из этих элементов. При этом, однако, образование дисульфида молибдена MoS_2 , хорошо известного смазочного материала, не наблюдалось. Конечно, чтобы проверить возможности ионной имплантации в получении антифрикционных износостойких поверхностей, нужны дальнейшие исследования, но в принципе такая технология может стать новым методом формирования твердой фазы (например, дисульфида молибдена) в поверхностном слое твердого, износостойкого материала. При этом теплопроводность и адгезия с подложкой, которые часто препятствуют получению покрытий, не ухудшаются. Относительно недавно Кароселло и др. [17] обнаружили снижение коэффициента трения подшипникового сплава 52100 при его имплантации большой дозой ионов титана. Имплантированный титан захватывается углеродом и образует аморфную фазу $\text{Ti}-\text{C}-\text{Fe}$ в поверхностном слое, что приводит к снижению трения и износа. Совместная имплантация титана и углерода приводит к подобному же результату, по данным работы [18] и по неопубликованным сообщениям Джеффриса, Больстера и Зингера, полученным в 1982 г.

В общем случае износостойкость материала является более важной характеристикой, чем его твердость или коэффициент трения. Поэтому ионная имплантация в основном изучалась применительно к проблеме повышения износостойкости. Первые шаги в таком изучении были сделаны Хартли и др. [4] в Харвелле с помощью машины трения типа палец — диск, схематически представленной на рис. 12.1. Палец под нагрузкой скользил по диску, а скорость изнашивания образцов определялась с помощью оптического микроскопа. Рис. 12.1 служит хорошей иллюстрацией того, как большая доза имплантированного азота может существенно уменьшить интенсивность изнашивания. В экспериментах Хартли было также установлено, что имплантация ионов инертных газов (таких, как неон или аргон), соз-

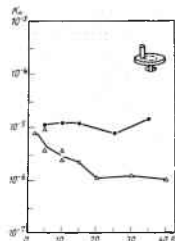


Рис. 12.1. Коэффициент износа по Арчару $K_{из}$, определенный для пальца из стали 440C ($HV\ 230$), в зависимости от нагрузки P (смазочный материал — уайт-спирит). Эффект ионной (ионы N^+) имплантации (10^{16} см^{-2} , 35 кэВ) проявляется в снижении износа [4]. Треугольниками отмечены данные для имплантированной поверхности

дающая напряжения сжатия в поверхностном слое, не приводит к снижению интенсивности изнашивания. Однако имплантация атомов внедрения (таких, как бор, углерод и азот) при дозах облучения ионами 10^{17} см $^{-2}$ была весьма эффективной, причем данное влияние по толщине изнашиваемого слоя значительно превосходило глубину внедрения имплантированных ионов. Эффективность влияния имплантации на износостойкость объяснялась авторами работы [19], выполненной в Харвелле, следующим образом.

«Мы достаточно ясно представляем себе, как имплантация легких атомов внедрения, таких, как азот, углерод или бор, повышает износостойкость и сопротивляет усталости сталей. Эти вещества обладают свойством сегрегации к дислокациям даже при комнатной температуре, что блокирует их движение и упрочняет поверхностный слой. При этом износостойкость растет, а возникновение и развитие усталостных трещин также ограничивается из-за торможения движения дислокаций. Подобное же влияние атомов внедрения давно считается причиной деформационного старения сталей.

В условиях изнашивания при трении имеют место еще два процесса, действием которых можно объяснить влияние ионной имплантации на слой намного более толстый, чем глубина проникновения ионов [20]. Первый процесс — зарождение и развитие новых дислокаций под действием высоких локальных нагрузок на пятна контакта микронеровностей поверхности. Плотная сетка дислокаций постоянно возникает под изнашиваемой поверхностью и увлекает атомы примеси в глубь раствора. Второй процесс — локальный разогрев поверхности в точках контакта. В работе [21] показано, что в условиях трения пальца по диску температура на микронеровностях достигает 600...700°C. Движение подвижных примесей происходит под действием больших температурных градиентов. Диффузия вдоль линий леса дислокаций является наиболее вероятным механизмом переноса и нам, как и другим исследователям, с помощью анализа ядерных реакций удалось обнаружить значительные скопления имплантированного азота под следами изнашивания на глубине, значительно превышавшей первоначальную глубину имплантации.

Коэффициент трения у сталей также снижается под действием ионной имплантации благодаря двум эффектам. Первый связан с тем, что мосты сварки в контакте двух поверхностей охрупчены вследствие заторможенного дислокационного движения, а второй — с тем, что окисная пленка является более стойкой в этих условиях и ее присутствие снижает адгезию. Анализ ядерных реакций подтвердил, что следы изнашивания сильнее окислены в одних и тех же условиях изнашивания на имплантированной стали по сравнению с необработанной имплантацией.

При рассмотрении композиционного материала, например карбида вольфрама на кобальтовой связке, ситуация более сложна и менее понятна. При высоких температурах износ сопровождается

диффузией, кобальт выносится на поверхность, а такие вещества, как железо (из обрабатываемого металла), диффундируют в объем, ослабляя структуру и приводя к выкрашиванию зерен карбида. При низких температурах (где, как мы убедились, ионная имплантация весьма эффективна) более вероятно, что имеют место адгезия и истирание кобальта, а этот процесс интенсифицируется, если сдвиговые усилия достаточны для выдавливания мягкой кобальтовой связки между зернами карбида.

Имплантированные ионы азота или углерода могут сегрегировать к дислокациям в кобальте, так же как и в сплавах железа, а поскольку кобальт в противоположность железу не образует стабильных нитридов или карбидов, имплантированные атомы останутся в твердом растворе. Мэзи, согласно его данным, наблюдал с помощью электронного микроскопа мартенситные превращения в кобальтовой связке имплантированного твердого сплава на основе карбида вольфрама. Это свидетельствует об искажении кристаллической решетки и возможном упрочнении при твердом растворении азота.

Кроме того, азот может сегрегировать к поверхности раздела карбидных зерен и кобальтовой связки, усиливая химические связи на этой поверхности и упрочняя композит*.

Положительное влияние ионной имплантации в вольфрамовых твердых сплавах (карбид вольфрама на кобальтовой связке) по масштабу воздействия намного превышает размеры зерен карбида. Это служит убедительным аргументом в пользу миграции имплантированного азота или углерода по узлам внедрения кобальтовой связки, ускоренной под действием больших термических градиентов под микронеровностями поверхностей. По этой причине, если условия изнашивания относительно мягкие и охлаждение интенсивное, имплантированные атомы малоподвижны и процесс должен протекать менее интенсивно. Последнее утверждение согласуется с результатами испытаний, в которых использовалась тонкая суспензия окиси алюминия в воде.

Вслед за указанными выше, причем во многом неожиданными результатами, последовала серия исследований в условиях абразивной и адгезионной изнашивания [17, 22, 23], проведенных с целью выявления основных факторов и механизмов влияния имплантации на износ. Хирвоном и др. [22] было обнаружено, в частности, снижение износа при трении коррозионно-стойкой стали *AISI 416* по стали 304 в воде в 10—100 раз при имплантации поверхности стали 304 большой дозой азота или ряда других веществ (например В, С, Ti+C, Ti+В).

В более поздней работе [24] были осуществлены испытания на абразивный износ микронными частицами после ионной импланта-

* Возможность такой межкуристаллитной сегрегации обсуждается авторами работы в соответствующем разделе их статьи, чтобы объяснить данные по трению карбидов.

цин азотом низкоуглеродистой стали и коррозионно-стойкой стали AISI 304. При этом с помощью электронной спектроскопии поверхности было определено распределение имплантированных веществ. Поскольку обычно абразивное изнашивание в сильной степени зависит от твердости, авторы надеялись получить информацию о влиянии имплантации на твердость. При обработке потоком с плотностью ионов 10^{17} см^{-2} при энергии 40 кэВ закаленная и отпущенная углеродистая сталь приобретала более высокую абразивную износостойкость, тогда как коррозионно-стойкая сталь 304, наоборот, становилась менее износостойкой. По сути дела, коррозионно-стойкая аустенитная сталь, которой свойственно мартенситное упрочнение, теряла твердость, что происходило, по предположению авторов работы, вследствие стабилизации аустенита азотом. Это предположение недавно получило дальнейшее подтверждение в исследованиях с применением просвечивающей электронной микроскопии, которыми было показано, что азот способствует переходу мартенсита в стали 304 в аустенит [25]. Зигнер и Болстер обнаружили также, что упрочнение при абразивном изнашивании, сопровождающееся повышением износостойкости углеродистой стали, ограничивается глубиной имплантации. Для коррозионно-стойкой стали эффект потери твердости был более длительным, поскольку азот проникал в глубь этой стали при изнашивании.

Из более свежих исследований, посвященных влиянию имплантации на изнашивание, можно отметить работы Ло-Руссо и др. [26, 27]. В них влияние имплантации оценивалось при возвратно-поступательном трении без смазки колодки из цементированной стали 19CN5 (марки по стандарту Италии) по бруску из стали, содержащей 0,35% С, 0,82% Ni, 0,72% Cr, 0,20% Mo, 0,73% Mn, 0,20% Si. Ионы азота, имплантированные в брусок, имели энергию 30 кэВ при токе в пучке 80 мкА. При дозах облучения ионами N^+ ниже 10^{17} см^{-2} различия в изнашивании между обработанной и необработанной сталью не было. При увеличении дозы износ снижался до 3 раз, о чем наглядно свидетельствует меньший угол наклона временной зависимости массового износа (рис. 12.2), соответствующей дозе имплантации ионов $\text{N}^+ 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Степень снижения износа в этих опытах была меньше, чем в других подобных работах, возможно из-за весьма жестких условий испытания (без смазки при нагрузке 20 Н).

Тем не менее снижение износа проявлялось после удаления слоя материала толщиной несколько микрометров, что на несколько порядков больше глубины имплантации. Это явление связывалось авторами работы с присутствием около 20% имплантированных ионов азота в подповерхностном слое стали после удаления изношенного слоя толщиной 5 мкм. Остаточный азот был обнаружен по интенсивности ядерной реакции $\text{N}^{14} (d, \alpha) \text{C}^{12}$ после облучения дейтерийным пучком (см. рис. 12.3).

Низкая доза имплантации азота, однако, недостаточна для влияния на износостойкость стали. Возможным объяснением роли им-

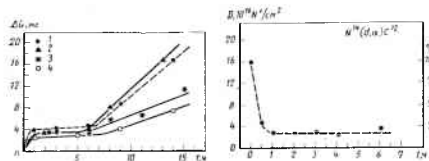


Рис. 12.2. Потеря массы ΔG на различных стадиях испытаний на износ без смазки для имплантированной и необработанной поверхностей в зависимости от времени l [27]:
1 — необработанная поверхность; 2 — имплантация ионами аргона $2 \cdot 10^{17} \text{ Ar}^+/\text{см}^2$; 3 — $2 \cdot 10^{17} \text{ Ar}^+/\text{см}^2 + 5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{см}^2$; 4 — $2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{см}^2$

Рис. 12.3. Выход ядерной реакции $\text{N}^{14} (d, \alpha) \text{C}^{12}$, свидетельствующей о присутствии остаточного азота после изнашивания [27]

плантированных ионов азота в снижении износа является предположение о взаимодействии внедренных ионов азота с дефектами, приводящее к декорированию дислокаций и блокированию их движения. Механизм снижения износа, таким образом, связывается с взаимодействием атомов, которые, либо непосредственно имплантированы (например, азот, углерод и бор), либо возникли в матрице материала (атомы углерода, растворенные из твердой фазы высокоуглеродистых сталей при имплантации ионов таких инертных газов, как неон).

Для проверки указанного предположения изучался эффект двойной имплантации с целью выяснения роли разрушения при облучении и взаимодействия между атомами внедрения и дефектами. Авторы работы [27] вначале имплантировали ионы аргона при дозе $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, чтобы вызвать эффект нарушения структуры, эквивалентный возникающему при облучении азотом ($2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$), а затем производили обработку низкой дозой ионов азота ($5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), чтобы декорировать полученные дефекты. Результаты данных экспериментов, полученные в ходе испытаний на износ, представлены на рис. 12.2. Из рассмотрения его видно, что ни облучение низкой дозой ионов азота ($< 10^{17} \text{ см}^{-2}$), ни высокая доза ионов аргона не влияют положительно на износостойкость, тогда как двойное облучение, так же как и облучение высокой дозой ионов азота, резко снижает износ. Эти результаты достаточно убедительно свидетельствуют о справедливости обсужденной выше гипотезы.

12.3.3. Технические приложения

По утверждению Харли в 1982 г. из нескольких сотен промышленных специалистов, консультировавшихся в Харвелде, 80% обращались с проблемами изнашивания. Поэтому основные усилия в

этом научном центре были сконструированы на применении ионной имплантации для повышения износостойкости. Как отмечалось выше, имплантация может быть финишной операцией технологической обработки, поскольку осуществляется при комнатной (или почти комнатной) температуре и не приводит к изменению размера детали. Однако для такой обработки необходимы дозы облучения на два порядка более высокие, чем в случае обработки полупроводников, и требуются достаточно высокие токи пучков (1...10 мА), чтобы время обработки было не слишком большим (3...30 с/см²). При обеспечении таких параметров ионная имплантация становится сравнимой по экономическим показателям с обычной обработкой (например, цементацией), как показано в недавнем анализе экономических и машиностроительных требований в технике [28]. Необходимо отметить, что имплантация была сочтена эффективным методом повышения износостойкости для стали, уже азотированной в газовой фазе [2, 29]. Перспективными для применения имплантации с целью снижения износа могут быть следующие области: опе-

рации резания; снижение коррозии и адгезии; экструзия и обработка при высоких давлениях. Примеры из этих областей приведены в табл. 12.3 [30, 31].

По сообщению Дириля (1982 г.), около 70 компаний в настоящее время сотрудничают с Харвеллом в использовании ионной имплантации для обработки металлов в промышленности. На рис. 12.4 приведена фотография набора волоочильных фильер, долговечность которых была увеличена в 5 раз имплантацией ионов углерода. По данным работы [32], для твердосплавных (типа ВК-карбид вольфрама на кобальтовой связке) матриц и пуансонов штампов, подобных изображенным на рис. 12.5, увеличение долговечности было шестикратным. Эти инструменты использовались для последовательной вырубке пластин ротора электродвигателя из низкоуглеродистой кремнистой стали. Штампы при вырубке такой стали обыч-



Рис. 12.4. Фильеры для волочения проволоки, изготовленные из вольфрамового твердого сплава (типа ВК) после обработки ионной имплантацией

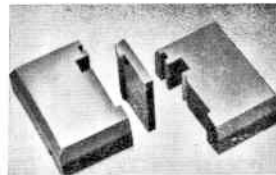


Рис. 12.5. Твердосплавные (типа ВК) детали прецизионного штампа, износостойкость которого повышена ионной имплантацией в 6 раз

12.3. Применение ионной имплантации в технике для снижения износа

Группа	Область применения	Материал	Режим обработки	Результат
1	Резаки бумаги	Сталь с 1 % С и 1,6 % Cr	$8 \cdot 10^{17}$ N/см ²	Увеличение долговечности в 2 раза
	Вырубные и пробные штампы для ацетатов	Хромовое покрытие	$4 \cdot 10^{17}$ N/см ²	Улучшение качества продукции
	Сферла-метчики для пластиков	Быстрорежущая сталь	$8 \cdot 10^{17}$ N/см ²	Увеличение долговечности в 5 раз
	Резаки для искусственной резины	Твердый сплав WC-6 % Co (типа ВК-6)	$8 \cdot 10^{17}$ N/см ²	То же, в 2 раза
2	Вкладыши штампов	Сталь с 4 % Ni и 1 % Cr	$4 \cdot 10^{17}$ Co/см ²	Снижение налипания на вкладыши в 3 раза
	Формообразующие штампы	Сталь с 12 % Cr и 2 % C	$4 \cdot 10^{17}$ N/см ²	Снижение адгезионного износа
3	Волоочильные фильеры для медных прутков	Твердый сплав WC-6 % Co (типа ВК-6)	$5 \cdot 10^{17}$ C/см ²	Повышение производительности в 5 раз
	Вытяжные штампы	То же	$2 \cdot 10^{17}$ Co/см ²	Повышение долговечности
	Волоочильные фильеры для стальной проволоки	»	$3 \cdot 10^{17}$ Co/см ²	Снижение интенсивности изнашивания в 3 раза
	Пресс-формы для пластмасс	Хромовое покрытие	$4 \cdot 10^{17}$ N/см ²	То же, в 4 раза

но подвержают абразивному изнашиванию из-за добавок кремния в сталь. При этом поскольку образование заусенцев должно быть минимальным для того, чтобы пластины прилегали друг к другу плотно, от инструмента требуются очень высокая точность размеров и износостойкость [28].

Следует отметить, что имплантация азота не оказалась эффективной в повышении износостойкости инструментальных сталей и твердых сплавов при обработке черных металлов. У инструментальных сталей этот факт объяснен высокими температурами, возникающими на режущих кромках, и нестабильностью образовавшихся нитридов. У твердосплавного инструмента предполагается, что механизм изнашивания при высокой температуре резания определяется диффузией кобальта из связки и выпадением зерен карбида.

12.3.4. Синтез квазитугоплавких карбидов при высоких дозах ионов при имплантации титаном

Авторами работы [17] было отмечено очень заметное снижение коэффициента трения подшипниковой стали *AISI* 52100 после ионной имплантации в нее большой дозы титана так же, как и после совместной ионной имплантации титана и углерода. При этом триботехнические испытания на машине типа шарик — диск показали, что имплантация титана в сталь существенно удлиняет инкубационный период, после которого начинается интенсивное изнашивание (рис. 12.6). Имплантация же атомов внедрения типа бора и азота в сталь положительного влияния практически не оказала. Условия, при которых имплантация азотом эффективна по отношению к износостойкости, обсуждены Хаблером в работе [33]. Исследование же имплантированных титаном поверхностей показало, что в поверхностном слое образуется аморфная фаза $Ti-C-Fe$. Принималось, что избыток углерода на поверхности захватывался напыленным титаном и затем увлекался в объем имплантированными атомами титана. Износостойкость такого квази-тугоплавкого карбида в 6—7 раз превышала износостойкость мартенситной стали, которая сама по себе является износостойкой. В отличие от сталей, имплантированных атомами внедрения, квази-тугоплавкие карбиды обладают повышенной износостойкостью при резании ме-

таллов [34]. Однако их применимость ограничена достаточно узкой областью, в которой требуется очень высокая стабильность размеров и где не может быть применен более дешевый метод газифазного осаждения, требующий для осуществления высоких температур (900°C). Совместная имплантация титана и углерода снижает дозы, эффективные для повышения износостойкости, по данным работы [18] и неопубликованным данным Джефриса, Болстера и Зингера. Очевидно, и другие элементы (например, гафний), чьи карбиды обладают более высокой жаропрочностью, чем TiC , должны быть проверены при имплантации для повышения износостойкости.

Очевидным развитием описанных выше работ следует считать получение тонкопленочных нитридов имплантацией азота. Возможность такого процесса уже показана в работе [35]. Использование метода осаждения с активацией ионным пучком по методике работ [36, 37] обеспечивает регулирование состава и сцепления с подложкой без каких-либо ограничений на толщину пленки, имеющихся при прямой ионной имплантации. Указанный метод сочетает одновременно осаждение и ионную бомбардировку. Пленки, полученные с помощью этого метода, часто обладают повышенными механическими свойствами, но еще более интересны их электрические свойства. На наш взгляд, сочетание воздействия ионных пучков с традиционными методами нанесения покрытий представляется весьма перспективным в будущем для получения тонкопленочных структур, защищающих от изнашивания и коррозии.

12.3.5. Перемешивание ионным пучком

Использование перемешивания ионным пучком для регулирования химических и механических свойств поверхностей не получило столь широкого распространения по сравнению с применением в электронике, описанном в предыдущих главах. Различные виды диффузии под влиянием ионного пучка были рассмотрены Дирли [38]. Ранее им же была описана диффузия в объем из пленок кобальта и иридия на золоте в результате имплантации ионов азота N_2^+ при повышенных (620°C) температурах подложки [30]. Сочетание $Ir-Au$ было выбрано потому, что эти вещества совсем не образуют устойчивых растворов друг в друге, и поэтому получение метастабильного твердого раствора с высокой концентрацией в этом случае более удивительно, чем в случае системы $Au-Co$, имеющей ограниченный диапазон существования равновесного твердого раствора. Для осуществления диффузии оказались равно необходимыми нагрев подложки и бомбардировка пучком ионов азота. Дирли предполагал, что полученные поверхностные сплавы найдут применение в износостойких контактах микроэлектронных цепей. Впоследствии в работе [39] Дирли и Гуд описали применение диффузии, активированной термическим действием и облучением,

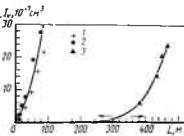


Рис. 12.6. Данные экспериментов по изнашиванию пальца из стали 52100 по диску из такой же стали. Стрелками показано, что начало интенсивного изнашивания для имплантированной титаном стали имеет существенный разброс по пути трения, но наступает всегда позже, чем у неимплантированной стали [17]: 1 — имплантация бора; 2 — отсутствие имплантации; 3 — имплантация титана; $I_{из}$ — объемный износ; L — путь трения

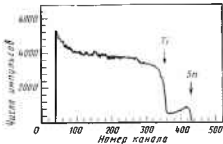
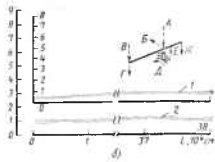
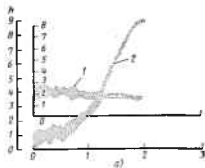


Рис. 12.7. Спектр обратного рассеяния ионов $2\text{Me}^+\text{H}^+$ для образца из титанового сплава (Ti-6Al-4V), в который было внедрено олово при бомбардировке ионами азота энергией 100 кэВ [39]

Рис. 12.8. Коэффициент трения и износ образца из титана, легированного оловом с помощью ионной бомбардировки азотом при энергии 150 кэВ, температуре 400°C , нагрузке 5 Н, скорости 6,4 (а) и 6,3 (б) см/с и диаметре пальца 1 мм [40]:

а — необработанный титан; б — обработанный титан; 1 — сила трения; 2 — перемещение рычага; А — приложенная нагрузка; Б — сила трения; В — перемещение; Г — груз; Д — вращающийся диск; Е — рычаг; Ж — противоушко



для насыщения оловом из слоя толщиной 700 Å титанового сплава, содержащего 6% Al и 4% V.

На рис. 12.7 приведен спектр обратного рассеяния, полученный с образца сплава после бомбардировки ионами азота N_2^+ при повышенной температуре. Олово обнаруживается на глубине 3...5 мкм в титановом сплаве, хотя глубина проникновения ионов N_2^+ составляла только доли микрометра. В работе [40] представлены доказательства того факта, что образуются пары из имплантированных атомов азота и олова, которые диффундируют, ассоциируясь с вакансиями, образовавшимися в результате бомбардировки. Коэффициент трения и износ полученной поверхности существенно снизился (рис. 12.8). Интересно отметить, что имплантация отдельно ионами азота или олова не оказывает заметного влияния на фрикционные характеристики.

12.4. Механизм трения и изнашивания

12.4.1. Введение

Здесь будут описаны результаты недавних исследований Хейлмана и Ритги [41, 42] по механизмам трения скольжения и изнашивания. Эти исследования в основном были связаны с изучением подповерхностной деформации и разрушения при скольжении, а

также влиянии микроструктурных изменений и диссипации энергии на эти процессы. Указанные исследования предлагают весьма перспективные пути оценки механизмов трения и изнашивания в таких простых трибологических системах, как покрытия и поверхностные слои, модифицированные ионной имплантацией.

12.4.2. Пластическая деформация

На типичной поверхности износа и вблизи нее отчетливо видны следы интенсивной пластической деформации. Во многих случаях такие следы наблюдаются даже невооруженным глазом. Исследуя шлифы поперечных сечений поверхностных слоев, можно измерить глубину деформированной зоны и оценить взаимосвязь между изменениями микроструктуры при различной степени пластической деформации. Поперечное сечение медного образца, выполненное вдоль направления скольжения, приведено на рис. 12.9. Фрагментированная микроструктура свидетельствует о значительных пластических деформациях поверхностного слоя.

Условия нагружения при скольжении вызывают большие пластические деформации даже в обычно малопластичных материалах. Так, например, в перлитной стали 1095 обнаруживаются изгибы и перегибы пластинок цементита (Fe_3C) без их разрушения. Даже окис алюминия, нитрид кремния и алмаз при трении обнаруживают свойство пластически деформироваться.

Пластическая деформация играет важную

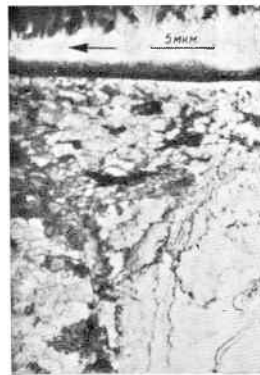


Рис. 12.9. Электронная микрофотография (ПЭМ) поперечного сечения образца вдоль следа изнашивания. Стрелкой показано направление скольжения. Микроструктура, возникающая при пластической деформации, изменяется с ростом расстояния от поверхности.

Скорость скольжения 1 см/с, длина пути трения 12 м (100 циклов трения колодки по кольцу), нормальная нагрузка 68 Н, материал образца — медь OFHC. Толщина пластически деформированной зоны распространяется за пределы поля зрения [41]

роль в трении, поскольку в ее процессе запасается и диссипирует энергия. К тому же при изучении пластической деформации становится возможным объяснение многих процессов, сопровождающих трение, которые трудно понять с иных позиций [41].

12.4.3. Энергетическая модель трения

Если предположить, что работа трения при скольжении равна работе пластической деформации, то естественно использовать это уравнение равенства для построения энергетической модели трения [41, 42]. Простое уравнение энергетического баланса можно записать в виде

$$F\delta x_s = \int \tau \gamma dV, \quad (12.1)$$

где F — сила трения; δx_s — приращение смещения ползуна; τ — локальное напряжение сдвига; γ — сдвиговая деформация; V — деформированный объем. Свойства материала могут быть учтены, если использовать подходящее соотношение между напряжением и деформацией для данного материала.

Наиболее простой случай соответствует скольжению твердого недеформируемого ползуна по деформируемому материалу. Из этой модели следует: коэффициент трения будет независим от вида материала твердого ползуна, что подтверждается экспериментально [41]. Если деформируется и ползун, то полная сила трения будет определяться каждым из деформирующихся материалов. Поскольку энергетические члены аддитивны, вклад различных деформируемых зон также будет аддитивным. Тот же принцип применим и для более сложных систем, таких, как слоистые структуры или покрытия различных типов. Если есть данные по зависимости $\tau(\gamma)$ для каждой зоны, то можно учесть их влияние при расчете коэффициентов трения.

В качестве примера можно использовать простое аналитическое выражение вида $\tau = \tau_{\max} [1 - \exp(-c\gamma)]^{1/2}$ для аппроксимации $\tau(\gamma)$. Это параболическая функция при малых деформациях, стремящаяся к $\tau_{\max}$ при больших деформациях. Она соответствует экспериментальным данным по механическим испытаниям при больших сдвиговых деформациях [43]. Распределение перемещений около поверхности может быть аппроксимировано выражением $\delta x_s = -\delta x_0 \exp(-az)$, где z — расстояние от поверхности. Зависимость деформации от расстояния анало-

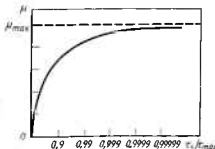


Рис. 12.10. Расчетный коэффициент трения в функции напряжения τ_s для простой зависимости $\tau(\gamma)$ с насыщением при $\tau_{\max}$ [42]

гична приведенной выше. В простом случае одного деформируемого материала при трении из нашей модели следует (рис. 12.10)

$$\mu = \frac{NA}{L} \tau_{\max} F \left(\frac{\tau_s}{\tau_{\max}} \right) = \tau_{\max} F \left(\frac{\tau_s}{\tau_{\max}} \right), \quad (12.2)$$

где NA — общая площадь пятен контакта; L — нормальная нагрузка; $F(\tau_s/\tau_{\max})$ — слабо возрастающая функция, достигающая единицы асимптотически при $\tau_{\max}$. Функция F учитывает изменения в период приработки при приближении системы к стационарному состоянию. Следует отметить, что при $F \rightarrow 1$ зависимость для μ имеет вид, сходный с предсказываемым простой адгезионной моделью трения [44].

Расчет несложен для покрытий и слоистых систем, если есть определенные граничные условия на каждой границе раздела. В этом случае можно рассчитать зависимость коэффициента трения по толщине покрытия для различных комбинаций материалов. В результате можно получить и минимум в случае мягкого покрытия на твердой подложке, и максимум в случае твердого покрытия на мягкой подложке. Любой из этих случаев можно реализовать при обработке поверхности с помощью ионной имплантации при соответствующем контроле толщины имплантируемого материала и подборе имплантированных веществ.

12.4.4. Изнашивание и перенос при трении скольжения

При пластической деформации на поверхности может наблюдаться образование следа износа без отделения частиц износа. В этом случае трение и изнашивание взаимосвязаны, так как оба эти процесса зависят от пластической деформации. Изнашивание, протекающее с образованием частиц разрушения, труднее поддается пониманию. Продукты износа имеют очень широкий диапазон размеров — от долей микрометра до миллиметра, а также сильно различаются формой, образуя неправильные пластинки, хлопья, цилиндры, сферы и кластеры (особенно в случае магнитных частиц).

Хлопьевидным частицам износа уделялось наибольшее внимание исследователей, для процесса их образования предложены несколько моделей отслаивания [45, 46]. Наиболее простые модели базируются на отслаивании поверхностного слоя. Однако результаты, полученные в механике разрушения, не дают оснований предсказывать развитие трещин, приводящее к отделению хлопьевидных частиц [47]. В действительности исследования, выполненные в нескольких лабораториях показали, что хлопьевидные частицы появляются в результате разрушения поверхностного слоя и переноса материала с контртела [45, 48, 49]. Следы такого слоя различаются в виде темной мелкозернистой зоны на рис. 12.9. Типичные подобные слои имеют толщину несколько микрометров, но регистрировалась и толщина 29 мкм с помощью различных методов электронной микро-

скопии (SEM/EDAX, TEM, STEM). Этими методами было показано, что слой переноса состоит из мелкодисперсных (50...300 Å) фрагментов обоих сопряженных материалов, и причиной их образования, по-видимому, является механическое перемешивание, которому способствует адгезионное взаимодействие. Накопление перенесенного материала происходит в начальной стадии трения.

Слой фрикционного переноса обнаруживались как в смазанных сопряжениях, так и при трении без смазки [46]. Кроме того, при исследовании хлопьевидных частиц оказалось, что их структура является такой же композиционной на микроуровне, как и у слоев переноса, что подтверждает тот факт, что эти частицы образуются при отслаивании слоев переноса. Кажется очевидным, что накопление слоев переноса — это один из тех процессов, которые протекают в приработочной стадии. Стационарное состояние достигается при условии равенства скорости отделения частиц износа и скорости образования перенесенного слоя. Влияние среды проявляется в протекании обоих этих процессов.

Процессы образования фрагментов слоев переноса не ясны до конца. По-видимому, при этом имеют место деформация, адгезия и разрушение, а также, возможно, сегрегация. Методы поверхностной модификации, в частности ионная имплантация, оказывают влияние на все эти процессы, но предвидеть, каков будет окончательный результат в изменении износостойкости на нашем уровне знаний, пока трудно. Если имплантация замедлит образование слоев переноса, то, по-видимому, снизится и интенсивность изнашивания за счет отделения хлопьевидных частиц. Если же имплантация замедлит процесс образования первичных частиц, из которых формируется впоследствии слой переноса, то, очевидно, снизится интенсивность изнашивания за счет отделения мелкодисперсных частиц.

Присутствие перенесенного слоя сказывается и на силе трения, поскольку диссипация энергии продолжается при деформировании этого слоя. В зависимости от механических свойств формирования слоя может либо увеличить, либо снизить силу трения. Имплантация может повлиять на силу трения двумя путями — прямым, изменяя механические свойства поверхностного слоя по сравнению с подложкой, и косвенным — меняя механизм формирования перенесенного слоя.

Многими исследованиями показано, что трение скольжения и изнашивание слабо зависят от исходной микроструктуры материала. Одной из причин этого, возможно, является то обстоятельство, что в процессе скольжения слой сильно деформированного материала образуется в широком диапазоне исходных условий. Другое объяснение в том, что характеристики системы в конечном счете определяет перенесенный материал. Химический состав оказывает на фрикционное поведение сопряжений более заметное влияние, чем микроструктура. Поэтому методы поверхностного модифицирования, например имплантация, могут быть весьма эффективны.

ми, если соответствующим образом подобрать имплантируемые ионы. Так или иначе действие модификации будет зависеть от нагрузки и обработки поверхности.

12.4.5. Абразивное изнашивание

В предыдущих параграфах рассматривались трение скольжения и изнашивание. Несколько замечаний следует сделать и относительно абразивного изнашивания. В некотором отношении оно изучено лучше, чем обычное изнашивание при скольжении. Эффективное абразивное действие сопровождается удалением материала в результате микрорезания [50]. При этом необходимо внедрение абразива, которое зависит от соотношения твердостей, а оно, в свою очередь, определяется микроструктурой. Таким образом, приходится учитывать ряд факторов при анализе абразивной износостойкости. Что касается возможного применения ионной имплантации для ее повышения, то можно предполагать: эффективность такой обработки будет ограничена теми случаями, когда изнашивание происходит под действием тонкодисперсного абразива или невелики нагрузки на контакте. В иных случаях имплантированный слой будет очень быстро удален и обнажится необработанный материал.

12.4.6. Заключение

Модификация поверхности материала ионной имплантацией и другими способами может оказать влияние и на трение, и на изнашивание. Наблюдаемые эффекты могут быть оценены с применением энергетических моделей и учетом доминирующей роли пластической деформации. Изнашивание при обычном трении имеет более сложный механизм, и возможным путем влияния на него модификации поверхности является изменение перенесенных слоев. Абразивное изнашивание в основном определяется структурно-чувствительными характеристиками, например твердостью. Поэтому методы обработки поверхности для повышения ее износостойкости в условиях обычного и абразивного изнашивания могут быть принципиально различными.

12.5. Усталость

12.5.1. Введение

Усталость является исключительно опасным видом разрушения материала, которое не сопровождается явными предшествующими признаками. В общем случае разрушение наступает при циклическом нагружении под напряжениями ниже статического предела прочности. При высоких амплитудах нагружения долговечность мала (малоцикловая усталость) и при сравнительно низких — бо-

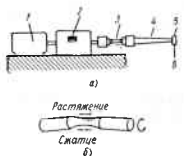


Рис. 12.11. Схема машины для испытаний на изгибную усталость при вращении (а) и стандартного испытательного образца (б): 1 — двигатель; 2 — счетчик оборотов; 3 — образец; 4 — рычаг; 5 — подшипник; 6 — нагрузка

лее высока (многоцикловая усталость). Для черных металлов используется напряжение, соответствующее пределу выносливости при долговечности выше 10^8 циклов.

Стандартный образец для испытаний на изгибную усталость имеет круговое поперечное сечение с шейкой в середине (рис. 12.11). Один его конец захватывается патроном, а другой нагружается. При вращении образца напряжение в данной точке поверхности шейки изменяется синусоидально, чередуя напряжения растяжения и сжатия. Максимальное амплитудное напряжение не изменяется, поэтому такой вид испытаний относится к испытаниям с постоянным напряжением. Любое упрочнение при циклической нагрузке снижает уровень деформации. Поэтому в испытаниях с постоянной деформацией поддерживается ее амплитуда, тогда как амплитуда напряжений меняется. В то время как испытания при постоянном напряжении наиболее распространены, испытания при постоянной деформации, как правило, используются в изучении дислокационных процессов.

Усталостное разрушение представляет совокупностью возникновения и развития трещин [51, 52]. Обычно предполагается, что их зарождение происходит на поверхности или около нее. Развитие трещин — это макроскопическое явление, при котором превышен предел стойкости к разрушению материала. Первопричиной возникновения дефектов, приводящих к развитию усталостной трещины, считаются дислокационные процессы. Поэтому вопрос о том, как можно повлиять на дислокации применением имплантации, является главным в определении возможности влиять на усталостное разрушение, так же как и на любой процесс, в котором основную роль играет механизм повреждения поверхности.

12.5.2. Экспериментальные результаты

Первые работы по исследованию усталости имплантированных металлов были выполнены группой специалистов Харвелла, которые обнаружили заметное повышение долговечности образцов низкоуглеродистой стали после имплантации азотом [16]. Впоследствии Хартли было показано, что усталостная долговечность коррозионно-стойкой стали, титана и мартенситно-старевшей стали повышается после имплантации азотом в 8—10 раз [31]. Эта работа побудила других исследователей к разработкам в данной области. В рамках программы исследований *Stony Brook—NRL*

Ху [53] имплантировал молекулярный азот энергией 150 кэВ в сталь AISI 1018 (0,18% C) при дозах ионов $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, что привело к увеличению усталостной долговечности [12]. Наилучшие результаты при этом были получены при использовании дополнительного старения образцов после имплантации. Это старение было естественным (протекло несколько месяцев при комнатной температуре) или искусственным (6 ч при 100°C). Результаты представлены на рис. 12.12.

Обычно усталостные характеристики материала представляют графически в координатах напряжение—число циклов до разрушения [график $S(N)$]. Пример такого представления приведен на рис. 12.13, каждая точка на котором соответствует долговечности при данной величине напряжения. Особый интерес представляет горизонтальный участок графика при больших числах циклов N — так называемый предел выносливости, ниже которого разрушение не наступает.

График $S(N)$ как бы разделяет области безопасных и опасных режимов эксплуатации, хотя надрезы и другие дефекты на поверхности могут существенно изменить вид графика для многих металлов и сплавов. Ионная имплантация скорее действует на зарождение трещин, чем на процесс их развития, а график $S(N)$

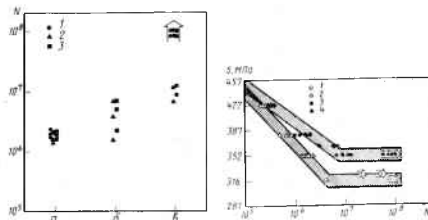


Рис. 12.12. Усталостная долговечность на воздухе (число циклов N до разрушения) для трех стержней из стали AISI 1018 (0,18% C):

а — в состоянии поставки; б — после имплантации молекулярным азотом при энергии 150 кэВ и дозе ионов $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; в — после имплантации и старения. Испытания при постоянном напряжении $\sigma = 350 \text{ МПа}$ в частоте вращения 3000 мин⁻¹ [12].

1 — стержень I; 2 — стержень III; 3 — стержень IV.

Рис. 12.13. График зависимости напряжения S — число циклов до разрушения N для стали AISI 1018. Условия испытаний такие же, как указаны на рис. 12.12: 1 — необработанный образец (стержень IV); 2 — необработанный образец (стержень III); 3 — имплантация азота и старение (стержень IV); 4 — имплантация азота и старение (стержень III).

отражает последний процесс. Поэтому к оценке влияния имплантации на усталостную выносливость следует относиться с осторожностью.

Очевидно, что имплантация азота в низкоуглеродистую сталь увеличивает усталостную выносливость, особенно если после имплантации следует низкотемпературный отжиг. Следует отметить, что с металловедческой точки зрения обработанная имплантацией сталь представляет собой сложную систему из относительно мягкой ферритной фазы и перлита, который состоит из перемежающихся слоев цемента (Fe_3C) и феррита. Кроме того, до имплантации углерод может быть растворен в ферритной матрице. Азот в зоне имплантации ($\sim 1000 \text{ \AA}$) приводит к значительному росту радиационных дефектов. В частности, таким разрушениям, как показывают электронно-микроскопические наблюдения, подвергается перлитная структура. Высокая степень фазового распада и дефектность структуры должны, в свою очередь, сильно изменить дислокационное состояние материала.

Имплантация азота при энергиях, использованных в указанных экспериментах, по-видимому, разрушает кристаллические решетки металла и карбида и модифицирует структуру. При имплантации протекает перенасыщение азотом, но вследствие интенсивной диффузии атомов внедрения при температуре имплантации и стимулированного облучением зародышеобразования в твердой фазе происходит фазовый распад. Явление старения показывает, что при имплантации не происходит выравнивания избыточной свободной энергии. Преципитаты и кластеры, образовавшиеся при имплантации, должны перераспределиться при взаимодействии ионов с этими фазами, образуя в результате равновесное распределение преципитатов. Стационарные метастабильные структуры, образованные в результате имплантации, могут распадаться на более стабильные фазы. В частности, перенасыщенный азотом мартенсит (образовавшийся при имплантации) может превратиться в метастабильный нитрид, что подтверждается электронно-микроскопическими наблюдениями.

Имплантированная азотом сталь содержит частицы Fe_{16}N_2 ($100 \text{ \AA}$) на поверхности, тогда как отжиг приводит к образованию дополнительных очень мелких частиц ($\sim 20 \text{ \AA}$) включений $\text{Fe}_3\text{C}_2\text{N}_2$. Кроме того, дифракционная картина свидетельствует об образовании игольчатых включений (т. е. мартенсита). Можно предположить, что мартенситная фаза образовалась при имплантации, но ее трудно было обнаружить пока не произошло декорирующее ее выпадение нитридов (или карбидов) [53].

Главным вопросом является то, каким образом продукты имплантации азота оказывают влияние на усталостный процесс. Можно предположить простую рабочую модель такого влияния: мелкие кристаллы $\text{Fe}_3\text{C}_2\text{N}_2$ одновременно упрочняют ферритную фазу и облегчают движение дислокаций, соответственно и выход полос скольжения на поверхность более однороден. Наибольшие

неоднородности скольжения сглаживаются, и усталостная долговечность растет.

Распределение концентрации азота по глубине материала было определено с помощью анализа ядерных реакций образцов, испытанных на усталость [54]. Данные этого анализа показали, что циклическое нагружение без предшествующего старения сдвигает распределение азота к поверхности по сравнению с образцом, подвергнутым старению. Поэтому в случае испытаний образца без старения движение дислокаций имеет более сосредоточенный характер, аккумулируя пластическую деформацию. Азот интенсивнее перераспределяется в указанном образце. Поскольку у него поверхность должна быть менее твердой, то у образца со старением на поверхности присутствует больше дислокаций, а следовательно, будет интенсивнее протекать диффузия по линиям дислокаций или взаимодействие дислокаций с атомами внедрения.

Для выяснения возможной связи между имплантируемыми веществами и дислокациями авторами работы [53] были выполнены эксперименты по измерению внутреннего трения в образцах из одной и той же стали, подвергнутых термообработке и имплантации в одинаковых условиях. Эксперименты выполнялись в диапазоне от температуры жидкого гелия до 100°C . В полном спектре внутреннего трения наблюдались после имплантации и имплантации со старением сложные изменения. В частности, механическое затухание при комнатной температуре снизилось на 40% (на резонансной частоте 1 кГц) при имплантации азота дозой ионов $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Более того, затухание линейно зависело от дозы и, по-видимому, связано с амплитудно-зависимым механизмом дислокационной природы. Старение, влияя на усталостную долговечность, в меньшей мере влияло на механическое затухание. Причина этого возможно в сегрегации азота, образующего нитриды на дислокациях. Таким образом, старение имеет преобладающее влияние на усталость, а не на внутреннее трение. Дальнейшее обсуждение роли имплантированного азота было сделано недавно Германом [55].

Ло-Руссо [56] привел результаты экспериментов по улучшению усталостных характеристик стальных образцов, имплантированных азотом без использования старения. Возможно, что полезный эффект в их опытах был обусловлен высокими температурами образцов, развивавшимися из-за высоких значений тока пучка при имплантации. В этих опытах показано, что максимум долговечности соответствует дозе облучения ионами азота, равной $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Опыты по имплантации азота и углерода в серийный сплав на основе титана Ti—6Al—4V и изучению его усталостной стойкости были выполнены Вардианом и Кантом [57]. Их результаты представлены на рис. 12.14, рассмотрение которого показывает, что имплантация азота с отжигом или без отжига оказывает весьма слабое действие на усталостное поведение сплава. Изучение имплантированного азотом слоя с помощью просвечивающего элек-

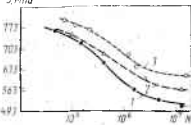


Рис. 12.14. Усталостные кривые $S(N)$ для сплава Ti—6Al—4V без имплантации (1), после имплантации азотом дозой $2 \times 10^{11} \text{ N}^+/\text{см}^2$ (2) и углеродом $2 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{см}^2$ (3) [57]

троинного микроскопа выявляло только плотную искаженную структуру материала без каких-либо признаков второй фазы. Однако после имплантации углерода в структуру материала были обнаружены кристаллиты карбида титана TiC размером 100...200 Å. Это различие в поведении азота и углерода объясняется немного меньшей растворимостью углерода в α -Ti, чем азота, и большей подвижностью углерода в сравнении с азотом (в $3,5 \cdot 10^5$ раз) при температуре 100°C, которая развивается при имплантации. Кристаллиты TiC растут до размера 200...500 Å после вакуумного отжига при 400°C в течение 1 ч, но при этом усталостные характеристики не изменяются.

Исследование усталостного разрушения поверхностей с использованием растрового электронного микроскопа показало, что наибольшее количество трещин, обнаруженное в образцах, выдержавших более $2 \cdot 10^5$ циклов испытаний, зарождается на расстоянии 25...150 мкм от поверхности. Подповерхностные трещины с точки зрения усталостной выносливости не считаются опасными для данного материала в противоположность трещинам, зарождающимся с поверхности. Поскольку ионная имплантация на глубине более 1 мкм не должна влиять на зарождение трещин, логично предположить, что имплантация тормозит рост трещин к поверхности в сплаве Ti—6Al—4V.

Ряд экспериментов по влиянию имплантации на усталостную выносливость был выполнен с гранецентрированными кубическими металлами, у которых это влияние оказалось намного менее значительным, чем у сплавов на основе железа или титана. Обзор исследований обычной усталости моно- и поликристаллических алюминия и меди приведен в работе [52]. Авторы многих из этих исследований ставили своей главной целью оценку влияния легирования на раннюю стадию зарождения трещин. В частности было показано, что легирующие элементы, изменяя энергию дефекта упаковки у меди, тем самым изменяют динамику поперечного скольжения и развитие наклепа. Предполагается, что такое развитие играет важную роль в циклическом деформационном упрочнении, а следовательно, и в усталостном. Кристаллизация метастабильной второй фазы или химического соединения также может существенно сказаться на динамических механических свойствах.

Куре [58] исследовал ионную имплантацию на медных образцах, используя рентгеновский анализ и микроскопию для оценки распределения повреждений и примесей. Большая часть данной работы была связана с зарождением трещин в монокристаллах меди, имплантированных алюминием или аргоном. В дополнение к усталостным испытаниям был выполнен рентгеновский анализ с двойным кристаллическим детектором, чтобы оценить диффузионное рассеяние и искажение брегговского пика. Авторы работы имели возможность оценить напряженное состояние поверхности, а также обнаружить возникновение дефектов кристаллической решетки и результатов их слияния. В подповерхностной зоне, исследованной у образцов меди, имплантированных алюминием, были обнаружены искажения структуры при облучении. Спунер и Лег [59] сделали вывод о том, что отжиг облегчает миграцию имплантированного алюминия из зоны искажений. И при малоцикловой и при многоцикловой усталости было обнаружено увеличение усталостной выносливости. Это увеличение было объяснено снижением энергии дефекта упаковки и появлением сжимающих напряжений в поверхностном слое [60]. Повышение усталостной выносливости также объяснялось снижением интенсивности зарождения трещин, вследствие меньшего количества устойчивых линий скольжения, которые в общем случае считают источниками зарождения трещин [51, 52]. Кроме того, имплантированная медь меньше упрочняется при усталости, чем исходная.

Усталостные характеристики и микротвердость моно- и поликристаллических меди и никеля, имплантированных бором, изучались Присом и др. [61]. Хотя равновесная растворимость низка для обоих металлов, концентрация бора в имплантированных поверхностных слоях была около 15%. Вестероний анализ структуры был в данных экспериментах проведен с помощью обратного рефлектордского рассеяния, каналирования и просвечивающей электронной микроскопии. Монокристаллы меди и никеля исследовались методом каналирования, тогда как поликристаллические образцы использовались для оценки механических свойств. Имплантированные дозы ионов составляли $2,3 \dots 18,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при энергии 25...150 кэВ.

Изучение каналирования ионного пучка в образцах меди, имплантированных бором, позволило обнаружить появление большого количества нарушений структуры (например, дислокационных петель), но кристаллическость при этом сохранялась. Что же касается никелевых образцов, имплантированных бором, то результаты обратного рефлектордского рассеяния и каналирования выявили образование аморфного или микрокристаллического слоя [61].

Имплантация меди бором не оказала заметного влияния на микротвердость. Этот факт неудивителен, поскольку глубина внедрения индентора при измерении микротвердости намного превышает толщину имплантированного слоя и обнаружить увеличение твердости можно только в том случае, если имплантация ра-

поверхности измѣняетъ твердость поверхностного слоя. Усталостная выносливость повышалась, когда количество бора превышало 60%. Растровые электронные микрофотографии имплантированных медных образцов, испытанных на усталость, не выявили зон экстрезии и интрузии, что свидетельствовало о блокировании движения дислокаций через имплантированную поверхность. Имплантация как бы укрепляла поверхность, тем самым ограничивая выход дислокаций и образование устойчивых линий скольжения и других поверхностных дефектов, на которых зарождаются трещины. Этот результат совпадает с полученным в исследованиях по имплантации меди алюминием [60].

При имплантации никеля бором было отмечено возрастание микротвердости, зависящее от глубины внедрения и нагрузки. В этом случае структура образца была резко искаженной, что отражалось на измерениях твердости, при которых индентор внедрялся в хрупкий, малопластичный слой [61].

Особый интерес привлекает усталостная выносливость имплантированного никеля, которая возросла более чем на 100%. В этом случае твердый аморфный (или мелкокристаллический) слой, по-видимому, ограничил образование устойчивых полос скольжения.

Берр [62] использовал механизм ограничения образования устойчивых полос скольжения для объяснения некоторых интересных данных, полученных на имплантированных медных образцах. Образцы были имплантированы ионами ряда веществ с МэВ-ной энергией при дозах ионов $10^{15} \dots 5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$. Увеличение долговечности образцов было отмечено при имплантации бора, хлора, гелия, никеля, азота и неона. При этом были определены условия упрочнения, при котором скользящие дислокации не могли свободно выходить на поверхность, тем самым ограничивая образование заметных и развитых устойчивых полос скольжения.

Берр имплантировал в медь также ионы бериллия с энергией 150 кэВ при дозах $1 \cdot 10^{17} \dots 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. При этом наблюдалось умеренное повышение усталостной долговечности. Однако после отжига в течение 1 ч при 800°C наступало очень резкое снижение усталостной стойкости. Этот эффект может быть следствием вторичного растворения и рассеяния мелких когерентных кристаллитов, образовавшихся при отжиге. Другим объяснением может служить образование крупных некогерентных частиц (например, Be_2Cu), обуславливающих неоднородную деформацию в центрах зерен, что, в свою очередь, облегчает образование устойчивых полос скольжения, приводящее к трещинообразованию. Чтобы решить вопрос о реальном механизме указанного явления, необходимо тщательное исследование методом просвечивающей электронной микроскопии.

Оценке роли остаточных напряжений при ионной имплантации уделялось немного внимания. Эти напряжения, особенно сжимающие в поверхностном слое, считаются весьма существенным фак-

тором, влияющим на усталостную стойкость. Дробеструйная нагартовка, например, является прямым методом создания сжимающих напряжений и повышения усталостной стойкости технических сплавов. В целом при имплантации ионов инертных газов, которые должны создавать поверхностные остаточные напряжения, значительного повышения усталостной стойкости обнаружено не было.

Напряжения, возникающие при имплантации, считаются несущественными для обеспечения усталостной стойкости, но этот вопрос требует дальнейшего изучения.

12.5.3. Усталость при фреттинге

Дирли и Гуд недавно опубликовали следующие данные по использованию имплантации Сайерсом и Дирли в борьбе с усталостью при фреттинге [39]:

«Славы титана подвержены усталости при фреттинге, при которой зарождение усталостных трещин начинается в точке поверхности, подверженной изнашиванию при циклическом контактом взаимодействии с малыми амплитудами. Продукты изнашивания, накапливаясь, активизируют движение дислокаций в таких зонах. Проводились исследования влияния имплантации таких веществ (например, Ва), которые замедляют термическое окисление титана. При этом преследовалась цель снизить окислительный износ в предположении, что эти вещества действуют положительно на закрепление дислокаций, которые служат кратчайшими путями диффузии кислорода в титане. Предварительные результаты были положительными: имплантация ионов бария при дозе ионов 10^{16} см^{-2} в нагартованный сплав $\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$ была опробована фирмой «Роллс-Ройс» вместе с 45 другими методами поверхностной обработки титана и при стандартных испытаниях на усталость при фреттинге имплантация оказалась по эффективности воздействия на третьем месте. Методика оценки базировалась на определении доли нормальной многоциклового усталостной долговечности ($10^7 \dots 10^8$ циклов), которая обеспечивалась при приложении к образцам кодов, создающих условия фреттинга. Имплантация бария обеспечила 55% нормальной долговечности в сравнении с лучшим результатом в 62%, полученным при детонационном нанесении карбида вольфрама и хрома. Однако ионная имплантация более предпочтительна в обработке, так как она не изменяет размеры прецизионных деталей, таких, как, например, стреловидные хвостовики лопаток компрессора. Анализ поверхности после испытаний показал, что около 40% бария еще обнаруживалось на ней после 10^7 циклов фреттинга. Этот результат весьма интересен, поскольку он проливает свет на механизмы процессов, протекающих при фреттинг-усталости и показывает важность окисления и движения дислокаций на поверхности».

При исследовании титановых сплавов для лопаток компрессоров Хаблером [33] обсуждались данные оценки усталостной долговечности имплантированных платиной образцов, которые окислялись на воздухе в течение 250 ч при 465°C перед испытаниями на усталость. Сплав имел состав $Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo$. Предварительное окисление задавалось, чтобы моделировать условия работы в нагретой атмосфере реактивного двигателя. При температуре 400...500°C упрочнение за счет имплантации углерода вряд ли эффективно из-за разложения включений карбида титана и высокой подвижности углерода. Сами усталостные испытания проводились при 465°C на воздухе. Предполагалось, что первичной причиной усталостного разрушения титанового сплава был процесс образования своеобразного «чехла» из α -фазы, при котором растворенный кислород способствует переходу β -фазы в подповерхностной зоне в более хрупкую α -фазу таким образом, что вся деталь становится покрытой α -фазой. Усталостные трещины при этом легко появляются у дефектов хрупкого поверхностного слоя, и долговечность резко падает. Поэтому в условиях работы титанового сплава, указанных выше, по-видимому, более важно обеспечить стойкость к окислению материала, чем упрочнить его поверхность.

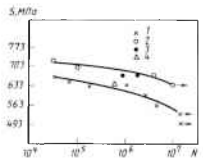


Рис. 12.15. Долговечность в зависимости от числа циклов N при усталостных испытаниях [56]: 1 — без покрытия; 2 — чистый титан; 3 — платина; 4 — имплантация

имплантированных барием (доза ионов $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, энергия 125 кэВ), также показали увеличение усталостной долговечности.

Следует отметить, что Дирилли также привел недавно результаты по повышению усталостной долговечности титановых сплавов при 500°C путем имплантации платины и бария [40]. Кривая на рис. 12.15 соответствует образцам, покрытым слоем платины толщиной 1 мкм (по данным Фуджиджири и Айлона).

12.6.1. Введение

Здесь будет сделан обзор применения ионной имплантации в качестве метода исследования механизмов коррозии технических сплавов, а также для коррозионной защиты в различных областях техники. Этот обзор открывает критическое обсуждение возможного влияния процесса имплантации на коррозию поверхностных сплавов. При этом подчеркивается необходимость дальнейшего исследования состава и структуры этих сплавов, предшествующего электрохимическому анализу и коррозионным испытаниям. Две группы исследований рассматриваются в дальнейшем: имплантация чистых металлов и имплантация технических сплавов. Затем обсуждаются работы, посвященные изучению электрохимического состояния аморфных сплавов, образующихся на поверхности технических сплавов. В заключение рассмотрены исследования, направленные на повышение коррозионно-усталостной стойкости железа и стали *AISI 1018*.

В нескольких работах было показано, что ионная имплантация может быть использована для влияния на поведение металлов и сплавов в условиях коррозии [10, 63]. В этих работах металлические системы легировались соответствующими элементами для того, чтобы систематическим образом изменять механизм и кинетику анодных и (или) катодных гальванических реакций, которые управляют скоростью коррозии. Эти исследования делятся на две категории: изучение новых поверхностных сплавов и попытки повысить коррозионную стойкость некоторых широко известных технических сплавов.

Общим недостатком коррозионных исследований поверхностных сплавов, образовавшихся в результате ионной имплантации, является отсутствие оценки изменений состава и микроструктуры до электрохимического анализа и коррозионных испытаний. Вследствие этого, можно только предположительно судить о природе образовавшихся поверхностных сплавов. Существует серьезная опасность некорректных выводов об окончательном распределении имплантируемого вещества и структуре сплава, поскольку процесс имплантации весьма сложен.

Кроме концепций легирования, которые рассматриваются в формировании поверхностных сплавов, коррозионное поведение имплантируемой системы зависит и от некоторых особенностей процесса имплантации, которые будут обсуждаться в последующих параграфах.

Загрязнение поверхности и объема. Обычным видом загрязнений, обнаруживаемых на поверхности или в самих сплавах, образовавшихся при ионной имплантации, является углерод, появившийся как побочный продукт крекинга углеводородов. Он может внедряться в подповерхностный слой сплава в результате вторич-

ной имплантации после столкновения с ионным пучком. Загрязнение углеродом может коренным образом изменить механизм коррозии поверхностного сплава либо вследствие образования коррозионно-ингибирующего слоя на поверхности металла, либо из-за подавления пассивации и инициирования локальной коррозии в результате реакции пассиваторов со свободным углеродом с образованием инертных карбидных включений. Ковино обнаружил загрязнение поверхности углеродом после имплантации хрома в железо [64]. Исследования методом *PIXE* показали, что углерод распределен по глубине слоя. Однако никаких данных о влиянии углерода на электрохимическое поведение поверхностного сплава приведено не было. Чэн с соавторами недавно привели данные Оже-электронной спектроскопии по составу стали *AISI 52100* и чистого железа, имплантированных хромом, в которых захватывание углерода приводило к образованию карбидов в поверхностном слое [65]. Карбиды проявляют тенденцию снижать стойкость поверхностных сплавов к питтингу.

Пленки оксидов. Общей чертой у металлов, подвергнутых имплантации, является тенденция к образованию из кислорода воздуха более толстых оксидных пленок, чем у необработанных металлов. Диффузия и окисление возможно усиливаются вследствие высокой плотности дефектов, возникающих под действием облучения. Температура облучающего при окислении также определяет кинетику этого процесса. Некоторые разногласия существуют по поводу того, образуется ли оксидная пленка немедленно после имплантации, пока образец еще находится в вакуумной камере, или же после переноса его в атмосферу. Дирли и Гуд сообщили об образовании оксидной пленки под действием облучения в определенных условиях [39].

Изменение структуры и состава оксидной пленки, образовавшейся на воздухе при выдержке в водной среде, может облегчить пассивацию. Эшурт [66] рассматривал электрохимическое поведение оксидной пленки, покрывающей поверхностные сплавы. При этом использовался метод тройной развертки потенциала поляризации (рис. 12.16), при котором контролируется анодное состояние сплава, покрытого оксидом, а также анодное и катодное состояние поверхности сплава, очищенного от оксида [67].

Распределение имплантируемого вещества. Чтобы обеспечить исследование коррозион-

ного механизма и определить оптимальные дозы ионов при поверхностной обработке, необходимо систематическое изменение уровня доз. В диапазоне малых доз для прогнозирования окончательного распределения имплантируемого вещества часто пользуются теорией ЛШШ [68].

Однако при высоких дозах облучения наблюдаемое экспериментально распределение может существенно отличаться от теоретически предсказанного. Это различие может быть следствием распыления и диффузии, активированной облучением (см. гл. 8 и 10). Поскольку большинство исследований по коррозии проводится с высокими дозами имплантации, в них важно контролировать возможное отклонение от прогнозируемого распределения. Изаки [69] сравнил теоретические зависимости концентрации никеля и хрома, имплантируемых по отдельности в мягкую сталь при дозах ионов $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и энергии 150 кэВ, с экспериментальными данными, полученными методом масс-спектрометрии вторичных ионов. Зависимость концентрации никеля от глубины имплантации лишь слегка отклонялась от теоретически предсказанной. При этом большая глубина проникновения, полученная в экспериментах, по-видимому, объясняется активацией диффузии при облучении. В расчетах возможного эффекта активации, приведенных в работе [70], получено значение коэффициента диффузии $10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$, которое примерно соответствует коэффициенту термической диффузии для температуры 600°C , тогда как при имплантации температура образца не превышала 180°C .

Распределение концентрации хрома, полученное методом масс-спектрометрии вторичных ионов, характеризовалось одним пиком на поверхности и одним пиком на глубине, предсказанной теорией ЛШШ при учете распыления. Появление поверхностного пика было объяснено тремя причинами: переносом хрома из-за диффузии, активированной облучением; температурой образца и химическим средством хрома к кислороду на металлической поверхности.

Важно отметить также тот факт, что на окончательное распределение имплантируемого вещества большое влияние оказывает состав образца, подвергаемого обработке. Эгарвал [71] изучил состав поверхностных сплавов на коррозионно-стойкой стали 430, имплантированной никелем. Им отмечено существенное расхождение профиля концентрации никеля, определенного по рентгеновским фотоэлектронным спектрам и расчетным теоретическим профилям с коррекцией на распыление. Из данных, представленных на рис. 12.17, следует, что никелем обогащены наружные слои поверхностного сплава, тогда как рассмотрение результатов, приведенных на рис. 12.18 показывает, что эти слои обеднились хромом, которым обогащены более глубокие слои имплантированной зоны. Приведенные выше результаты не могут быть объяснены избирательным распылением, скорее они соответствуют не подходящей этому случаю модели диффузии, стимулированной облучением, выдвинутой Окамото и Видершихом [72]. Очевидно, что большое

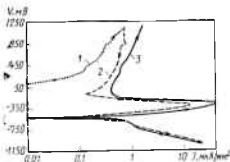


Рис. 12.16. Потенциодинамические поляризационные кривые для железа, имплантированного аргонном [67]:

1 — первая развертка положительного потенциала *V*; 2 — первая развертка отрицательного потенциала; 3 — вторая развертка положительного потенциала

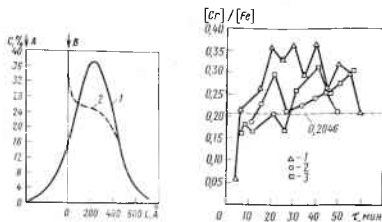


Рис. 12.17. Сравнение расчетных (теория ЛПШ [68]) и наблюдаемых (ЭСХА [71]) распределений Ni, имплантированного в коррозионно-стойкую сталь 430 по глубине слоя L (150 кэВ, $5 \cdot 10^{17}$ Ni⁺/см²) [71]; 1 — данные расчета; 2 — данные ЭСХА; А — исходная поверхность; В — расчетная конечная поверхность

Рис. 12.18. Относительная концентрация хрома и железа в зоне имплантации при концентрации имплантированного никеля 5% (1), 15% (2) и 30% (3); τ — длительность травления [71]

перераспределение двух пассиваторов — хрома и никеля — стало препятствием для дальнейших систематических исследований этого сплава.

Плотность дефектов. Поскольку при высоких дозах ионной имплантации возникает большое количество дефектов, важно установить, каково влияние плотности дефектов на электрохимическое поведение поверхностных сплавов, образовавшихся при имплантации. Этот вопрос в достаточной мере глубоко изучению не подвергался. Эшурт, Аль-Саффар и др. [66, 73] установили, что при имплантации аргона в железо и алюминий происходит утолщение окисной пленки, образованной на воздухе, но электрохимические характеристики основного металла при этом не меняются. Сартвелл с сотрудниками сравнил электрохимическое поведение железа, имплантированного по отдельности никелем и хромом [74]. Поскольку интенсивность образования дефектов для ионов никеля и хрома считается при одной и той же энергии примерно одинаковой [75], использовались одни и те же режимы имплантации в обоих случаях, а именно доза ионов излучения $8,5 \cdot 10^{15}$ см⁻² при энергии 25 кэВ. Наблюдаемые различия между поверхностными сплавами объяснялись особыми характеристиками сплава, а не дефектами.

Фазовая структура. Микроструктура поверхностного сплава играет значительную роль в его коррозионных свойствах. Хорошо

известно, что многофазные сплавы имеют тенденцию к разрыванию очаговой гальванической коррозии между фазами с различной химической реакционной способностью. Поэтому во избежание указанного явления всегда желательно получать однофазные сплавы. Химическая однородность в однофазных сплавах также представляется желательной. Ионная имплантация может быть использована для получения однофазных твердых растворов, часто далеких от равновесного состава [76]. С точки зрения специалистов по коррозии это большое преимущество имплантации как метода поверхностного легирования. Эффективный теплоотвод и подбор соответствующих режимов имплантации может во многих случаях предотвратить выделение второй фазы. В случае имплантации сталей и других технических сплавов очень важно, чтобы проводилась электронная микроскопия имплантированной зоны. При этом можно определить, происходит ли растворение частиц исходной второй фазы или их рост в процессе имплантации.

Аморфные поверхностные сплавы представляют собой особый случай, в котором отсутствие межзеренных границ и других дефектов может оказать значительное воздействие на общее сопротивление коррозии поверхностного сплава. Однако частичная микрокристалличность аморфных сплавов может очень неблагоприятно сказаться на коррозионных свойствах [77]. Микроструктурный анализ таких поверхностных сплавов в связи с этим является необходимым.

12.6.2. Ионная имплантация железа

Учитывая важную роль хрома в коррозионно-стойких сталях, не удивительно, что влиянию имплантации хромом чистого железа на пассивацию последнего было уделено внимание многих исследователей. Эшурт [67] первым изучал этот вопрос. Он использовал режим имплантации с низкими энергиями (20 кэВ) при дозах ионов $5 \cdot 10^{16}$ и $2 \cdot 10^{17}$ Cr⁺ см². Поляризационные измерения проводились в деаэрированном буферном растворе уксусной кислоты и ацетата натрия с pH=7.2. В данных исследованиях было показано, что поверхностные сплавы, образовавшиеся при ионной имплантации, ведут себя как обычные двойные сплавы такого же состава. В более поздней работе Ковино и др. [74] были опубликованы сходные результаты. В этой работе имплантация железа хромом осуществлялась при энергии 25 кэВ и дозах ионов $1,25 \times 10^{16}$, $2,2 \cdot 10^{16}$ и $4,0 \cdot 10^{16}$ см⁻², а поляризационные измерения проводились в деаэрированном буферном растворе бората с pH=8,5 и $2,4 \cdot 10^{-3}$ ионов Cl⁻ на атом бората. Авторы работы сравнивали общую пассивацию и стойкость к питтинг-коррозии поверхностных сплавов с аналогичными характеристиками обычных двойных сплавов. Однако в отношении питтинг-коррозии поверхностные сплавы вели себя как чистое железо.

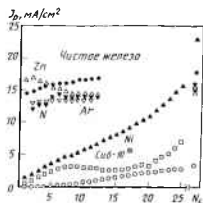


Рис. 12.19. Влияние ионной имплантации с различным видом ионов на зависимость $J_p(N_c)$. Ионная имплантация Zn, Ar, Ni и Cr с дозой ионов 10^{17} см^{-2} , а Cr с дозой $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Чистое железо приведено для сравнения [78]

Такахаси снял вольт-амперные характеристики при многократной развертке для имплантированного чистого железа в 0,5-молярном буферном растворе ацетата [78]. Имплантировались ионы аргона, азота, хрома, никеля, цинка и меди с дозами $3 \cdot 10^{16} \dots$

$1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при энергии 150 кэВ. Чтобы сравнить реакционную способность или долговечность поверхностных сплавов при многократной развертке потенциала, пиковая плотность тока J_p представлялась в зависимости от числа циклов N_c . На рис. 12.19 видно, что при имплантации хромом ($10^{17} \text{ Cr}^+/ \text{см}^2$) сплав наиболее инертен. После 30 циклов J_p едва достигает значения 4 мА/см 2 . Метод масс-спектрометрии и вторичных ионов использовался для определения состава сплава до и после поляризации. При этом было показано, что при наивысшей дозе хрома его концентрация не снижается за 30 циклов.

В дальнейших исследованиях Эшуорт [79] описал электрохимическое поведение железа, имплантированного танталом ($5 \cdot 10^{16}$ и $2 \cdot 10^{17} \text{ Ta}^+/ \text{см}^2$ при энергии 20 кэВ). Поверхностный слой имел структуру однофазного твердого раствора, которую нельзя получить обычными методами из-за нерастворимости тантала в железе. Это исследование вновь показало, что имплантируемый пассиватор способен благоприятным образом изменить пассивацию железа преимущественно за счет включения в пассивирующую пленку. Угол скольжения в измерениях по методу резерфордского обратного рассеяния свидетельствовал об избирательном растворении железа, способствующем удержанию тантала в поверхностном сплаве.

Поскольку такие элементы, образующие фазы внедрения, как бор и никель, часто имплантируются в железо и сталь для упрочнения поверхности, они являются интересными объектами для изучения коррозии под напряжением и коррозионной усталости. Тем не менее уровень знаний о влиянии данных элементов на коррозионное поведение железа не соответствует важности вопроса. Бонора выполнил исследование коррозии железа, имплантированного бором (при энергии 50 кэВ) и азотом (энергия 30 кэВ), в следующих средах: деаэрированном 0,5-молярном растворе H_2SO_4 , деаэрированном боратном буферном растворе с $\text{pH}=8,5$, аналогичном же растворе, содержащем $2,4 \cdot 10^{-3}$ ионов Cl^- на атом бора-

12.4. Расчетная скорость коррозии (мм/год) для армо-железа

Раствор	Без имплантации	С имплантацией				
		$5 \cdot 10^{14} \text{ N}^+/ \text{см}^2$	$10^{15} \text{ N}^+/ \text{см}^2$	$10^{16} \text{ N}^+/ \text{см}^2$	$10^{15} \text{ B}^+/ \text{см}^2$	$10^{16} \text{ B}^+/ \text{см}^2$
0,5 M H_2SO_4	15,9	6,0	5,6	4,3	7,5	7,4
1 M NaCl (pH=4)	0,24	0,16	0,14	0,17	0,06	0,06

та и деаэрированном одномолярном растворе NaCl (pH 4) подкисленным HCl [80].

Бонора обнаружил, что имплантация бора и азота в целом снижает скорость коррозии в кислой и кислотно-хлоридной среде [80]. Эти данные по скорости коррозии представлены в табл. 12.4. Вид коррозии зависел от типа имплантируемых ионов и дозы. Имплантация бора при дозе ионов 10^{16} см^{-2} обеспечивала наиболее равномерную коррозию как в H_2SO_4 , так и в растворе NaCl. В боратных буферных растворах наиболее эффективное активационно-пассивационное действие обеспечивала имплантация азота при дозе ионов 10^{16} см^{-2} , что приводило к значительному снижению коррозионного и пассивационного потенциала, критической плотности тока и плотности тока пассивации. Имплантация бора при дозе ионов 10^{16} см^{-2} приводила к еще большему снижению критической плотности тока и плотности тока пассивации, небольшому изменению потенциала пассивации и аномально высокому коррозионному потенциалу.

Фербер с сотрудниками исследовал возможность снижения скорости активной коррозии чистого железа в серной кислоте снижением кинетики катодной реакции [81]. Чтобы оценить возможность применения ионной имплантации, для введения элемента с низкой плотностью тока обмена при катодной водородной реакции в кислом растворе, были имплантированы следующие элементы с различными плотностями тока водородного обмена — медь, свинец и золото. Неон и аргон также использовали в качестве имплантируемых элементов для определения рода дефектов в катодной реакции. В целом было обнаружено, что золото увеличивает скорость катодной реакции, тогда как медь и в еще большей степени свинец снижают эту скорость. При этом наблюдались некоторые расхождения в плотностях тока обмена. Дефекты, возникавшие при имплантации неона и аргона, приводили к некоторому росту скорости катодной реакции.

12.6.3. Ионная имплантация технических сплавов

В двигателях военных летательных аппаратов существует проблема интенсивной коррозии антифрикционных подшипников, которая характеризуется питтингом зон контакта между телами качения и кольцами. Питтинговые повреждения могут служить нии-

циаторами усталостного отслаивания чешуек материала, которое в свою очередь, приводит к катастрофическим разрушениям в двигателях. Вторая серьезная проблема заключается в том, что заменяемые подшипники имеют малую долговечность из-за коррозии. Ионная имплантация использовалась для борьбы с коррозией у сплава M50 [8, 82] и подшипниковой стали AISI 52100 [83]. Было обнаружено, что при обеспечении сохранения стабильности по размерам механическая целостность, проявляющаяся в виде контактного сопротивления усталости при трении качения, не изменялась с применением имплантации.

Режимы ионной имплантации приведены в табл. 12.5 и 12.6. Сплав M50 и сталь AISI 52100 относятся к мартенситному классу и имеют следующие составы: M50: 0,8% C, 0,1...0,35% Mn, 0,1...0,25% Si, 4,0...4,5% Mo, 0,9...1,1% V, остальное — Fe; AISI 52100: 0,96% C, 0,36% Mn, 0,22% Si, 1,36% Cr, остальное — Fe.

Две серии коррозионных испытаний были проведены с имплантированными и неимплантированными сталями. Детальное изучение, основанное на измерениях электрохимической поляризации, проводилось для того, чтобы определить активационно-пассивационное состояние сталей в одномолярном растворе H_2SO_4 и питтинговую стойкость в буферном растворе NaCl с pH=6 (для сплава M50 использовался 0,1-молярный раствор NaCl, а для стали 52100 — 0,01-молярный). Модельные полевые эксплуатационные испытания с использованием образцов, моделирующих реальный подшипник также проводились в течение нескольких недель. Эти испытания полностью описаны в работе [84]. Они включали выдержку образцов в морской воде, загрязненной смазочным веществом (неопентоловый сложный масляный эфир), причем температура циклически менялась для моделирования условий работы в турбореактивном двигателе (60°C в течение 8 ч и 4°C в течение 16 ч).

Опыты со сплавом M50 показали, что совместная имплантация хрома с молибденом улучшила как активационно-пассивационное

состояние образцов в кислотной среде, так и стойкость к питтингу в растворе хлористого натрия. Долговременные полевые испытания также показали существенное повышение стойкости к питтингу в течение нескольких недель испытаний. Совместное положительное действие хрома и молибдена хорошо известно при изучении их влияния на питтинговую стойкость коррозионно-стойких сталей.



Имплантация тантала и хрома вместе с фосфором оказалась наиболее эффективным видом обработки для стали 52100 [83]. В поляризационных измерениях, выполненных в 0,01-молярном растворе хлористого натрия использовались два режима: анодная поляризация после погружения в раствор и анодная поляризация после катодной предварительной обработки, устраняющей окисную пленку. Модельные полевые испытания также подтвердили, что ионная имплантация по-

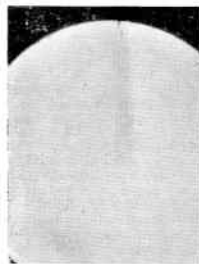


Рис. 12.20. Оптические микрофотографии поверхностей полированных пластинок из стали 52100 (диаметр 9,5 мм) после 4 дней выдержки в коррозионных испытаниях. Верхний образец не подвергали имплантации, а нижние два имплантировали хромом при дозе ионов 10^{17} см^{-2} и энергии 150 кэВ [83]

12.5. Режимы ионной имплантации для сплава M50

Имплантируемые элементы	Доза ионов, см^{-2}	Энергия, кэВ
Cr	$2 \cdot 10^{17}$	150
Mo	$5 \cdot 10^{16}$	100
Ti	$2 \cdot 10^{17}$	55
Cr, Mo:		
Cr	$1,5 \cdot 10^{17}$	150
Mo	$5 \cdot 10^{16}$	100

12.6. Режимы ионной имплантации для стали AISI 52100

Имплантируемые элементы	Доза ионов, см^{-2}	Энергия, кэВ
Cr	$2 \cdot 10^{17}$	150
Cr, Mo:		
Cr	$2 \cdot 10^{17}$	150
Mo	$3,5 \cdot 10^{16}$	100
Cr, P:		
Cr	$2 \cdot 10^{17}$	150
P	$5 \cdot 10^{17}$	40
Ta	$1 \cdot 10^{17}$	150
Mo	$0,5 \cdot 10^{17}$	100

вышает стойкость к питтингу. На рис. 12.20 приведены оптические микрофотографии поверхностей стали 52100 после четырехнедельных испытаний. Значительное повышение стойкости к питтингу стали 52100 после имплантации тантала и хрома с фосфором объясняется образованием пассивирующих пленок, при этом каждый из элементов играет важную роль. Имплантируемый фосфор имеет тенденцию к образованию пассивирующей пленки типа фосфатной [77].

Мисра и Кастэс [85] недавно сделали попытку применить ионную имплантацию для повышения стойкости к местной коррозии прецизионных зубчатых передач, изготовленных из коррозионно-стойкой стали 303 и алюминиевого сплава 2024-T3, а также деталей подшипников из стали 52100, используемых в микромеханизме точного позиционирования аэрокосмических систем для точной регулировки в течение длительного времени. Коррозия упомянутых выше деталей (выбранных по причине широкой распространенности в машинах) снижает их долговечность. Режимы имплантации, которые применяли авторы указанной работы, приведены в табл. 12.7.

Образцы выдерживались в водном растворе хлористого натрия при комнатной температуре. После 95,5 ч выдержки стойкость к питтингу стали 303, имплантированной хромом, была значительно выше, чем до обработки имплантацией. Однако совместная имплантация хрома с молибденом положительного эффекта в отношении питтингостойкости не дала. Одиннадцатичасовая выдержка показала, что у стали 52100 стойкость к питтингу увеличилась после обоих видов имплантации. Сплав 2024 выдерживали в течение 8,5 ч, после чего у него наблюдались заметный питтинг. Однако имплантированные образцы проявляли себя лучше, чем неимплантированные. Износостойкость зубчатых передач была существенно повышена описанными выше методами антикоррозионной обработки.

Аль-Заффар [73] опубликовал результаты исследований влияния имплантации аргона и молибдена на коррозионное поведение чистого алюминия и высокопрочного алюминиевого сплава 7075-T6. Анализ, проведенный с помощью просвечивающей электронной микроскопии, показал, что чистый алюминий, имплантированный молибденом при дозе ионов 10^{17} см⁻² и энергии 20 кэВ, имеет структуру однофазного кристаллического твердого раствора, несмотря

12.7. Материалы и режимы имплантации

Материал	Имплантируемые элементы	Доза ионов см ⁻²	Энергия кэВ	Материал	Имплантируемые элементы	Доза ионов см ⁻²	Энергия кэВ
303	Cr	1·10 ¹⁷	150	52100	Cr	1·10 ¹⁷	150
	Cr+Mo:				Cr+Mo:		
	C Mo	1·10 ¹⁷ 5·10 ¹⁶	75 150		C Mo	1·10 ¹⁷ 5·10 ¹⁶	75 150
				2024-T3	Cr	1·10 ¹⁷	150

на то что молибден практически нерастворим в алюминии. Имплантация аргона оказывала лишь временное влияние на электрохимическое состояние чистого алюминия, которое было отнесено к утолщению окисной пленки, образовавшейся на воздухе. В растворе, содержащем свободные ионы хлора, отмечалось некоторое устойчивое влияние аргона на анодное состояние. Авторы предположали, что это, возможно, является следствием обогащения цинком или магнием, возникшего в результате избирательного распыления. Имплантация молибдена привела к существенному повышению и общей коррозионной стойкости и сопротивления питтингу чистого алюминия и сплава 7075-T6. Данные обратного резерфордского рассеяния и измерений потенциала во времени дали основание полагать, что это может быть следствием либо включения молибдена в пассивирующую пленку, либо растворения и выхода ионов молибдена на поверхность данной пленки.

Ковино с коллегами выполнил сравнительное исследование электрохимического поведения тройного поверхностного сплава Fe—10 Cr—15 Ni, чистого железа, коррозионно-стойкой стали 316 и сплава «Инконель-625» [74]. Двойная имплантация включала обработку потоками ионов никеля при дозе ионов $2,05 \cdot 10^{16}$ см⁻² и энергии 25 кэВ и хрома при дозе ионов $2,08 \cdot 10^{16}$ см⁻² с энергией также 25 кэВ. Поляризационные измерения проводились в деаэрированном боратном буферном растворе (pH=8,5), содержащем $2,4 \cdot 10^{-3}$ ионов Cl⁻ на атом бора. Тройной поверхностный сплав оказался более коррозионно-стойким, чем сталь 316 L и сплав «Инконель». В том же исследовании сравнивались необработанный мартенситно-стареющая сталь «Васкомакс-250» (V-250) и та же сталь после имплантации ионов хрома (доза ионов $2,08 \cdot 10^{16}$ и энергия 25 кэВ). Эта имплантация дала скромное улучшение, как коррозионной, так и питтингостойкости.

Эшуорт в работе [63] недавно представил результаты исследования, в рамках которого ряд элементов имплантировали в коррозионно-стойкую сталь 304, после чего ее подвергали анализу с тройной разворткой потенциала поляризации в деаэрированном 0,5-молярном растворе серной кислоты и в деаэрированном 0,1-молярном растворе хлористого натрия. Имплантация проводилась при энергии 20 кэВ и дозах ионов 10^{17} см⁻² с использованием аргона, тантала, молибдена, вольфрама, титана, кремния и фосфора. Результаты поляризационных измерений в 0,5-молярном растворе серной кислоты показали, что влияние аргона, титана и кремния оказалось незначительным. Фосфор снизил критическую плотность тока, но увеличил плотность тока пассивации, а тантал, вольфрам и молибден способствовали пассивации, возможно вследствие включения в пассивирующую пленку. Поляризационные измерения в растворе хлористого натрия показали, что наибольшее увеличение стойкости к питтингу проявляется при имплантации молибдена. Однако имплантированная молибденом сталь 304 оказалась хуже по питтингостойкости, чем коррозионно-стойкая сталь 316.

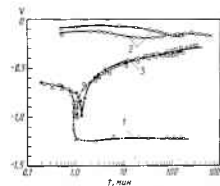


Рис. 12.21. Потенциалы V при разомкнутой цепи в зависимости от времени выдержки в кипящей одномолярной серной кислоте для чистого титана (1), чистого палладия (2) и титана, имплантированного палладием (3). Точки относятся к повторным опытам [86]

Хаблер и Маккафферти изучали влияние имплантации палладия (доза ионов 10^6 см^{-2} при энергии 90 кэВ) на коррозию титана при выдержке его в кипящем одномолярном растворе серной кислоты [86, 87]. Эти авторы

отметили, что при имплантации скорость коррозии снизилась в 1000 раз. Исследования методом обратного рассеяния показали, что избирательное растворение титана привело к накоплению у поверхности палладия, который является катализатором реакции выделения водорода на катоде. Электрохимические исследования показали, что стационарный потенциал разомкнутой цепи в кипящей одномолярной серной кислоте у титана, подвергнутого имплантации (рис. 12.21), оказался очень близким к соответствующему значению для палладия, который относится к благородным металлам. Высокая коррозионная стойкость титана, имплантированного палладием, была объяснена гальваническими процессами между анодно-поляризованным титаном и катодно-поляризованным палладием, которые сдвигают общий потенциал в область пассивации титана.

Лихтером и др. изучалась коррозионная стойкость титана, имплантированного платиной, в деаэрированной одномолярной серной кислоте при 100°C [88, 89]. Платина имплантировалась в титан при дозах ионов $2 \cdot 10^{12} \dots 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и энергии 100—270 кэВ. Было обнаружено, что платина накапливается в поверхностном слое, достигая концентрации более 0,12%. Она действовала подобно палладию, пассивируя титан в серной кислоте. Однако при длительных испытаниях при разомкнутой цепи высокая коррозионная стойкость титана, обработанного имплантацией, внезапно терялась, за исключением поверхностных сплавов, имеющих наиболее высокую концентрацию платины. Исследование методом обратного рассеяния показало, что платина не уходит в раствор, а становится неактивной, преимущественно за счет локальной агломерации по механизму поверхностной диффузии.

12.6.4. Аморфные поверхностные сплавы

В дополнение к традиционному подходу, заключающемуся в создании коррозионно-стойких поверхностных сплавов, ионная имплантация может быть использована для формирования аморфных

сплавов. В работах Хашимото [90] и Азими и др. [91] показано, в частности, что аморфные сплавы, образующиеся при быстрой заливке, часто проявляют превосходную коррозионную стойкость, если сплав имеет достаточную концентрацию сильного пассиватора, например хрома. Одно из достоинств таких сплавов то, что в них отсутствуют межзеренные границы, а это способствует образованию непрерывной пассивирующей пленки, которая не нарушается на стыках зерен. Кроме того, полученные резким охлаждением сплавы обладают высокой степенью однородности химического состава. Большинство изученных в этой связи сплавов с высокой коррозионной стойкостью состояли примерно из 80% переходных элементов и 20% металлоидов.

Недавними исследованиями показано, что аморфный поверхностный сплав образуется при имплантации ионов фосфора P^+ при дозе ионов 10^{17} см^{-2} и энергии 40 кэВ в коррозионно-стойкие стали 304 и 316 [92]. Клейтон в работе [93] привел данные по влиянию как присутствия фосфора, так и аморфной структуры сплава на природу и стабильность пассивирующей пленки, образующейся на стали 304 в деаэрированном одномолярном растворе серной кислоты и в аналогичном растворе, содержащем 2% хлористого натрия. Имплантированная фосфором сталь имела значительно лучшие коррозионные характеристики, так как пассивация достигалась быстрее в обоих использованных растворах, о чем свидетельствовало снижение потенциала пассивации, критической плотности тока и плотности тока пассивации. Авторами указанной выше работы был использован метод дифракции отраженных быстрых электронов (*RHEED*) для того, чтобы сравнить структуру пассивирующей пленки, образующейся на исходной и имплантированной фосфором коррозионно-стойкой стали 304, после пассивации в течение 1 ч в одномолярном растворе серной кислоты при 250 и 550 мВ относительно стандартного каломельного электрода (*SCE*). При этом было обнаружено, что структура пассивирующей пленки на исходной стали 304 была кристаллической, тогда как на имплантированной стали — в основном аморфной с некоторым содержанием кристаллических соединений CrPO_4 и $\text{Fe}(\text{PO}_3)_2$.

Устойчивость предварительно сформированных пассивирующих пленок в одномолярном растворе серной кислоты с добавлением 2%-ного раствора хлористого натрия определялась увеличением длительности пассивации на 10 мин при давлении кислотного хлоридного раствора в серную кислоту.

Методом анализа дифракции отраженных быстрых электронов было показано, что структура пленки, образовавшейся на немплантированной стали изменилась, а у пленки на имплантированной стали не претерпела изменений. Исследование с помощью Оже-спектроскопии позволило обнаружить большее проникновение ионов хлора, предшествующее пittingу, в кристаллическую пассивирующую пленку чем в аморфную. Устойчивость аморфной пассивирующей пленки на поверхности стали 304, имплантированной

фосфатов, была отнесена авторами исследования к двум возможным факторам: эффективности аморфной пассивирующей пленки, как барьера для диффузии, а также ингибирующим свойствам фосфатов, вкрапленных в структуру самой пленки и находящихся в ее наружном слое в кристаллическом состоянии.

Хаблер и др. [94] недавно опубликовали данные по коррозионному поведению стали 52100, имплантированной титаном при дозе ионов $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и энергии 190 кэВ. Ранее, в 1981 г. Зингер сообщал, что при таких режимах имплантации образуется аморфный поверхностный сплав. Хаблер и его сотрудники в своих экспериментах использовали одномолярный раствор серной кислоты и 0,1-молярный раствор хлористого натрия. Поляризационные измерения в серной кислоте показали некоторое снижение интенсивности коррозии, но в растворе хлористого натрия никакого повышения стойкости к питтингу обнаружено не было. Преимущество в коррозионных характеристиках над неимплантированной сталью оказалось, таким образом, неожиданно ничтожным. Авторы, проводившие исследование, получили основания полагать, что причиной данного явления служат карбиды и включения загрязнений в поверхностном слое, которые действовали как инициаторы питтинга, приводившего к нарушению пленки аморфного сплава и коррозии его подложки.

Из результатов приведенных выше исследований ясно, что попытки использовать ионную имплантацию для повышения коррозионной стойкости, которое обычно достигается у аморфных сплавов, получаемых быстрым охлаждением, могут не иметь успеха, если имплантируемая поверхность имеет неоднородность по составу.

12.6.5. Коррозионная усталость

Влиянию ионной имплантации на коррозионную усталость было посвящено немногое работ. Де-Анна изучал коррозионно-усталостное поведение железа, имплантированного азотом, в нейтральном растворе, содержащем 0,3% Na_2SO_4 в дистиллированной воде, при равновесии с атмосферным кислородом [95]. Это исследование включало контроль коррозионного потенциала при усталостных испытаниях, проводимых по схеме вибрирующего образца — балочки. Целью работы было использование сочетания положительного действия имплантации на усталостную и коррозионную стойкость в нейтральных растворах. Обработка поверхности при имплантации проводилась с энергиями 30 кэВ при дозах ионов 10^{15} , 10^{16} и 10^{17} см^{-2} . Рассчитанные значения тока коррозии при разных длительностях усталостных испытаний свидетельствовали о том, что до 10^4 циклов у имплантированных образцов ток коррозии был ниже, чем у исходных. После же 10^4 циклов картина стала обратной. В целом коррозионно-усталостная долговечность при ионной имплантации снизилась. Авторы работы объяснили этот факт тем, что

12.8. Режимы имплантации, примененные для снижения коррозионной усталости

Имплантируемые элементы	Доза ионов, см^{-2}	Энергия, кэВ	Имплантируемые элементы	Доза ионов, см^{-2}	Энергия, кэВ
Ti+	$2,9 \cdot 10^{16}$	50	Mo++Ta+	$5,3 \cdot 10^{15}$ $5 \cdot 10^{15}$	30 60
	$3,7 \cdot 10^{16}$	50			
	$5,2 \cdot 10^{16}$	50			

зона имплантации азота становится катодно-поляризованной по отношению к остальному материалу. Вследствие этого при раскрытии поверхностных микротрещин их развитие у имплантированных образцов ускорится гальванической коррозией. Сартвелл с коллегами недавно исследовал возможность применения ионной имплантации для повышения коррозионно-усталостной стойкости стали 1018 в воздухе, насыщенный 3%-ным раствором хлористого натрия [96]. Ионная имплантация выполнялась на цилиндрических образцах для усталостных испытаний при режимах, указанных в табл. 12.8.

Используя машину для испытаний на усталость при вращении, снабженную электрохимической ячейкой, авторы указанной выше работы контролировали изменения коррозионного потенциала в зависимости от числа циклов до разрушения. Циклическая усталость моделировалась при 4900 циклах нагружения в минуту при максимальном нагружении 318 МПа. При этом было обнаружено, что имплантация титана снижала коррозионно-усталостную стойкость стали 1018, сокращая число циклов до разрушения на 50%. Совместная имплантация тантала и молибдена не оказала влияния ни на коррозионный потенциал, ни на число циклов до разрушения.

12.7. Использование ионной имплантации в химии катализа и миграции водорода

12.7.1. Ионная имплантация и катализ

Данная область исследований была детально освещена в работе [11]. Поэтому нашей задачей является общий обзор состояния исследований и проблем, связанных с приложениями ионной имплантации к катализу. Краткое обсуждение ключевых аспектов проблемы приводится ниже вместе с обзором имеющихся трудностей в решении этой проблемы. Ионная имплантация и распыление в целом являются весьма полезными методами получения катализаторов на металлических и диэлектрических подложках. Это было подтверждено данными по реакции на границах газ — твердое тело и жидкость — твердое тело. Главным достоинством указанных выше методов является малый расход ценных материалов в процессе изготовления (обычно 10 мкг/см^2). Распыление обычно используется, если нужно покрыть активным металлом только поверхность. Этот метод более дешев и прост технически, чем имплантация. Им-

платинация же является перспективной тогда, когда необходимо обеспечить хорошую адгезию активного металла к подложке или нужен материал с каталитическими свойствами, отличающимися от свойств подложки и самого активного металла. Свойство ионного пучка смешивать вещества открывает очень интересные перспективы для изготовления катализаторов.

Следует отметить, однако, и следующие проблемы. Прежде всего проблема коррозии подложки и имплантированного или напыленного активного слоя, которая является главным фактором длительной стабильности свойств катализатора. Кроме того, имплантированные ионы металлов могут быть внедрены в подложку так, что их активность резко снижается. Приготовление же катализаторов с большой площадью поверхности связано с трудностями, обусловленными спецификой обработки ионными пучками.

Реакции на поверхности раздела твердое тело — газ. Кейрис [97] и Рабетте и др. [98] изучали систему платина на подложке из оксид алюминия (Al_2O_3) при реакциях катализа при гидрогенизации ненасыщенных углеводородов. В первом из этих исследований для приготовления платинового поверхностного слоя использовалось напыление, тогда как во второй работе — ионная имплантация. Способ напыления при реакции получения бутана из бутандиена позволил получить лучшие каталитические свойства в сравнении с традиционным способом изготовления катализаторов и потребовал намного меньше платины. Что касается катализатора, полученного методом ионной имплантации, то его проверка в реакции гидрогенизации этилена показала низкую каталитическую активность. Однако отжиг при 1300 К резко улучшил каталитические свойства, по-видимому, вследствие того, что содержание платины на поверхности в процессе нагрева резко возросло из-за диффузии ее из объема к поверхности и сегрегации в мелкодисперсные выделения [99]. В связи с этим отжиг может быть перспективным при улучшении каталитических свойств имплантированных катализаторов. Кейрис с коллегами также показал, что можно изготовить катализаторы с большой поверхностью при напылении активного металла на дисперсные частицы подложки, находящиеся в движении [97].

Реакции на поверхности раздела твердое тело — жидкость. Все реакции, которые относились к данному типу, рассматривались применительно к электрокатализаторам и электродам, перспективным для использования в топливных элементах или в электролизе воды. Вульфом в работе [100] и им же совместно с Кастеном в работе [101] приведены данные модельного изучения имплантации платины и других металлов в электроды из железа. В этих исследованиях обнаружено, что интенсивность выделения водорода в кислотных растворах на три порядка возрастает у имплантированных электродов по сравнению с чистым железом и на два порядка по сравнению с чистой платиной. Такие результаты были достигнуты с использованием метода избирательного растворения, при ко-

тором с поверхностью электрода удалялся строго контролируемое количество железа, а остается пористый слой толщиной $10^3 \dots 10^4$ Å, содержащий платину в очень активном состоянии. Стабильность во времени полученных электродов оказалась плохой в связи с потерей платины из-за коррозии и агломерации ее в неактивную форму. Аналогичные результаты были получены при исследовании системы платина — никель в электролизе воды Акано с коллегами [102], а также при использовании титановых электродов для получения церия Хейесом и др. [103].

Трудности при имплантации активного элемента в подложку были обнаружены в системе платина — углерод. В данной системе Воинов и др. [104], а затем и Вульф [105] не обнаружили заметной активности имплантированных электродов в реакции выделения водорода или восстановления кислорода. Вульф [105] использовал метод обратного резерфордовского рассеяния, которым было показано, что в приповерхностном слое содержание платины $\sim 1\%$. Однако измерения рассеяния ионов гелия с малыми энергиями, по данным Шмиделя и Вульфа (1981 г.), показали, что концентрация платины в первом монослое была ниже 0,1%. Эти результаты также совпадали с неопубликованными данными Вульфа и Кастена для электродов платина — углерод, полученных методом напыления.

На рис. 12.22 приведена зависимость плотности тока реакции выделения водорода в кислотном растворе от приложенного потенциала. В противоположность практически инактивной имплантиро-

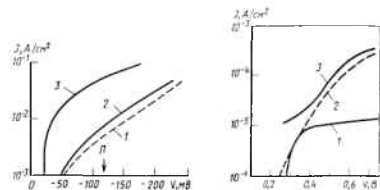


Рис. 12.22. Плотности тока j для реакции выделения водорода в зависимости от потенциала U для подирированной платины (1), платины, напыленной на угольную подложку (2), и комбинированного катализатора, полученного напылением платины и имплантацией ионов аргона (3): j — плотность тока при имплантации платины в угольную подложку, составлявшая $10^{-4} \dots 10^{-6}$ А/см² [106]

Рис. 12.23. Плотность тока j реакции окисления муравьиной кислоты в зависимости от потенциала U при использовании в качестве катализаторов RuO_2 (1), подирированной платины (2) и платины, имплантированной RuO_2 (3) [106]

Измеряемая характеристика	Анализ ядерных реакций	Электрохимические измерения
Равновесная растворимость	Нет	Да
Локальная концентрация	Да	Нет
Коэффициент диффузии с захватом	Да	Да, в ограниченном диапазоне температур
Энтальпия связи	Да	Да, в ограниченном диапазоне температур
Проницаемость	Нет	Да

ванной поверхности, напыленный платинный катализатор был более активен, чем чистая платина. Еще более интересным оказалось дальнейшее повышение активности на порядок у катализатора, полученного напылением платины, после того как он был обработан пучком ионов аргона, который интенсифицировал смещение покрытия с подложкой.

Следующий пример иллюстрирует получение нового каталитически активного материала путем ионной имплантации. Двухокись рутения обычно используется как электрод в производстве хлора из-за своей очень высокой коррозионной стойкости. В исследовании О'Греда и Вульфа [106] имплантация платины в двухокись рутения была применена для получения катализатора реакции окисления муравьиной кислоты и метанола, которые протекают в топливных элементах. На рис. 12.23 плотность тока реакции окисления муравьиной кислоты представлена в зависимости от приложенного потенциала. Имплантация платины приводит к получению активного катализатора со свойствами, лучшими, чем у чистых двухокиси рутения и платины. Стабильность во времени у полученного электрода оказалась хорошей. Интересно, однако, что для реакции окисления метанола данный электрод оказался полностью неактивным.

В дальнейших исследованиях важен осознанный подбор сочетаний подложки и имплантируемого элемента вместо перебора возможных комбинаций. Для практических приложений определяющей характеристикой является коррозионная стойкость подложки и активного слоя. Важной задачей представляется получение катализаторов с большой площадью поверхности, как напыленных, так и имплантированных. По-видимому, для этого могут быть успешно использованы обработка порошковых подложек, а также метод избирательного растворения.

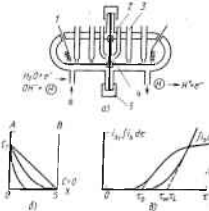
12.7.2. Электрохимическое исследование миграции водорода в имплантированных металлах

Миграция и поглощение водорода связаны с такими практическими важными эффектами, как водородное охрупчивание и образование трещин при коррозии под напряжением. Поэтому проблема водорода в металлах очень важна в особенности для сплавов железа. Ионная имплантация как метод влияния на взаимодействие металла с водородом использовалась сравнительно редко. В этой связи можно отметить работу Майерса и др. [107], а также частное сообщение Рауха. Для определения содержания водорода в металле использовался метод анализа ядерных реакций. Только в одной опубликованной работе [108] при имплантации платины в железо использовались измерения электрохимической проницаемости. Эти измерения как равновесный динамический метод идеально дополняют метод анализа ядерных реакций, являющийся более статистическим. Данные, полученные при использовании обоих этих методов, сведены в табл. 12.9.

Электрохимические измерения. На рис. 12.24 представлено схематическое описание экспериментов по определению электрохимической проницаемости [109]. На одной половине двойной электрохимической ячейки происходит осаждение водорода на исследуемом металлическом образце. Водород частично мигрирует в образец, а на другой его стороне прикладывается электрохимический потенциал таким образом, чтобы мигрирующий водород превращался в ионы H^+ . Градиент концентрации водорода в различные промежутки времени после начала зарядки показан на графике в нижней левой части рисунка. Временная зависимость тока реакции превращения водорода приведена в нижней правой части рисунка. Коэффициент диффузии водорода можно рассчитать либо по времени запаздывания t_L , либо по времени проникновения через образец: $t_p = S^2 / (2D)$, где S — толщина образца. Второй способ определения коэффициента диффузии более предпочтителен, так как поверхностные пленки, например оксидные, оказывают более сильное влияние на t_L , чем на t_p . Равновесный ток, измеряемый при больших t , соответствует току проникновения, который дает информацию о коэффициенте диффузии водорода и его растворимости в металле. На этот ток также сильно влияют присутствие поверхностных пленок, которые необходимо устранять при проведении измерений.

Рис. 12.24. Схематическое представление электрохимического метода определения диффузии и проникновения водорода в металлах:

а — двойная ячейка для исследования проницаемости: 1 — противоэлектрод; 2 — электрод сравнения; 3 — стандартный водородный электрод; 4 — образец; 5 — зажим; 6 — термостат; б — профиль концентрации водорода в толще фольги; А — поверхность зарядки; В — поверхность измерения; в — изменение тока окисления водорода в измерительной половине ячейки [109]



Отдельные данные по изучению проникновения водорода. Описанная выше методика была применена для исследования имплантированной фольги из железа. При этом измерялись коэффициенты диффузии водорода и плотности тока проникновения в зависимости от потенциала или тока зарядки. Ток зарядки пропорционален общему количеству водорода, осаждающегося на поверхности фольги, а потенциал зарядки — степени покрытия поверхности водородом или его давлению. На рис. 12.25 приведены данные, полученные при имплантации в железо аргона (доза ионов 10^{17} см^{-2}), платины ($5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и свинца ($5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), в сравнении с данными для чистого железа. Скорость проникновения водорода при имплантации платины несколько снижается, несмотря на то обстоятельство, что общее количество осаждаемого водорода при фиксированном потенциале зарядки в этом случае в 10 раз выше, чем в случае чистого железа. Данные согласуются с полученными ранее измерениями, приведенными Заманзаде и др. [108]. Имплантация

свинца резко снижает скорость проникновения водорода по сравнению с чистым железом. В обоих случаях имплантации (платины и свинца) действие имплантируемого элемента определяется поверхностными процессами. Платина действует как катализатор

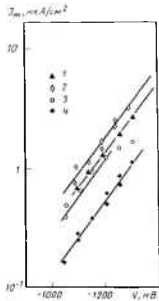


Рис. 12.25. Плотность тока проницаемости J_m при миграции водорода сквозь фольгу из железа в зависимости от потенциала заряжения V , пропорционального давлению водорода. Данные для чистого железа (1) представлены в сравнении с данными для фольг, имплантированных аргоном с дозой ионов 10^{17} см^{-2} и энергией 80 кэВ (2), платиной ($5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, 80 кэВ) (3) и свинцом ($5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, 80 кэВ) (4) [109]

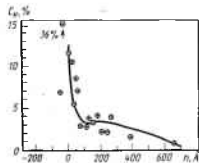


Рис. 12.26. Изменение концентрации водорода C_H в толще фольги, определенное с помощью реакции ${}^1\text{H}^{15}(\text{N}, \alpha){}^{12}\text{C}$. Использовалась фольга из железа, облученная потоком ионов криптона (доза ионов 10^{17} см^{-2} , энергия 200 кэВ) и фольга, электролитически заряжаемая водородом

десорбции водорода, не давая ему проникать в объем материала, а свинец снижает количество выделившегося водорода и, действуя как барьер на его пути, предотвращает проникновение вглубь.

Что же касается влияния аргона, имплантированного в железо, то это, по-видимому, объемный эффект. При такой имплантации скорость проникновения водорода несколько возрастает, но измеренный коэффициент диффузии слегка снижается по сравнению с испытаниями чистого железа. Следовательно, поскольку скорость проникновения пропорциональна произведению потока диффузии на растворимость, то растворимость водорода в слое, имплантированном аргоном выше, чем нормальная растворимость водорода в железе. Этот вывод подтвержден измерениями при реакции ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}; \alpha){}^{12}\text{C}$, выполненными Фречем с сотрудниками в 1981 г. На рис. 12.26 показано распределение водорода в железе, имплантированном ионами криптона при дозе ионов 10^{17} см^{-2} для комнатной температуры. Дефектный слой под поверхностью содержит около 2% водорода, тогда как его нормальная растворимость менее $10^{-8}\%$. Такое различие согласуется с данными по проницаемости водорода при имплантации аргона. Приведенные выше несколько примеров иллюстрируют полезность электрохимических исследований миграции водорода в металлах, подвергнутых ионной имплантации, особенно когда электрохимические исследования совмещаются с методом анализа ядерных реакций.

12.8. Повреждаемость при облучении и импульсный отжиг сверхпроводников со структурой A15

12.8.1. Введение

Обширный обзор влияния имплантации на сверхпроводники был выполнен в работе [110]. В этой связи ниже будут затронуты только действие импульсного лазера и электронного пучка, которые оценивались в выполненных недавно работах по исследованию влияния радиационных дефектов на сверхпроводящие свойства систем со структурой A15. При этом подытоживаются данные по влиянию лазерного и электронного пучка на зарождение и перекристаллизацию облученных аморфных сверхпроводников A15.

12.8.2. Повреждаемость при облучении

Вещества со структурой A15 характеризуются наивысшими известными температурами перехода (Nb_3Ge , $T_c = 23 \text{ K}$) и показывают наилучшие характеристики как магниты с высокой плотностью поля [Nb_3Sn , $T_c = 18,2 \text{ K}$, $H_{c2} = 20 \text{ T}$ (20 А/м) при 4 K]. В такой структуре непереходный металл образует объемноцентрированную кубическую подрешетку, а два переходных металла расположены на каждой грани, образуя таким образом три плотно упакованных ортогональных цепи. Высокие значения температуры T_c , как пола-

гают, обусловлены такой цепной структурой. Любое нарушение упорядоченности в ней приводит к снижению T_c . При облучении потоком частиц и нейтронами были зарегистрированы большие падения температуры T_c вместе с возрастанием удельного сопротивления и параметра решетки. Природа этих дефектов привлекла большое внимание в последние годы из-за предположения о том, что они могут ограничить предельную максимальную температуру перехода T_c , наблюдаемую у таких материалов [111]. Как правило, снижение T_c относят на счет нарушения дальнего порядка. Так, параметр дальнего порядка Брэгга — Вильямса S снижается с понижением T_c , вызванным либо облучением, либо нарушением состава по стехиометрическим причинам [112, 113].

В подвергнутых облучению сверхпроводящих тонких пленках и монокристаллах со структурой A15 проявляются малые статические смещения атомов из узлов решетки с амплитудами 0,06...0,1 Å в тех зонах, где снижается температура T_c . Эти смещения были обнаружены недавно в опытах с рентгеновским излучением [114, 115], а также с ионным каналированием [116—118]. Наблюдения узловых дефектов и смещений привели к выводу о том, что они связаны между собой во всех изученных случаях [119].

С ростом дозы облучения значения температуры T_c достигают насыщения между 1 и 4 К в зависимости от типа соединения. При очень высоких дозах наблюдаются фазовые превращения, которые определяются массой ионов и температурой облучения. Тогда как некоторые фазы A15, такие, как Nb_3Ge , Nb_3Ir и V_3Ge , становятся аморфными при облучении, Nb_3Al полностью превращается в фазу A2 [119]. Из этих данных можно сделать вывод, что подобные фазовые превращения будут происходить и при ионной имплантации. Перекристаллизация хорошо упорядоченной и высокотемпературной фазы A15 будет зависеть от степени беспорядка и способа, используемого при отжиге.

12.8.3. Отжиг импульсными пучками электронов и лазера

Первые эксперименты по влиянию облучения лазерным пучком на массивные образцы Nb_3Ge , Nb_3Ga и $Nb_{0.8}Sn_{0.2}$, полученные в аргоно-дуговой печи, обнаружили заметное увеличение T_c для всех образцов [120]. Наиболее сильно эффект проявлялся для соединения $Nb_{0.8}Sn_{0.2}$, у которого температура T_c возросла с 9 до 18,2 К. Данный эффект был объяснен образованием стехиометрического соединения Nb_3Sn на поверхности образца после лазерного облучения. Плотность энергии импульса была равна 1 Дж/см² и можно было предположить, что образование высокоупорядоченной фазы A15 происходит в твердом состоянии путем диффузии олова и реакции с ниобием. Такой процесс наблюдается, например, для диффузионных фаз при термическом отжиге. Недавние данные по облучению импульсным лазером многослойных образцов V—Si, чтобы получить фазу V_3Si , а также изучение облученного V_3Si пока-

зали, что, хотя фаза A15 и формируется, она не является высокоупорядоченной [121].

В дальнейшем мы сравним действие отжига импульсным лазерным пучком (ЛПО), отжига импульсным электронным пучком (ИЭПО) и термического отжига на такие пленки V_3Si , Nb_3Al и Nb_3Ge толщиной 0,1...3 мкм. Эти пленки проявляют себя либо как аморфные структуры, если их готовят совместным напылением на сапфировые подложки при комнатной температуре, либо как кристаллические однофазные пленки при предварительном нарушении структуры путем облучения частицами. При облучении высокоэнергетическими ионами пробиваются пленки и остаются в подложке. Данные по термическому отжигу пленок, имплантированных большими дозами ионов, также приводятся для сравнения. Цель сравнительного анализа — изучить влияние скорости роста и различных микроскопических состояний на образование высокоупорядоченной фазы A15.

На рис. 12.27 представлены данные сравнения методов ЛПО и ИЭПО, полученные Мейером и др. в 1982 г. Первый метод применялся к кристаллическим пленкам V_3Si , структура которых была нарушена предварительной ионной имплантацией бора (T_c снижалась с 16 до 2 К, но пленки остались еще кристаллическими). Вторым методом обрабатывали аморфные пленки V_3Si . При увеличении плотности энергии в импульсе было обнаружено, что температура T_c растет у обоих образцов. Различие было отмечено лишь для пороговых плотностей энергии и ширины переходных кривых. Поскольку метод ИЭПО на кристаллических пленках дал результаты подобные тем, что получились для метода ЛПО (не показан-

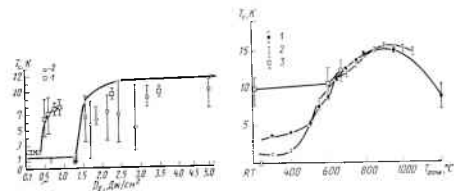


Рис. 12.27. Влияние плотности энергии D_L при отжиге импульсным лазерным пучком (ЛПО) на температуру T_c кристаллических пленок V_3Si , облученных бором (1) и при отжиге импульсным электронным пучком (ИЭПО) на T_c аморфных пленок V_3Si (2). Разброс результатов показан отрезками

Рис. 12.28. Восстановление температуры T_c у пленок V_3Si , предварительно облученных ионами криптона Kr^+ с дозой $5 \cdot 10^{12}$ см⁻² (1) и $2 \cdot 10^{16}$ см⁻² (2), при изохронном процессе отжига $T_{отж}$. Данные обработки методом ЛПО (3) приведены для сравнения

ны на рис. 12.27), можно сделать вывод о том, что различные пороговые плотности энергии соответствуют различным микроскопическим состояниям. Рост температуры T_c у кристаллической пленки начинается при $0,5 \text{ Дж/см}^2$, и при плотностях энергии, больших 1 Дж/см^2 , в образцах образуются трещины и отслоение от сапфировых подложек. При кумулятивном накоплении лазерной энергии рост T_c может быть сдвинут (см. рис. 12.27). Отжиг аморфных слоев, который начинается при $1,5 \text{ Дж/см}^2$, по-видимому, происходит за счет затвердевания из жидкой фазы. Довольно широкие зоны перехода указывают на неоднородность состава материала.

Возникает вопрос, почему рост температуры T_c ограничивается только 10 К , тогда как при термическом отжиге ($T_{отж}$) наблюдается почти полный возврат ее к значению, характерному для упорядоченной структуры (рис. 12.28). Можно, по-видимому, полагать, что скорость перекристаллизации слишком велика, чтобы образовалось соединение с хорошо упорядоченной структурой. Для того чтобы доказать это предположение, метод ИЭПО был применен к пленкам, нагретым до 580 и 680°C за 5 мин. Начальные значения T_c возросли до 13 К (см. рис. 12.28) и были на $1...2 \text{ К}$ выше, чем T_c у термически отожженной части образца. Разность снижалась при повышении температуры подложки во время применения ИЭПО. Из решения уравнения для теплового потока была получена для коэффициента снижения скорости перекристаллизации величина, равная 3 . Однако скорость, по-видимому, осталась еще слишком высокой, чтобы сформировалась хорошо упорядоченная фаза V_2Si .

Хорошо упорядоченные пленки Nb_3Al с высокой температурой T_c трудно получить совместным испарением и напылением [122]. Обычно при этом значения T_c примерно на 3 К ниже, чем максимальное значение $18,5 \text{ К}$. Термический отжиг из аморфной фазы приводит к довольно низким значениям максимума T_c , как показано на рис. 12.29. Кристаллические слои Nb_3Al с температурой $T_c \approx 15 \text{ К}$ сильно повреждались облучением ионами N^{++} [119]. При таком облучении фаза A15 полностью превращалась в фазу A2 с параметром решетки равным $3,23 \text{ \AA}$ (а у ниобия $3,3 \text{ \AA}$), что указывало на полное растворение алюминия в ниобии. Термический отжиг этой фазы A2 приводил к повторному превращению в фазу A15 с значительно возросшими значениями T_c (см. рис. 12.29). Интересно отметить, что большая доза имплантации ионов алюминия в монокристаллы ниобия ($25\% \text{ Al}$ в Nb) при комнатной температуре приводит к образованию фазы A2 подобным же путем. Термический отжиг в диапазоне $800...850^\circ\text{C}$ вызывает резкий рост температуры T_c до 17 К (см. рис. 12.29). По этому значению T_c и данным рентгеновского анализа можно было сделать вывод о том, что образовалась хорошо упорядоченная структура A15 соединения Nb_3Al . Дальнейшее увеличение T_c , по-видимому, можно было получить, используя упорядочивающий отжиг при 600°C , который обычно применяют для только что отлитых материалов.

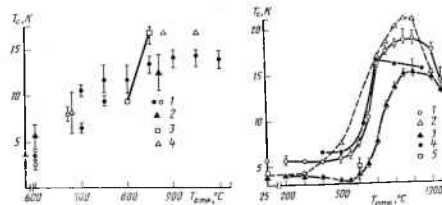


Рис. 12.29. Зародышеобразование и кристаллизация соединения Nb_3Al при различных режимах обработки:

1 — термический изохронный отжиг $T_{отж}$ и ИЭПО аморфных слоев; 2 — ИЭПО до 5 Дж/см^2 ; 3 — термический отжиг монокристаллов Nb , имплантированных $25\% \text{ Al}$; 4 — термический отжиг слоев Nb_3Al , поврежденных предварительно имплантацией ионов азота N^{++}

Рис. 12.30. Восстановление температуры T_c у пленок с различной степенью предварительной неупорядоченности структуры. Для сравнения приведены данные по термическому отжигу $T_{отж}$ фазы A15 соединения $\text{Nb}_3(\text{Ge}_{0,8}\text{Nb}_{0,2})$ имплантированного германием:

1 — $8 \cdot 10^{10} \text{ Ar}^+/ \text{см}^2$, энергия 600 кэВ ; 2 — $1,8 \cdot 10^{10} \text{ Ar}^+/ \text{см}^2$, энергия 600 кэВ ; 3 — $4 \cdot 10^{10} \text{ H}^+/ \text{см}^2$, энергия 300 кэВ ; 4 — имплантация ионами Ge^+ соединения $\text{Nb}_3(\text{Ge}_{0,8}\text{Nb}_{0,2})$; 5 — ИЭНО до 5 Дж/см^2

Стабильная фаза A15 системы $\text{Nb}-\text{Ge}$ имеет около 20% атомов ниобия в узлах кристаллической решетки германия $[\text{Nb}_3(\text{Ge}_{0,8}\text{Nb}_{0,2})]$ и температуру T_c , равную $6,5 \text{ К}$. Кристаллические пленки с почти стехиометрическим составом и значениями $T_c = 21,5 \text{ К}$ были облучены ионами водорода и аргона до различного уровня повреждения и подвергнуты изохронному процессу отжига. Из данных, представленных на рис. 12.30, можно определить, что максимум температуры T_c , достигаемый при температуре отжига около 850°C , в сильной мере зависит от степени беспорядка в структуре образца. Полное восстановление значения T_c наблюдается для образцов, облученных потоком ионов водорода только в том случае, если они были лишь слегка повреждены (в том смысле, что наблюдалось небольшое снижение интенсивности рентгеновских линий и небольшой рост параметра решетки). Образцы же, облученные большими дозами аргона, обнаруживали при рентгеновском анализе аморфную структуру и характеризовались такими же кривыми восстановления T_c , как и отожженные пленки Nb_3Ge , полученные напылением. Из рис. 12.30 ясно также, что с ростом беспорядка в структуре образца температуры T_c , соответствующие наивысшим степеням отжига, сдвигаются в зону больших значений, тогда как сама степень отжига не подвергается заметному влиянию.

Интересно отметить, что у имплантированного германием слоя на соединении $\text{Nb}_3(\text{Ge}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})$ [123], который имеет аморфную структуру после имплантации при комнатной температуре, отжиг осуществляется на 100°C раньше, чем отжиг аморфных пленок. Из данных рентгеновского анализа был сделан вывод о том, что имплантированный слой рос повторно эпитаксиальным образом на кристаллическом сплошном образце. Тем не менее можно выразить сомнение в том, что эпитаксиальная структура соответствует зародышеобразованию и росту в данном случае. Параметр решетки соединения Nb_3Ge , выросшего из аморфной фазы, был около $5,127 \text{ \AA}$, что меньше, чем подобный параметр у лучших кристаллических пленок с максимальными значениями T_c и параметром решетки $a=5,145 \text{ \AA}$ [отметим здесь, что T_c растет, а параметр a падает при x , стремящемся к нулю в соединении $\text{Nb}_3(\text{Ge}_{1-x}\text{Nb}_x)]$. Возможным объяснением может быть включение точечных дефектов в процессе перекристаллизации из аморфной фазы. При температурах отжига выше 900°C фаза A15 у соединения Nb_3Ge начинает распадаться и начинает образовываться стабильная тетрагональная фаза Nb_3Ge_2 .

Эксперименты по использованию метода ИЭПО выполнялись при комнатной температуре и 600°C на аморфных слоях Nb_3Ge при плотностях энергии до 5 Дж/см^2 . Температуры T_c росли незначительно (см. рис. 12.30), и рентгеновский анализ тонких пленок показал существование фазы A15 наряду со стабильной тетрагональной фазой. При использовании охлаждения разбрызгиванием образуется соединение Nb_3Ge со значением $T_c \approx 17 \text{ K}$. Поэтому возможным объяснением результатов ИЭПО можно считать то обстоятельство, что скорость охлаждения при нем слишком высока для образования фазы A15 с высокой температурой T_c .

В заключение отметим, что приготовление хорошо упорядоченных соединений с высокой температурой T_c в большой степени определяется микроскопической структурой исходных атомных смесей. Скорость кристаллизации при импульсном отжиге может быть слишком высокой для образования хорошо упорядоченных структур. Это соответствует результатам, полученным при охлаждении разбрызгиванием или использовании импульсных токов [124]. Увеличение температуры подложки при импульсном отжиге лишь слегка повышает его эффективность.

12.9. Ионная имплантация как метод фундаментальных металлургических исследований

12.9.1. Введение и основы

Уникальные возможности ионной имплантации широко использовались в фундаментальных микроскопических исследованиях сплавов. Например, возможности имплантации в получении атомных смесей заданного состава, независимых от равновесной фазо-

вой диаграммы, очень пригодились при изучении метастабильных фаз. Более того, метастабильные имплантированные сплавы могут быть переведены в условия локального термодинамического равновесия посредством отжига. Подобным образом такие равновесные составляющие, как преципитаты, вводятся с исключительно высокими плотностями, что делает возможным наблюдение таких эффектов, которое при других условиях невозможно.

Другой существенной чертой является возможность контроля распределения имплантированного вещества по глубине слоя. Так, например, можно ввести несколько слоев различного состава в единую матрицу и при соответствующем подборе конфигураций результирующее распределение компонентов обеспечит такой сложный комплекс свойств, как многофазное равновесие или образование ловушек для примесей. Микроскопический масштаб таких процессов по глубине также создает благоприятные условия, так как короткие расстояния диффузионных процессов дают возможность термически активировать их при низких температурах. Нарушение порядка, как неизбежное следствие имплантации, происходящее при очень низких энергиях ионов, полезно в определенных случаях, поскольку может быть использовано, например, для создания требуемых дефектов кристаллической решетки или для создания аморфного состояния. Когда нарушение упорядоченности нежелательно, условия эксперимента могут позволить провести после имплантации отжиг или, что реже встречается, осуществить имплантацию при энергиях, меньших порога нарушения порядка. Имплантированные сплавы поддаются анализу многими микроскопическими методами, включая неонное обратное рассеяние и каналирование, электронную Оже-спектроскопию, масс-спектрометрию вторичных ионов, Мессбауэровскую спектроскопию и трансмиссионную электронную микроскопию.

Эксперименты на равновесных сплавах обычно предусматривают нагрев до температур, при которых происходит выход дефектов и выделение стабильных фаз. Характеристики, успешно исследованные в равновесном режиме, включали: скорости диффузии компонентов [125, 126], растворимости в твердом состоянии [126, 127], тройные фазовые диаграммы [128], механизмы захвата компонентов на преципитатах [129, 130]. Информацию, полученную в перечисленных выше экспериментах с ионными пучками, было бы весьма трудно извлечь обычными металлургическими методами.

Намного большее внимание было уделено метастабильным сплавам. У них термически активированная эволюция от начальных условий (после имплантации) к термодинамическому равновесию не приводит к завершенности превращений. В данном случае состояние материала определяется его точной термической предисторией, а обработка имплантацией может в конечном счете привести к получению качественно различных сплавов. В связи с этим набор метастабильных материалов, которые можно получить после имплантации и нагрева, очень велик и этому соответствует большое разно-

образе экспериментальных исследований, выполненных в данном направлении. С одной стороны, был открыт ряд аморфных фаз [76, 131, 132], с другой стороны, были также получены и новые кристаллические материалы, включая сильно пересыщенные твердые растворы [133, 134] и интерметаллические соединения, которые не соответствуют равновесной фазовой диаграмме ни по структуре, ни по составу [135]. Имплантированные твердые растворы, анализируемые методом ионного каналирования, оказались в частности полезными при изучении положения растворенных компонентов в кристаллической решетке (в особенности это видно по работе [134]).

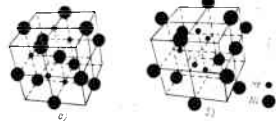
Другим важным приложением имплантации оказалось изучение явления захвата. В метастабильных материалах процессы захвата, исследованные методом ионной имплантации, были двух типов: во-первых, связывание подвижных примесей внедрения в метастабильных элементах, таких, как дефекты кристаллической решетки [136, 137] и комбинации дефектов с примесями [138, 139]; во-вторых, взаимодействие подвижных точечных дефектов с неподвижными растворенными компонентами [140—143]. Наконец, ионная имплантация в настоящий момент обеспечивает единственную практическую возможность исследования зарождения пузырьков в металлах, содержащих такие инертные газы, как гелий [144—146].

Использование ионной имплантации как метода исследования будет ниже иллюстрировано тремя недавними примерами, связанными с поведением внедренных компонентов в металлах (понятие «внедренный компонент» относится к узлу кристаллической решетки в состоянии термодинамического равновесия). В первом исследовании рассматривается зарождение пузырьков гелия в гранцентрированной кубической решетке, первоначально свободной от дефектов. Второй пример связан с взаимодействием водорода и пузырьков гелия, изученным в железе, никеле и коррозионно-стойкой стали. В заключительном примере будет обсуждаться роль углерода в стабилизации аморфной фазы сплавов Fe—Ti—C.

12.9.2. Зарождение пузырьков гелия

Гелий имеет незначительную растворимость в металлах, но в некоторых примерах использования материалов он попадает в них атермическим путем. Такой процесс происходит, например, при имплантации ионов гелия из термоядерной плазмы, разложении трития и возбужденных нейтронов тяжелых ядер. Присутствие гелия может приводить к целому ряду нежелательных явлений, включая механическое охрупчивание и инициирование расширения пустот [147, 148], а также захват изотопов водорода, как будет показано ниже. Это обусловило проведение исследований по влиянию гелия на механическое состояние материала, в которых ионная имплантация использовалась как метод введения гелия в твердую фазу. За-

Рис. 12.31. Предсказываемое теоретически образование внедренного атома никеля (а) во внедренном кластере гелия (б) [150]



мечательные успехи были достигнуты в описании диффузии [149], захвата гелия [138], зарождения пузырьков у дефектов [138, 145] и зарождения пузырьков в идеальной кристаллической решетке. Это последнее исследование, выполненное Томасом и Басташем [146], будет описано ниже.

Специальным был вопрос о том, может ли внедренный гелий в гранцентрированной кубической решетке металла при отсутствии дефектных узлов собираться в пузырьки, а если может, то как. Теоретические расчеты энергии кристаллической решетки никеля в зависимости от положения атомов [150] приводили к прогнозу о том, что мигрирующий гелий будет преимущественно собираться у соседних узлов внедрения, вызывая кластерообразование. В дальнейшем было предсказано, что если внедренный кластер вырастет до пяти атомов, то атом-хозяин будет самопроизвольно выброшен в узел внедрения, а гелий образует вакансию, как показано на рис. 12.31. Таким образом, начинается цепь событий, приводящих в конечном счете к образованию пузырька.

Эксперименты Томаса и Басташа выполнялись на гранцентрированной кубической решетке золота, в которую имплантировали гелий при комнатной температуре или ниже ее. После этого проводилось исследование с помощью трансмиссионной электронной микроскопии. Ключевым моментом было использование ионов гелия энергией ниже порогового значения, необходимого для того, чтобы вызвать смещение атомов. Это пороговое значение энергии составляет $\sim 0,45$ кэВ. Поскольку материал был хорошо отожжен, а концентрация термических вакансий незначительна, это приводило к растворенно гелия, по сути дела, в идеальной кристаллической решетке. На рис. 12.32 показана конечная микроструктура при комнатной температуре после имплантации гелия при энергии 0,3 кэВ и 100 К при дозе ионов 10^{16} см $^{-2}$. Это довольно плотная сетка маленьких пузырьков гелия со средним диаметром ~ 10 Å, три из которых на рисунке обведены кружками. Идентифицировать эти включения как пузырьки позволило то обстоятельство, что их изображение меняется со светлого на темное при переходе от недифракции к дифракции в электронном микроскопе. Таким свойством изменения изображения обладают все пустоты. Другой важной характеристикой представленных микрофотографий являются изображения дислокационных петель в виде полу-

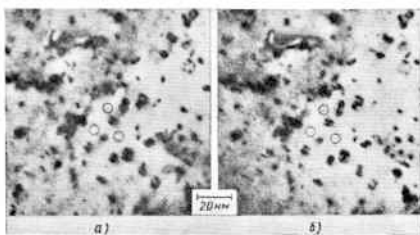


Рис. 12.32. Микрофотография золота, в которое имплантирован гелий с энергией 0,3 кэВ при температуре 100 К, с последующим нагревом образца до комнатной температуры [146]:

а — недифракционная фокусировка; б — перифокусировка

дужек. Более тщательный анализ показывает, что эти петли относятся к типу внедрения.

Томас и Басташ интерпретировали представленные выше результаты, как прямое доказательство протекания процесса, иллюстрированного на рис. 12.31, а именно: образования пузырьков гелия в идеальной ГЦК решетке посредством спонтанного образования внедренных атомов элемента-хозяина. Наблюдаемые дислокации при этом считались результатом агломерации внедренных атомов. Это положение было подтверждено дополнительными экспериментами. Так, если имплантация гелия проводится не при температуре 100 К, а при комнатной температуре, когда внедренные атомы гелия подвижны, то ни пузырьки, ни дислокации не наблюдаются, поскольку гелий, по-видимому, диффундирует к поверхности и выходит так быстро, что внедренные кластеры, приводящие при низкой температуре к образованию пузырьков, не образуются. В другом эксперименте имплантация проводилась при комнатной температуре, но с энергией ионов гелия, повышенной до 1 кэВ, т. е. выше порогового значения, приводящего к нарушению порядка структуры. В этом эксперименте как пузырьки гелия, так и дислокационные петли обнаруживались в исследуемом материале. По-видимому, в этом случае дефекты, возникшие после облучения, захватывали гелий и служили точками образования пузырьков.

Описанные эксперименты и другие исследования по имплантации гелия дают основание полагать, что образование пузырьков — это достаточно распространенный процесс, протекающий при комнатной, и при повышенной температурах как в присутствии, так

и в отсутствие дефектов кристаллической структуры, в широком диапазоне концентраций. Можно ожидать, что атомы гелия остаются рассеянными по твердому телу только тогда, когда они лишены подвижности из-за снижения температуры или из-за действия ловушек, плотность которых сравнима с плотностью внедренных атомов. Этот вывод важен при анализе влияния гелия на различные свойства сплава. Одно из этих свойств — миграция и захват водорода в ловушках — процессы, которые также подвергались интенсивному исследованию с помощью метода ионной имплантации.

12.9.3. Захват водорода ловушками

Безенбахер, Беттигер, Майерс и Уамплер недавно выполнили серию экспериментов по исследованию взаимодействия водорода с гелием, имплантированным в железо [139], никель [151] и аустенитную коррозионно-стойкую сталь (неопубликованные данные Майерса и Уамплера). Механизм этого взаимодействия весьма интересен, поскольку ожидалось, что с его помощью можно задержать выделение изотопов водорода из материалов для термоядерных реакторов и (в более широком аспекте) повлиять на водородное окрупчивание в присутствии гелия. Исследования с применением имплантации, можно иллюстрировать примером, в котором в качестве основного материала использовали железо. Образец металла был хорошо отожжен и имплантирован вначале при комнатной температуре ионами гелия дозами ионов $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при энергии 15 кэВ и $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при энергии 750 кэВ. Это привело к созданию локальной концентрации гелия в несколько процентов в двух разделенных слоях по глубине образца — на расстояниях 0,07 и 1,2 мкм. Такое двухслойное расположение имплантированного гелия позволяло отделить эффекты захвата от влияния поверхностного барьера проницаемости. Микроструктура слоя на глубине 0,07 мкм исследовалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа на имплантированной фольге (по неопубликованным данным Фольштадта и Майерса, 1982 г.), и эта структура представлена на рис. 12.33. На этом рисунке видна плотная сетка из пузырьков гелия диаметром $\sim 10 \text{ \AA}$. То, что эти пузырьки полые, подтверждалось изменением цвета объектов со светлого на темный при переходе от недифракционного к перифокусированному изображению в электронном микроскопе. Предполагалось, что пузырьки находятся и в более глубоко расположенном слое гелия на расстоянии 1,2 мкм от поверхности.

После облучения ионами гелия образец железа охлаждали до 120 К и имплантировали изотоп дейтерия в ближайший к поверхности слой гелия на глубине 0,07 мкм при дозе ионов $D \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. После этого температура линейно увеличивалась со скоростью 2 К/мин и периодически измерялось количество дейтерия, остающегося в слое гелия вблизи поверхности, с помощью ядерной реакции $^2\text{D}(^3\text{He}, p)^4\text{He}$, возбуждаемой ^3He . Полученные данные по количе-

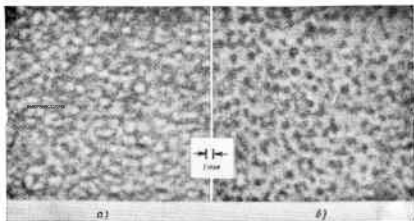


Рис. 12.33. Микрофотография железа, имплантированного гелием:
а — недифракция; б — дифракция [139]

ству захваченного дейтерия в зависимости от времени представлены светлыми кружками на рис. 12.34. Из этой зависимости видно, что потеря дейтерия из слоя на глубине 0,07 мкм происходит в две различные стадии. Точное построение профилей концентрации при отдельных температурах показало, что такая зависимость объясняется совместным действием процесса захвата и существованием барьера проницаемости на поверхности железа. В результате этого примерно при 360 К дейтерий начинает уходить из ловушек, связанных с гелием, и из-за того, что барьер не дает ему выходить на поверхность, перераспределяется таким образом, чтобы занять ловушки у внедренных ионов гелия на глубине 1,2 мкм. На этом заканчивается первая стадия процесса. При дальнейшем росте температуры концентрация свободного дейтерия в твердом растворе постоянно растет, приводя к миграции его сквозь барьер проницаемости у поверхности. В результате ухода его из образца происходит

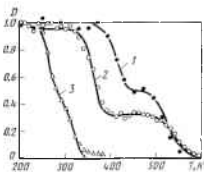


Рис. 12.34. Доля захваченного дейтерия D в имплантированном подповерхностном слое железа при линейном возрастании температуры [139]:
1 — $h=0,07$ и 31 мкм; 2 — $h=1,2$ мкм; 3 — $h=1,2$ мкм.

Температура, соответствующая первой из указанных стадий, зависит от прочности захвата дейтерия в гелиевых ловушках, тогда как температура протекания второй стадии процесса определяется и прочностью ловушек и эффективностью поверхностного барьера проницаемости. Процесс описывается количественно уравнением диффузии с соответствующими членами, связанными с захватом и с учетом поверхностного барьера [139]. Сплошная кривая, проведенная по светлым кружкам на рис. 12.34, соответствует данным расчета, в который введены энтальпия связи в ловушках Q_T и коэффициент поверхностной рекомбинации K_L , скорректированные для того, чтобы обеспечить сходимость с экспериментальными результатами (коэффициент K_L рассмотрен в работе [152]). Расчетное значение Q_T соответствовало $(0,78 \pm 0,08)$ эВ для дейтерия в узле решетки и $K_L = 0,5 \cdot 10^{-16}$ см⁴/с с точностью до множителя, равного 5.

На рис. 12.34 представлены, кроме того, еще две группы данных. Светлые треугольники соответствуют эксперименту, в котором гелий снова был имплантирован на глубину $h=1,2$ мкм, но в подповерхностном слое присутствовал только дейтерий и структура была нарушена после облучения. Низкотемпературное падение содержания связанного дейтерия отражает миграцию его из слабых дефектных ловушек к более прочным гелиевым ловушкам на глубине 1,2 мкм.

Такая интерпретация подтверждается данными точной оценки профиля концентрации по глубине. Эти данные свидетельствуют о связи относительно более глубоких ловушек с присутствием гелия. Наконец, интерпретация и анализ были надежно проверены при увеличении расстояния между двумя слоями гелия примерно в 50 раз.

Расположение слоев обеспечивалось при имплантации гелия в фольгу из железа толщиной $h=51$ мкм с обеих ее сторон. Данные эксперимента с такой фольгой представлены на рис. 12.34 черными кружками. Как и предполагалось, стадия перераспределения дейтерия между слоями сдвинулась в область более высоких температур. Сплошная кривая, проведенная вблизи точек данной зависимости, соответствует расчету, выполненному для модели с параметрами, которые определялись по той же методике, что и в описанном примере.

Предполагалось, что дейтерий связывается со стенками гелиевых лузгиров в железе по механизму, сходному с хемосорбцией. Действительно, измеренная энергия связи с ловушкой, равная 0,78 эВ, близка по значению к разности энтальпий растворения и хемосорбции, определенной из термодинамических соображений в 0,73 эВ.

Подобные же механизмы считаются справедливыми для никеля и аустенитной (ГЦК) коррозионно-стойкой стали, для которых измеренные прочности связи в гелиевых ловушках оцениваются в 0,55 и 0,42 эВ соответственно.

Третий, и последний, пример использования имплантации в фундаментальных исследованиях сплавов связан с аморфными композициями Fe—Ti—C, в частности, с ролью углерода в стабилизации разупорядоченного состояния. Это исследование было выполнено Фольштадтом, Кнаппом, Пикро и Зингером [23, 153] и его причиной отчасти было наблюдаемое улучшение механических свойств некоторых сталей после имплантации в них титана и углерода [18, 23]. В экспериментах осуществлялась имплантация титана и углерода в монокристалл железа при комнатной температуре с последующим просвечивающим электронно-микроскопическим анализом, анализом методами обратного ионного рассеяния и каналирования, а также Оже-спектроскопией.

Существование аморфного слоя в железе после имплантации было продемонстрировано электронными дифрактограммами, подобными показанной на рис. 12.35, на котором видны диффузные кольца, характерные для неупорядоченных структур. В указанном частном случае имплантировался титан при энергии 90...190 кэВ и общей дозе ионов $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, что давало в результате концентрацию примерно 20% в слое от поверхности до глубины около 700 Å (70 нм). Затем в тот же слой имплантировали углерод с дозой облучения, равной $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

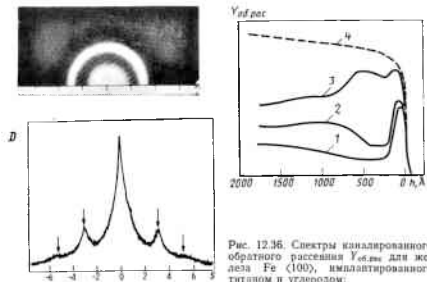


Рис. 12.35. Электронная дифрактограмма и соответствующий график оптической плотности D для железа, имплантированного титаном и углеродом [153]

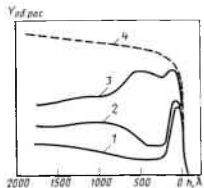


Рис. 12.36. Спектры каналированного обратного рассеяния $Y_{\text{об.р.}}$ для железа Fe (100), имплантированного титаном и углеродом:

1 — доза имплантирования ионов Ti $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при энергии 180 кэВ; 2 — тот же образец, с добавленной дозой C $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при энергии 50 кэВ; 3 — тот же образец со второй дозой дозой C $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при энергии 30 кэВ; 4 — общий спектр

Результаты анализа методом ионного каналирования показали, что для образования аморфной фазы в зоне имплантации требуется присутствие и титана, и углерода при концентрациях ниже 30%. Сравнительные спектры каналирования в результате последовательной имплантации приведены на рис. 12.36, где шкала энергии по абсциссе приведена к значениям глубины соответствующего слоя (неопубликованные данные Кнаппа, Пикро и Фольштадта, полученные в 1981 г.). Кристалл железа вначале был имплантирован ионами титана при дозе ионов $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и энергии 180 кэВ, что привело к созданию концентрации титана около 10% в слое с глубиной до 700 Å (70 нм). При этом зона имплантации имела преимущественно кристаллическую структуру, что видно по резкому снижению величины каналирования вдоль оси $\langle 100 \rangle$. Затем образец был имплантирован углеродом при дозе ионов $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и энергии 50 кэВ, что привело к более глубокому внедрению углерода по сравнению с титаном. При этом кристаллическая структура еще обнаруживалась. Аморфизация структуры была достигнута дополнительной имплантацией углерода (доза ионов $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, энергия 30 кэВ), при которой зоны внедрения титана и углерода по глубине перекрывались. Результирующий неупорядоченный слой выявляется на рис. 12.36, имея толщину до 700 Å, что совпадает с зоной распределения имплантированного титана.

Исследования методом каналирования, дополненные снятием профилей концентрации титана и углерода по глубине с помощью Оже-спектроскопии и катодного распыления (неопубликованные данные Зингера, 1981 г.), позволили установить примерный состав аморфной фазы. Так, при концентрациях титана до 28% концентрация углерода должна составлять по меньшей мере 7%. Напротив, при высоких концентрациях углерода концентрация титана может быть снижена до 10%, а возможно и до 3%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Benenson R. E., Kaufmann E. N., Miller G. L., Scholz W. W., eds. Ion Beam Modification of Materials. Amsterdam, North-Holland, 1981.
- Dearnley G. Materials in Engineering Applications, 1978, vol. 1, p. 28—41.
- Hartley N. E. W., Swindlehurst W. E., Dearnley G., Turner J. F. J. Mater. Sci., 1973, vol. 8, p. 900—904.
- Hartley N. E. W. Tribology, 1975, vol. 8, p. 65—72.
- Picraux S. T., Ger-Nisse E. P., Vook F. L., eds. Application of Ion Beams to Metals. New York: Plenum Press, 1974.
- Carter G., Colligan J. J., Grant W. A., eds. Application of Ion Beams to Materials. London: Inst. of Physics, 1976.
- Brown W. L., ed. AVS Symp on Ion Implantation. New Prospects for Mater. Modificat. J. Vac. Sci. Technol., 1978, vol. 15, p. 1629—1684.
- Preece C. M., Hirvonen J. K., eds. Ion Implantation Metallurgy. New York: TMS-AIME, 1980.
- Ashworth V., Grant W. A., Procter R. P. M., eds. Ion Implantation into Metals. Pergamon Press, 1982.
- Clayton C. R. Nuclear Instrum. Methods, 1981, vol. 182/183, p. 865—873.
- Wolf G. K. Nucl. Instrum. Methods, 1981, vol. 182/183, p. 875—885.
- Herman H. Nucl. Instrum. Methods, 1981, vol. 182/183, p. 887—898.

13. Dearnley G. Nucl. Instrum. Methods, 1981, vol. 182/183, p. 899-914.
14. Grabowski K. S., Rehn L. E. In: Corrosion of Metals Processed by Direct Energy Beams/ed. C. R. Clayton and C. M. Preece. New York: TMS-AIME, 1982.
15. Hirvonen J. K., ed. Ion Implantation. New York: Academic Press, 1980.
16. Hartley N. E. W. Inst. Phys. Conf. Ser., vol. 28, p. 210-223.
17. Carosella C. A., Singer I. L., Bowers R. C., Gossett C. R. In: Ion Implantation Metallurgy/ed. C. M. Preece and J. K. Hirvonen. New York, TMS-AIME, 1980.
18. Yost F. G., Pope L. E., Follstaedt D. M. et al. In: Proceedings of the 1981 Mat. Res. Soc. Meeting. Amsterdam: North-Holland, 1982.
19. Dearnley G., Charter S. J. B. Ion Implantation of Cemented Carbide Cutting and Forming Tools. Int. Conf. on New Tool Materials. Metal Cutting and Forming, London, 1981.
20. Hartley N. E. W. Thin Solid Films, 1979, vol. 64, p. 177-190.
21. Rowson D. M., Quinn T. F. J. J. Phys. D., 1980, vol. 13, p. 209.
22. Hirvonen J. K., Carosella C. A., Kant R. A. et al. Thin Solid Films, 1979, vol. 63, p. 5-10.
23. Singer I. L., Carosella C. A., Reed J. R. Nucl. Instrum. Methods, 1981, vol. 182/183, p. 923-932.
24. Singer I. L., Bolster R. A. In: Ion Implantation Metallurgy/ed. C. M. Preece and J. K. Hirvonen. New York: TMS-AIME, 1980.
25. Vardiman R. G., Bolster R. N., Singer I. L. In: Proceedings of the 1981 Mat. Res. Soc. Meeting. Amsterdam: North-Holland, 1982.
26. Lo Russo S., Mazzoldi P., Scotoni I. et al. Appl. Phys. Lett., 1979, vol. 34, p. 627.
27. Lo Russo S., Mazzoldi P., Scotoni I. et al. 1982, in publication.
28. Charter S. I., Thomson L. R., Dearnley G. Thin Solid Films, 1981, vol. 84, p. 355-360.
29. Kossowsky R., Fromson R. E., Ecer G. M. In: Modification of the Surface Properties of Metals by Ion Implantation. Manchester, 1981.
30. Dearnley G. In: Ion Implantation Metallurgy/ed. C. M. Preece and J. K. Hirvonen. New York, 1980: TMS-AIME, p. 1-20.
31. Hartley N. E. W. In: Ion Implantation Metallurgy/ed. by J. K. Hirvonen. New York: Academic Press, 1980, p. 321-371.
32. Fromson R. E., Kossowsky R. In: Proceedings of the 1981 Mat. Res. Soc. Meeting. Amsterdam, North Holland, 1982.
33. Hubler G. K. In: Proceedings of the 1981 Mat. Res. Soc. Meeting. Amsterdam, North Holland, 1982.
34. Smith F. A., Hirvonen J. K., Ramalingam S. Naval Research Laboratory Memorandum Report 4616, 1981.
35. Duckworth R. G., Wilson I. L. Thin Solid Films, 1979, vol. 63, p. 289-297.
36. Пранавичус Л., Дудонис Ю. Модификация свойств твердых тел ионными пучками. Вильнюс: Мокслиас 1974.- 242 с.
37. Weissmantel C., Reisse G., Erler H.-J. Thin Solid Films, 1979, vol. 63, p. 315-325.
38. Dearnley G. Bombardment-Diffused Coatings and Ion Beam Mixing. Harwell (AERE) Report-R 10180, 1981.
39. Dearnley G., Goode P. D. Nucl. Instrum. Methods, 1981, vol. 189, p. 117-132.
40. Dearnley G. In: Ion Implantation into Metals/ed. V. A. Shworth, Grant W. A., Procter R. P. M. Pergamon Press, 1982.
41. Heilmann P., Rigney D. A. Sliding Friction of Metals. In: Proc., Fundamentals of Friction, Leeds/Lyon Symposium, 1980.
42. Heilmann P., Rigney D. A. Wear, 1981, vol. 72, p. 195-217.
43. Scivillano, Van Houfte P., Aernoudt E. Progress in Material Science, Pergamon, 1980, vol. 25.
44. Bowden F. P., Tabor D. The Friction and Lubrication of Solids II. Oxford, 1964.
45. Бouden Ф. П., Табор Д. Трение и смазка твердых тел. Перевод с англ. М.: «Машиностроение», 1968.- 543 с.
46. Suh N. P. Wear, 1977, vol. 44, p. 1-16.
47. Heilmann P., Rigney D. A. Running-in Process Affecting Friction and Wear. In: Proc. Leeds/Lyon Symposium, 1981.
48. Rosenfield A. In: Fundamentals of Friction and Wear of Materials/ed. D. A. Rigney. ASM, 1981.
49. Rice S., Nowotny H., Wayne S. F. Trans. ASLE, 1981, vol. 24, N 2, p. 264-268.
50. Norose S., Sasada T. J. Japan Soc. Lubr. Engins., Int'l. Ed., 1980, N 1, p. 5-9.
51. Samuels L. E. Sci. Am., Nov. 1978, p. 132-152.
52. Fine M. E. Metall. Trans. A, 1980, vol. 11A, p. 365.
53. Kocanda S. Fatigue Failure of Metals. Leiden: Sijthoff and Noordhoff, 1978.
54. Hu W. W., Herman H., Clayton C. R. et al. In: Ion Implantation Metallurgy/ed. G. M. Preece and J. K. Hirvonen. New York: TMS-AIME, 1980.
55. Herman H., Hu W. W., Clayton C. R. et al. In: IPAT-79, London, 1979, p. 255.
56. Vardiman R. G., Kant R. J. Appl. Phys., 1982, vol. 53, p. 690.
57. Kujore A., Chakraborty S. B., Starke E. A. Nucl. Instrum. Methods, 1981, vol. 182/183, p. 949-958.
58. Spooner S., Legg K. In: Ion Implantation Metallurgy/ed. C. M. Preece and J. K. Hirvonen. New York: TMS-AIME, 1980.
59. Kujore A., Chakraborty S. B., Starke E. A., Legg K. O. In: Ion Implantation Metallurgy/ed. C. M. Preece and J. K. Hirvonen. New York: TMS-AIME, 1980.
60. Preece C. M., Kaufmann E. N., Standing A., Buene L. In: Ion Implantation Metallurgy/ed. C. M. Preece and J. K. Hirvonen. New York: TMS-AIME, 1980.
61. Burr C. R., Bakhr H., Gibson W. In: Ion Implantation Metallurgy/ed. C. M. Preece and J. K. Hirvonen. New York: TMS-AIME, 1980.
62. Ashworth V., Procter R. P. M., Grant W. A. In: Ion Implantation/ed. J. K. Hirvonen. New York, Acad. Press, 1980.
63. Covino B. S., Needham P. B., Conner G. R. J. Electrochem. Soc. 1978, vol. 125, p. 370.
64. Chan K. W., Clayton C. R., Hirvonen J. K. In: Corrosion of Metals Processed by Direct Energy Beams/ed. C. R. Clayton and C. M. Preece. New York, TMS-AIME, 1982.
65. Ashworth V., Grant W. A., Procter R. P. M., Wellington T. C. Corros. Sci., 1976, vol. 16, p. 393.
66. Ashworth V., Baxter D., Grant W. A., Procter R. P. M. Corros. Sci., 1976, vol. 16, p. 775.
67. Lindhard J., Scharff M., Schiott H. E. K. Dan. Selsk. Mat. Fys. Medd., 1963, vol. 33, p. 14.
68. Iwaki M., Namba S., Yoshida K. et al. Japan J. Appl. Phys., 1977, vol. 16, p. 1475.
69. Gamo K., Masuda K., Namba S. et al. Appl. Phys. Lett., 1970, vol. 17, p. 391.
70. Agarwal S. B., Wang Y. F., Clayton C. R. et al. Thin Solid Films, 1979, vol. 63, p. 19.
71. Okamoto P. R., Wiedersich H. J. Nucl. Mater., 1976, vol. 53, p. 336.
72. Al-Saffar A. H., Ashworth V., Bairamov A. K. O. et al. Corros. Sci., 1980, vol. 20, p. 127.
73. Covino B. S., Sartwell B. D., Needham P. P. J. Electrochem. Soc., 1978, vol. 125, p. 366.

75. Winterbon K. B. Ion Implantation Range and Energy Distribution. New York, Plenum Press, 1976, vol. 2.
76. Poate J. M., Cullis A. G. In: Ion Implantation/ed. J. K. Hirvonen.—New York, Acad. Press, 1980.
77. Clayton C. R., Doss K. G. K., Herman H. et al. In: Ion Implantation Metallurgy/ed. C. M. Preece and J. K. Hirvonen.—New York: TMS-AIME, 1980.
78. Takahashi K., Okabe Y., Iwaki M. Nucl. Instrum. Methods, 1981, vol. 182/183, p. 1009.
79. Ashwort V., Baxter D., Grant W. A., Procter R. P. M. Corros. Sci., 1977, vol. 17, p. 947.
80. Bonora P. L., Bassoli M., Cerisola G., De Anna P. L. Nucl. Instrum. Methods, 1980, vol. 182/183, p. 1001.
81. Ferber M., Kasten H., Wolf G. K. et al. Corros. Sci., 1980, vol. 20, p. 117.
82. Wang Y. F., Clayton C. R., Hubler G. K. et al. Thin Solid Films, 1979, vol. 63, p. 11.
83. Hubler G. K., Hirvonen J. K., Clayton C. R. et al. In: Naval Research Laboratory Memorandum Report 4527/ed. F. A. Smidt, 1981.
84. Valori R., Hubler G. K. In: Naval Research Laboratory Memorandum Report 4527/ed. F. A. Smidt, 1981.
85. Misra M. S., Kustas F. M. In: Corrosion of Metals Processed by Direct Energy Beams/ed. C. R. Clayton and C. M. Preece. New York, TMS-AIME, 1982.
86. McCafferty E., Hubler G. K. J. Electrochem. Soc., 1978, vol. 128, p. 1892.
87. Hubler G. K., McCafferty E. Corros. Sci., 1980, vol. 20, p. 103.
88. Thomson N. G., Lichter B. D., Appleton B. R. et al. In: Ion Implantation Metallurgy/ed. C. M. Preece and J. K. Hirvonen. New York, TMS-AIME, 1980.
89. Appleton B. R., Kelly E. J., White C. W. et al. Nucl. Instrum. Methods, vol. 182/183, p. 991.
90. Hashimoto K., Naka M., Noguchi J. et al. In: Passivity of Metals/ed. R. P. Frankenthal and J. Kruger. Princeton, J. Electrochem. Soc., 1976, vol. 16, p. 909.
91. Asami K., Hashimoto K., Masumoto T., Shimodaira S. Corros. Sci., 1976, vol. 16, p. 909.
92. Whitton J. L., Grant W. A., Williams J. L. In: Proc. Int. Conf. on Ion Beam Modification of Materials, 1978. Budapest, 1981.
93. Clayton C. R., Doss K. G. K., Hubler G. K. et al. In: Ion Implantation into Metals/ed. V. Ashwort, W. A. Grant, R. P. M. Procter. Pergamon Press, 1982.
94. Hubler G. K., Trzaskoma P. P., McCafferty, Singer I. L. In: Ion Implantation into Metals/ed. V. Ashwort, W. A. Grant, R. P. M. Procter. Pergamon Press, 1982.
95. De Anna P. L., Cerisola G., Bonora P. L. et al. Werkstoffe und Korrosion, 1980, vol. 31, p. 783.
96. Sartwell B. D., Walter R. P., Wheeler N. S., Brown C. R. In: Corrosion of Metals Processed by Direct Energy Beams/ed. C. R. Clayton and C. M. Preece. New York, TMS-AIME, 1982.
97. Cairns J. A. In: Conf. Applications of Low Energy Accelerators. Denton, 1980.
98. Rabette P., Deane A. M., Tench A. J., Che M. Chem. Phys. Letters, 1979, vol. 60, p. 348.
99. Matzke H., Turnos A., Rabette P. In: Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Insulators. Arco, 1981.
100. Wolf G. K. Chemie Ingenieur Technik, 1982.
101. Kasten H., Wolf G. K. Electrochem. Act., 1980, vol. 25, p. 1581.
102. Akano U., Davies J. A., Smeltzer et al. Nucl. Instrum. Methods, 1981, vol. 182/183, p. 985.
103. Hayes M., Kuhn A. T., Grant W. J. Catal., 1978, vol. 53, p. 88.
104. Voinov M., Buhler D., Tannenberger H. Proc. Electrochem. Soc., San Francisco, 1974.
105. Wolf G. K. In: Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Insulators. Arco, 1981.
106. O'Grady W. E., Wolf G. K. Proc. Electrochem. Soc., Minneapolis, 1981.
107. Myers S. M., Picraux S. T., Stoltz J. Appl. Phys., 1979, vol. 50, p. 5710.
108. Zamanzadeh M., Allam A., Pickering H. W., Hubler G. K. J. Electrochem. Soc., 1980, vol. 127, No. 8, p. 1688—1693.
109. Boes N., Zuchner J. Less-Common Metals, 1976, vol. 49, p. 223.
110. Meyer O. In: Ion Implantation/ed. J. K. Hirvonen. New York, Acad. Press, 1980.
111. Brown B. S., Freyhardt H. C., Blewitt T. H., eds.—Proc. Int. Discussion Meeting on Radiation Effects on Superconductivity. J. Nucl. Mat., 1978, vol. 72, p. 1—300.
112. Sweedler A. R., Cox D. E. Phys. Rev., 1975, vol. B 12, p. 147.
113. Blaugher R. D., Hein R. E., Cox J. E., Waterstrat R. M. J. Low Temp. Phys., 1969, No. 1, p. 539.
114. Burbank R. D., Dynes R. C., Poate J. M. J. Low Temp. Phys., 1979, vol. 36, p. 573.
115. Pfluger J., Meyer O. Solid State Commun., 1979, vol. 32, p. 1143.
116. Meyer O., Seeber B. Solid State Commun., 1977, vol. 22, p. 603.
117. Testardi L. R., Poate J. M., Weber W. et al. Phys. Rev. Lett., 1977, vol. 39, p. 716.
118. Meyer O., Kayfmann R., Appleton, Chang Y. K. Solid State Commun., 1981, vol. 39, p. 825.
119. Schneider V., Linker G., Meyer O. J. Low Temp. Phys., 1982.
120. Лехнар И. Я., Иванов Л. Н., Карлов Н. В. и др. Квантовая электроника, 1976, т. 6, с. 460.
121. Appleton B. R., Stritzker B., White C. W. et al. In: Laser and Electron Beam Solid Interactions and Materials Processing/ed. Gibbons et al. North Holland, Elsevier, 1981.
122. Kwo J., Hammond R. H., Gaballe T. H. J. Appl. Phys., 1980, vol. 51, p. 1726.
123. Geerk J. Solid State Commun., 1980, vol. 33, p. 761.
124. Testardi L. R., Wakiyama T., Royer W. A. J. Appl. Phys., 1977, vol. 48, p. 2055.
125. Myers S. M., Picraux S. T., Prevender T. S. Phys. Rev., 1974, vol. B9, p. 3953.
126. Myers S. M., Rack H. J. J. Appl. Phys., 1978, vol. 49, p. 3246.
127. Myers S. M., Smugersky J. E. Metall. Trans., 1977, vol. A8, p. 609.
128. Myers S. M., Smugersky J. E. Metall. Trans., 1978, vol. A9, p. 1789.
129. Myers S. M., Follstaedt D. M., Rack H. J. Metall. Trans., 1980, vol. A11, p. 1465.
130. Myers S. M., Follstaedt D. M. J. Appl. Phys., 1981, vol. 52, p. 4007.
131. Grant W. A. Nucl. Instrum. Methods, 1981, vol. 182/183, p. 809.
132. Poate J. M. J. Vac. Sci. Technol., 1978, vol. 15, p. 1636.
133. Borders J. A., Poate J. M. Phys. Rev., 1976, vol. B13, p. 969.
134. Kaufmann E. V., Vianen R., Cheikowsky J. R., Phillips J. C. Phys. Rev. Lett., 1977, vol. 39, p. 1671.
135. Mayer J. W., Tsaur B. Y., Lau S. S., Hung L. S. Nucl. Instrum. Methods, 1981, vol. 182/183, p. 1.
136. Anttila A., Hirvonen J., Hautala M. Phys. Rev., 1981, vol. B32, p. 1802.
137. Picraux S. T. Nucl. Instrum. Methods., 1981, vol. 182/183, p. 413.
138. Kornelsen E. V., Van Gorkum A. A. J. Nucl. Mater., 1980, vol. 92, p. 79.
139. Myers S. M., Besenbacher F., Bottiger J. Appl. Phys. Lett., 1981, vol. 39, p. 450.
140. Reintsema S. R., Verbiest E., Odeurs J., Pattyn H. J. Phys. F., 1979, vol. 9, p. 1511.
141. Swanson M. L., Howe L. M., Quenneville A. F. J. Nucl. Mater., 1978, vol. 68/70, p. 372.
142. Swanson M. L., Howe L. M., Quenneville A. F. Phys. Rev., 1980, vol. B22, p. 2213.
143. Thome L., Bernas H., Cohen C. Phys. Rev., 1979, vol. B20, p. 1789.

144. Jaeger W., Roth J. Nucl. Instrum. Methods, 1981, vol. 182/183, p. 975.
145. Evans J. H., Van Veen A., Caspers L. M. Nature, 1981, vol. 291, p. 310.
146. Thomas G. J., Bastasz R. J. Appl. Phys., 1981, vol. 52, p. 6426.
147. Farrell K. Radiat Eff., 1980, vol. 53, p. 175.
148. Ullmaier H., Schilling W. In: Physics of Modern Materials — Vienna, Int. At. En. Agency, 1980, p. 301—397.
149. Thomas G. J., Swansiger W. A., Baskes M. I. J. Appl. Phys., 1979, p. 6942.
150. Wilson W. D., Bisson C. L., Baskes M. I. Phys. Rev., 1981, vol. B24, p. 5616.
151. Besenbacher F., Bottiger J., Myers S. M. J. Appl. Phys., 1982.
152. Baskes M. I. J. Nucl. Mater., 1980, vol. 92, p. 318.
153. Follstaedt D. M., Knapp J. A., Picraux S. T. Appl. Phys. Lett., 1980, vol. 37, p. 330.

Глава 13. Лазерное поверхностное легирование

К. У. Дрейпер, Технический исследовательский центр «Вестерн электрик», г. Принстон, штат Нью-Джерси
Дж. М. Поут, «Белл Лабораториз», г. Мюррей-Хилл, штат Нью-Джерси
 По материалам: Л. Буэне, Д. К. Джекобсон

13.1. Введение

В данной главе рассмотрено легирование пленок на металлических или полупроводниковых подложках, осуществляемое лазерным нагревом. После краткого введения на конкретных примерах показано, как можно получить широкий диапазон твердых растворов и аморфных фаз. Кроме того, определены термодинамические и теплофизические факторы, накладывающие ограничения на лазерное легирование как на новый метод в металлургии поверхностных слоев. Рассмотрены отдельные примеры, иллюстрирующие использование метода применительно к сплавам на основе железа и других металлов, а также к силицидам.

На рис. 13.1 схематически представлена пленка на поверхности подложки, подвергнутая однократному воздействию лазерного облучения. На рисунке обозначены различные теплофизические параметры и параметры лазерного пучка, оказывающие влияние на процесс поверхностного легирования. Символами D , T и P^∞ обозначены коэффициент температуропроводности, температура плавления и давление паров подложки (индекс B) или тонкой пленки (индекс A). В дальнейшем роль этих параметров будет описана детально. Сфокусированное лазерное излучение характеризуется длительностью импульса t_p , плотностью энергии облучения I и размером пятна фокусировки $d_{оп}$.

Как было отмечено в п. 2.3.1, отражательная способность R_0 у большинства металлов на многих длинах волны лазерного облучения весьма высока и плотность поглощенной энергии может быть намного ниже, чем в падающем потоке. Толщина поглощающего слоя очень мала (обычно $\sim 100 \text{ \AA} \approx 10 \text{ нм}$) и поэтому для большинства сочетаний пленки и подложки определяющими являются оптические свойства пленки. Поскольку время снятия возбуждения у электронов проводимости после соударения с атомами решетки равно 10^{-12} с, задачу теплопроводности можно решать в предположении непрерывно действующего поверхностного теплового источника. Время перемещения границы раздела между жидкостью и твердой фазой сравнимо с длительностью импульса облучения.

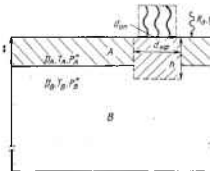


Рис. 13.1. Схема поверхностного легирования. Регулируемое плавление поверхностного слоя (без испарения с поверхности) приводит к проплавлению пленки и частичному плавлению подложки:
 l — толщина пленки; h — глубина проплавления

Глубина проплавления h и эффективный диаметр пятна $d_{\text{эф}}$ изображены на рис. 13.1 в произвольном масштабе. При лазерном легировании с продолжительностью импульсов < 200 нс глубина проплавления будет 1 мкм, а ширина пятна проплавления от 10 мкм до 1 см в зависимости от параметров конкретного лазерного источника. Пленка А обычно наносится перед облучением (напыляется, наносится вакуумным или химическим осаждением, натирается), хотя возможно и совместное нанесение покрытия и облучение, например

при использовании подачи части или проволоки в зону обработки. Целью поверхностного легирования является регулируемое введение компонентов пленки А в подложку В при проплавлении пленки и некоторого объема подложки. Смешивание в жидком состоянии сопровождается быстрой рекристаллизацией, а легирующий элемент (или элементы) внедряется в подповерхностный слой подложки.

В применении лазера для материаловедческих целей развиваются два подхода. Первый подход связан с использованием высоких скоростей охлаждения для получения новых метастабильных сплавов. Второй подход состоит в получении поверхностных сплавов эквивалентных объемным, например сплавов хрома, кобальта и никеля с железом и палладия с титаном. Этот подход обычно применяется в том случае, когда легирование производится с использованием дорогих и имеющих стратегическое значение элементов. Поверхностное легирование в таких случаях имеет смысл с точки зрения экономии дефицитного и дорогого сырья, поскольку достаточно ввести небольшое количество добавок в тонкий поверхностный слой для того, чтобы существенно повлиять на изменение свойств поверхности. Важная роль импорта металлов, используемых при легировании, подтверждается данными диаграммы, приведенной на рис. 13.2 [1].

должительностью импульсов < 200 нс глубина проплавления будет 1 мкм, а ширина пятна проплавления от 10 мкм до 1 см в зависимости от параметров конкретного лазерного источника. Пленка А обычно наносится перед облучением (напыляется, наносится вакуумным или химическим осаждением, натирается), хотя возможно и совместное нанесение покрытия и облучение, например

Элемент	Импорт	% от общего потребления	Экспортеры
Mn	100	100	А
Co	100	100	Б
Pt	100	100	В
Cr	100	100	Г
Al	100	100	Д
St	100	100	Е
Ni	100	100	Ж
Zn	100	100	З
W	100	100	И

13.2. Металлургические аспекты

13.2.1. Термодинамические ограничения

Ниже дана качественная оценка термодинамических и теплофизических ограничений, которые определяют процесс поверхностного легирования. В табл. 13.1 собраны сведения из опубликованных источников о двойных системах, легированных с помощью лазерного облучения. Эти системы объединены в три группы согласно предварительным термодинамическим соображениям. В первую группу входят системы, обладающие растворимостью как в жидком, так и в твердом состоянии, во вторую — системы, растворимые

13.1. Двойные системы, изученные в работах по поверхностному легированию *

Взаимная растворимость в твердом состоянии

Cr — Fe
 V — Fe
 Pd — Ni
 Au — Pd
 Zr — Ti

Ограниченная растворимость или нерастворимость в твердом состоянии

Cu — Ag Si — Al C — Fe Ni — Nb Zr — Ni Rh — Si Co — W
 Cr — Al Sn — Al Mo — Fe Au — Ni Co — Si Au — Sn Cu — Zr
 Cu — Al Zn — Al Nb — Fe Eu — Ni Ni — Si Pd — Ti
 Mo — Al Zr — Al W — Fe Hf — Ni Ni — Si Pt — Ti
 Ni — Al Ni — Be Zr — Fe Sn — Ni Pd — Si Sn — Ti
 Sb — Al Co — Cu Al — Nb Ta — Ni Pt — Si Zr — V

Рис. 13.2. Диаграмма зависимости США и стран — членов Европейского экономического сообщества (ЕЭС) от источников импорта по группам элементов:
 А — Бразилия, Габон, ЮАР, Австралия; Б — Заир, Замбия, Норвегия, Филиппины; В — ЮАР, СССР; Г — ЮАР, СССР, Турция, Филиппины; Д — Ямайка, Суринам, Австралия, Гвинея, Сьерра-Леоне; Е — Болгария, Малайзия, Индонезия, Таиланд, Замбия, Нигерия; Ж — Канада, Норвегия, Новая Каледония; З — Канада, Перу, Мексика, Австралия; И — КНР, Канада, Перу, Таиланд, Австралия

Нерастворимость в жидком состоянии

Cd — Al	Cu — Mo
Pb — Al	Ag — Ni
Cr — Cu	Au — Ru
Pb — Cu	

* Данные для большинства металлов можно найти в литературе по лазерному легированию [2]. Силиндры широко освещены в трудах Общества по исследованию материалов [3—5]. Двойные системы сгруппированы соответственно ограничениям фазовых диаграмм в алфавитном порядке по отношению к подложкам.

мые в жидком, но ограниченно или совсем нерастворимые в твердом состоянии, а в третью — системы, несмешивающиеся в жидком состоянии. Полную растворимость в твердой фазе можно обнаружить, например, у системы палладий — никель. На рис. 13.3 приведены спектры резерфордского обратного рассеяния и каналирования, полученные при поверхностном легировании пленок палладия толщиной 1150 Å (115 нм) на монокристаллах никеля (по неопубликованным данным Буэне, Дрейпера, Якобсона и Поута за 1980 г.). Время проплавления ~100 мкс, а плавление пленок производилось с помощью сканирующего CO₂-лазера непрерывного действия. Палладий вводился из поверхностной пленки до глубины >1 мкм с концентрацией ~12%. Сравнение общего спектра и спектра, соответствующего ориентации <110>, показывает, что атомы палладия замещают атомы никеля в решетке. Однако степень деканалирования показывает, что в процессе лазерной обработки возникают существенные разупорядочение и деформации образца. Следует подчеркнуть, что в концентрациях, указанных выше, пока невозможно ввести легирующий элемент в металл на глубину 1 мкм другими технологическими способами, например ионной имплантацией или перемешиванием ионным пучком.

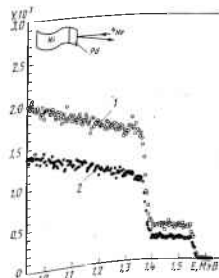


Рис. 13.3. Спектры резерфордского обратного рассеяния и каналирования для пленки палладия толщиной 1150 Å для ориентации монокристалла <110> никеля, который легирован с помощью CO₂-лазера непрерывного действия, со средней мощностью 500 Вт и при времени воздействия ~10 мкс: 1 — общий спектр; 2 — спектр для ориентации <110>

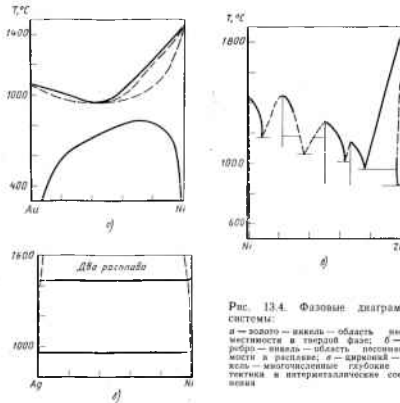


Рис. 13.4. Фазовые диаграммы системы: а — золото — никель — область несовместности в твердой фазе; б — серебро — никель — область несовместности в расплаве; в — цинковый — никель — многокислотные глубокие эвтектики и интерметаллические соединения

На равновесной фазовой диаграмме системы золото — никель (рис. 13.4) можно видеть область нерастворимости в твердой фазе и полную растворимость в жидком состоянии. Данная система удобна для исследования возможности получения метастабильных твердых растворов из расплава при резком охлаждении.

На рис. 13.3 представлены спектры резерфордского обратного рассеяния и каналирования для пленки золота толщиной 270 Å (25 нм) на монокристалле никеля, полученные при лазерной обработке с применением лазера на неодимово-алюминиево-иттриевом гранате (Nd:АИГ) с удвоенным частотой и модулированной добротностью. Использование очень коротких лазерных импульсов (~100 нс) приводило ко времени плавления ~500 нс, при этом образовывался твердый раствор замещения в поверхностном слое с максимальной концентрацией 6%.

Спектры, приведенные на рис. 13.5, аналогичны тем, которые получались при ионной имплантации металлов с высокими дозами облучения [6]. Сочетание пленки с подложкой, при котором возникают, пожалуй, самые серьезные термодинамические проблемы, — это серебро с никелем. Равновесная фазовая диаграмма для такой

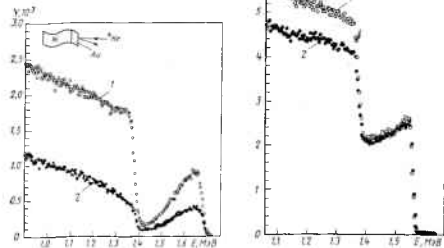


Рис. 13.5. Спектры резерфордского обратного рассеяния и каналирования для пленки золота толщиной 270 Å для ориентации $\langle 110 \rangle$ никеля. При малом времени проплавления (сотни наносекунд) происходит перераспределение золота, ограниченное диффузией. Пик концентрации золота соответствует 6%, а легирование происходит до глубины 2500 Å. Данные каналирования свидетельствуют о том, что золото образует фазу замещения:
1 — общий спектр; 2 — спектр для ориентации $\langle 110 \rangle$

Рис. 13.6. Спектры резерфордского обратного рассеяния и каналирования для пленки серебра толщиной 2100 Å на кристалле $\langle 110 \rangle$ никеля, который обработан непрерывным CO_2 -лазером. Как и в случае палладия на никеле (см. рис. 13.3), увеличение длительности воздействия приводит к глубокому перемешиванию, однако в отличие от палладия серебро не образует фазу замещения:
1 — общий спектр; 2 — спектр для ориентации $\langle 110 \rangle$

системы приведена на рис. 13.4, на котором видно, что в системе проявляется несовместимость между компонентами в жидком состоянии и очень ограниченная растворимость в твердом. На рис. 13.6 для такой системы приведены спектры резерфордского обратного рассеяния в том случае, когда пленка серебра на никеле обработана непрерывным CO_2 -лазером. Плотность мощности при облучении составляла 5 МВт/см², а время воздействия 10 мкс. Температура расплава была, по-видимому, достаточно высока, чтобы обеспечить перемешивание в жидком состоянии. Однако при резком охлаждении практически все серебро выделилось в самостоятельную фазу и, что весьма возможно, вообще не вошло в состав твердого раствора.

Можно ввести очень ограниченное количество серебра в никель импульсным проплавлением тонких слоев, что иллюстрируется рис. 13.7. На нем приведены данные для тонких (1 нм) пленок серебра, нанесенных на монокристалл никеля и облученных с помощью Nd — АИГ-лазера с удвоением частоты и модулированной добротностью. Облучение разупорядочило кристаллическую решетку никеля, но количество серебра, внедрившегося в узлы решетки, не превысило 2%. Время проплавления, необходимое для внедрения серебра в узлы решетки, составило ~ 200 нс.

Из описанных выше экспериментов можно сделать следующий вывод. Если пленка и подложка не совмещаются в жидком состоянии, то очень мало шансов получить однофазную область легирования. Если пленка достаточно тонка, температура проплавления высока, а время проплавления при высокой температуре велико, то выполнение этих трех условий может обеспечить образование одно-

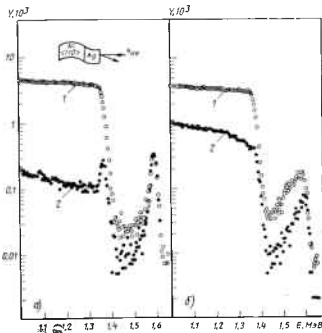


Рис. 13.7. Спектры резерфордского обратного рассеяния и каналирования для пленки серебра толщиной ~ 10 Å на кристалле $\langle 110 \rangle$ никеля, обработанном Nd — АИГ-лазером с удвоением частоты и модулированной добротностью. Использование очень тонкой пленки серебра и лазерных импульсов привело к легированию никеля серебром, подобному легированию никеля золотом (см. рис. 13.5) и резко отличающемуся от случая с толстыми пленками серебра (см. рис. 13.6):
а — необлученный лазером образец; б — облучение с плотностью мощности 35 МВт/см²; 1 — общий спектр; 2 — спектр для ориентации $\langle 110 \rangle$

фазного расплава. Ширина и форма области несовместимости жидкофазной смеси определяет, будет ли образовываться область однофазного расплава при изменении температуры. Даже если образуется однородная жидкость, то могут выделяться примеси до того, как образуется граница раздела твердых фаз. Время проплавления и концентрация примеси в расплаве являются важными факторами, определяющими, будет ли выделение зародышей второй фазы или перенос примеси происходит вместе с захватом примеси, необходимым для образования метастабильного твердого раствора. Этот процесс был детально рассмотрен в гл. 11 для случая алюминия, имплантированного сурьмой и затем облученного в течение различных промежутков времени. При определенной концентрации сурьмы, имплантированной в алюминий, твердый раствор образуется только при кратковременном облучении.

По крайней мере, в одном случае (система $\text{Au}-\text{Ru}$) несовместимость в жидком состоянии может быть использована эффективно. В дополнение к термодинамическим ограничениям, проявляющимся из-за ограниченности совместимости в жидком состоянии, в этой системе существуют и теплофизические препятствия, связанные с наличием более высокими значениями температуры и теплоты плавления у подложки из рутения. Когда граница расплава золота достигает поверхности раздела с подложкой, происходит очень эффективное охлаждение [7]. При этом энергии расплавленного золота недостаточно для того, чтобы вызвать фазовое превращение рутения, требующее высокой температуры и большого количества теплоты. В результате образуется лишь небольшое количество смешанной фазы на границе раздела, сопровождающееся незначительным растворением золота в большей части закаленной пленки. Тонкопленочная технология в результате лазерной обработки такой системы дает подложку с пленкой, структура которой получена резким охлаждением из жидкой фазы, в отличие от методов вакуумного испарения или плазменного напыления. Сцепление пленки с подложкой при лазерном проплавлении выше, чем при использовании других методов. В связи с этим закаленные лазером системы золото—рутение весьма привлекательны для использования в разработках, связанных с металлическими зеркалами высокоэнергетических лазерных установок.

Двойные системы промежуточной группы, имеющие однофазное состояние выше линии ликвидуса и два или более фазовых состояния ниже его, привлекают большое внимание специалистов. Для систем этой группы поверхностное легирование лазером или электронным пучком перспективно с точки зрения получения новых металлических сплавов. Традиционные методы получения металлов просто не могут обеспечить столь высокие скорости закалки из расплава. В то же время известные методы резкого охлаждения, в частности те из них, которые используются для получения металлических «стекол», обеспечивают очень высокие скорости охлаждения, но применимы лишь для получения образцов жестко ограниченных

размеров. Лазерное или электронно-лучевое сканирование представляет наилучшие возможности получить образцы с относительно большими площадями поверхностей. Конкретные примеры систем промежуточной группы будут детально рассмотрены ниже.

13.2.2. Теплофизические ограничения

Соотношение между толщиной нанесенной пленки и глубиной проплавления наиболее заметным образом влияет на окончательный состав сплава и распределение концентрации в системах, у которых существует совместимость в жидком состоянии. Длительность импульса или время воздействия, а также подводимая к поверхности плотность мощности лазерного источника становятся важными факторами процесса обработки, как мы уже убедились на примерах с никелевыми образцами.

Данные расчетов, выполненные Су и др. [8], по оценке глубины проплавления как функции общего времени при различных значениях плотности потока, поглощенного телом, приведены на рис. 13.8. Стрелками показаны моменты времени, соответствующие достижению поверхности температурой испарения. Очевидно, что

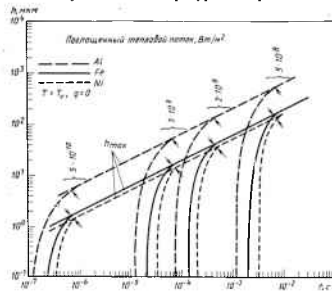


Рис. 13.8. Рассчитанные глубины проплавления h в зависимости от времени облучения t , базирующиеся на одномерной модели теплового потока. Результаты представлены для трех распространенных элементов подложек — Al , Fe и Ni . Максимальная глубина проплавления h_{max} соответствует плавлению без испарения с поверхности. Для времени 10^{-7} с (100-наносекундные импульсы лазера с модулированной добротностью) типичные глубины проплавления 5000 Å, тогда как для 10^{-4} с (время воздействия для непрерывно действующих лазеров) глубины проплавления 10^4 Å.

при высоких плотностях потока (т. е. более коротких длинах импульсов) глубины проплавления ограничены поверхностным испарением. Некоторые другие теплофизические факторы, учетные схемой, приведенной на рис. 13.1, могут также ограничивать поверхностное легирование. При выборе сочетания пленки с подложкой требуется обеспечивать небольшие различия в температурах плавления и давления паров. Было бы затруднительно, например, легировать поверхностный слой, используя тонкую пленку из цинка, имеющего низкую температуру плавления и высокое давление паров, на подложке из тугоплавкого титала или вольфрама. Коэффициент температуропроводности также может играть важную роль в рассматриваемых процессах, так как он влияет на длину термодиффузии. Это, в частности, может иметь важное значение, если толщина пленки сравнима с размерами теплового источника. Например, в серии экспериментов по лазерному легированию (см. п. 2.3.3), выполненных с системами $Ni(110) + Au(x) + 200 \text{ \AA} Ni$, где $x = 500, 1000, 2000$ и $5000 \text{ \AA}$, было обнаружено, что при постоянной плотности лазерного потока глубина проплавления существенно возрастает с увеличением толщины слоя золота. Эту закономерность можно объяснить тем, что эффективный коэффициент температуропроводности для тонких пленок золота примерно такой же, как у никеля, а для пленок большей толщины он близок к коэффициенту температуропроводности золота и в 5–10 раз выше, чем у никеля. Другой пример, представленный на рис. 2.19, относится к экспериментам, проведенным на слонстом материале из медного сплава с биметаллическим подслоем из никеля Ni и сплава $PdAg_{1-x}$. Испарением в вакууме на подслои была нанесена пленка из золота толщиной 160 нм и обработана сканирующим пучком (Nd —АИГ)—лазера с удвоением частоты и модулированной добротностью. При увеличении содержания серебра в сплаве Pd — Ag эффективный коэффициент температуропроводности рос, что повышало растворение золота.

Нормальная спектральная отражательная способность пленки на заданной длине волны лазерного излучения определяет границы процесса обработки, т. е. тот диапазон исходных плотностей потока, при повышении которого достигается воспроизводимое проплавление без испарения. Эти границы реализации процесса могут быть очень узкими, когда высокая отражательная способность приводит к тому, что разность в падающей и поглощенной энергии излучения достигает нескольких порядков. Если же работать на плотностях потока лазерного излучения выше порога плавления, то небольшие изменения локальной отражательной способности могут привести к катастрофическим результатам.

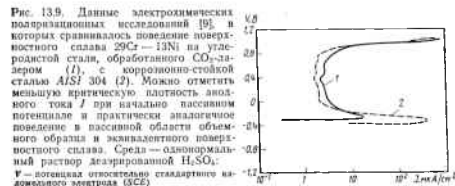
13.3. Системы на основе железа

В этом параграфе и в двух последующих будут рассмотрены конкретные примеры поверхностного легирования систем на осно-

ве железа, других элементов и силицидов. Движущими силами постоянного интереса к поверхностному легированию железа такими переходными металлами, как хром, никель и молибден, являются экономические и политические причины. Во многих случаях переходные металлы вводят в железо в высоких концентрациях только для того, чтобы защитить его от окружающей среды и при этом цель изменения объемной структуры не ставится. Добавки переходных металлов оцениваются по стоимости примерно в 1/3 стоимости высоко легированных сталей, а поверхностное легирование может снизить затраты на переходные металлы на 90...99% (см. рис. 13.2).

На рис. 13.9 представлены развертки потенциодинамических поляризационных измерений, выполненных на углеродистой стали, легированной с поверхности, в сравнении с коррозионно-стойкой сталью $AISI 304$ [9]. Из данных рисунка следует, что поведение обоих образцов в области пассивации почти идентично. Поверхностный сплав получали с помощью сканирования лучом CO_2 -лазера по поверхности стальной подложки, покрытой смесью металлического порошка (70% Cr —30% Ni) с целлюлозой в спирте. Мощность излучения 12 кВт фокусировали в прямоугольное пятно размером $6,4 \times 19$ мм и сканировали поверхность со скоростью 4,7 мм/с. Подобные результаты приведены в работе Мура и др. [10], однако проблема диффузионных потерь в объеме при повышенных температурах до сих пор не была рассмотрена. Вопрос о масштабном факторе, удовлетворяющем требованиям производственной обработки, также требует своего разрешения. Так, например, параметры обработки, приведенные выше и использованные для получения поверхностного сплава, данные испытаний которого приведены на рис. 13.9, могут обеспечить производительность обработки $\sim 0,4 \text{ м}^2/\text{ч}$, которая, конечно, слишком низка для применения этого способа при обработке больших листов.

Другой интересной системой является сочетание молибден—железо. В равновесных условиях максимальная растворимость молибдена в α - Fe при $650^\circ C$ составляет 4%. Такая двойная система



подвергалась лазерному легированию Коваленко и др. [11], которые использовали импульсный лазер на неодимовом стекле. Тонкие пленки молибдена накатывались прямо на подложки из железа. Зоны легирования толщиной 450...500 мкм имели неоднородный профиль с отчетливыми признаками конвективного жидкого течения. Средняя концентрация молибдена, как показала измерения параметра решетки α -Fe, составляла 21%. Других фаз Fe или Mo обнаружено не было. Таким образом, даже при времени рекристаллизации, соответствующем лазерному импульсу длительностью около нескольких миллисекунд, метастабильный твердый раствор значительно отклоняется от равновесного состава.

Лазеры используются также для получения поверхностных металлических стекол на основе систем железо — металл — металлоид. При этом возникают серьезные проблемы, связанные со стабильностью стеклообразного состояния в контакте с кристаллическими зернами подложки, а также при последующем строчном отжиге лазерным лучом. Строчной способ необходим для последовательной обработки требуемой площади поверхности. Последний вопрос весьма важен, так как если будет происходить рекристаллизация в стеклообразных зонах при последующих проходах лазерного луча или импульсах, частично попадающих на данные зоны, то эффективность лазерной обработки резко снизится. В специальной литературе по этому вопросу есть разногласия, в частности, если Бергман и Мордак [12, 13] сообщают об отсутствии побочной рекристаллизации, то Бородин и др. [14] приводят данные по частичной рекристаллизации в системах железо — металл — металлоид при использовании непрерывного лазера на CO_2 .

13.4. Системы на основе других элементов

Здесь будут рассмотрены четыре примера, выбранные для того, чтобы продемонстрировать разнообразие интересов и перспективность новых металловедческих направлений, развиваемых с применением лазерного легирования поверхности.

Золото — никель. Как показано на фазовой диаграмме системы золото — никель, в ней существует большая область совместности в твердом состоянии. Поскольку гомогенные расплавы и твердые фазы легко получают при повышенных температурах, не удивительно, что даже объемные однофазные растворы с любой концентрацией также легко получают при использовании традиционных методов закалки. Поверхностные сплавы золото — никель формировали с помощью различных типов лазерных источников. На рис. 13.10 обобщены данные по профилям концентрации золота в никеле при различных видах лазерной обработки тонких пленок золота, нанесенных в вакууме на никелевую подложку [15]. Поверхностные сплавы с малой концентрацией золота и пологие профили концентрации по глубине (кривая 1) получаются при использовании непрерывных сканирующих CO_2 -лазеров вследствие длительного

времени существования жидкого расплава. Высокие пиковые плотности потока, связанные с короткими импульсами (Nd—АИГ)-лазера с модулированной добротностью, и необходимость работать заведомо за порогом требуемой поглощенной энергии (из-за высокой отражательной способности золота на длине волны 1,06 мкм) приводят также к значительным потерям золота. Это проявляется в низких поверхностных концентрациях и резкому их падению на глубине менее 5000 Å (500 нм) (кривая 2). Эффективное сцепление с поверхностью может быть реализовано либо с применением второй гармоники (Nd—АИГ)-лазера, либо с нанесением тонкой отражающей пленки из никеля на пленку золота для основной длины волны лазера (кривые 3 и 5). Еще более высокой концентрации легирующего металла можно достичь, если вместо никелевого покрытия использовать палладиевое (кривая 4). Важность влияния коэффициента теплопроводности и толщины пленки на глубину проплавления уже была отмечена выше. Резюмируя работы по золото-никелевым системам можно акцентировать внимание на том, что для них возможно получение широкого диапазона концентраций и видов ее распределения по толщине.

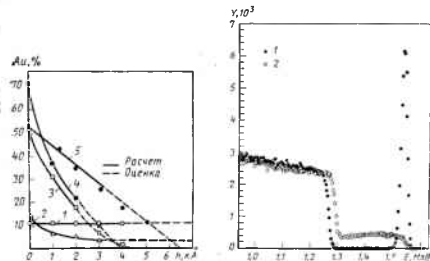


Рис. 13.10. Распределение концентрации золота по глубине h в системе пленка золота — подложка никеля, полученное по данным спектров резерфордского обратного рассеяния, подобных приведенным на рис. 13.3, 13.5 и 13.6:

1 — CO_2 — лазер, толщина пленки Au 3500 Å; 2 — Nd — АИГ-лазер, 3400 Å; 3 — Nd — АИГ-лазер с удвоенной частотой, 1500 Å; 4 — Nd — АИГ-лазер, 2000 Å Au+300 Å Pd; 5 — Nd — АИГ-лазер, 2000 Å+250 Å

Рис. 13.11. Спектры резерфордского обратного рассеяния палладия толщиной 150 Å на поликристаллическом титане до (1) и после (2) обработки с помощью Nd — АИГ-лазера с модулированной добротностью. У полученного поверхностного сплава наблюдается пик концентрации 4% Pd

13.2. Скорость коррозии и глубины повреждения титана и палладийтитанового поверхностного сплава в растворах кипящей соляной кислоты

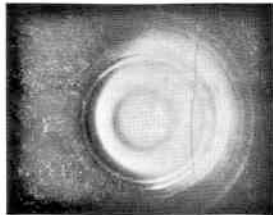
Опыт	Модули- рован- ность, вольт	Общее время, ч	Скорость коррозии, мг/см ² ·ч		Поврежденность, 2,5 · 10 ⁻³ ст/год	
			Ti	Ti — Pd	Ti	Ti — Pd
C4	1,1	2	1,12	0,04	855	28
C2	2,0	3	1,94	0,06	1485	42

Палладий — титан. Хорошо известно, что смешанный потенциал при легировании титана благородным металлом значительно снижает скорость коррозии титана в восстановительных кислотных средах. Объемно-легированные сплавы Ti—Pd широко применяются в химической промышленности. Методами поверхностного легирования можно значительно снизить требуемое количество легирующего металла, что было недавно показано на примере ионной имплантации [16] и лазерного легирования [17].

На рис. 13.11 и в табл. 13.2 обобщены результаты экспериментов по поверхностному легированию и коррозии систем палладий — титан. После обработки (Nd—АИГ)-лазером с модулированной добротностью пленки палладия толщиной 150 Å (15 нм) на титане получились сплав с концентрацией до 4% в слое толщиной до 3000 Å. В опытах оценивалась скорость коррозии в кипящей соляной кислоте и изменение концентрации палладия в поверхностном слое. Показано, что скорость коррозии существенно снизилась, а избирательное растворение титана приводило к сохранению поверхностной концентрации палладия, определяемой соотношением площадей поверхности анода и катода.

Медь — цирконий и цирконий — никель. Хорошо известно, что как медь, так и никель образуют металлические стекла в сплавах с цирконием. Диаграмма состояния цирконий — никель типична для обеих этих систем. В диапазонах концентраций около эвтектических точек часто наблюдается стеклообразное состояние. Концентрация меди в поверхностном сплаве, полученном обработкой медных пленок на никеле (Nd—АИГ)-лазером с удвоением частоты, достигает 30...60% [18]. Данные просвечивающей электронной микроскопии и селективной рентгеновской дифракции утоненных образцов свидетельствуют о том, что подповерхностный слой обогащен интересными микроструктурами. Дифракционная картина, представленная на рис. 13.12, получена для поверхностного образца с концентрацией меди 32%. На ней различаются три фазы: стеклообразная, метастабильная фаза α -Zr и фаза гексагонального Zr с отношением параметров решеток c/a таким же, как у Zr, но с постоянной решеткой, увеличенной на 6%.

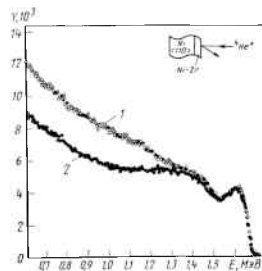
Рис. 13.12. Картина селективной рентгеновской дифракции поверхности сплава Cu—Zr, полученного лазерным легированием. В данной области образца существуют как аморфная, так и поликристаллическая фаза. Около поверхности существует только стеклообразная фаза



Образование стеклообразного состояния в системе цирконий — никель также было подтверждено рентгеновской дифракцией скольжениям лучом. Данные резерфордского обратного рассеяния и каналирования свидетельствуют о совершенно ином поведении никеля, чем в случаях, описанных выше в этой главе. Общий и каналированный спектры (рис. 13.13) совпадают до глубины 2500 Å (250 нм), свидетельствуя о толщине образующегося аморфного поверхностного слоя. Присутствие циркония обнаруживается, однако, на много больших глубинах. Концентрация циркония, при которой сохраняется кристаллическая решетка никеля, составляет 33%, что согласуется с оценкой для предельной концентрации, необходи-

Рис. 13.13. Спектры резерфордского обратного рассеяния и каналирования для пленки циркония толщиной 2000 Å на кристалле (110) никеля после обработки Nd—АИГ-лазером с удвоением частоты и модулированной добротностью (40 мВт/см²). Концентрация циркония достигает максимума у поверхности, спадая затем до глубин 8000 Å. Каналирование для циркония не обнаружено. У никеля разупорядочивание обнаруживается до глубины 2500 Å, а ниже подложка остается монокристаллической; на данной глубине концентрация Zr составляет 33%:

1 — общий спектр; 2 — спектр для ориентации <110>



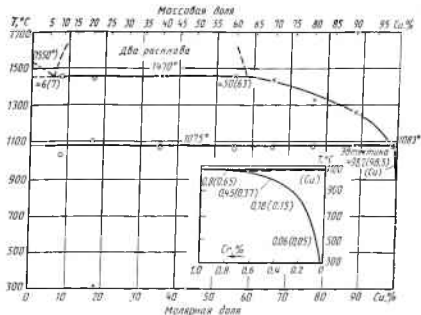


Рис. 13.14. Фазовая диаграмма системы Cr—Cu. Можно отметить область несовместности в жидком состоянии между 6 и 58% Cu и очень ограниченную растворимость в твердом состоянии для хрома в меди

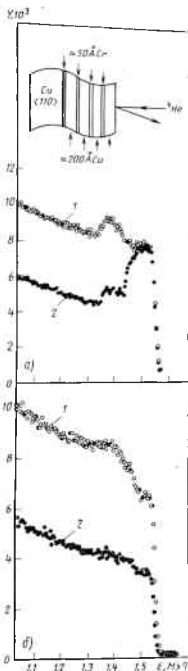
мой для образования аморфного сплава Zr—Ni традиционным способом закалки из расплава [19].

Хром—медь. Медь и ее сплавы очень широко используются в технике. Их разнообразие так велико, что, по-видимому, они находятся на втором месте по распространенности после сплавов на основе железа. Пассивирующая и защитная роль окиси хрома играет ключевую роль в использовании хрома во многих сплавах железа. Из диаграммы состояния системы хром—медь, приведенной на рис. 13.14, видно, что существуют области несовместности в жидком состоянии, двухфазная область ниже линии ликвидуса, которая охватывает практически всю диаграмму, и зона растворимости хрома в меди в твердом состоянии, сужающаяся при снижении температуры. Поэтому методами обычной металлургии невозможно получить однофазные сплавы хрома с медью при концентрации хрома более 1%. Это делает систему хром—медь привлекательной с точки зрения поверхностного легирования и первые результаты в этой области обнадеживают [20].

На рис. 13.15 представлены спектры резерфордского обратного рассеяния и каналирования для многослойной пленочной структуры Cr+Cu на монокристалле меди, которая была обработана импульсом (Nd—АИГ)-лазера с удвоением частоты и модулиро-

ванной добротностью. На рис. 13.15, а приведены спектры для «сэндвича» Cr+Cu и подложки до обработки лазером. Разрешение по массе обратного рассеяния и разрешение детектора таковы, что многослойная структура не обнаруживается. Для рис. 13.15, б характерно резкое изменение спектров после лазерной обработки. Хром диффундирует до глубины 2400 Å (240 нм) с максимальной концентрацией 18% на глубине 700 Å (70 нм) и средней концентрацией 8%. Поверхностный слой имеет эпитаксиальную структуру. По-видимому большинство атомов хрома образует узлы замещения. Однако из-за большой степени деканалирования в данном деформированном слое трудно количественно оценить степень замещения.

Чтобы охарактеризовать микроструктуру слоя, слоистые пленки после лазерного перемешивания исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии. Для таких исследований образцы сканировались в растр таким образом, что перекрытие было неполным и проплавлялись отдельные пятна. В светлом поле просвечивающей электронной микрофотографии (рис. 13.16) направление пучка близко к ориентации Cu <110>. Центральное светлое пятно соответствует кольцевой зоне проплавления лазером диаметром ~ 8 мкм. На периферии пят-



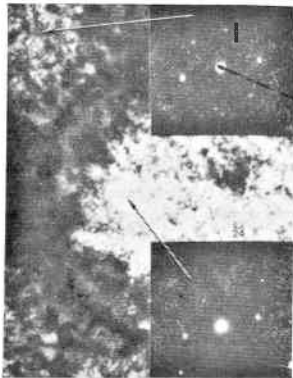


Рис. 13.16. Просвечивающая электронная микрофотография в светлом поле (тот же образец, что и на рис. 13.15) с избирательными дифракционными картинками для Cu — Cr -многоослойной пленки на поверхности $\langle 110 \rangle$ Cu , легированной Nd —АИГ-лазером с удвоенным частотой и модулированной добротностью. Верхняя картина относится к структуре до обработки, а нижняя — к области перемешивания лазером, которая рекристаллизована эпитаксиально от поверхности подложки $\langle 110 \rangle$ Cu

на различается узкая, более темная зона термического влияния, окруженная исходным материалом. На вставке дифракционная картина выбранного участка исходного материала выявляет ожидаемые рефлексы меди Cu (111) с признаками текстурирования в поликристаллических слоях медных покрытий с размером зерен в несколько сотен ангстрем. В зоне термического влияния зерно увеличивается до нескольких тысяч ангстрем, а признаки радиального удлинения, по-видимому, обусловлены действием теплового потока. Зона лазерного проплавления сама по себе содержит несколько различных при данном увеличении зерен, хотя в дифракционной картине выявляется широкое (соответствующее тонкозернистой структуре) поликристаллическое кольцо, сходное с рефлексом (111) меди.

Зерна размером $\sim 100 \text{ \AA}$ ($\sim 10 \text{ нм}$) могут быть различимы при больших увеличениях. Тем не менее очевидно, что большая часть материала в этой зоне — монокристалл с ориентацией $\langle 110 \rangle$ без каких-либо вторичных фазовых включений хрома. Таким образом, данные просвечивающей электронной микроскопии и канализирования указывают на формирование твердого раствора Cr — Cu .

Были выполнены предварительные исследования электрохимической поляризации и сульфидирования поликристаллических подложек меди, легированных лазерным облучением Cr и $\text{Cr} + \text{Ni}$. В электрохимических экспериментах образцы, содержащие 5...10% Cr , испытывались при анодной и катодной поляризации в одномолярном растворе серной кислоты. Полученные развертки потенциала свидетельствуют о том, что на поверхности формируется тонкая пленка окиси хрома, оказывающая защитное действие против анодного растворения. Однако, это защитное действие подавляется при катодной поляризации, при которой восстанавливается окисная пленка. В опытах по сульфидированию образцы выдерживались во влажной атмосфере очищенного воздуха с контролируемым содержанием сернистого водорода. Хотя некоторое количество сульфида меди и обнаруживалось на поверхности легированных лазером образцов, но качественно можно было считать их инертными в данных условиях по сравнению с обычными медными сплавами.

13.5. Силициды металлов

Одной из очевидных областей применения лазерного легирования является изготовление металлических контактов на кремнии, чтобы получить омические или шоттковские электрические контакты. Первые исследования образования силицидов при лазерном легировании были выполнены Поутом и др. [21], которые применяли пленки платины, палладия и никеля на кремнии, облучаемые (Nd —АИГ)-лазером с модулированной добротностью. Поверхности оплавились до получения очень однородных в сечении слоев сплава, средний состав которого мог быть изменен в широком диапазоне при изменении толщины пленки и мощности лазера. Обработанный слой, однако, имел не однофазную структуру, а зернистую с размером зерна $\sim 100 \text{ нм}$. Эти зерна образовывались в результате конституционного переохлаждения, что обсуждалось в гл. 4, а также в результате исключительно низкой растворимости металлов в кремнии в твердом состоянии и низких коэффициентов сегрегации. Как показано в работе [22], однофазные силициды можно получить нагревом в твердой фазе с помощью лазеров непрерывного действия.

Недавно в работе [23] было предложено использовать различие в отражательной способности пленок металлов и их силицидов для оптических запоминающих устройств. По оценке авторов этой работы, разность отражательных способностей палладия и сплава Pd — Si достигала 53%. С помощью лазерного легирования можно нанести темные точки силицида на светлую поверхность металлической пленки. Успешное использование такого метода будет зависеть от термической стабильности металлических пленок на кремнии при многолетнем хранении.

13.6. Выводы

Лазерное легирование покрытий на металлах и полупроводниках стало эффективным методом поверхностной модификации в материаловедении. Если элементы несовместимы в жидкой фазе, можно получать новые фазы при быстром затвердевании. При использовании лазера слои поверхностных сплавов имеют большие толщины и концентрации легирующих элементов, чем при использовании ионных пучков. Поэтому в целом ряде областей перед лазерным легированием открываются широкие перспективы успешного использования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Swager W. L. *Batelle Today*. 1980, vol. 18, p. 3.
2. Draper C. W. *Appl. Opt.* 1981, vol. 20, p. 3093.
3. *Laser-Solid Interactions and Laser Processing*. 1978/ed. Ferris S. D., Leamy H. J., Poate J. M. AIP Conference Proceedings 50, 1979.
4. *Laser and Electron Beam Processing of Materials*/ed. White C. W., Peercy P. S. New York, Academic Press, 1980.
5. *Laser and Electron-Beam Solid Introduction and Materials Processing*/ed. Gibbons J. F., Hess L. D., Sigmon T. W. New York, North Holland, 1981.
6. Poate J. M., Cullis A. G. In: *treatise on Materials Science and Technology*/ed. J. K. Hirvonen. New York, Academic Press, 1980, p. 85.
7. Draper C. W. NBS Spec. Pub., 1981, N 620, p. 210.
8. Hsu S. C., Chakravorty S., Mehrabian R. *Met. Trans*, 1978, vol. 9B, p. 221.
9. Lumsden J. B., Gnanamuthu D. C. In: *Corrosion of Metals Processed by Direct Energy Beams* Worrendale, TMS-AIME, 1982.
10. Moore P. G., McCafferty E. J. *Electrochem Soc.*, 1981, vol. 128, p. 1391.
11. Белоцкий А. В., Коваленко В. С., Волгин В. И., Пшеничный В. И. *ФизХОМ*, 1977, т. 3, с. 24.
12. Bergmann H. W., Mordike B. L. *Z. Metallkde*, 1980, Bd. 71, S. 658.
13. Bergmann H. W., Mordike B. L. *J. Mater. Sci.*, 1981, vol. 16, p. 863.
14. Бородин Г. Г. и др. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, с. 826.
15. Draper C. W., Meyer L. S., Buene L. et al. *Appl. Surf. Sci.*, 1981, vol. 7, p. 276.
16. Hubbler G. K., McCafferty E. *Corros. Sci.*, 1981, vol. 20, p. 103.
17. Draper C. W., Meyer L. S., Jacobson D. C. et al. *Thin Solid Films*, 1981, vol. 75, p. 237.
18. Draper C. W., Den Broeder F. J., Jacobson D. C. et al. In: *Laser and Electron Beam Interactions with Solids* — New York, North Holland, 1982.
19. Dong Y. D., Gregan G., Scott M. G. *J. Non-Cryst. Solids*, 1981, vol. 43, p. 403.
20. Draper C. W., Jacobson D. S., Gibson J. M. et al. In: *Laser and Electron Beam Interactions with Solids*. New York, North Holland, 1982.
21. Poate J. M., Leamy H. J., Sheng T. T., Celler G. K. *Appl. Phys. Lett.*, 1978, vol. 33, p. 918.
22. Sigmon T. In: *Laser and Electron-Beam Solid Introduction and Materials Processing*. MRS Symposia Proceedings — New York, North Holland, 1981, vol. 1, p. 511.
23. Tu K. N., Ahn K. Y., Herd S. R. *Appl. Phys. Lett.*, 1981, vol. 39, p. 927.



МОДИФИЦИРОВАНИЕ И ЛЕТИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ