

**И. А. Аброян,
А. Н. Андронов,
А. И. Титов**

**ФИЗИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
ЭЛЕКТРОННОЙ
И ИОННОЙ
ТЕХНОЛОГИИ**

**Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов специальностей
электронной техники вузов**



Москва «Высшая школа» 1984

ББК 32.85
А 16
УДК 621.38

Рецензенты:

Кафедра «Физическая электроника» Ташкентского
политехнического института;
д-р физ.-мат. наук, проф. П. В. Павлов
(Горьковский государственный университет им. Н. И. Лобачевского)

Аброян И. А., Андронов А. Н., Титов А. И.

А 16 Физические основы электронной и ионной техно-
логии: Учеб. пособие для спец. электронной техники
вузов. — М.: Высш. шк., 1984. — 320 с., ил.

В пер.: 90 к.

В книге изложены физические основы взаимодействия ионов и электронов с веществом; рассмотрены возможности применения этих процессов в технологии изготовления приборов, интегральных микросхем на основе полупроводниковых и пленочных материалов и др.

А $\frac{2403000000-436}{001(01)-84}$ 127-84

ББК 32.85
6Ф0.3

*Измаил Артурович Аброян, Александр Николаевич Андронов,
Андрей Иванович Титов*

**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОННОЙ
И ИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Зав. редакцией Л. А. Романова. Редактор С. В. Никитина. Художественный редактор В. П. Спинова. Младшие редакторы Т. В. Шеганова, И. А. Исаева. Технический редактор Э. М. Чижевский. Корректор Р. К. Косинова

ИБ № 3565

Изд. № ЭР-337 Сдано в набор 28.05.84. Подп. в печать 20.09.84. Т-18922.
Формат 84×108^{1/2}. Бум. тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая.
Объем 16,8 усл. печ. л. 16,8 усл. кр.-отт. 17,62 уч.-изд. л. Тираж 10 000 экз.
Заказ № 560. Цена 90 коп.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14

Московская типография № 8 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 101898, Москва, Центр, Хохловский пер., 7.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие написано по курсам «Физика электронных и ионных процессов» и «Физические основы микроэлектроники и электронной технологии», изучаемым студентами специальности «Физическая электроника», его содержание согласовано с программами этих курсов. Книга может быть использована также студентами специальностей «Полупроводники и диэлектрики», «Полупроводниковые и микроэлектронные приборы», «Электронные приборы», «Технология специальных материалов электронной техники», «Полупроводниковое и электровакуумное машиностроение», «Промышленная электроника» и др. В связи с этим в первой главе книги изложены основные сведения о закономерностях взаимодействия электронов и ионов с веществом в таком объеме, который необходим для понимания физических принципов электронной и ионной технологии.

Вопросы, относящиеся к технологическому использованию электронных и ионных пучков, рассматриваются в пособии отдельно, с учетом специфики электронного и ионного облучения. При описании каждого метода основное внимание уделено анализу физических процессов, лежащих в его основе и определяющих его преимущества и области применения, о технологическом же оборудовании, выпускаемом сейчас промышленностью, даны лишь общие представления без указания конкретных наименований установок и их технологических параметров. Большинство излагаемых положений проиллюстрировано на взятых из практики примерах. Эти данные приведены, как правило, без ссылки на оригинальный источник. Из-за ограниченного объема в книге не описаны электронные и ионные методы контроля свойств материалов и изделий, получившие в последнее время широкое распространение. В целом делается попытка дать представление о современном состоянии разработок в области электронной и ионной технологии и показать перспективы ее дальнейшего развития. Однако большее внимание уделяется применениям электронной и ионной технологии в микроэлектронике и электронной технике, что вызвано не только наиболее широким использованием ее в данной отрасли, но и в связи с тем, что книга адресована в первую очередь студентам, специализирующимся в этом направлении.

Особое место в учебном пособии занимают вторая и седьмая главы, в которых детально изложены закономерности упругих и неупругих процессов, сопровождающих ионную и электронную

бомбардировку твердого тела, поскольку для того, чтобы сознательно применять и, тем более, разрабатывать новые технологические приемы необходимо знать лежащие в их основе сложные физические процессы. При самостоятельном изучении этих глав может создаться впечатление, что вся книга написана слишком сложно, и возникнуть искушение отложить ее в сторону. Поэтому рекомендуем, продолжая чтение, возвращаться к указанным главам по мере необходимости во время ознакомления с процессами, широко применяемыми в электронной и ионной технологии. Материал этих глав может оказаться также полезным при выполнении расчетных заданий или курсовых работ.

Авторы исходили из того, что применительно к таким интенсивно развивающимся областям прикладной физики (такой, в частности, является ионная и электронная технология) детальное рассмотрение конкретных приложений, во всяком случае в рамках учебного пособия, не имеет особого смысла, так как эти детали быстро устаревают. С достаточно общих позиций рассмотрены и реализованные к настоящему времени возможности практического использования процессов взаимодействия электронов и ионов с веществом в твердотельной электронике и микроэлектронике.

Настоящее пособие написано на основе опыта чтения лекционных курсов и проведения семинарских занятий на кафедре физической электроники Ленинградского ордена Ленина политехнического института им. М. И. Калинина. Главы 2, 3 и § 1.2 написаны А. И. Титовым, главы 4, 5 и 6—И. А. Аброяном, главы 7, 8 и § 1.1—А. Н. Андроновым.

Авторы искренне признательны проф. П. В. Павлову, д-рам физ.-мат. наук Э. С. Парилису и Н. Ю. Тураеву, канд. физ.-мат. наук В. В. Макарову за полезные советы и замечания, а также В. К. Зиневой, Н. А. Прониной и всем товарищам, помогавшим в оформлении рукописи.

Замечания и пожелания просьба направлять по адресу: 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., 29/14, издательство «Высшая школа».

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

В основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1981—1985 годы и на период до 1990 года ставятся задачи обеспечить неуклонный рост экономики, настойчиво повышать эффективность общественного производства на основе его всесторонней интенсификации и обеспечить дальнейшее ускорение научно-технического прогресса. В соответствии с решениями XXVI съезда КПСС намечается шире внедрять новые прогрессивные технологические процессы и в том числе использовать электрохимические, плазменные, лазерные, радиационные и другие высокоэффективные методы обработки металлов, материалов и изделий с целью существенного улучшения их свойств.

В основе плазменных, радиационных и родственных им методов лежат, как известно, процессы взаимодействия заряженных частиц (электронов и ионов) и твердого тела. Физика этих процессов уже не раз служила базисом для промышленных разработок. Достаточно вспомнить, например, рентгеновскую технику, телевидение или электронную микроскопию. В последние 15—20 лет сформировалось еще одно научно-техническое направление — электронно-ионная технология. Под этим собирательным термином понимается использование электронных и ионных пучков для получения, обработки и направленного изменения свойств материалов, изготовления различных изделий и улучшения их параметров. Кроме того, в современном производстве неотъемлемой частью любого технологического процесса являются операции измерения, контроля и управления качеством продукции. В связи с этим к электронно-ионной технологии следует отнести также использование электронных и ионных пучков в качестве измерительных инструментов.

История электронной и ионной технологии началась еще до того, как Дж. Дж. Томпсон открыл электрон: в 1879 г. У. Крукс сфокусировал катодные лучи на платиновом аноде разрядной трубки и расплавил его, доказав тем самым, что поток этих лучей может переносить значительную энергию. В последующие 75 лет было много попыток использовать в лабораторных условиях элект-

ронные и ионные пучки для решения самых разнообразных задач. Однако возможности широкого технического применения этих пучков ограничивались недостаточно высоким уровнем вакуумной техники. Кроме того, в те годы не было и насущной потребности во внедрении новой дорогостоящей технологии.

Быстрое развитие электронно-ионной технологии началось в послевоенный период и было подготовлено и обеспечено успехами в области физики твердого тела, физики полупроводников, физической электроники, радиационной физики, электронной оптики и научного приборостроения. Трудрами ученых СССР, США, Великобритании, Японии, ГДР, ФРГ и ряда других стран были продемонстрированы широкие технологические возможности электронных и ионных пучков и разработаны различные конкретные способы их применения. Появилась и необходимость в промышленном освоении новой технологии, обусловленная прежде всего развитием радиоэлектроники, а также ядерной и космической техники. Эти новые отрасли помимо всего прочего нуждались в новых приборах и материалах, создание или обработка которых традиционными способами либо были невозможны, либо не давали удовлетворительных результатов.

В настоящее время электронная и ионная технология получила наибольшее распространение в электронной промышленности, где используются такие ее преимущества, как возможность прецизионной обработки и полной автоматизации технологического процесса. Однако эта технология перспективна и для ряда отраслей народного хозяйства. Здесь можно упомянуть различные виды электронно-лучевой обработки (сварка, плавка, резание и др.), а также принципиально новые технологические направления: синтез химических соединений с помощью ионных пучков, имплантационную (ионную) металлургию, ионно-стимулированную модификацию свойств твердых тел, нанесение пленочных покрытий электронно- и ионно-лучевыми методами и т. п. Круг задач, решаемых методами электронной и ионной технологии, непрерывно расширяется и эта тенденция, несомненно, сохранится в будущем.

**ОСНОВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И ИОНОВ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ****§ 1.1. Процессы, происходящие при бомбардировке
вещества электронами, и возможности их использования
в технологии**

При взаимодействии ускоренных электронов с твердым телом происходит множество взаимосвязанных процессов, в результате которых наблюдается эмиссия с облучаемой поверхности электронов, фотонов и атомных частиц, а свойства самого твердого тела могут существенно измениться. Большинство из этих процессов широко используют на практике главным образом в электровакуумных приборах разнообразного типа и назначения. Другая обширная область применения электронных потоков — использование их в качестве универсального технологического инструмента, позволяющего не только изменять заданным образом свойства обрабатываемых материалов, но и весьма тонко контролировать эти изменения. Рассмотрим, какие из физических явлений, сопровождающих электронную бомбардировку, наиболее перспективны с этой точки зрения.

На рис. 1.1 схематически показано, что происходит при попадании электронов в вещество. Закономерности протекания всех представленных на схеме процессов определяются параметрами электронного пучка: энергией электронов, направлением их движения и интенсивностью потока. Преимуществом электронно-лучевой технологии является сравнительная легкость управления всеми перечисленными параметрами с помощью специальных электронно-оптических систем (ЭОС). Как правило, эти системы формируют моноэнергетический пучок электронов, сфокусированный до достаточно малых поперечных размеров и направленный в выбранный участок объекта. Если необходимо увеличить площадь облучаемой поверхности, то такой пучок обычно разворачивают в растр или последовательно перемещают от участка к участку по заданной программе. Возможно и другое решение — использование ЭОС проекционного

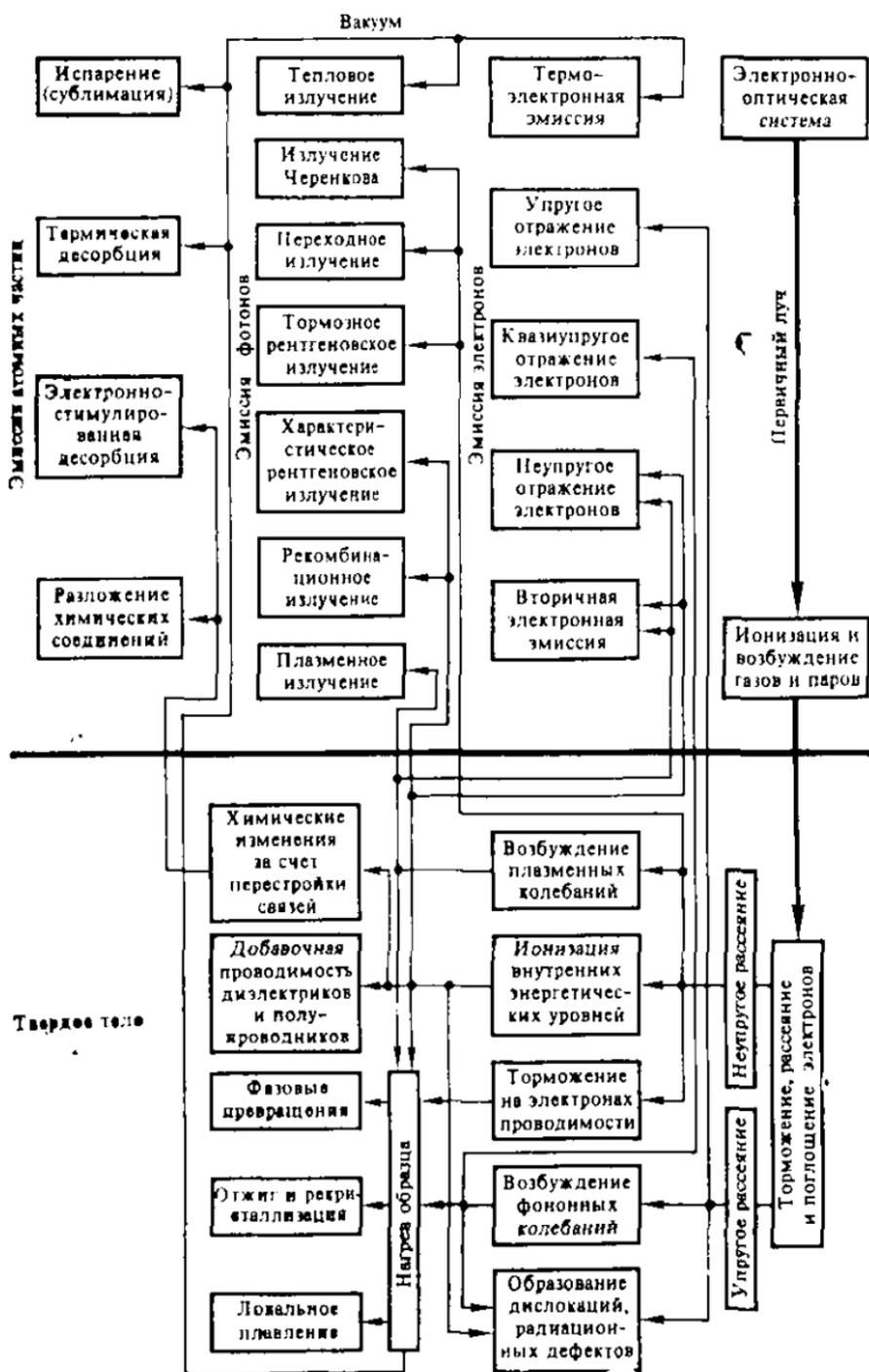


Рис. 1.1. Основные процессы, происходящие при взаимодействии ускоренных электронов с веществом

типа, создающих достаточно широкие электронные пучки с требуемым распределением плотности тока по сечению. Тип ЭОС, диапазон ускоряющих напряжений, допустимый разброс по энергиям и углам вылета электронов, минимальный поперечный размер пучка и плотность электронного тока в каждом конкретном случае определяют с учетом целевого назначения электронно-лучевой установки.

Следует иметь в виду, что на пути к поверхности объекта первичные электроны могут терять энергию и изменять направление движения из-за рассеяния на частицах окружающей среды. Число актов рассеяния на частицах определенного сорта пропорционально концентрации этих частиц, сечению соответствующего процесса и протяженности электронного потока. Поэтому рассматриваемый эффект особенно существен, если в электронно-лучевой установке поддерживается недостаточно высокий вакуум или если сама электронная бомбардировка сопровождается интенсивным выделением газов и паров. Типичные значения эффективных сечений соударения электронов с атомами и молекулами газов и паров в диапазоне энергий 10^2 — 10^4 эВ составляют 10^{-17} — 10^{-15} см². Это означает, что при давлении остаточных газов 1 Па на каждом метре пути электрон испытывает в среднем от одного до ста таких соударений. Таким образом, для того, чтобы не менее 99% электронов доходили до поверхности без нежелательного взаимодействия с атомами окружающей среды, необходимо поддерживать давление остаточных газов в установке на уровне 10^{-2} — 10^{-4} Па (10^{-4} — 10^{-6} тор) и ниже. Отметим, что столкновения электронов с атомами газообразной окружающей среды в ряде случаев оказываются полезными. Так, ионизацию газа электронным ударом используют в некоторых типах ионных источников, при ионной фокусировке мощных электронных пучков, в газоразрядных приборах, в вакуумной технике для получения и измерения вакуума и т. п.

Обратимся теперь к процессам, происходящим непосредственно в твердом теле и на его поверхности. Как известно, при прохождении границы раздела вакуум — твердое тело первичные электроны ускоряются в поле сил поверхностного потенциального барьера и продолжают движение в веществе с возросшей кинетической энергией. Для большинства материалов эта добавка к кинетической энергии (внутренний потенциал

твердого тела) составляет 10—20 эВ и ее следует учитывать лишь для медленных электронов с энергией до 1 кэВ.

На своем пути первичные электроны испытывают многочисленные акты взаимодействия с атомами твердого тела, которые можно разделить на два основных класса — упругие и неупругие.

Под упругими понимают такое взаимодействие, при котором участвующие в нем частицы обмениваются кинетической энергией, а их внутренняя энергия не изменяется. Из законов сохранения энергии и импульса следует, что при упругом соударении электрона с неподвижным атомом максимальное значение переданной кинетической энергии определяется соотношением масс взаимодействующих частиц и не может превышать нескольких сотых долей процента от начальной энергии электрона E_1 . Тем не менее при очень больших значениях E_1 (сотни кэВ, единицы МэВ и более) переданной энергии становится достаточно для выбивания атомов из узлов кристаллической решетки. Это приводит к появлению дополнительных, не находящихся в тепловом равновесии с решеткой дефектов кристаллической структуры — одной из разновидностей радиационных дефектов. Облучение мегавольтными электронами используют на практике, например, для упрочнения некоторых сплавов, для уменьшения времени жизни неосновных носителей заряда в полупроводниках и т. д. Однако в электронно-лучевой технологии, как правило, энергия электронов не превышает 100—200 кэВ. При такой энергии электрон, упруго рассеиваясь на атоме твердого тела, уже не может разорвать его связь с соседями. В результате смещение любого атома при соударении с электроном вызывает соответствующие смещения соседних атомов, и по атомной цепочке распространяется упругая волна. Такие волны в кристалле могут возникать лишь на определенных дискретных частотах, каждой из которых соответствует свой квант энергии — фон. Поэтому в каждом акте упругого рассеяния первичный электрон теряет энергию дискретными порциями, соответствующими возбуждению одного или нескольких фононов. Строго говоря, этот процесс не является чисто упругим, поскольку он сопровождается возрастанием внутренней энергии твердого тела — энергии тепловых колебаний. Однако так как энергия фононов значительно меньше, чем энергия

первичных электронов, то такое рассеяние считают обычно квазиупругим.

Если при упругом соударении электрон не может передать атому энергию, достаточную для возбуждения фонона, то после рассеяния изменится только направление его движения, а энергия останется неизменной (аналогично удару упругого шарика о массивную стенку).

Подобная ситуация наблюдается и при когерентном упругом рассеянии электронов в твердых телах с упорядоченным расположением атомов, так как при выполнении условий дифракции электронных волн Де Бройля в упругом взаимодействии принимают участие все атомы, расположенные в пределах зоны когерентности этих волн, и суммарная масса рассеивающих центров намного превосходит массу электрона.

При электронной бомбардировке объекта некоторая часть первичных электронов испытывает отклонение на большие углы в результате одного или нескольких последовательных актов упругого рассеяния на приповерхностных атомах и возвращается в вакуум. Такие электроны называются упруго отраженными (УОЭ). Характерной особенностью, позволяющей выделить эту группу электронов среди других, является то, что энергия УОЭ практически не отличается от E_1 .

Упруго рассеянные электроны могут наблюдаться и на обратной стороне мишени в числе прошедших электронов, если толщина мишени мала, а энергия электронов достаточно велика. В общем случае количество упруго рассеянных электронов (и на отражение, и на прострел), а также направления их вылета в вакуум определяются их энергией, свойствами и взаимным расположением рассеивающих центров. Это позволяет использовать явление упругого рассеяния в электронографии, электронной микроскопии и в некоторых разновидностях электронной спектроскопии для анализа состава и структуры различных объектов.

Рассмотрим теперь более обширный класс взаимодействий первичных электронов с твердым телом, в результате которых изменяется не только направление их движения, но и энергия, т. е. происходит их торможение. Торможение электронов при движении в веществе может быть обусловлено различными причинами. Одна из них заключается в том, что взаимодействие движущейся заряженной частицы с полем атомов вещества должно по законам электродинамики сопровождаться появлени-

ем квантов электромагнитного излучения. Так как движение первичного электрона в твердом теле не является периодическим, то энергетический спектр такого, тормозного, излучения имеет непрерывный характер и в соответствии с законом сохранения энергии простирается вплоть до энергии квантов, равной E_1 . Поэтому при эксплуатации любой высоковольтной электронно-лучевой установки необходимо применять особые меры для защиты обслуживающего персонала от рентгеновского излучения. Тормозное излучение находит применение в различных источниках рентгеновских лучей.

Когда электрон пересекает границу раздела двух сред с различными свойствами, возможно появление переходного излучения. При очень больших значениях E_1 наблюдается излучение Черенкова, которое возникает в том случае, когда скорость электронов превышает фазовую скорость распространения электромагнитных волн в данном веществе. При движении релятивистских электронов по каналам в монокристаллических телах, кроме того, наблюдается когерентное испускание рентгеновских квантов.

Все перечисленные виды излучения уносят определенную часть энергии первичного электрона, доля которой, однако, сравнительно невелика. Только при энергиях электронов в десятки мегаэлектрон-вольт потери на излучение становятся сравнимым с другими видами потерь энергии.

Основной механизм торможения первичных электронов в веществе связан с процессами неупругого рассеяния, в результате которых электронная система твердого тела возбуждается. В конденсированных средах в отличие от газов во взаимодействие с пролетающей частицей могут вовлекаться одновременно много атомов. В соответствии с этим различают два основных типа электрон-электронных взаимодействий в твердом теле: коллективные и одночастичные.

При коллективных возбуждениях первичный электрон взаимодействует с системой валентных электронов твердого тела, которую можно в этом случае рассматривать как вырожденный газ или плазму свободных электронов в поле однородно распределенного положительного заряда. При внешнем возбуждении такой плазмы возникают колебания электронной плотности на дискретных квантованных частотах, зависящих от концентрации электронов и свойств материала. Квант энер-

гии плазменных колебаний — плазмон — принято считать квазичастицей твердого тела, обладающей определенными значениями энергии и импульса. Различают два вида мод плазменных колебаний — объемную и поверхностную. Поверхностный плазмон имеет импульс, направленный вдоль границы раздела двух сред, а вероятность его возбуждения экспоненциально спадает при удалении от этой границы. Его энергия меньше, чем энергия объемного плазмона. Время жизни плазмонов не превышает 10^{-16} с. При их распаде выделяется энергия, которая либо уносится электромагнитным излучением (излучение Лилленфельда), либо передается одному из электронов твердого тела, скорость которого близка к фазовой скорости распространения плазменных волн, либо, наконец, переходит в теплоту. Каждому веществу соответствуют свои значения энергии объемного и поверхностного плазмонов, лежащие обычно в диапазоне от 3 до 30 эВ. Изучение спектра плазменных колебаний в твердых телах позволяет получать ценную информацию об электронной структуре различных металлов, диэлектриков и полупроводников, о состоянии их поверхности и т. п.

Возбуждение плазменных колебаний наиболее вероятно в том случае, если длина их волны много больше среднего расстояния между свободными электронами. Так как длина волны плазмона обратно пропорциональна его импульсу, то это соответствует рассеянию первичного электрона с относительно малыми изменениями импульса, т. е. на малые углы.

При рассеянии на большие углы импульс, передаваемый электронам твердого тела, достаточно велик и возбужденные колебания становятся настолько коротковолновыми, что электронная плазма ведет себя по отношению к ним как система отдельных свободных частиц, т. е. проявляется второй тип неупругого электрон-электронного рассеяния — одночастичные взаимодействия, при которых энергия первичных электронов тратится на ионизацию и возбуждение атомов твердого тела.

В каждом акте такого взаимодействия один из электронов твердого тела получает от первичного электрона энергию, достаточную для перехода в состояния с более высокой энергией. На энергетическом уровне, с которого произошел переход, при этом образуется вакансия. Вероятность ионизации внутренних энергетических уров-

ней зависит от энергии первичных электронов E_1 и обычно достигает максимума, когда E_1 в несколько раз превышает энергию связи электрона в исходном состоянии.

Возбужденные электроны в момент образования обладают кинетической энергией, как правило, превышающей среднюю тепловую энергию электронов проводимости. В дальнейшем, однако, эти электроны постепенно теряют избыточную энергию в многочисленных актах неупругого рассеяния. Часть из них после многократного изменения направления движения может достигнуть поверхности твердого тела. Если при этом у возбужденного электрона еще сохраняется энергия, достаточная для преодоления поверхностного потенциального барьера, то он может выйти в вакуум в качестве вторичного электрона. Общее количество вторичных электронов, выбиваемых в среднем одним первичным, называется коэффициентом истинной вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ) δ (в отличие от полного коэффициента ВЭЭ σ , который учитывает и вышедшие в вакуум обратно рассеянные первичные электроны).

Значение δ при заданной энергии первичных электронов определяется свойствами твердого тела и зависит, во-первых, от того, сколько возбужденных электронов и на какой глубине генерируется каждым первичным, и, во-вторых, от того, насколько быстро возбужденные электроны теряют энергию при движении к поверхности. Во всех металлах, например, вследствие сильного торможения на электронах проводимости средняя глубина, с которой возбужденные электроны могут выйти в вакуум, составляет всего несколько атомных слоев, и $\delta \ll 2$.

На энергетической зависимости коэффициента вторичной эмиссии для всех веществ имеется максимум, который наблюдается при такой энергии первичных электронов, когда средняя глубина их проникновения примерно равна глубине выхода вторичных электронов.

Явление вторичной электронной эмиссии находит широкое применение в самых различных электровакуумных приборах — от электронных умножителей до мощных магнетронных генераторов. Кроме того, в настоящее время интенсивно развиваются вторично-эмиссионные методы диагностики поверхности твердого тела. В ряде таких методов используется зависимость величины σ от свойств вещества и от направления падения первичного пучка. Так, например, получение изображений поверхности в растровой и эмиссионной электронной микроскопии

основано на неоднородности распределения вторично-эмиссионных свойств по поверхности объекта. Еще один пример методики такого типа — использование анизотропии вторичной эмиссии монокристаллов, обусловленной дифракционным каналированием электронов вдоль определенных кристаллографических направлений, для количественной оценки степени совершенства кристаллической структуры.

В основе другой группы вторично-эмиссионных методов, наиболее известным среди которых является электронная оже-спектроскопия, лежит изучение энергетических спектров вторичных электронов. В таких спектрах наблюдаются пики при определенных значениях энергии, характерных для данного вещества и не зависящих от E_1 . Причиной их появления является то, что при переходе электрона атома на вакансию, образованную в результате ионизации одного из нижележащих энергетических уровней, выделяющаяся дискретная порция энергии может быть передана безызлучательным образом (путем так называемого оже-процесса) еще одному электрону твердого тела. Если такой электрон выходит в вакуум без потерь энергии, т. е. с достаточно малой глубины, то его кинетическая энергия позволяет судить о природе атома, в котором произошел переход. Полное количество оже-электронов определенного сорта пропорционально концентрации соответствующего элемента в приповерхностной области.

Следует отметить, что оже-переходы не подчиняются известным правилам отбора для оптических переходов. Поэтому оже-процесс нельзя рассматривать как снятие возбуждения атома с испусканием промежуточного кванта флуоресцентного излучения, который затем поглощается одним из атомов твердого тела и передает свою энергию фотоэлектрону. Таким образом, оже-процесс принципиально является безызлучательным. Однако при заполнении вакансии на внутренней электронной оболочке возможно также испускание кванта электромагнитного характеристического излучения. Иными словами, релаксация возбужденного атома может происходить либо безызлучательным, либо излучательным способом. Относительная вероятность каждого из этих процессов зависит от атомного номера элемента и от того, на каком уровне была образована вакансия. Спектр характеристического излучения расположен, как правило, в области рентгеновских длин волн и так же,

как и спектр оже-электронов, несет информацию о природе излучающих атомов. Это широко используется при рентгеноспектральном локальном анализе элементного состава твердых тел. Толщина анализируемой приповерхностной области образца при таком методе гораздо больше, чем в оже-спектроскопии, так как не несущие заряда рентгеновские кванты значительно меньше, чем электроны, поглощаются и рассеиваются веществом на пути к поверхности.

Неупругие электрон-электронные процессы в твердом теле сопровождаются выходом в вакуум не только вторичных, но и неупруго отраженных электронов, т. е. тех из обратно рассеянных первичных электронов, которые потеряли некоторую часть начальной энергии. Число таких электронов, по аналогии со вторичной эмиссией, определяется коэффициентом неупругого отражения (КНОЭ). Значение этого коэффициента составляет обычно десятки процентов, зависит (хотя и не очень сильно) от E_1 и, как правило, тем выше, чем более тяжелые атомы входят в состав твердого тела. В результате неупругого отражения часть мощности электронного потока уносится из вещества, что снижает к.п.д. электронно-лучевых установок. Кроме того, неупруго отраженные электроны образуют в приповерхностной области образца еще один поток, который, как и прямой поток первичных электронов, создает на своем пути каскады электронных возбуждений. Поэтому неупруго отраженные электроны повышают эффективность тех технологических процессов, которые основаны на электронных переходах в приповерхностных атомах.

Особый интерес представляют те из рассеянных электронов, которые перед выходом в вакуум испытали только дискретные характеристические потери энергии (ХПЭ). Энергия таких электронов отличается от энергии первичных (и упруго отраженных) на значение потери, которая не зависит от E_1 и характеризует материал мишени. Изучение спектра ХПЭ позволяет судить об элементарных актах взаимодействия первичных электронов с твердым телом и, в частности, определять энергию, затрачиваемую на возбуждение фононных и плазменных колебаний, на ионизацию внутренних электронных оболочек и т. п. На этом принципе основан метод ионизационной спектроскопии или спектроскопии потерь энергии электронов.

Как уже упоминалось, при электронной бомбардировке в твердом теле появляются неравновесные электроны. До сих пор рассматривалась лишь та их часть, которая может выйти в вакуум. Большинство возбужденных электронов, однако, остается в твердом теле и сравнительно быстро (за время 10^{-14} — 10^{-12} с) теряет всю избыточную энергию в многочисленных актах торможения. В результате в зоне проводимости накапливаются неравновесные электроны с тепловыми скоростями, так называемые термализованные электроны. В металлах таких электронов значительно меньше, чем электронов проводимости, поэтому заметное влияние на проводимость они могут оказать только в диэлектриках и полупроводниках. Возрастание проводимости при электронном облучении в результате появления дополнительных неравновесных носителей заряда (электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне) называется радиационной проводимостью (иногда наведенной или электронно-возбужденной). Это явление, во многом аналогичное фотопроводимости, находит применение в ряде специальных электровакуумных приборов, в усилителях изображения электронных микроскопов, в кристаллических детекторах заряженных частиц, а также при изучении электронных характеристик твердых тел.

В неметаллических веществах время жизни термализованных в зоне проводимости электронов, как правило, достаточно велико и может достигать десятков и сотен микросекунд. Однако в конечном счете эти неравновесные электроны неизбежно исчезают в результате рекомбинации с носителями противоположного знака. Такая рекомбинация может происходить как при непосредственном столкновении электрона и дырки, так и с промежуточным захватом одного из носителей на локальные ловушечные уровни примесей или дефектов, которые играют в этом случае роль центров рекомбинации. Вероятность, т. е. скорость рекомбинации, в значительной мере определяется тем, каким образом выделяется избыточная энергия двух рекомбинирующих носителей. Возможны различные процессы преобразования этой энергии, в том числе и безызлучательная передача ее одному из электронов твердого тела в результате оже-процесса, или передача кристаллической решетке с возбуждением фононов, или, наконец, испускание в виде кванта света. В последнем случае возвращение электрон-

ной системы твердого тела в равновесное состояние сопровождается рекомбинационным излучением, которое называют также люминесценцией. Это явление широко применяют на практике при создании люминесцентных экранов электронно-лучевых приборов и установок самого различного назначения. Кроме того, изучение спектров катодолуминесценции дает важные сведения о зонной схеме, локальных энергетических уровнях и возбужденных состояниях полупроводниковых кристаллов.

До сих пор рассматривались лишь две крайние стадии процесса возбуждения атомов твердого тела в результате неупругих электрон-электронных взаимодействий: ионизация внутренних электронных оболочек и последующее снятие возбуждения тем или иным способом. В промежутке между этими стадиями атом находится в возбужденном состоянии и его свойства, прежде всего характер связи с соседними атомами, могут существенно измениться.

Если в результате электронных переходов резко возрастают силы отталкивания между соседними атомами и если эти атомы успевают до начала релаксации разойтись на заметные расстояния (например, при удалении возбужденного или ионизованного атома с поверхности твердого тела), то происходит необратимое изменение состава облучаемого электронами вещества. К процессам такого рода относится электронно-стимулированная десорбция чужеродных атомов и молекул, а также диссоциация химических соединений, находящихся на поверхности твердого тела. В последнем случае продукты диссоциации или часть их могут удаляться с поверхности как непосредственно во время облучения (при образовании летучих фракций), так и в результате последующей специальной обработки (прогрева, травления в агрессивной среде и др.), которая по аналогии с фотографией получила название проявления.

Электронная бомбардировка может приводить и к противоположному результату, т. е. к образованию химических соединений, если химическая активность атома при возбуждении возрастает. Электронный луч играет в этом случае роль катализатора. Одной из таких реакций является, например, образование диэлектрических пленок в результате полимеризации адсорбированных на поверхности органических молекул.

Все перечисленные явления называются химическими реакциями, обусловленными электронной бомбардировкой. Их широко используют в электронно-лучевой технологии, например в электролитографии, при нанесении тонких пленок, при нетермической размерной обработке (сверление, фрезерование, резка) и т. п. В ряде случаев, однако, подобные электронно-стимулированные процессы играют вредную роль. Так, электронное облучение в присутствии углеродсодержащих или кремнийорганических паров, как правило, сопровождается сравнительно быстрым и весьма стойким загрязнением облучаемой поверхности углеродом или окислом кремния. Это накладывает дополнительные требования на вакуумные условия в электронно-лучевых установках.

Неупругие электрон-электронные взаимодействия могут приводить также к образованию дефектов в объеме кристалла. В ионных кристаллах это может происходить, например, в результате многократной ионизации отрицательно заряженного иона и последующего выталкивания его из узла решетки под действием сил кулоновского взаимодействия с соседними ионами (механизм Варли).

Итак, именно процессы неупругого электрон-электронного взаимодействия являются основной причиной торможения первичных электронов в твердом теле, в результате чего электроны (за исключением упруго и неупруго отраженных) полностью теряют начальную энергию, термализуются и поглощаются веществом.

Путь, проходимый первичным электроном до термализации, называется траекторным пробегом электрона в данном веществе. Так как этот путь далек от прямолинейного, то на практике важно знать глубину проникновения электронов, которая определяется как проекция траекторного пробега на нормаль к поверхности. Очевидно, что различие между средними значениями глубины проникновения и траекторного пробега будет тем больше, чем более «изломанной» окажется траектория электронов в веществе.

Длина пробега зависит от начальной энергии электронов и тормозной способности вещества, которая, согласно теоретическим и экспериментальным оценкам, возрастает при уменьшении энергии электронов. Это, в частности, означает, что у поверхности, где скорость первичных электронов еще велика, вероятность потери энергии должна быть меньше, чем в конце пробега. В ре-

Результате максимум пространственного распределения удельной энергии, выделяемой в образце, расположен не на поверхности, а в объеме твердого тела. Эта особенность отличает электронную бомбардировку от других способов передачи энергии твердому телу (например, от лазерного облучения).

Еще один эффект, который следует учитывать в электронно-лучевой технологии, состоит в том, что в результате рассеяния электронов при их проникновении в вещество диаметр электронного пучка увеличивается. Если исходный диаметр пучка меньше, чем глубина проникновения электронов (как это имеет место, например, в растровой электронной микроскопии, при электронно-зондовом микроанализе, при электронно-лучевой размерной обработке и др.), то их энергия выделяется в приповерхностном объеме образца, близком по форме к сферическому. Диаметр этой сферы имеет тот же порядок, что и глубина проникновения электронов, и именно его размером ограничивается пространственное разрешение соответствующего способа микрообработки или микроанализа.

Если изготовить образец в виде самоподдерживающейся пленки, толщина которой сравнима с глубиной проникновения электронов, то на ее обратной стороне могут протекать те же процессы, что и на лицевой. Различия состоят лишь в том, что энергетическое и угловое распределение первичных электронов может существенно измениться в результате прохождения сквозь пленку. Из-за сложности приготовления подобных объектов и их малой механической прочности возможности практического использования этого явления ограничены. Его пока применяют лишь в просвечивающей электронной микроскопии, в некоторых типах электронных умножителей и электронно-оптических преобразователей, а также при изучении закономерностей прохождения электронов через вещество.

Рассмотрим еще один путь, по которому идет процесс преобразования энергии первичных электронов, играющий исключительно важную роль в технологии, — электронно-лучевой нагрев вещества. Электронный пучок при торможении в твердом теле теряет в нем всю энергию в результате различных упругих и неупругих процессов (см. рис. 1.1). Некоторая доля этой энергии уносится из образца эмиттированными с поверхности электронами, фотонами и атомными частицами, а остав-

шаяся часть поглощается веществом и в конечном счете переходит в теплоту. Как и при любом другом способе нагрева, эта теплота отводится от облучаемого участка за счет теплопроводности материала и теплового излучения поверхности. Скорость теплоотвода, как известно, возрастает при увеличении разности температур между нагреваемой областью и окружающей средой. Поэтому с ростом мощности электронного пучка тепловой баланс между выделяемой и отводимой энергией устанавливается при все более высокой температуре бомбардируемого участка. Повышение температуры в свою очередь стимулирует протекание ряда термических процессов: структурных фазовых переходов, отжига дефектов, диффузии, рекристаллизации, плавления, десорбции и испарения с поверхности атомных частиц, термоэлектронной эмиссии и др.

Особенностью электронно-лучевого нагрева является то, что можно достигнуть очень высокой концентрации тепловой энергии при сравнительно малой общей мощности пучка. Это позволяет при необходимости локализовать протекание всех перечисленных процессов в достаточно узкой области образца, температура которой может быть очень высокой. Кроме того, при удельных энергиях первичного пучка более 10^6 Вт/см² возрастают механические силы, действующие на облучаемый участок и обусловленные давлением самого электронного пучка, а также реактивным давлением («давлением отдачи») испаряющихся с поверхности частиц. В результате может наблюдаться аномально глубокое проплавление вещества (кинжальное проплавление) и даже образование сквозных отверстий в месте попадания пучка.

Явление выделения теплоты при электронной бомбардировке лежит в основе таких широко распространенных электронно-лучевых термических технологических процессов, как отжиг, очистка, испарение, плавка, литье, сварка и размерная обработка.

Если нагрев электронным лучом нежелателен, то необходимо либо снижать мощность пучка, либо принимать специальные меры для улучшения теплоотвода от облучаемых узлов установок и приборов.

Таким образом, анализ различных физических процессов и явлений, сопровождающих электронную бомбардировку вещества, показывает, что большинство из них

может быть с успехом использовано при решении самых разнообразных технологических задач. Несмотря на известные трудности, связанные с необходимостью помещать объект в вакуумную камеру, электронно-лучевая технология уже сейчас успешно конкурирует со многими традиционными методами обработки материалов и контроля их свойств. Это прежде всего обусловлено следующими преимуществами электронного луча при использовании его в качестве технологического инструмента:

1) *универсальность*: объектом электронно-лучевой технологии может быть большинство металлов, диэлектриков и полупроводников с различными физико-химическими свойствами;

2) *отсутствие источников загрязнений*: процесс протекает в высоком вакууме, сам электронный луч не вносит загрязнений и не подвержен износу, а контроль с его помощью, как правило, является неразрушающим;

3) *исключительная управляемость* по интенсивности, концентрации, месту и времени выделения мощности. Эти параметры можно регулировать, изменяя энергию, фокусировку, модуляцию и отклонение электронных потоков. Малая инерционность облегчает быстрое перемещение пучка с одного участка на другой и обеспечивает высокую скорость обработки или локального анализа;

4) *возможность полной автоматизации* технологического процесса, поскольку все управление любой электронно-лучевой установкой можно осуществлять путем изменения соответствующих электрических величин. Это позволяет сравнительно легко сопрягать такие установки с ЭВМ и АСУП.

В настоящее время наибольшее распространение получили термические способы электронно-лучевой обработки. Примером применения нетермической обработки служит электронная литография или получение тонких пленок при разложении химических соединений. Хорошо зарекомендовали себя и электронно-зондовые методы контроля, с помощью которых получают уникальную информацию в таких областях науки, как физика твердого тела, металлофизика, минералогия, биология и др. Все шире подобные методы внедряются в производство для непосредственного контроля за ходом технологического процесса. В микроэлектронике, например, для исследования свойств полупроводниковых материалов и элементов микросхем с успехом применяют растровый электронный микроскоп в сочетании с рентгеновским или же-

микροанализатором. В современных технологических установках для выращивания тонких пленок методом молекулярно-лучевой эпитаксии обязательно предусмотрен контроль за свойством пленок в ходе роста методами дифракции быстрых и медленных электронов и электронной оже-спектроскопии. Можно привести еще множество примеров такого рода. Нет сомнения, что по мере углубления наших знаний о физике взаимодействия электронов с веществом и совершенствования технологической базы электронный луч будет находить более широкое применение в самых различных областях науки и техники. Эта уверенность подтверждается общей тенденцией современной технологии, заключающейся в переходе к управлению процессами, в которых участвуют все более высокие энергии во все меньших пространственно-временных областях.

§ 1.2. Основные процессы, происходящие при бомбардировке вещества ионами, и возможности их использования в технологии

Рассмотрим кратко, какие процессы могут происходить при воздействии на вещество ускоренных ионов и какие возможности эти процессы открывают перед технологом для направленного изменения свойств твердого тела и их контроля *).

При ионной бомбардировке в качестве первичных частиц могут быть использованы как положительные, так и отрицательные ионы, а также нейтральные атомы. Наиболее часто используют ионы, несущие положительный заряд, из-за большей простоты их получения по сравнению с отрицательными ионами и большей простоты ускорения, управления их движением и контроля за количеством по сравнению с нейтральными атомами. Облучение может производиться не только атомарными, но и молекулярными ионами, если это почему-либо целесообразно **). Если кинетическая энергия ионов много больше энергии связи атомных частиц в молекулярном ионе, то в большинстве случаев можно считать такие ча-

*) В последующих главах наиболее перспективные с точки зрения ионной технологии явления будут рассмотрены подробнее.

***) Типичный случай такого «предпочтения»: требуется получить максимально возможный ток ионов (например, ионов водорода), а источник ионов дает больший ток на молекулярных (H_2^+), а не на атомарных (H^+) ионах.

стицы распространяющимися в твердом теле независимо. Нетрудно показать, что энергия каждого из отделившихся атомов E_k равна энергии исходного молекулярного иона E_{Σ} , умноженной на отношение масс соответствующего атома M_k и молекулы $\sum_k M_k$. Действительно $E_{\Sigma} = \sum_k M_k v_1^2 / 2$, откуда $v_1^2 = 2E_{\Sigma} / \sum_k M_k$. Теперь, если допустить, что в процессе диссоциации скорость не изменяется, то $E_k = M_k v_1^2 / 2 = E_{\Sigma} M_k / \sum_k M_k$.

Наконец, иногда используют многозарядные ионы, поскольку таким образом при той же ускоряющей разности потенциалов можно получить ионы с энергией, большей однозарядного в i раз, где i — кратность заряда иона.

Если учесть, что в качестве бомбардирующих частиц можно использовать ионы практически всех элементов таблицы Менделеева, а также молекулярные ионы и частицы в разных зарядовых состояниях, то можно полагать, что ионные пучки являются потенциально более гибким средством воздействия на обрабатываемый или изучаемый объект по сравнению с электронными, так как позволяют в более широких пределах изменять свойства составляющих их частиц.

Двигаясь от ионной пушки к облучаемому образцу, ионы могут взаимодействовать с молекулами и атомами паров и газов, содержащихся в вакуумном объеме, поскольку давление в установке не равно нулю. Как и в случае электронных пучков, при этом первичные частицы могут рассеиваться и терять энергию. Если данные процессы существенны, то пучок теряет моноэнергетичность и направленность, а в объеме появляются чужеродные ионы. Чтобы этого не происходило, длины свободных пробегов ионов, которые обратны произведению концентрации атомов паров и газов на сечение соответствующего взаимодействия, должны быть много больше, чем путь, проходимый ионами. Типичные значения сечений рассеяния ионов и возбуждения ими электронов при энергиях порядка единиц — десятков килоэлектрон-вольт составляют $10^{-16} - 10^{-17}$ см². В этом случае при длине пути ионов ~ 1 м вакуум в установке должен быть лучше 10^{-2} Па.

Кроме таких эффектов возможно еще явление перезарядки ионов. Оно сводится к тому, что движущийся ион захватывает электрон у атома, с которым он взаимодействует, и продолжает движение уже в нейтральном состоянии. Если в дальнейшем ионный пучок с помощью электростатических отклоняющих пластин развернут в растр для однородного облучения достаточно большой поверхности, то возможно существенное нарушение однородности в месте, куда попадают нейтрализовавшиеся ионы, поскольку электрическое поле на них не действует. Так, например, при развертке ионного пучка диаметром 1 см на площадь $10 \times 10 \text{ см}^2$ и нейтрализации только 1% от всех ионов реальное значение дозы в центральной области растра, куда попадает неотклонившийся пучок нейтрализовавшихся частиц, в два раза превышает дозу на остальных его участках. Сечения перезарядки ионов могут достигать значений $\sim 10^{-15} \text{ см}^2$, и нейтрализация $\sim 1\%$ пучка будет происходить при длине его пути $\sim 1 \text{ м}$ уже при вакууме $\sim 10^{-3} \text{ Па}$. Следовательно, для устранения заметного влияния перезарядки ионов в подобных случаях требуется либо существенно улучшать вакуум, либо выбирать такую геометрию установки, чтобы предотвратить попадание перезарядившихся ионов на облучаемую поверхность, либо осуществлять не электрическую развертку луча, а механическое сканирование образца. Заметим, что эффект перезарядки находит и полезное применение. С его помощью можно создавать пучки нейтральных ускоренных атомов, что используется, например, для ионного травления диэлектриков. В этом случае пучок ионов, ускоренных до необходимой энергии, пропускают через специальную камеру, заполненную газом при относительно высоком давлении, а затем с помощью отклоняющих пластин удаляют из пучка ионы, оставшиеся в заряженном состоянии.

На рис. 1.2 схематически показано, что происходит в твердом теле при бомбардировке его ионами.

Система ион — твердое тело обычно обладает запасом потенциальной энергии. Это связано с тем, что электроны в одной части такой системы (например, в твердом теле) энергетически находятся выше, чем свободные уровни в другой части (ионе). При сближении иона с поверхностью на расстояния порядка атомных становится возможным переход электрона из твердого тела на низележащие уровни иона. Высвободившаяся энергия может безызлучательным образом передаваться другому эле-

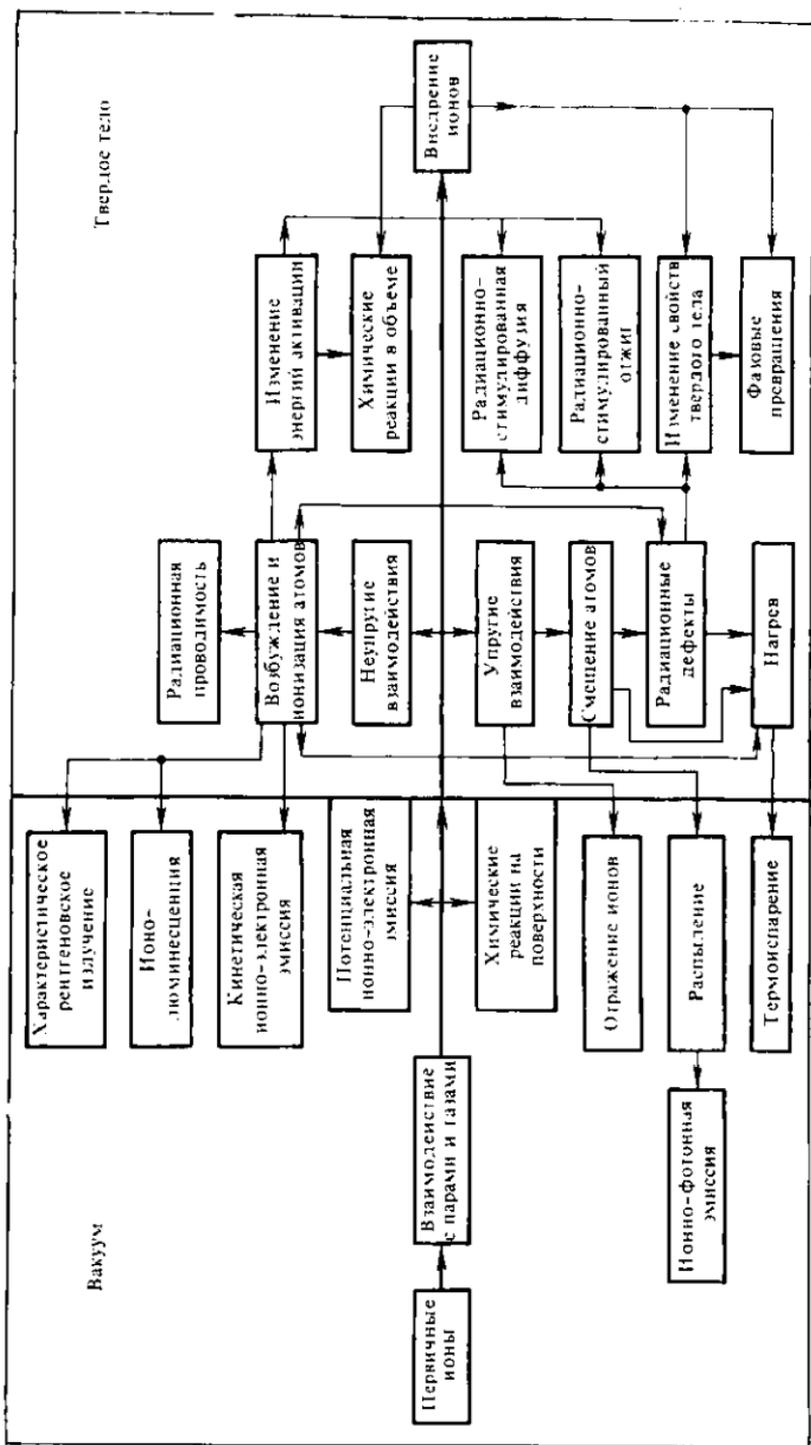


Рис. 1.2. Основные процессы, происходящие при взаимодействии ускоренных ионов с веществом

ктрону твердого тела в результате оже-процесса. Если второй электрон окажется на уровне выше вакуумного и направление его импульса будет благоприятным, то он выйдет в вакуум, и будет наблюдаться эмиссия электронов, называемая потенциальной ионно-электронной. Очевидно, энергетические спектры выходящих в вакуум электронов содержат информацию о плотности распределения энергетических состояний валентных электронов твердого тела в приповерхностных слоях образцов. Разработана методика извлечения такой информации из этих энергетических спектров. Данный метод исследования электронной структуры приповерхностных слоев твердых тел получил название ионно-нейтронно-анализационной спектроскопии.

Если на поверхности твердого тела адсорбированы атомы и молекулы, то, как и в случае электронного облучения, под действием ионной бомбардировки на поверхности могут протекать химические реакции. Этот процесс идет из-за возбуждения электронных состояний атомов и молекул, возникновения свободных химических связей, разрушения адсорбированных соединений.

Проникнув внутрь твердого тела и двигаясь в нем, ионы теряют энергию и рассеиваются. При этом, как и электроны (см. рис. 1.1), ионы испытывают два различных типа соударений — упругие и неупругие.

Упругими (ядерными) соударениями называют такие, при которых энергия передается атомам твердого тела. Процесс торможения, связанный с упругими соударениями, имеет дискретный характер. В среднем в каждом таком соударении ион *) передает атому достаточно большую энергию, так как в отличие от упругих соударений электронов и атомов массы взаимодействующих частиц имеют один порядок. Упругие соударения ионов с атомами сопровождаются также сильным рассеянием первичной частицы.

*) Заметим, что термин «ион» для первичной частицы, движущейся внутри твердого тела, употребляется нами для краткости, поскольку независимо от исходного зарядового состояния в вакууме за время порядка орбитального времени электрона ($\sim 10^{-16}$ с) первичные атомные частицы достигают равновесного зарядового состояния, которое определяется в первую очередь их скоростью. Можно ожидать, что ионы, движущиеся со скоростями ниже, чем $Z_1^{2/3} v_0$, становятся с большой степенью вероятности нейтральными, пройдя расстояния в десятые-единицы нанометров. Здесь Z_1 — атомный номер первичной частицы; v_0 — скорость электрона на основной орбите борковского атома водорода.

Неупругими (электронными) являются соударения, в которых энергия иона передается электронам. При каждом соударении передается относительно малая энергия и торможение в этом случае можно рассматривать как квазинепрерывный процесс. Неупругие потери не сопровождаются заметным рассеянием первичных ионов, так как слишком велика разница масс взаимодействующих частиц.

Каждый из двух типов соударений приводит к ряду явлений, возникающих в твердом теле при облучении его ионами. Рассмотрим эффекты, обусловленные неупругими соударениями и соответственно неупругими потерями энергии.

Возбуждение электронов — это появление электронов на высоких ранее свободных энергетических уровнях и одновременно образование электронных вакансий на заполненных в условиях термодинамического равновесия более низких уровнях. В полупроводниках и диэлектриках в результате неупругих потерь энергии происходит генерация термически неравновесных носителей заряда — свободных электронов и дырок. Соответственно для полупроводников и диэлектриков, как и при электронном облучении, может наблюдаться увеличение их проводимости, т. е. явление радиационной проводимости под действием ионов. В общем случае кинетика и стационарное значение радиационной проводимости определяются эффективностью и распределением по глубине генерируемых носителей, а также параметрами, определяющими их рекомбинацию: коэффициентом диффузии, сечениями захвата на уровне прилипания и рекомбинации, скоростью поверхностной рекомбинации и др. Измеряя радиационную проводимость, можно получить сведения о всех этих величинах. Однако для технологических целей такой метод не является удобным из-за образования радиационных дефектов, которое сопровождает генерацию носителей. Радиационные дефекты даже при небольшом их количестве могут существенным образом менять набор энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводников и диэлектриков, значения подвижностей и соответственно коэффициенты диффузии носителей заряда.

Если в результате возбуждения ионами и последующих переходов между энергетическими уровнями часть электронов, находящихся в приповерхностном слое толщиной, равной глубине выхода (~ 1 нм), оказывается на

уровнях выше вакуумного и, кроме того, если они имеют благоприятные направления импульсов, то такие электроны могут преодолеть потенциальный барьер на границе твердое тело — вакуум и выйти наружу. Таким образом, будет наблюдаться эмиссия электронов, возникающих в результате неупругих потерь ионами кинетической энергии. Это явление получило название кинетической ионно-электронной эмиссии. С точки зрения технологии, а именно для измерения примесного состава и характера химических связей в образце, наибольший интерес представляют особенности, наблюдаемые в распределениях по энергиям электронов, выходящих в вакуум в результате такой эмиссии. Появление пиков в этих спектрах связано с существованием электронов, не испытавших при выходе потерь энергии и получивших энергию в результате оже-процессов при заполнении низких свободных уровней вышележащими электронами. Аналогично тому, как это делается при электронной оже-спектроскопии, измерение высоты и энергетического положения этих пиков можно использовать для получения информации при ионной оже-спектроскопии. В определенных условиях ионная оже-спектроскопия может успешно конкурировать с электронной или дополнять ее.

При релаксации возбуждения электронной подсистемы твердого тела, вызванного неупругими соударениями атомных частиц, энергия может выделяться также и в виде квантов излучения. В этом случае будет наблюдаться свечение, называемое ионoluminesценцией. Как и для катодoluminesценции, в зависимости от взаимного расположения уровней, между которыми происходит переход, длина волны этого свечения может лежать в инфракрасной, видимой или ультрафиолетовой областях. При образовании глубоких электронных вакансий, как это имеет место, например, при облучении быстрыми протонами, можно наблюдать и характерное рентгеновское излучение. Спектр излучения в области больших длин волн несет информацию о зонной структуре исследуемого объекта, положении примесных уровней и уровней дефектов, об их концентрациях, об экситонных состояниях, энергиях фононов и др. Регистрируя спектры характеристического рентгеновского излучения, можно получать сведения об элементном составе мишени.

Попутно отметим, что при проникновении ионов в твердое тело, как и в случае электронной бомбардировки, возникают другие виды излучения, непосредственно не связанные с электронным торможением. Это переходное и тормозное излучения. Эти виды излучения имеют заметную интенсивность только при больших скоростях заряженных частиц, т. е. при энергиях значительно больших, чем в случае электронной бомбардировки, так как массы ионов на несколько порядков больше массы электрона.

Изменение зарядового состояния примесных атомов, дефектов кристаллической решетки и собственных атомов твердого тела в результате прямой ионизации или захвата неравновесных носителей может повлиять на их взаимодействие с окружающей решеткой. Это в свою очередь приведет к изменению энергий активации ряда процессов. Так могут, по-видимому, увеличиваться или уменьшаться коэффициенты диффузии примесей или дефектов. Заметим, что эффект увеличения диффузии примеси при заданной температуре в результате воздействия какого-либо вида излучения (в нашем случае — ионов) называется радиационно-стимулированной диффузией. Возможно также изменение скорости распада (отжига) сложных дефектов, возникших в результате объединения нескольких точечных. В частности, дефекты, являющиеся устойчивыми при температуре облучения, могут исчезать в результате снижения энергии активации их отжига или в результате передачи им энергии от возбужденной электронной подсистемы, т. е. неупругие соударения будут приводить при определенных условиях к радиационно-стимулированному отжигу дефектов. Напротив, в результате неупругих соударений в некоторых случаях возможно смещение из равновесных положений атомов решетки и образование радиационных дефектов. Наконец, перечисленные причины могут привести к тому, что начнутся химические реакции в облучаемом объеме, невозможные в равновесных условиях при данной температуре. Естественно, что все рассмотренные эффекты имеют прикладное значение и могут быть использованы или, по крайней мере, должны учитываться при разработке и проведении соответствующих технологических операций.

Обратимся теперь к процессам, которые происходят в твердом теле из-за упругих соударений ионов с атомами вещества.

Как уже говорилось, упругие взаимодействия могут приводить к существенному изменению направления движения первичной частицы. При этом, в частности, ион может вновь выйти в вакуум, т. е. произойдет отражение ионов от твердого тела. Такой ион может сохранить свое зарядовое состояние, а может изменить его, превратившись, например, в нейтральную частицу. В большинстве случаев, когда энергия первичного иона во много раз превосходит энергию связи атомов в твердом теле, соударения иона с атомами можно рассматривать как парные. Это значит, что энергия и импульс перераспределяются между ионом и атомом так, как будто последний свободен, т. е. не связан с решеткой. Энергия иона, рассеянного на заданный угол в парном столкновении, если его масса меньше массы рассеивающего атома, однозначно определяется их массами и начальной энергией. Если проводить измерения распределения по энергиям ионов, отраженных в определенном направлении в результате однократного рассеяния, то можно определить элементный состав зондируемого объекта. Метод обратного рассеяния медленных ионов позволяет определять сорт атомов, находящихся на поверхности, а метод обратного рассеяния быстрых ионов — распределение атомов различных сортов по глубине.

Атомы вещества, получая в результате упругих соударений энергию от первичного иона, смещаются из положений равновесия. Если энергия такого атома оказывается больше энергии связи его в узле кристаллической решетки, то он покинет этот узел. В результате образуются свободный узел — вакансия и атом в междоузлии, т. е. упругие взаимодействия приводят к нарушению кристаллической структуры, или, другими словами, к образованию радиационных дефектов. Простейшие дефекты, двигаясь по кристаллу, могут объединяться между собой и с примесями в более сложные комплексы дефектов или, наоборот, исчезать на различных стоках, или рекомбинировать между собой. Сложные дефекты могут возникать и непосредственно в процессе взаимодействия иона с твердым телом, если происходит практически одновременное смещение большого числа атомов в малой области кристалла, т. е. при больших упругих потерях энергии на единицу длины траектории иона.

Генерация радиационных дефектов в результате упругих соударений иона — весьма эффективный процесс и

в отличие от образования радиационных дефектов при неупругих соударениях, где это возможно только для некоторых достаточно «экзотичных» случаев, протекает всегда, когда есть упругие потери и атомам передается энергия ~ 10 эВ. Конечно, не всегда образующиеся дефекты устойчивы при температуре облучения и хранения образца, поэтому не во всех случаях их можно обнаружить после бомбардировки ионами. Однако если нарушения некоторых типов будут сохраняться, то их наличие существенно изменит различные свойства твердого тела: электрические, магнитные, оптические, химические, механические. Из-за образования дефектов возможны и фазовые переходы, типичным примером которых является переход полупроводниковых образцов под воздействием ионной бомбардировки из кристаллического в аморфное состояние.

Наличие подвижных точечных дефектов с концентрациями, существенно превышающими равновесные, изменяет характеристики диффузии примесей и, в частности, может приводить к радиационно-стимулированной диффузии. Взаимодействуя со сложными комплексами, точечные дефекты могут ускорять их отжиг и, например, восстанавливать кристалличность аморфных слоев при температурах меньших, чем при термическом отжиге. Иными словами, упругие процессы могут при определенных условиях вызывать радиационно-стимулированный отжиг.

Смещение атомов из положения равновесия и как следствие этого разрыв связей в сложных соединениях могут приводить к изменению их химической структуры и вызывать протекание в них химических реакций.

Таким образом, возникновение радиационных дефектов при ионной бомбардировке, с одной стороны, дает мощное средство для контролируемого управления свойствами приповерхностных слоев твердых тел, с другой стороны, оно должно всегда учитываться при проведении с помощью ионных лучков тех или иных технологических операций или анализа.

Атомы или группы атомов в приповерхностном слое толщиной порядка 1 нм, получившие достаточно сильный импульс в направлении границы твердое тело — вакуум, могут выйти из мишени, в результате чего произойдет распыление вещества. Вылетающие при распылении атомы и целые «кусочки» вещества (кластеры), которые содержат десятки атомов, могут нахо-

даться в нейтральном, возбужденном или заряженном состояниях. Заряд может быть как положительным, так и отрицательным и равным не только одному, но и нескольким зарядам электрона. Явление катодного распыления широко используют в технологии. Оно находит применение для контролируемого удаления вещества с определенных участков образца (ионное травление). Распыленное вещество можно осадить на подложки и осуществить таким образом напыление тонких пленок. Анализируя распыленные частицы по массам, можно судить о составе мишени (вторичная ионная масс-спектрометрия). Атомы, группы атомов и ионы, вылетевшие в возбужденном состоянии в вакуум, могут переходить в невозбужденное состояние, испуская кванты света. Это явление в отличие от ионнолюминесценции, при которой свечение вызывается переходами электронов внутри твердого тела, называется ионно-фотонной эмиссией. Так как испускаемое свечение определяется структурой энергетических уровней вылетающих частиц, которая зависит от их сорта, то анализ спектров ионно-фотонной эмиссии дает возможность уславливать состав приповерхностных слоев исследуемого образца.

Если энергия, переданная атому при упругом столкновении, оказывается меньше энергии, необходимой для выбивания его из узла, то атом начинает колебаться около положения равновесия, растрачивая энергию на нагрев окружающей решетки. В конечном итоге в теплоту переходит и значительная часть энергии, переданной смещенным атомам. В результате электрон-фоонных взаимодействий почти вся энергия, растроченная при неупругих столкновениях, также превращается в тепловую. Исключение составляет лишь энергия, унесенная из образца вторичными частицами. Таким образом, как правило, более 90% всей внесенной ионами в твердое тело энергии превращается в теплоту, что, естественно, приводит к нагреву образца. Нагрев образца и все последующие процессы, которые могут возникнуть при достаточной мощности, выделяемой на единицу поверхности мишени (плавление, испарение вещества мишени, термоэмиссия электронов, термоизлучение и др.), в общем, ничем не отличаются от подобных процессов, происходящих при бомбардировке вещества электронами. При проведении технологических операций, очевидно, следует учитывать возможное влияние упомянутых про-

цессов на получаемый результат, однако непосредственно в вакуумной ионной технологии они, как правило, не используются, так как не выдерживают конкуренции с нагревом электронными пучками, получение которых значительно проще *).

Теряя свою энергию при электронных и ядерных взаимодействиях, ионы замедляются и, наконец, останавливаются внутри облучаемого образца. Так появляются внедренные ионы. Независимо от вещества мишени в нее можно внедрить атомы любых элементов таблицы Менделеева. Эта уникальная возможность широко используется. Соответствующая технологическая операция получила название ионного легирования или имплантации ионов. Изменяя примесный состав образцов с помощью ионного легирования, можно существенно изменять их свойства: электрические, химические, оптические, механические, эмиссионные. Так как имплантация ионов — процесс термодинамически неравновесный, то можно создавать сплавы и соединения, которые принципиально нельзя получать традиционными методами, а также достигать концентраций внедренной примеси, существенно превышающих предел растворимости данной примеси в веществе мишени. Естественно, что при благоприятных условиях внедренные ионы также могут вступать в химические реакции с веществом мишени. Это возможно как в процессе облучения, так и при последующей технологической обработке.

Если облучаемый образец тоньше, чем максимальная глубина внедрения ионов, то со стороны образца, противоположной облучаемой, будут появляться прошедшие ионы, которые могут находиться в различных зарядовых состояниях. В этом случае на обратной стороне происходят те же процессы, что и на лицевой, за исключением отражения ионов (на рис. 1.2 прошедшие ионы и процессы, с ними связанные, не показаны). Эффективность протекания этих процессов на обратной стороне будет другой из-за изменения энергии и углового распределения прошедших ионов по сравнению с исходными первичными. Однако в технологии прохождения ио-

*) В настоящем пособии не обсуждаются возможности плазменной технологии, где роль нагрева, в том числе и за счет «перегретых» ионов, весьма велика. Достаточно вспомнить такие процессы, как плазменная резка или сварка.

нов насквозь через образец — ситуация весьма редкая, поскольку глубины, на которые проникают ионы, если их энергия не превосходит 100 кэВ, не превышают, как правило, десятков — сотен нанометров.

Дополнительные особенности во взаимодействии ионов с веществом появляются, когда бомбардируется твердое тело, являющееся монокристаллом. Если в этом случае пучок ионов направлять под малыми углами к цепочкам атомов или к атомным плоскостям, то возникает явление, называемое *к а н а л и р о в а н и е м*. Ионы при движении «чувствуют» не отдельные атомы, а плоскости или цепочки как целые, поэтому близкие взаимодействия каналируемых ионов с атомами, находящимися в узлах кристаллической решетки, оказываются невозможными. Соответственно изменяются как абсолютные значения, так и относительный вклад различных типов потерь в торможение. Анизотропия кристалла влияет также на распределение вторичных и отраженных частиц по углам выхода. Все это делает возможным использовать большинство описанных здесь явлений, чувствительных к соотношению упругих и неупругих потерь, а также связанных с близкими взаимодействиями ионов с атомами, для определения степени совершенства кристаллической структуры образцов, их кристаллографической ориентации. В тех методах, где можно выделить сигнал, создаваемый в результате взаимодействия первичных ионов с определенным сортом атомов (рассеяние быстрых ионов, ионная оже-спектроскопия, регистрация характеристического рентгеновского излучения), возможно и определение локализации примесных атомов в элементарной ячейке кристаллической решетки.

Очевидно эффекты, вызванные анизотропностью монокристаллов, должны приниматься во внимание и могут быть использованы во всех процессах, связанных с направленным изменением свойств вещества (распыление, создание радиационных нарушений, ионное легирование и т. п.).

Таким образом, краткое рассмотрение процессов, происходящих при взаимодействии ускоренных ионов с веществом, показывает, что технологические возможности ионных пучков весьма велики. В тех же случаях, когда для технологических целей используют результаты упругих взаимодействий ионов с атомами вещества, а также внедрение ионов, ионные пучки становятся уникальным инструментом для изменения и контроля свойств твер-

дых тел. Основные достоинства ионной технологии практически совпадают с достоинствами электронной, к ним относятся:

- 1) универсальность;
- 2) легкость управления ионными пучками;
- 3) возможность полной автоматизации;
- 4) высокая чистота при протекании всех процессов.

Кроме того, существенным является возможность создания неравновесных метастабильных систем.

Ионная технология в настоящее время не только широко используется, но и бурно развивается. Большинство перечисленных приложений далеко не исчерпали всех возможностей ионной технологии, ряд из них находится на самой начальной стадии становления, и можно с уверенностью полагать, что дальнейшее развитие физики взаимодействия ускоренных ионов с веществом откроет новые перспективы.

Естественно, что использование электронных и ионных пучков в качестве технологического инструмента для изменения и контроля свойств объектов имеет и недостатки. К ним в первую очередь следует отнести: относительную сложность и высокую стоимость оборудования и соответственно более высокие требования к квалификации обслуживающего его персонала; недостаточную изученность физических процессов, происходящих при взаимодействии ионов и электронов с веществом. Первый недостаток всегда присущ переходу к новой, более современной технике. Можно представить, каких дополнительных затрат времени и труда наших далеких предков потребовал переход от обычной палки к каменному, а затем и бронзовому топору, но зато как расширились их технологические возможности. Второй недостаток несомненно будет преодолен с развитием науки.

ГЛАВА 2

ДВИЖЕНИЕ УСКОРЕННЫХ ИОНОВ В ВЕЩЕСТВЕ

§ 2.1. Торможение и рассеяние ионов

При описании движения ионов в среде следует учитывать два взаимосвязанных процесса: изменение направления их движения, т. е. рассеяние, и изменение их энергии — торможение. В настоящей главе будет уделено внимание лишь тем механизмам взаимодействия ионов

с твердым телом, которые дают основной вклад в рассеяние и торможение частиц. Будем рассматривать отдельно упругие и неупругие взаимодействия (см. гл. I), считая, что они независимы.

Упругие столкновения. Процессы взаимодействия ионов с веществом, находящимся в конденсированном состоянии, как правило, описывают с помощью представления о последовательных парных столкновениях иона с отдельными атомами. Связь между этими атомами не учитывается. Такое приближение справедливо, если расстояния между ионом и атомом, на которых происходят основные изменения состояний сталкивающихся частиц, меньше, чем расстояния между соседними атомами среды, и энергия, передаваемая при каждом столкновении, больше энергии связи атомов в веществе. Это выполняется при высоких энергиях ионов.

Упругое рассеяние первичной частицы на атоме описывается зависимостью дифференциального сечения рассеяния на заданный угол $d\sigma_n$ *) от параметров сталкивающихся частиц ($Z_1, Z_2, M_1, M_2, E_1, \theta_1$) или зависимостью сечения столкновения с передачей атому определенной энергии $d\sigma_n(Z_1, Z_2, M_1, M_2, E_1, T_n)$. Здесь Z_1, Z_2 — атомные номера падающего иона и атома; M_1, M_2 — их массовые числа; E_1 — энергия иона до столкновения; T_n — энергия, переданная атому, и θ_1 — угол рассеяния первичной частицы в лабораторной системе координат.

Далее для определенности, если не будет особой оговорки, индекс «1» будет приписываться величинам, характеризующим первичную частицу, а «2» — атом; индекс n будет относиться к упругим, а e — к неупругим взаимодействиям.

Заметим, что из законов сохранения энергии и импульса

$$T_n = \Delta E_1 \sin^2(\varphi/2); \quad (2.1)$$

$$\operatorname{tg} \theta_1 = M_2 \sin \varphi (M_1 + M_2 \cos \varphi)^{-1}; \quad \theta_2 = (\pi - \varphi)/2; \quad (2.2)$$

*) Дифференциальным поперечным сечением какого-либо процесса, например рассеяния на заданный угол θ_1 , называется коэффициент пропорциональности между числом частиц, испытавших рассеяние в диапазоне углов от θ_1 до $\theta_1 + d\theta_1$ на заданном рассеивающем центре, и числом частиц, упавших на единицу поверхности. В силу симметрии потенциала взаимодействия рассеяние не зависит от азимутального угла и поэтому в данном случае $d\sigma_n$ проинтегрировано по всем возможным значениям этого угла от 0 до 2π .

$$\Lambda = 4M_1M_2/(M_1 + M_2)^2, \quad (2.3)$$

где φ — угол рассеяния иона в системе центра масс *); θ_2 — угол, под которым начинает двигаться атом по отношению к направлению первоначального движения первичного иона; Λ — максимально возможная доля E_1 , которая может быть передана покоящемуся атому.

Очевидно, что для нахождения $d\sigma_n$ необходимо знать

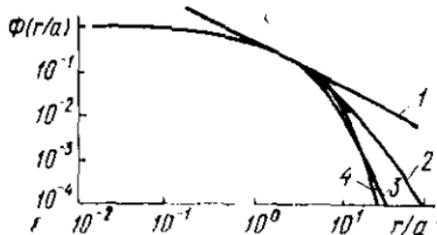


Рис. 2.1. Функции экранирования кулоновского потенциала для разных приближений:

1 — Нильсен; 2 — Томаса — Ферми; 3 — УХБ; 4 — Мольер

закон, по которому происходит взаимодействие частиц, т. е. зависимость потенциальной энергии взаимодействия V от расстояния между частицами r . $V(r)$ обычно называют потенциалом взаимодействия.

При больших энергиях и рассеянии на большие углы, когда ядра сталкивающихся частиц сближаются на расстояния, мень-

шие радиусов электронных орбит, взаимодействие должно происходить в соответствии с законом Кулона:

$$V(r) = Z_1 Z_2 e^2 / r. \quad (2.4)$$

Если условие такого сближения не выполняется, то должно быть учтено экранирующее действие электронов. Обычно это делается введением функции экранирования $\Phi(r/a)$, где a — параметр экранирования:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi(r/a). \quad (2.5)$$

Функцию $\Phi(r/a)$ необходимо выбирать таким образом, чтобы она давала максимальное приближение к реальности по крайней мере для того диапазона r , который определяет интересующий нас в конкретном случае эффект. Кроме того, желательно, чтобы она имела удобную для математической обработки форму. Обычно $\Phi(r/a)$ вводят либо на основании тех или иных теоре-

*) Систему центра масс вводят для упрощения расчетов. При этом к скоростям частиц в лабораторной системе координат прибавляется такой вектор скорости, чтобы центр масс (центр инерции) в новой системе покоился.

тических предпосылок, либо эмпирически, либо комбинируя и то, и другое, подгоняя теоретические параметры под существующие экспериментальные данные.

Рассмотрим некоторые функции экранирования $\Phi(r/a)$, которые достаточно широко используют в настоящее время. Их вид показан на рис. 2.1.

И. Линдхард, М. Шарф, Х. Шиотт (ЛШШ) и О. Б. Фирсов рассматривали взаимодействие атомов, распределение плотности электронов по радиусу которых описывается статистической моделью атома Томаса — Ферми. Функция экранирования в этом случае является функцией Томаса — Ферми $\varphi_0(r/a)$ (2 на рис. 2.1) и не имеет точного аналитического представления, однако $\varphi_0(r/a)$ протабулирована и может быть найдена в справочниках.

Параметр экранирования a несколько отличается у разных авторов. По ЛШШ

$$\Phi_L = \varphi_0(r/a_L); a_L = 0,8853a_0(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}, \quad (2.6)$$

а по О. Б. Фирсову

$$\Phi_F = \varphi_0(r/a_F); a_F = 0,8853a_0(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{-2/3}. \quad (2.7)$$

Здесь $a_0 = 0,0529$ нм — радиус первой орбиты в атоме водорода по Бору.

Функция экранирования, предложенная Ж. Мольер (4 на рис. 2.1):

$$\Phi_M(r/a) = \sum_{i=1}^3 C_i \exp(-b_i r/a), \quad (2.8)$$

где $\sum_{i=1}^3 C_i = 1$ и $C_1 = 0,35$; $C_2 = 0,55$; $C_3 = 0,1$; $b_1 = 0,3$;

$b_2 = 1,2$; $b_3 = 6,0$.

У. Уилсон, Л. Хагмарк, П. Бирзак (УХБ) (3 на рис. 2.1) в приближении статистической модели атома Томаса — Ферми — Дирака и с использованием квантовомеханических плотностей электронов рассчитали $V(r)$ для ряда пар взаимодействующих частиц. Усреднив эти результаты, они аппроксимировали их зависимостью, по форме совпадающей с (2.8), но с другими параметрами:

$$\begin{aligned} C_1 &= 0,0069; C_2 = 0,1669; C_3 = 0,8262; \\ b_1 &= 0,1318; b_2 = 0,3079; b_3 = 0,9168. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Из сравнения функций экранирования видно, что при уменьшении r все они стремятся к единице. Это естественно, так как в области $r/a \ll 1$ должен «работать» чисто кулоновский потенциал. Вплоть до $r/a=1$ функции практически совпадают, при $r>a$ наблюдается заметное расхождение. Конечно, ни одна из приведенных здесь $\Phi(r/a)$ не является абсолютно точной. Ясно, например, что у реальной функции экранирования $d^2\Phi/dr^2$ должна быть знакопеременной величиной, поскольку в реальном атоме плотность электронов немонотонно зависит от r (электроны расположены в оболочках), а для всех приведенных $\Phi(r/a)$ этого не наблюдается.

Какая из моделей является наиболее близкой к реальности, трудно определить теоретически, поэтому следует обратиться к эксперименту. Из экспериментальных данных, полученных при измерении пробегов ионов в твердых телах, следует, что из рассматриваемых $\Phi(r/a)$ лучше всего, по-видимому, использовать экранирующую функцию УХБ (2.9). Достаточно близок к истинному потенциал Мольер (2.8) [везде, конечно, в соответствии с (2.5) имеются в виду произведения функций экранирования на (2.4)]. Использование функции Томаса—Ферми в качестве экранирующей дает хорошее соответствие с экспериментом для области $r \leq 0,1$ нм, тогда как при достаточно больших r статистическая модель атома перестает быть справедливой и дает слишком медленный спад концентрации экранирующих электронов.

Для отдельных участков r в качестве функции экранирования можно использовать степенные функции, например предложенную К. Нильсен: $V(r) \sim 1/r^2$. В этом случае функция экранирования выглядит чрезвычайно просто (1 на рис. 2.1):

$$\Phi_H(r/a) = 0,416 a/r. \quad (2.10)$$

В качестве a здесь используется параметр экранирования в модели Томаса—Ферми. Видно, что (2.10) является хорошим приближением для $0,5 a < r < 5a$. Большим удобством степенных функций является простота расчетов и то, что, используя их, можно получить результаты в аналитической форме. Поэтому экранирующие функции вида $\Phi(r) \sim r^{-(n-1)}$ используют достаточно часто, причем значение n берут тем больше, чем дальше от ядра располагается аппроксимируемый участок.

Зная вид $V(r)$, можно определить и дифференциальное сечение рассеяния на угол φ . Если прицельному па-

параметру p соответствует рассеяние на угол φ , а $p + dp$ соответственно $\varphi - d\varphi$, то

$$d\sigma_n = 2\pi p dp = 2\pi p(\varphi) \left| \frac{dp}{d\varphi} \right| d\varphi,$$

или, при переходе к телесному углу $d\Omega = 2\pi \sin \varphi d\varphi$,

$$d\sigma_n(\varphi) = \frac{p(\varphi)}{\sin \varphi} \left| \frac{dp}{d\varphi} \right| d\Omega. \quad (2.11)$$

Воспользовавшись законом сохранения энергии и момента импульса, можно получить связь между прицельным параметром и углом рассеяния. В системе центра масс она выглядит так:

$$\varphi = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{p}{r^2} \left[1 - \frac{V(r)}{E_{\text{отн}}} - \frac{p^2}{r^2} \right]^{-1/2} dr. \quad (2.12)$$

Здесь $E_{\text{отн}} = E_1 M_2 (M_1 + M_2)^{-1}$, а r_{\min} — расстояние минимального сближения, определяемое из соотношения $1 - [V(r_{\min})/E_{\text{отн}}] - (p^2/r_{\min}^2) = 0$. Дальнейшее нахождение $d\sigma_n$ принципиально не представляет трудностей. Однако интеграл в выражении (2.12) имеет аналитическое решение только для ограниченного числа потенциалов взаимодействия $V(r)$, таких, как (2.4) или с $\Phi(r/a)$, определяемой (2.10); в остальных случаях требуется численный расчет.

Для рассмотрения процессов взаимодействия между атомными частицами удобно ввести безразмерную приведенную энергию

$$\varepsilon = aE_{\text{отн}}/(Z_1 Z_2 e^2) = aM_2 E_1 / [Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2)]. \quad (2.13)$$

Если теперь ввести безразмерный параметр

$$t = \varepsilon^2 \sin^2(\varphi/2) = \varepsilon^2 T_n / T_m, \quad (2.14)$$

где $T_m = \Lambda E_1$ и Λ определено формулой (2.3), то $d\sigma_n$ можно представить в виде функции одного аргумента t , а не двух φ, E_1 , как это было раньше. Решение (2.11) с учетом (2.12) теперь принимает вид

$$d\sigma_n = -\pi a^2 \frac{dt}{2t^{3/2}} f(t^{1/2}), \quad (2.15)$$

где приведенное сечение рассеяния $f(t^{1/2})$ — функция, определяемая потенциалом взаимодействия. Для каждого из потенциалов взаимодействия, приведенных выше,

зависимость $f(t^{1/2})$ является универсальной, т. е. не зависит от конкретной пары ион—атом. На рис. 2.2 показаны результаты расчета приведенного дифференциального сечения рассеяния f для некоторых видов потенциала взаимодействия. Здесь же показана экспериментальная зависимость $f(t^{1/2})$, построенная на основании данных, полученных при измерении пробегов ионов (3). При больших значениях параметра t , т. е. при больших энергиях ионов и больших углах рассеяния, все зависимости

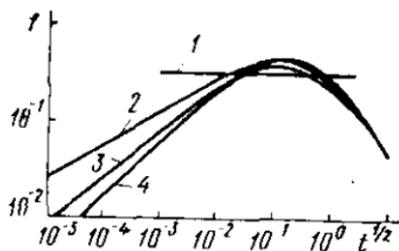


Рис. 2.2. Зависимости $f(t^{1/2})$ в приближении:

1 — Нильсен; 2 — Томаса — Ферми; 3 — экспериментальная; 4 — Мольер

кроме 1) совпадают и $f(t^{1/2}) = 0,5t^{-1/2}$, что характерно для чисто кулоновского рассеяния. В области $t^{1/2} < 5 \cdot 10^2$ наблюдаются заметные расхождения между приближениями, и экспериментально полученная зависимость $f(t^{1/2})$ лежит в промежутке между функцией экранирования Томаса — Ферми и Мольер, причем

ближе к последней. Отметим, что зависимости $f(t^{1/2})$, полученные из экспериментов по рассеянию ионов на атомах, а не из данных по пробегам, когда происходит фактически сглаживание $f(t^{1/2})$, являются немонотонными. Это связано с оболочечной структурой распределения электронов в атомах и ионах.

Так как функции $f(t^{1/2})$ для большинства потенциалов нельзя получить в аналитической форме, то желательно хотя бы приближенно представить их в виде аналитического выражения. Для потенциала (2.6) это сделал К. Б. Уинтербон:

$$f(t^{1/2}) = \lambda t^{1/2-m} [1 + (2\lambda t^{1-m})^q]^{-1/q}, \quad (2.16)$$

где $\lambda = 1,309$; $m = 1/3$; $q = 2/3$. Оказалось, что приведенные ранее экспериментальные данные хорошо описываются этим же приближением, если в (2.16) считать $\lambda = 2,54$; $m = 0,25$; $q = 0,475$. Наконец, на основании аппроксимационной формулы для удельных потерь энергии [см. далее (2.25)] получено приближение

$$f(t^{1/2}) = A(t^{3/4} + 3Bt^{1/4}) [2(B + t^{1/2})^2]. \quad (2.17)$$

При рассмотрении приведенного сечения рассеяния, рассчитанного на основании (2.10) (1 на рис. 2.2), видно,

что $V(r) \sim r^{-2}$ с соответствующим коэффициентом дает удовлетворительное, с точностью $\approx 30\%$, согласие с другими потенциалами и экспериментом в диапазоне $10^{-2} \leq t^{1/2} \leq 2$.

Для степенных экранирующих функций [$\Phi(r/a) \sim \sim r^{-(n-1)}$] в общем случае $f(t^{1/2}) = \lambda_n t^{(n-2)/(2n)}$, где $\lambda_1 = 0,5$; $\lambda_2 = 0,327$; $\lambda_3 = 1,309$. Очевидно, что $n=1$ соответствует резерфордскому рассеянию, т. е. $t^{1/2} \gg 1$, а $n=3$, наоборот, лучше применять для малых t .

Если известно $d\sigma_n(\theta_1)$ или $d\sigma_n(T_n)$, то не представляет принципиальной сложности определить удельные потери энергии при упругих соударениях вдоль траектории частицы $(dE/dR)_n$, т. е. определить энергию, теряемую первичной частицей в таких взаимодействиях на единицу длины пробега. Действительно, для вещества, состоящего из атомов одного сорта,

$$(dE/dR)_n = -n_0 \sigma_n \bar{T}_n, \quad (2.18)$$

где n_0 — концентрация атомов в твердом теле; σ_n — полное сечение упругого взаимодействия, которое определяет вероятность упругого соударения с передачей любой энергии, и \bar{T}_n — средняя энергия, передаваемая атому в таком столкновении. Знак минус в (2.18) означает, что происходит уменьшение энергии иона. Как известно, среднее значение величины, в данном случае \bar{T}_n , есть

$$\bar{T}_n = \int_0^{T_m} T_n d\varepsilon_n(T_n) / \int_0^{T_m} d\varepsilon_n(T_n) = \varepsilon_n^{-1} \int_0^{T_m} T_n d\varepsilon_n,$$

где, согласно (2.3), $T_m = \Lambda E_1$. Таким образом,

$$(dE/dR)_n = -n_0 \int_0^{T_m} T_n d\varepsilon_n = -n_0 S_n; \quad S_n = \int_0^{T_m} T_n d\varepsilon_n(T_n). \quad (2.19)$$

Величина S_n называется ядерной тормозной способностью на атом или сечением ядерного (упругого) торможения и равна потере энергии на единицу длины в среде с единичной концентрацией ($n_0 = 1$).

Удельные потери энергии в упругих взаимодействиях $(dE/dR)_n$ удобно выразить через приведенную безразмерную энергию (2.13) и приведенный безразмерный пробег:

$$\rho = 4R\pi a^2 n_0 M_1 M_2 (M_1 + M_2)^{-2}. \quad (2.20)$$

Здесь R — размерный пробег; a — соответствующий параметр экранирования. В этом случае

$$(d\varepsilon/d\rho)_n \equiv s_n(\varepsilon) = (dE/dR)_n \frac{\varepsilon}{E} \frac{R}{\rho} \quad (2.21)$$

в рамках рассматриваемых здесь приближений является универсальной функцией для любых пар ион — мишень. Для большинства потенциалов зависимости $s_n(\varepsilon)$ могут

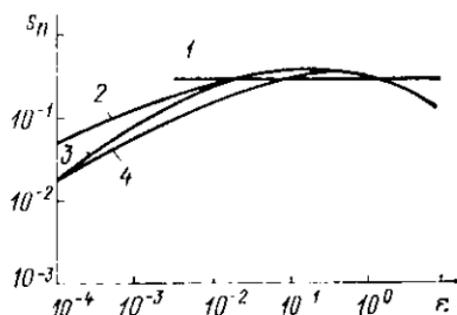


Рис. 2.3. Зависимости $s_n(\varepsilon)$ в приближении:

1 — Нильсен; 2 — Томаса — Ферми; 3 — Мольтер; 4 — УХБ

быть получены только численными методами. Результаты таких расчетов для ряда потенциалов взаимодействия представлены на рис. 2.3. Точное аналитическое решение можно получить для потенциала $V(r) \sim r^{-2}$

(2.10). В этом случае $(d\varepsilon/d\rho)_n \equiv s_n^0 = 0,327$, причем в диапазоне $0,08 \leq \varepsilon \leq 2$ значения s_n^0 в пределах $\approx 20\%$ соответствуют s_n , полученным

для потенциалов с экранирующими функциями (2.6) — (2.9). В общем случае для степенных потенциалов $V(r) \sim r^{-n}$

$$s_n(\varepsilon) = \lambda_n \varepsilon^{1-2/n} / [2(1-1/n)], \quad (2.22)$$

причем $\lambda_2 = 0,327$; $\lambda_3 = 1,309$.

Так как с неаналитическими функциями работать неудобно, то был предложен целый ряд аппроксимаций, с хорошей точностью воспроизводящих зависимости $(d\varepsilon/d\rho)_n$ от энергии ε для различных потенциалов взаимодействия. В качестве примера в табл. 2.1 приведены параметры аппроксимирующей функции

$$s_n(\varepsilon) = 0,5 \ln(1 + \varepsilon) / (\varepsilon + A\varepsilon^B). \quad (2.23)$$

Заметим, что для $\varepsilon \ll 1$ формула (2.23) существенно упрощается:

$$s_n = \varepsilon^{1-B} / (2A). \quad (2.24)$$

Простая аналитическая аппроксимация $(d\varepsilon/d\rho)_n$ найдена В. В. Юдиным:

$$(d\varepsilon/d\rho)_n = A \sqrt{\varepsilon} / (B + \varepsilon); \quad A = 0,45; \quad B = 0,3. \quad (2.25)$$

В диапазоне $0,05 < \epsilon < 10$ значения $(d\epsilon/d\rho)_n$, полученные с помощью (2.25), совпадают с $s_n(\epsilon)$, рассчитанными в приближении ЛШШ с точностью $\pm 10\%$. Оказалось также, что при меньших значениях ϵ эта формула дает значения $(d\epsilon/d\rho)_n$, близкие к теоретическим в приближении УХБ.

Таблица 2.1

Экранирующая функция	Константы		Наибольшее отклонение от действительных значений ($10^{-4} < \epsilon < 10$), %
	A	B	
Томаса — Ферми (2.6), (2.7)	0,10396	0,50793	-2,9, при $\epsilon=0,1$ +2,3 » $\epsilon=0,002$
Мольер (2.8)	0,051953	0,32011	-1,7 » $\epsilon=0,001$ +3,9 » $\epsilon=0,5$
УХБ (2.9)	0,14120	0,42059	-12,5 » $\epsilon=1$ +5,7 » $\epsilon=0,02$

Для сравнения с экспериментальными данными обратимся, например, к результатам, полученным С. Калбитцером и Х. Этцманом при измерении глубины проникновения тяжелых ионов в очень широком диапазоне ϵ ($4 \times 10^{-5} \leq \epsilon \leq 3$). Эти данные в пределах $\approx 10\%$ ложатся на кривую 4 рис. 2.3. Что касается экспериментов других авторов, то в ряде случаев полученные ими значения превышают теоретические в диапазоне $0,1 \leq \epsilon \leq 10$. Это может быть связано с систематическими погрешностями при проведении эксперимента, с влиянием кристалличности образцов или с недостатками теории.

Так как траектория каждого иона индивидуальна и столкновения носят случайный характер, то для каждого конкретного иона удельные потери энергии могут несколько отличаться от среднего значения $(dE/dR)_n$, получаемого из формулы (2.19). Таким образом, существует распределение $w[(dE/dR)_n, E_1]$, которое определяет плотность вероятности того, что ион с энергией E_1 будет иметь удельные потери $(dE/dR)_n$.

Как же рассчитать среднеквадратическое отклонение (страгглинг) удельных потерь энергии,

т. е. дисперсию распределения $\omega[(dE/dR)_n, E_1]$? Возьмем небольшой отрезок траектории ΔR так, чтобы потеря энергии на нем была достаточно мала. Тогда сечение $d\sigma_n$ передачи энергии T_n при упругом соударении на этом отрезке можно считать постоянным. Среднее число столкновений иона с передачей энергии в пределах от T_n до $T_n + dT_n$ в этом случае $\bar{n}_y = n_0 \Delta R d\sigma_n$. Из-за статистического характера взаимодействия для некоторого иона

Таблица 2.2

Номер формулы экран-рующей функции	Константы				Наибольшее отклонение от действительных значений, %
	A	B	C	D	
(2.7)	1,3329	1,4358	6,6276	0,82646	-0,7 при $\epsilon = 0,0005$ +0,8 » $\epsilon = 0,0001$
(2.8)	0,18696	1,6828	6,9825	0,94342	-0,5 » $\epsilon = 0,5$ +0,5 » $\epsilon = 1$
(2.9)	0,37492	1,6119	4,9882	1,0965	-2,4 » $\epsilon = 0,1$ +2,7 » $\epsilon = 1$

число столкновений может быть равным n_y с вероятностью, определяемой законом Пуассона: $\bar{n}_y^{n_y} e^{-\bar{n}_y} / (n_y!)$. Средняя потеря энергии на пути ΔR в столкновениях с передачей энергии T_n равна $\overline{\Delta E_T} = T_n \bar{n}_y$, а потеря для n_y столкновений $-\Delta E_T = T_n n_y$. Средний квадрат разброса энергии по определению есть $(\Delta E_T - \overline{\Delta E_T})^2 T_n^2 (n_y - \bar{n}_y)^2$. Анализ закона Пуассона показывает, что $(n_y - \bar{n}_y)^2 = \bar{n}_y$, т. е. $(\Delta E_T - \overline{\Delta E_T})^2 = (\Delta E_T^2 - \overline{\Delta E_T^2}) = T_n^2 \bar{n}_y$. На самом деле возможны любые столкновения с передачей энергии от 0 до $T_m = \Lambda E_1$, поэтому для получения среднего квадрата флуктуации потери энергии во всех таких столкновениях $\Delta \psi^2$ необходимо последний результат проинтегрировать по всем возможным вариантам передачи энергии. Тогда $\Delta \psi^2 = (\Delta E - \overline{\Delta E})^2 = n_0 \Delta R \int T_n^2 d\sigma_n$. Отсюда средний квадрат флуктуации удельных потерь энергии

$$\frac{d\psi^2}{dR} = \frac{\Delta\psi^2}{\Delta R} \Big|_{\Delta R \rightarrow 0} = n_0 \int T_n^2 d\sigma_n = n_0 \Omega_n^2, \quad (2.26)$$

$$\Omega_n^2 = \int T_n^2 d\sigma_n = \pi (4Z_1 Z_2 e^2 M_1)^2 (M_1 + M_2)^{-2} \omega(\epsilon). \quad (2.27)$$

Заметим, что Ω_n^2 численно равно $d\psi^2/dR$ в среде с единичной концентрацией. Величины Ω_n^2 и ω для большинства потенциалов взаимодействия нельзя представить в аналитической форме, они могут быть получены только путем численного интегрирования (2.26). Результаты таких расчетов для ряда потенциалов можно аппроксимировать например, выражением

$$\omega(\epsilon) = 1 / (4 + A\epsilon^{-B} + C\epsilon^{-D}), \quad (2.28)$$

Значения коэффициентов, а также наибольшие отклонения от истинных расчетных значений приведены в табл. 2.2.

Зависимости $\omega(\epsilon)$ для потенциалов, перечисленных в табл. 2.2, показаны на рис. 2.4. Если при $\epsilon \ll 1$ различие между этими зависимостями весьма заметно, то при дальнейшем увеличении ϵ оно уменьшается и ω стремится к значению 0,25, характерному для резерфордского рассеяния на неэкранированном кулоновском потенциале взаимодействия (2.4). Наконец, для степенных потенциалов взаимодействия $\omega(\epsilon)$ можно получить в аналитическом виде, причем для заданного n $\omega \sim \epsilon^{2-2/n}$. Таким образом, из всего сказанного следует, что современное состояние теории позволяет с неплохой точностью рассчитывать удельные потери энергии и дифференциальные сечения рассеяния, а также их среднеквадратичные флуктуации в случае упругих взаимодействий.

Неупругие столкновения. Рассмотрим теперь неупругие взаимодействия между сталкивающимися атомными частицами. Напомним, что в этом случае кинетическая энергия движущегося иона расходуется на электронные переходы в атомах (или между различными разрешенными зонами твердого тела), а также на возбуждение

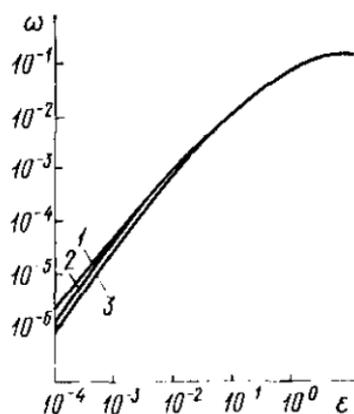


Рис. 2.4. Зависимости $\omega(\epsilon)$ в приближении: 1 — Томаса — Ферми; 2 — Мольер; 3 — УХБ

коллективных колебаний электронов. Как и в случае упругих соударений, здесь можно ввести величину $d\sigma_e$ — дифференциальное сечение передачи энергии электронам атома в диапазоне от T_e до $T_e + dT_e$ и соответственно S_e — электронное (неупругое) сечение торможения, определяемое аналогично (2.19):

$$S_e = \int T_e d\sigma_e, \quad (2.29)$$

где интегрирование ведется по всем возможным значениям передаваемой энергии T_e . Очевидно, и для неупругих соударений S_e связано с удельными потерями в неупругих взаимодействиях $(dE/dR)_e$ соотношением

$$(dE/dR)_e = -n_0 S_e. \quad (2.30)$$

Вычислить $d\sigma_e$ для конкретных пар ион — твердое тело очень сложно, поэтому рассмотрим только зависимости сечения торможения от энергии и вида взаимодействующих частиц.

Для случая торможения относительно медленных и достаточно тяжелых ионов имеются две теории, созданные О. Б. Фирсовым, а также И. Линдхардом и М. Шарфом. Обе они основаны на модели атома Томаса—Ферми. В теории О. Б. Фирсова считается, что при сближении соударяющиеся атомы образуют квазимолекулу. При этом между составляющими данную молекулу атомами происходит обмен электронами. За счет такого процесса часть кинетической энергии движущегося атома передается электронам покоявшегося. Если выполнить на основе этого предположения расчет, то оказывается, что удельные потери энергии в неупругих взаимодействиях пропорциональны скорости иона v_1 :

$$(dE/dR)_e = -2,34 \cdot 10^{-23} n_0 (Z_1 + Z_2) v_1. \quad (2.31)$$

Здесь скорость выражена в см/с; n_0 — в см⁻³ и $(dE/dR)_e$ — в эВ/см.

Линейную зависимость от скорости иона получили также И. Линдхард и М. Шарф:

$$s_e(\epsilon) = -k_e \epsilon^{1/2}; \quad k_e = 0,0793 \frac{Z_1^{1/2} Z_2^{1/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4}} \frac{(M_1 + M_2)^{3/2}}{M_1^{3/2} M_2^{1/2}} \xi_e, \quad (2.32)$$

где ξ_e — имеет порядок $1 - 2$ ($\xi_e \approx Z_1^{1/6}$).

Формулы (2.31) и (2.32) справедливы, когда $v_1 < v_0 Z_1^{2/3}$ ($v_0 = 2,19 \cdot 10^8$ см/с — скорость электрона на первой орбите атома водорода, по Бору). Заметим также, что в отличие от $s_n(\epsilon)$ функция $s_c(\epsilon)$ не является для обеих моделей универсальной для любой пары ион — атом мишени при использовании безразмерных энергии ϵ (2.13) и пробега ρ (2.21). Однако, например, для (2.32) большинство комбинаций даст значения k_c , лежащие в промежутке 0,1—0,25.

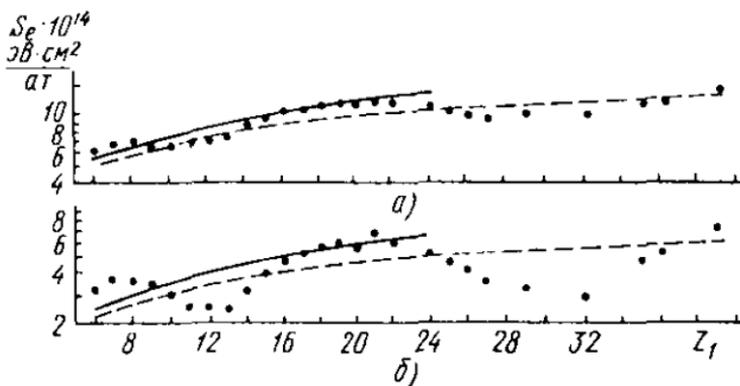


Рис. 2.5. Зависимости $S_c(Z_1)$:

a - $v_1 = 0,91 v_0$; *б* - $v_1 = 0,41 v_0$. Точки — экспериментальные данные; сплошные линии — теоретический расчет по Фирсову; пунктирные — по ЛШШ

Насколько соответствуют приближения (2.31) и (2.32) экспериментальным данным? В качестве примера на рис. 2.5 показана экспериментальная зависимость S_c от атомного номера иона Z_1 для ионов со скоростями $v_1 = 0,41 v_0$ и $v_1 = 0,91 v_0$, тормозящихся в углеродной мишени. Здесь же приведены расчетные кривые, полученные по теории Фирсова и Линдхарда. Видно, что для этого случая различия в абсолютных значениях S_c , полученных экспериментально и теоретически, не столь уж велики, особенно если учесть достаточно грубый характер теоретических моделей. Обращают на себя внимание осцилляции величины S_c , полученные экспериментально. Также немонотонно при $v_1 = \text{const}$ зависит S_c и от сорта атомов, составляющих мишень, т. е. от Z_2 . Отклонения от среднего уровня в «неблагоприятных» случаях могут составлять 50% и даже больше. Эти отклонения от теоретической зависимости связаны с тем, что при выводе выражений (2.32) и (2.31) используется модель атома Тома-

са—Ферми, в которой плотность электронов монотонно спадает по мере увеличения расстояния от ядра. На самом деле, во-первых, электроны располагаются в отдельных оболочках и, во-вторых, размеры этих оболочек по мере продвижения по таблице элементов Менделеева изменяются немонотонно. Если учесть реальное распределение электронов в атоме, то, используя модель Фирсова для передачи кинетической энергии от движущейся атомной частицы электронам покоящегося атома, теоретически можно получить также осциллирующие зависимости $S_e(Z_1)$, $S_e(Z_2)$, которые достаточно хорошо совпадают с экспериментом.

При высокой энергии первичного иона, когда его скорость превышает скорости электронов на атомных орбитах, задача нахождения $(dE/dR)_e$ существенно упрощается. В этом случае налетающая частица теряет свои электроны и экранирования ими заряда eZ_1 не происходит, а электроны твердого тела в среднем получают энергию, заметно превосходящую энергию их связи с атомами. В результате электронное торможение в первом приближении можно рассматривать как передачу энергии свободным электронам мишени при упругих соударениях с ними при чисто кулоновском потенциале взаимодействия между ионом и электроном. Для расчета сечения торможения в электронных взаимодействиях $S_e(E)$ можно воспользоваться формулой (2.19), описывающей торможение в упругих взаимодействиях, заменив в ней n_0 на $n_0 Z_2$, поскольку концентрация электронов в веществе в Z_2 раз больше концентрации атомов. Значения $d\sigma_n(T_n)$ в (2.19) для потенциала (2.4) определяются хорошо известной формулой Резерфорда

$$d\sigma_R = 2\pi Z_1^2 Z_2^2 e^4 (T M_2 v_1^2)^{-1} dT, \quad (2.33)$$

которая может быть выведена на основе соотношений (2.1), (2.11) и (2.12). Для рассматриваемого случая, когда второй частицей является электрон, в (2.33) $Z_2=1$, $M_2=m$ и энергия, передаваемая второй частице, $T=T_e$. Наконец, в качестве нижнего предела интеграла, определяющего значение тормозного сечения в (2.19), необходимо взять не нуль, а некое минимальное значение энергии, которое можно передать электрону, так как на самом деле электроны связаны с атомами среды. В рамках данной модели взаимодействия с квазисвободными элект-

тронами это должна быть некая эффективная энергия ионизации \hat{I} . Тогда получим

$$\left(\frac{dE}{dR}\right)_e = -n_0 Z_2 \int_{\hat{I}}^{T_m} T d\sigma_R = -n_0 Z_2 \int_{\hat{I}}^{T_m} 2\pi T Z_1^2 e^4 (m v_1^2 T^2)^{-1} dT,$$

$$\text{где } T_m = \frac{4M_1 m E_1}{(M_1 + m)^2} \simeq \frac{4m}{M_1} E_1 = 2m v_1;$$

v_1 — скорость первичного иона; $d\sigma_R$ — сечение Резерфордского рассеяния. После вычисления интеграла имеем

$$\left(\frac{dE}{dR}\right)_e = (2\pi Z_2 n_0 Z_1^2 e^4 / m v_1^2) \ln(2m v_1^2 / \hat{I}). \quad (2.34)$$

Это выражение получено в весьма грубых предположениях: электроны рассматриваются свободными вплоть до передаваемых энергий, равных \hat{I} ; не очень ясно, что такое \hat{I} ; пренебрегается возбуждением электронов и т. п., однако зависимость (2.34) правильно передает вид $(dE/dR)_e$ для

$v_1 \gg v_0 Z_1^{2/3}$, а именно: независимость удельных потерь от массы первичной частицы и обратную пропорциональность S_e квадрату скорости иона с точностью до логарифмического члена. Более корректного рассмотрения в рамках настоящего курса, видимо, проводить нет смысла, так как в большинстве технологических приложений в настоящее время не используются ионы со столь высокими скоростями.

Среднеквадратичные флуктуации удельных потерь энергии в электронных столкновениях для энергий $E_1 \ll \ll 100$ кэВ обычно много меньше, чем страгглинг для упругих потерь в силу квазинепрерывности электронного торможения. Так как в настоящее время именно этот диапазон энергий первичных ионов является основным для ионной технологии, то на вычислении величин Ω_e^2 мы останавливаться не будем.

Теперь рассмотрим вопрос о том, как соотносятся между собой электронные и ядерные потери для различных случаев. Для этого обратимся к рис. 2.6, где показаны зависимости $(d\varepsilon/d\rho)_n$ и $(d\varepsilon/d\rho)_e$ в приближении,

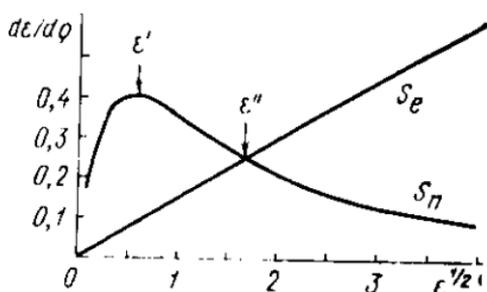


Рис. 2.6. Зависимости $s_n(\epsilon)$ и $s_e(\epsilon)$ в модели ЛШШ

использованном Линдхардом, Шарфом и Шиоттом, от приведенной энергии ϵ . Для удобства изображения $(d\epsilon/d\rho)_c$ по горизонтальной оси отложена величина $\epsilon^{1/2}$. Значение k_c в формуле (2.32) для неупругих потерь принято равным 0,15. На рисунке ϵ' — энергия, соответствующая максимуму упругих потерь в модели ЛШШ ($\epsilon' = 0,35$); ϵ'' — энергия, при которой $(d\epsilon/d\rho)_n = (d\epsilon/d\rho)_c$. Так как $s_e(\epsilon)$ не является универсальной функцией приведенной энергии, то значения ϵ'' зависят от конкретной пары ион—атом мишени. Если вспомним аппроксимационную формулу (2.25) и то, что $s_c = k_c \epsilon^{1/2}$, то получим

Таблица 2.3

Ион	$E', \text{кэВ}$			$E'', \text{кэВ}$			$E''', \text{кэВ}$
	Si	Ge	Sn	Si	Ge	Sn	
B	3	7	12	17	13	10	$3 \cdot 10^3$
P	17	29	45	140	140	130	$3 \cdot 10^4$
As	73	103	140	800	800	800	$2 \cdot 10^5$
Bi	530	600	700	6000	6000	6000	$2 \cdot 10^6$

$\epsilon'' = (0,45/k_c) - 0,3$. Это значит, что для большинства комбинаций $\epsilon'' = 1,5 \div 4,5$. Таким образом, при малых значениях ϵ ($\epsilon < \epsilon''$) преобладают упругие потери, а при больших — неупругие. Каким же значениям энергии соответствуют величины ϵ' и ϵ'' для конкретных случаев? Эти данные представлены в табл. 2.3 для трех сортов атомов мишеней ($^{28}_{14}\text{Si}$, $^{73}_{32}\text{Ge}$ и $^{119}_{50}\text{Sn}$) и четырех сортов ионов ($^{11}_5\text{B}$, $^{31}_{15}\text{P}$, $^{75}_{35}\text{As}$, $^{209}_{83}\text{Bi}$). Таким образом, табл. 2.3 охватывает достаточно широкий диапазон комбинаций Z_1, M_1, Z_2, M_2 . Представленные значения E''' соответствуют максимуму на зависимости $S_c(E)$, которая для $E \ll \ll E'''$ ($dE/dR)_c$ определяется формулами (2.31), (2.32), а для $E \gg E'''$ — формулами типа (2.34).

Видно, что для легких ионов уже при $E \sim 10$ кэВ электронные потери равны ядерным. В то же время для тяжелых ионов во всем диапазоне энергий, используемом в современной технологии (как правило, $E \leq 100$ кэВ), упругие потери преобладают над неупругими.

Чтобы нагляднее представить себе связь между безразмерными и размерными параметрами и порядок значений рассмотренных величин, обратимся к табл. 2.4,

в которой для тех же, что и в табл. 2.3, комбинаций ионов и мишеней представлены значения безразмерной энергии, соответствующей $E=100$ кэВ, значения параметра k_e в формуле (2.32) и размерные потери в упругих и неупругих взаимодействиях. Упругие потери рассчитывали с использованием аппроксимационной формы (2.25) для зависимости $s_n(\epsilon)$, даваемой моделью ЛШШ, а неупругие — по формуле (2.32).

Заметим, что при значениях ϵ , соответствующих $E=100$ кэВ, для рассматриваемых пар ион — атом мишени абсолютные значения $(dE/dR)_n$ для всех основных приближений отличаются друг от друга не более чем на 20%.

Таблица 2.4

Ион	k_e			ϵ			$(dE/dR)_n$, кэВ/нм			$(dE/dR)_e$, кэВ/нм		
	Si	Ge	Sn	Si	Ge	Sn	Si	Ge	Sn	Si	Ge	Sn
B	0,22	0,47	0,75	11,3	4,9	2,9	0,037	0,14	0,031	0,21	0,23	0,17
P	0,14	0,24	0,36	2,1	1,2	0,78	0,44	0,43	0,32	0,28	0,34	0,28
As	0,12	0,16	0,20	0,48	0,34	0,25	1,42	1,79	1,33	0,29	0,41	0,32
Bi	0,11	0,13	0,14	0,066	0,059	0,05	2,78	4,13	3,34	0,25	0,43	0,36

При определении удельных потерь энергии использовались следующие значения удельной плотности вещества, г/см³: Si — 2,33; Ge — 5,32 и Sn — 5,84 *).

§ 2.2. Пробег ионов в твердом теле и их распределение

Одной из важнейших характеристик, определяющих судьбу ускоренного иона, вошедшего в твердое тело, является его пробег, т. е. тот путь, который он прошел до остановки. В силу того что число соударений, которые испытал ион, и энергия, теряемая при каждом соударении, носят случайный характер, траектория каждого иона индивидуальна и длины их пробегов R отличаются друг от друга. Таким образом, следует говорить о рас-

*) Значение соответствует плотности полупроводникового соединения CdTe. Учитывая, что атомные номера и массовые числа $^{112}_{48}\text{Cd}$ и $^{128}_{52}\text{Te}$ близки и их среднее значение практически равно Z_2 и M_2 для $^{119}_{50}\text{Sn}$, удельные потери энергии, представленные в табл. 2.4, соответствуют торможению ионов в теллуриде кадмия.

пределении ионов по R , которое будет характеризоваться зависимостью $P(R, E_1, Z_1, Z_2, M_1, M_2)$; P — плотность вероятности того, что ион с данной энергией E_1 остановится в веществе после прохождения пути R . Современные методы расчета $P(E_1, R)$ базируются на ЛШШ-модели, которая была предложена в начале 60-х годов. Основные положения модели ЛШШ следующие:

1) вещество, с которым взаимодействует ускоренный ион, является однородным и изотропным, а атомы в нем располагаются хаотически, т. е. мишени аморфные;

2) упругие и неупругие взаимодействия происходят независимо друг от друга;

3) упругие и неупругие потери рассматриваются на основе статистической модели атома Томаса -- Ферми, при этом в качестве функции экранирования в потенциале взаимодействия за основу принимается выражение (2.6), а электронные потери описываются выражением (2.32);

4) считается, что упругие взаимодействия можно рассматривать как парные, не учитывая изменения состояния внешних электронов в твердом теле и зарядовое состояние иона;

5) потери энергии в каждом акте соударения предполагаются много меньшими, чем энергия иона, что позволяет использовать статистический подход к рассмотрению пробегов и упрощает вычисления;

6) флуктуации потерь энергии иона в упругих соударениях существенно превосходят таковые для электронных.

Естественно, что совокупность этих предположений не является справедливой для всех случаев, с которыми приходится сталкиваться экспериментатору и технологу, и основные их недостатки, очевидно, уже ясны из предыдущего изложения. Несмотря на это, удалось создать единую теорию торможения относительно медленных ионов в веществе, рассчитать такие важные параметры, как пробеги ионов и их флуктуации, доли энергии, теряемой в упругих и неупругих взаимодействиях, и т. п., отличающиеся от экспериментальных значений, как правило, не более чем на 30%. Это в значительной степени стимулировало и дальнейшие экспериментальные исследования в данной области, и развитие ионной технологии, в частности таких ее направлений, как ионное легирование, радиационное изменение физико-химических свойств и др. Заметим также, что отдельные положения модели

ЛШШ могут быть достаточно легко усовершенствованы. Например, вместо функции экранирования кулоновского потенциала (2.6), которая дает завышенные значения потерь энергии при относительно далеких взаимодействиях, т. е. при энергиях $\epsilon \ll 0,1$, можно использовать лучшее соответствующее экспериментальным данным УХБ-приложение (2.9).

Итак, рассмотрим, каким образом может быть получена $P(R, E_1)$. При взаимодействии иона с атомом среды существует вероятность того, что атому будет передана энергия T_n , а его i электроном — $\sum_i T_{ei}$, которая

определяется значением дифференциального сечения $d\sigma_{ne}(T_n, \sum_i T_{ei})$. Если рассматривается участок траектории δR настолько малый, что на нем происходит не более одного соударения, то вероятность того, что частица испытывает такую потерю, равна $n_0 \delta R d\sigma_{ne}$ (n_0 — концентрация атомов среды). После этого ион будет иметь энергию $E_1 - T_n - \sum_i T_{ei}$. Чтобы частица имела пробег, равный R , ей необходимо после соударения пройти путь $R - \delta R$, описываемый плотностью вероятности $P(R - \delta R, E_1 - T_n - \sum_i T_{ei})$. Произведение $n_0 \delta R d\sigma_{ne} \times$

$\times P(R - \delta R, E_1 - T_n - \sum_i T_{ei})$ дает вклад такого соударения в полную вероятность пробега R , а интеграл по всем значениям $d\sigma_{ne}$ — вклад всех возможных столкновений в слое δR в эту вероятность. Наконец, существует вероятность того, что соударения не произойдет, равная $1 - n_0 \delta R \int d\sigma_{ne}$. Таким образом,

$$P(R, E_1) = n_0 \delta R \int P(R - \delta R, E_1 - T_n - \sum_i T_{ei}) d\sigma_{ne} + \\ + (1 - n_0 \delta R \int d\sigma_{ne}) P(R - \delta R, E_1)$$

или

$$\frac{P(R, E_1) - P(R - \delta R, E_1)}{\delta R} = n_0 \int P(R - \delta R, E_1 - T_n - \\ - \sum_i T_{ei}) d\sigma_{ne} - P(R - \delta R, E_1) n_0 \int d\sigma_{ne}.$$

При $\delta R \rightarrow 0$ получаем основное уравнение для распределения вероятности пробегов

$$\frac{\partial P(R, E_1)}{\partial R} = n_0 \int \left[P(R, E_1 - T_n - \sum_i T_{ei}) - P(R, E_1) \right] \times \\ \times d\sigma_{ne}. \quad (2.35)$$

Нахождение точного решения уравнения типа (2.35) представляет собой очень сложную задачу. В принципе, можно получить искомую функцию $P(R, E_1)$, если, воспользовавшись (2.35), рассчитать такие интегральные характеристики распределения, как его моменты. Напомним, что в теории вероятности начальным или для краткости просто моментом распределения порядка n называется $a_n = \overline{R^n}$, а n -м центральным моментом — $\mu_n = \overline{(R - \bar{R})^n}$. В нашем случае эти величины по определению среднего соответственно равны

$$a_n = \int_0^{\infty} P(R, E_1) R^n dR, \\ \mu_n = \int_0^{\infty} P(R, E_1) (R - \bar{R})^n dR, \quad (2.36)$$

поскольку $\int_0^{\infty} P(R, E_1) dR = 1$. Последнее справедливо,

если вероятность отражения иона от облучаемой подложки мала. Это хорошо выполняется для ионов с энергиями, превышающими единицы килоэлектрон-вольт и при углах падения первичного пучка, не очень далёких от нормали. Для абсолютно точного нахождения произвольной функции распределения необходимо знать все ее моменты, что в общем случае невозможно.

Для практических целей можно, однако, пойти иным путем. Заранее из каких-либо дополнительных соображений или сведений, в частности из данных экспериментов, предположить вид функции, аппроксимирующей искомое распределение. Затем подобрать параметры, характеризующие ее, таким образом, чтобы несколько низших моментов рассчитанных для аппроксимирующей функции, совпадали с теми же моментами для искомой, определяемой формулой (2.36). Опыт математической статистики показывает, что такой подход может дать

вполне удовлетворительные результаты. В нашем случае этому благоприятствует тот факт, что $P(R, E_1)$ и те распределения, которые будут рассматриваться далее, являются функциями гладкими, имеющими один максимум, и при условии $R \rightarrow \infty$ обращаются в нуль. Как правило, они имеют умеренную асимметрию, а во многих случаях эта асимметричность просто мала. Последнее привело к тому, что до настоящего времени наиболее широко использовалась аппроксимация $P(R)$ с помощью нормального или гауссова распределения. Для построения такого распределения требуется знать только два первых момента, а именно средний пробег \bar{R} и $\overline{R^2}$, из которых легко получить среднескватричное отклонение пробега $(\overline{\Delta R^2})^{1/2} = (\overline{R^2} - \bar{R}^2)^{1/2}$. Тогда $P(R, E_1)$ выглядит следующим образом:

$$P(R, E_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{\Delta R^2}}} \exp\left\{-\frac{[R - \bar{R}(E_1)]^2}{2\overline{\Delta R^2}(E_1)}\right\}. \quad (2.37)$$

Очевидно, что (2.37) является симметричной функцией относительно \bar{R} , поэтому при заметной асимметрии реальной зависимости $P(R, E_1)$ подобная аппроксимация будет грубой, т. е. нужно будет искать другую функцию для приближенного описания решения (2.35) и соответственно рассчитывать моменты более высокого порядка.

Асимметричность удобно характеризовать параметром Sk , который получил название асимметрии распределения:

$$Sk = \mu_3/\mu_2^{3/2} = (\bar{R}^3 - 3\bar{R}^2\bar{R} + 2\bar{R}^3)/(\overline{\Delta R^2})^{3/2}. \quad (2.38)$$

Для симметричных распределений $Sk=0$, а для асимметричных может принимать как положительные, так и отрицательные значения, причем $Sk < 0$ соответствует распределениям, более плавно спадающим к малым R в области $R < \bar{R}$ и более круто к большим для $R > \bar{R}$.

Еще один параметр, характеризующий распределение пробегов, $\gamma = \mu_4/\mu_2^2$ называется эксцессом. Распределения с $\gamma > 3$ имеют более высокую и острую вершину по сравнению с гауссовой кривой, а с $\gamma < 3$, наоборот, более низкую и плоскую.

Теперь рассмотрим, каким образом из (2.35) можно получить значения моментов. Для этого умножим обе части выражения (2.35) на R^m и проинтегрируем их по R :

$$\int_0^{\infty} R^m \frac{\partial P(R, E_1)}{\partial R} dR = n_0 \int_0^{\infty} R^m dR \times \\ \times \int [P(R, E_1 - T_n - \sum_i T_{ei}) - P(R, E_1)] d\sigma_{ne}.$$

Левую часть этого равенства находим интегрированием по частям:

$$\int_0^{\infty} R^m \frac{\partial P(R, E_1)}{\partial R} dR = R^m P(R, E_1) \Big|_0^{\infty} - \\ - \int_0^{\infty} m R^{m-1} P(R, E_1) dR = -m \overline{R^{m-1}};$$

правую — заменой порядка интегрирования:

$$n_0 \int_0^{\infty} R^m dR \int [P(R, E_1 - T_n - \sum_i T_{ei}) - P(R, E_1)] d\sigma_{ne} = \\ = n_0 \left\{ \int d\sigma_{ne} \left[\int_0^{\infty} R^m P\left(R, E_1 - T_n - \sum_i T_{ei}\right) dR - \right. \right. \\ \left. \left. - \int_0^{\infty} R^m P(R, E_1) dR \right] \right\} = \\ = -n_0 \int \left[\overline{R^m}(E_1) - \overline{R^m}\left(E_1 - T_n - \sum_i T_{ei}\right) \right] d\sigma_{ne}.$$

В результате получаем уравнение для моментов

$$m \overline{R^{m-1}} = n_0 \int \left[\overline{R^m}(E_1) - \overline{R^m}\left(E_1 - T_n - \sum_i T_{ei}\right) \right] d\sigma_{ne}. \quad (2.39)$$

Из (2.39) ясно, что средний пробег иона \bar{R} ($m=1$) определяется из следующего выражения:

$$1 = n_0 \int \left[\bar{R}(E_1) - \bar{R}\left(E_1 - T_n - \sum_i T_{ei}\right) \right] d\sigma_{ne}. \quad (2.40)$$

Если разложить разность в квадратных скобках в ряд Тейлора относительно значения E_1 по $T = T_n + \sum_i T_{ei}$

и учесть только первый член этого разложения, то получим первое приближение для среднего пробега $\bar{R}_1(E_1)$:

$$1 = n_0 \int \frac{d\bar{R}_1(E_1)}{dE} \left(T_n + \sum_i T_{ei} \right) d\sigma_{ne}, \quad \frac{d\bar{R}_1}{dE_1} = \frac{1}{n_0 S(E_1)},$$

где $S(E_1)$ — тормозная способность на один атом в электронных и ядерных соударениях. Если считать, что упругие и неупругие взаимодействия происходят независимо, то $S(E_1) = S_n(E_1) + S_e(E_1)$, и тогда

$$R_1(E_1) = \int_0^{E_1} \frac{dE}{n_0 [S_n(E) + S_e(E)]}. \quad (2.41)$$

Заметим, что приближение (2.41) может оказаться не очень удачным, если $M_1 \approx M_2$, так как в этом случае величина $T_n + \sum_i T_{ei}$, по которой проводится разложение,

в соответствии с (2.1) может находиться в пределах $0 - E_1$ из-за большого значения T_n . Но и в этом случае можно надеяться, что ситуация не столь катастрофическая, поскольку дифференциальное сечение рассеяния согласно (2.15) и (2.16) падает с ростом передаваемой энергии, т. е. большие потери энергии в упругих взаимодействиях и в этом случае маловероятны. Что касается $\sum_i T_{ei}$, то она всегда мала.

Если учесть второй член разложения в ряд Тейлора разности, находящейся под знаком интеграла в (2.40), то получим значение среднего пробега во втором приближении:

$$\bar{R}_2 = \int_0^{E_1} \frac{dE}{n_0 (S_n + S_e)} \left[1 + \frac{\Omega_n^2(E)}{2} \frac{d}{dE} \left(\frac{1}{S_n + S_e} \right) \right]. \quad (2.42)$$

Здесь Ω_n^2 — средний квадрат флуктуации потери энергии, определяемый (2.27).

Средний квадрат флуктуации (дисперсию) $\overline{\Delta R^2}(E_1) = \overline{R^2}(E_1) - \bar{R}^2(E_1)$ можно получить следующим образом. Вычтем из выражения (2.39) для $m=2$ уравнение (2.40), умноженное на $2R(E_1)$, и переконструируем члены. Тогда

$$\int [\bar{R}^2(E_1) - \bar{R}^2(E_1 - T)] d\sigma_{ne} =$$

$$= \int [2\bar{R}^2(E_1) - 2\bar{R}(E_1)\bar{R}(E_1 - T)] d\sigma_{ne},$$

где $T = T_n + \sum_i T_{ei}$. Затем прибавим к правой и левой частям этого уравнения $\int \bar{R}^2(E_1 - T) d\sigma_{ne}$ и проведем преобразования:

$$\begin{aligned} & \int \{[\bar{R}^2(E_1) - \bar{R}^2(E_1)] - [\bar{R}^2(E_1 - T) - \bar{R}^2(E_1 - T)]\} d\sigma_{ne} = \\ & = \int [\bar{R}^2(E_1) - 2\bar{R}(E_1)\bar{R}(E_1 - T) + \bar{R}^2(E_1 - T)] d\sigma_{ne}; \end{aligned}$$

в результате получим

$$\begin{aligned} & \int [\Delta\bar{R}^2(E_1) - \Delta\bar{R}^2(E_1 - T)] d\sigma_{ne} = \\ & = \int [\bar{R}(E_1) - \bar{R}(E_1 - T)]^2 d\sigma_{ne}. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Теперь, подобно тому, как это делалось при нахождении среднего пробега, подынтегральные выражения в (2.43) разложим в ряд Тейлора по T и рассмотрим последовательно различные приближения к $\Delta\bar{R}^2$. В первом приближении из (2.43) получаем

$$S(E_1) \frac{d}{dE} (\Delta\bar{R}^2)_1 = \Omega^2(E_1) \left[\frac{d}{dE_1} \bar{R}_1(E_1) \right]^2,$$

или

$$\Delta\bar{R}_1^2 = \frac{1}{n_0} \int_0^{E_1} \frac{\Omega^2(E) dE}{[S_e(E) + S_n(E)]^2}. \quad (2.44)$$

Во втором приближении

$$\Delta\bar{R}^2 = \int_0^{E_1} \frac{\Omega^2(E)}{n_0 S^3(E)} \left[1 + \left(\frac{K(E)}{\Omega^2 S} - \frac{5\Omega^2}{2S^2} \right) \frac{dS}{dE} + \frac{1}{2S} \frac{d\Omega^2}{dE} \right] dE. \quad (2.45)$$

Здесь $K(E) = \int T^3 d\sigma_{ne}$; $\Omega^2 = \int T^2 d\sigma_{ne}$; $S = S_n + S_e$. Как показывают оценочные расчеты, значения среднего траекторного пробега и среднеквадратичной флуктуации пробегов, полученные во втором приближении, практически не отличаются от их точных теоретических. Что касается первых приближений, то для пробега оно отличается от точного теоретического не более чем на 10%,

а для $\overline{\Delta R^2}$ отличия могут достигать 25% в случае малых энергий и $M_1 \approx M_2$. Таким образом, при расчете среднего траекторного пробега для практических целей можно пользоваться формулой (2.41).

Так как значения $S_n(E_1)$ и $S_c(E_1)$ известны для различных потенциалов либо в табличном или графическом виде, либо в виде аппроксимационных формул, то решение этой задачи в принципе не вызывает никаких сложностей, кроме чисто расчетных. Например, при приближенном описании $s_n(\epsilon)$ формулой (2.25) и с учетом электронных потерь получаем

$$\bar{\rho} = \frac{2}{k_e} \epsilon_1^{1/2} - \frac{0,9}{k_e^2 (0,45/k_e + 0,3)^{1/2}} \operatorname{arctg} \frac{\epsilon_1^{1/2}}{(0,45/k_e + 0,3)^{1/2}} \quad (2.46)$$

При $\epsilon \ll 1$ можно пользоваться предельным случаем аппроксимационного выражения для s_n (2.23), т. е. формулой (2.24). Для не очень легких ионов при $\epsilon \ll 1$ можно также пренебречь электронными потерями, так как они достаточно малы по сравнению с ядерными ($\epsilon < \epsilon''$). Поэтому зависимость пробега от энергии будет, очевидно, выглядеть так:

$$\bar{\rho} = \int_0^{\epsilon_1} dz/s_n = 2A\epsilon^B/B. \quad (2.47)$$

Здесь A , B — коэффициенты, приведенные в табл. 2.1. Формула справедлива для $\epsilon_1 \ll A^{1/(1-B)}$. В случае УХБ-потенциала, который, по-видимому, наиболее рационально использовать при таких энергиях, выражение (2.47) справедливо для $\epsilon_1 \ll 0,02$.

Для среднего диапазона энергий $0,1 < \epsilon < 5$ значение пробегов удобно оценивать (с точностью не хуже 30—40%) с помощью приближения Нильсен, когда $s_n(\epsilon) = 0,327$. Если и в этом случае пренебречь электронным торможением, то

$$\bar{\rho} = 3,06\epsilon_1 \quad (2.48)$$

или после перехода к размерным величинам

$$\bar{R} = \frac{6E_1}{g} \frac{M_2}{Z_2} \frac{M_1 + M_2}{M_1} \frac{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}{Z_1}, \quad (2.49)$$

где g — плотность вещества мишени. Наконец, если учесть, что $M_1/Z_1 \approx M_2/Z_2 \approx 2,2$, то соотношение (2.49) можно упростить еще больше:

$$\bar{R} = \frac{13E_1}{g} \frac{1 + M_2/M_1}{Z_1^{2/3}}. \quad (2.50)$$

При расчете по формулам (2.49) или (2.50) пробег выражается в нанометрах, если E_1 — в килоэлектрон-вольтах, а плотность — в г/см³. Естественно, что при использовании формул (2.48) — (2.50) надо помнить, что при их выводе параметр электронного торможения k_e счи-

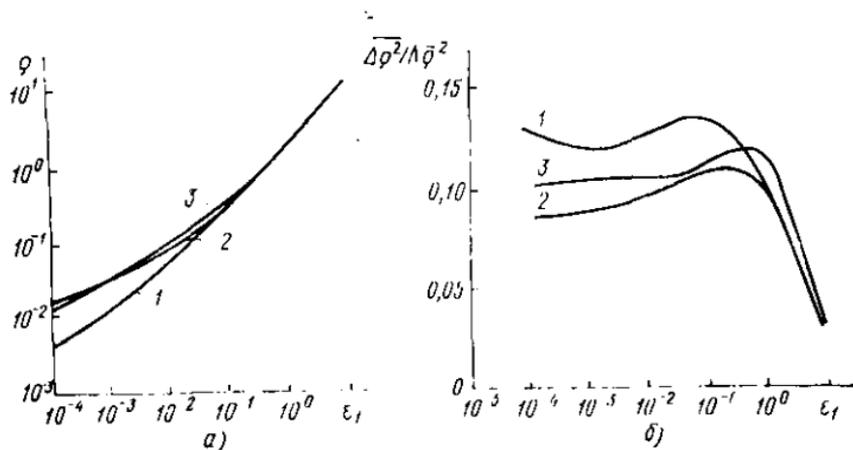


Рис. 2.7. Теоретические зависимости $\bar{\rho}_1$ (а) и $\overline{\Delta\rho_1^2}/\Lambda\rho^2$ (б) от ϵ_1 для потенциалов с функциями экранирования в приближении: 1 — Томаса — Ферми; 2 — Мольер; 3 — УХБ

тался равным нулю, и применять их только в том случае, когда такое предположение хотя бы грубо выполняется, т. е. при $\epsilon \lesssim \epsilon''$.

На рис. 2.7, а и 2.7, б показаны соответственно теоретические зависимости первых приближений приведенного среднего траекторного пробега $\bar{\rho}$ и приведенного относительного среднеквадратичного разброса пробегов $\overline{\Delta\rho^2}/(\Lambda\rho^2)$ для нескольких потенциалов взаимодействия. При расчете предполагалось, что коэффициент пропорциональности в приведенном сечении торможения для неупругих взаимодействий $k_r = 0,15$. Экспериментальные данные по пробегам (на рисунке не приведены) хорошо соответствуют зависимости, полученной на основании потенциала УХБ.

Для тяжелых ионов ($M_1 \gg M_2$), когда k_e действительно около 0,15 и траекторный пробег может быть получен из экспериментальных данных достаточно точно, отклонения не превышают 10% (в области $\epsilon \leq 1$ даже 3%). Сильные отличия рассчитанных значений $\bar{\rho}$ от экспериментальных в области малых ϵ для функции экранирования в потенциале взаимодействия, взятой по Томасу — Ферми, естественны, так как уже известно, что он завышает значения s_n в этом случае. Из рис. 2.7 видно, что усиление экранирования заряда ядра приводит к уменьшению разброса пробегов. Спад значений относительно приведенного разброса при $\epsilon > 1$ связан с усилением роли электронных потерь, что приводит к снижению $\overline{\Delta R^2}$ [см., например, формулу (3.44)]. Что касается сопоставления с экспериментальными данными, то ситуация для $\overline{\Delta R^2}$ оказывается менее благоприятной, чем для \bar{R} . Как правило, эксперимент дает значения, лежащие для области $\epsilon \leq 1$, несколько завышенные, чем расчетные даже для потенциала Томаса — Ферми. Это может быть связано как с меньшей точностью эксперимента при определении

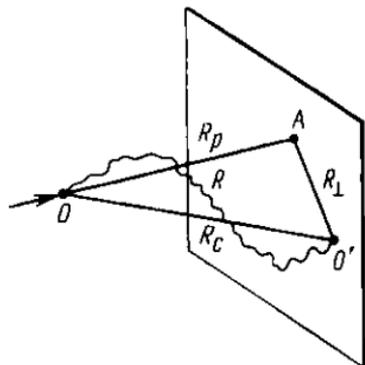


Рис. 2.8. Связь между траекторным R , проецированным R_p , поперечным R_{\perp} и векторным R_c пробегам:

O и O' — соответственно точки начала движения иона и его остановки в твердом теле

ситуация для $\overline{\Delta R^2}$ оказывается менее благоприятной, чем для \bar{R} . Как правило, эксперимент дает значения, лежащие для области $\epsilon \leq 1$, несколько завышенные, чем расчетные даже для потенциала Томаса — Ферми. Это может быть связано как с меньшей точностью эксперимента при определении

$\sqrt{\overline{\Delta R^2}}$, так и с погрешностями теории: недостаточной точностью расчета в первом приближении, несправедливостью некоторых исходных предпосылок, например о независимости электронных и ядерных взаимодействий.

До данного момента рассчитывали траекторный пробег иона и его среднеквадратичное отклонение, т. е. длину ломаной линии, которую представляет собой эта траектория (рис. 2.8). Как правило, при проведении технологических операций более важной величиной, которая интересует технолога, является глубина, на которой остановится ион. При облучении образца вдоль нормали к поверхности глубина внедрения совпадает с проекцией траекторного пробега на первоначальное направление

движения иона. Эта величина называется проецированным (проективным) пробегом R_p . Кроме того, иногда необходимо знать расстояние, на которое сместится ион до своей остановки относительно начального направления движения, т. е. поперечный пробег R_{\perp} . Можно ввести еще и векторный пробег R_c , который представляет собой вектор, проведенный из точки начала движения иона в твердом теле к точке его остановки. Три последние величины связаны соотношением $R_c^2 = R_p^2 + R_{\perp}^2$. Очевидно, что все они должны характеризоваться распределениями вероятности с соответствующими среднеквадратичными отклонениями и т. д.

Уравнение, позволяющее найти для внедренных ионов распределения вероятности иметь проецированный пробег, равным R_p при заданной энергии и других параметрах, характеризующих ион и вещество, составляется, в принципе, таким же образом, как и уравнение для $P(R, E_1)$. Разница состоит в том, что и при написании этого уравнения необходимо учитывать не только энергию, теряемую ионом при его соударении с атомом, но и направление его рассеяния. Поскольку эти расчеты достаточно громоздки, приведем только конечный результат, полученный в модели ЛШШ:

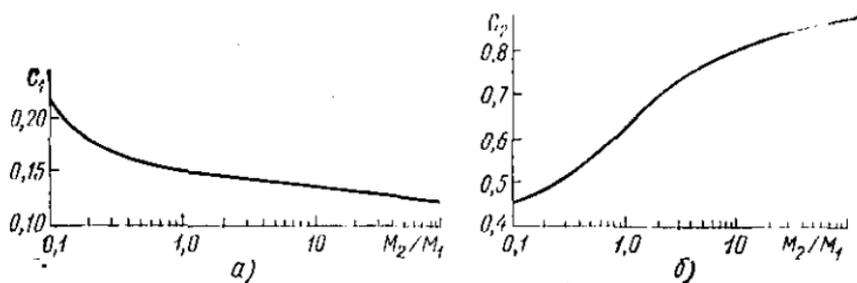


Рис. 2.9. Зависимости коэффициентов c_1 (а) и c_2 (б) от отношения M_2/M_1

$$\bar{R}_{p1}(E_1) = \int_0^{E_1} \frac{dE}{n_0 S_{tr}(E)} \exp \left[\int_{E_1}^E \frac{dE'}{\lambda_{tr}(E') n_0 S_{tr}(E')} \right]. \quad (2.51)$$

Здесь λ_{tr} — средний транспортный свободный пробег [$\lambda_{tr}^{-1} = n_0 \int (1 - \cos \theta_1) d\sigma_{ne}$]; θ_1 — угол рассеяния первич-

ного иона в акте столкновения, характеризуемом $d\sigma_{nc}$; $S_{tr} = \int T \cos \theta_1 d\sigma_{nc}$ — транспортное сечение торможения.

Для случаев, когда $T \ll E$, т. е. $\Lambda = 4M_1M_2/(M_1 + M_2)^2 \ll 1$ или $\bar{R}_p \sim E_1$, и когда столкновения с ядрами и электронами независимы,

$$S_{tr} \simeq S_e(E_1) + S_n(E_1) - M_2 \Omega_n^2(E_1)/(M_1 E_1);$$

$$\lambda_{tr} \simeq n_0 M_2 S_n(E_1)/(2M_1 E_1); \quad (2.52)$$

$$\overline{\Delta R_{p1}^2}(E_1) = (2\overline{R_{r1}^2} + \overline{R_{c1}^2})/3 - (\overline{R_{p1}})^2, \quad (2.53)$$

где $\overline{R_{c1}^2}$ — второй момент для векторного пробега; $\overline{R_r^2} = \overline{R_{p1}^2} - 0,5\overline{R_{r1}^2}$

$$\overline{R_{r1}^2}(E_1) = \int_0^{E_1} \frac{2\overline{R_{p1}}(E) dE}{S_{tr}(E) - \overline{M_2 n_0 \Omega_n^2}(E)/(M_1 E)} \times$$

$$\times \exp \left[\int_{E_1}^E \frac{1,5\lambda_{tr}(E') dE'}{S_{tr} - M_2 n_0 \Omega_n^2(E')/(M_1 E')} \right]; \quad (2.54)$$

$$\overline{R_{c1}^2}(E_1) = \int_0^{E_1} \frac{2\overline{R_{p1}}(E) dE}{n_0 [S_n(E) + S_e(E)]}.$$

Второе приближение для \bar{R}_p и $\overline{\Delta R}_p$ в теории ЛШШ не рассматривалось из-за сложности расчетов. Напомним еще раз, что формулы (2.52) — (2.54) справедливы для случаев, когда $\Lambda \ll 1$, что соответствует малым углам рассеяния в каждом акте соударения. Расчеты, выполненные на основе потенциала с функцией экранирования по Томасу — Ферми (2.6) для широкого диапазона значений M_2/M_1 , привели к следующим приближенным формулам для \bar{R}_p :

$$\bar{R}_p = c_1 M_2 [(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})(Z_1 Z_2)^{-1} E_1]^{2/3} \text{ при } 0,002 < \epsilon < 0,1; \quad (2.55)$$

$$\bar{R}_p = c_2 M_2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2} (Z_1 Z_2)^{-1} E_1 \text{ при } 0,5 < \epsilon < 10.$$

Значения \bar{R}_p выражены в мкг/см², если E_1 — в килоэлектрон-вольтах. Коэффициенты c_1 и c_2 являются функциями отношения M_2/M_1 (рис. 2.9).

При аппроксимации потенциала взаимодействия степенной зависимостью $V(r) \sim r^{-n}$ и пренебрежении элект-

ронными взаимодействиями в теории ЛШШ для $M_2/M_1 \ll 1$ имеем

$$\bar{R}/\bar{R}_p \approx 1 + M_2 n^2 / [4M_1 (2n - 1)]. \quad (2.56)$$

В частности, при $n=2$, т. е. в области, где справедливо приближение Нильсен,

$$\bar{R}/\bar{R}_p \approx 1 + M_2 / (3M_1). \quad (2.57)$$

Эта приближенная формула весьма удобна для оценок значений R_p в случаях, когда известен траекторный пробег, который обычно подсчитать достаточно просто.

Среднеквадратичный разброс пробегов можно оценить, исходя из того, что при $M_1 > M_2$ $\overline{\Delta R_p} \approx \overline{\Delta R}$. Если $\epsilon < \epsilon''$ и если взять подходящую степенную аппроксимацию потенциала, то

$$\overline{\Delta p^2} / (\overline{\Delta p^2}) = (n - 1) / n (2n - 1). \quad (2.58)$$

Отсюда следует, что при $n=2$ $\overline{\Delta R} / \bar{R}_p \approx 0,4 \Lambda^{1/2}$.

Наконец, для нахождения величин \bar{R}_p и $\overline{\Delta R_p}$ можно воспользоваться данными, рассчитанными ранее и содержащимися в виде графиков или таблиц в соответствующей литературе.

Итак, если известны значения $\overline{\Delta R_p}$ и \bar{R}_p , то можно построить зависимость $P_1(x_1, E_1)$ — распределение плотности вероятности того, что ион остановится на определенной глубине x — в виде кривой Гаусса. Во многих случаях это является достаточно хорошим приближением, если только облучают не монокристалл.

Когда мишень облучается большим числом ионов, распределение концентрации внедренных ионов n_j описывается той же зависимостью:

$$\bar{n}_j(x) = \Phi P_1^j(x, E_1) = n_{j \max} \exp[-(x - \bar{R}_p)^2 / (2\overline{\Delta R_p^2})], \quad (2.59)$$

где Φ — число ионов, упавших за все время облучения на единицу поверхности образца, т. е. доза ионов, а предэкспоненциальный член определяется из условия нормировки

$$\Phi = n_{j \max} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{(x - \bar{R}_p)^2}{2\overline{\Delta R_p^2}}\right] dx =$$

$$= n_{j \max} \int_{-\infty}^0 \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right] dx + \\ + n_{j \max} \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right] dx = I_1 + I_2.$$

Первый из этих интегралов соответствует количеству отраженных, а второй — количеству внедренных ионов. Разумеется, это выражение является приближенным, поскольку свойства среды при $x > 0$ и при $x < 0$ различны. Если $\bar{R}_p \gg \Delta R_p$ ($I_1 \ll I_2$), т. е. если «гауссиана» заметно не «высовывается» над поверхностью образца, тогда

$$n_{j \max} = \Phi / (\sqrt{2\pi} \Delta R_p). \quad (2.60)$$

Максимум распределения находится на глубине R_p , а концентрация спадает в 2, 10 и 100 раз по отношению $n_{j \max}$ на глубинах x , приблизительно равных $\bar{R}_p \pm 1, 2\Delta R_p$, $\bar{R}_p \pm 2\Delta R_p$, $\bar{R}_p \pm 3\Delta R_p$, соответственно.

До сих пор говорилось о распределении ионов по глубине при облучении мишени пучком, нормальным к поверхности, что на практике является весьма распространенным случаем. При бомбардировке ионами под углом φ_n к нормали положение максимума распределения должно сместиться к поверхности, а в значениях среднеквадратичного разброса глубин внедрения $\sqrt{\Delta x^2}$ должен вносить вклад также и среднеквадратичный поперечный пробег \bar{R}_\perp . В результате вместо (2.59) получаем следующее выражение:

$$n_j = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi \Delta x^2}} \exp \left[-\frac{(x - \bar{R}_p \cos \varphi_n)^2}{2\Delta x^2} \right]; \\ \Delta x^2 = \Delta R_p^2 \cos^2 \varphi_n + 0,5 \bar{R}_\perp^2 \sin^2 \varphi_n. \quad (2.61)$$

Заметим, что \bar{R}_\perp^2 может быть получено из (2.53), (2.54).

При облучении двухкомпонентных мишеней в случае, если их атомные номера отличаются не сильно, можно считать, что мишень состоит из одной компоненты со средними массой и порядковым номером. Например, для GaAs можно рассматривать торможение в Ge и считать проецированный пробег для него. Однако при этом надо не забывать, что концентрации атомов в со-

единении и однокомпонентном веществе могут быть разные и учитывать это или вести расчеты пробегов в весовых единицах, отнесенных к единице площади, например в мкг/см². Если атомные номера и массовые числа сильно различаются, то можно воспользоваться следующими приближенными формулами:

$$1/\bar{R}_p = \sum_i X_i / \bar{R}_{pi}; \quad (2.62)$$

$$\frac{\bar{R}^2}{\Delta R^2} = \left(\sum_i \Lambda_i \frac{X_i}{R_i} \frac{\bar{R}_i^2}{\Delta R_i^2} \right) / \sum_i \Lambda_i \frac{X_i}{R_i}. \quad (2.63)$$

Здесь \bar{R}_i , \bar{R}_{pi} , $\bar{\Delta R}_i$ - пробег, проецированный пробег и среднеквадратичная флуктуация пробега в веществе, составленном из i -го компонента соответственно; $\Lambda_i = 4M_1M_{2i}/(M_1 + M_{2i})^2$; $X_i = \frac{N_i M_{2i}}{\sum_i N_i M_{2i}}$; M_{2i} — масса атома

i -го компонента; N_i — число атомов i -го компонента в молекуле соединения. Пробеги и их флуктуации выражены в весовых единицах.

Как уже говорилось ранее, гауссово распределение является удовлетворительным приближением к реальным распределениям примеси по пробегам или по глубине в тех случаях, когда последние являются достаточно симметричными. Однако это выполняется не всегда. Особенно заметны отступления от симметрии в случаях бомбардировки легкими ионами более тяжелых мишеней при условии преобладания электронных потерь. Для получения большего соответствия реальности необходимо выбрать функции, хорошо аппроксимирующие подобные распределения, и рассчитывать более высокие моменты по \bar{R}_p . Заметим, что при асимметричных распределениях \bar{R}_p не будет совпадать с модальным пробегом, т. е. с расстоянием от поверхности до максимума функции $n_j(x)$.

Одним из самых удачных вариантов такой аппроксимации является распределение Пирсона IV*). Оно имеет следующий вид:

$$f^{\text{IV}}(x) = \kappa [1 + (x/a)^2]^{-a} \exp[-\nu \arctg(x/a)], \quad (2.64)$$

*) Здесь IV — не порядковый номер Пирсона, как у Генриха IV, а номер типа распределения.

где параметры κ , α , q , ν являются функциями четырех первых моментов по R_p .

На самом деле в настоящее время эксцесс не рассчитывают, так как исходные предпосылки современных теорий не позволяют получить его с достаточной точностью, а задают из тех или иных соображений. Так, например, в работе [4] он сконструирован из параметра асимметрии распределения Sk таким образом, чтобы при $Sk=0$ выражение (2.64) переходило

в функцию Гаусса. На рис. 2.10 показано полученное таким образом распределение Пирсона IV при различных значениях параметра $Sk < 0$. По горизонтальной оси отложена безразмерная координата $X = (x - \bar{R}_p) / \Delta R_p$ (*). Из зависимостей 1—3 видно, что с ростом параметра асимметрии средний пробег \bar{R}_p (он находится в точке $X=0$) все больше отличается от модального пробега R_m . Кроме того, с ростом $|Sk|$ относительная ширина максимума сужается, значение $f''(R_m)$ растет, различия в скорости спадания $f''(X)$ на переднем и заднем фронтах увеличиваются.

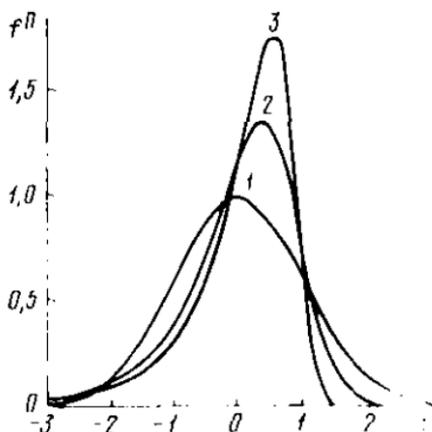


Рис. 2.10. Распределение Пирсона IV при отрицательных значениях параметра асимметрии $|Sk|$:

1 — 0; 2 — 2; 3 — 4

Для того чтобы представить абсолютные значения параметров, характеризующих распределение ионов по глубине, обратимся к рис. 2.11, где показаны для ряда ионов, бомбардирующих кремний, зависимости $\bar{R}_p(E_1)$, $\Delta \bar{R}_p(E_1)$, $\bar{R}_\perp(E_1)$ и $Sk(E_1)$. В качестве первичных частиц для удобства сравнения выбраны те же ионы, что и в табл. 2.3; данные для построения взяты из [4]. При $\epsilon > 0,2$ использованы дифференциальное сечение для упругого взаимодействия и сечение торможения в соответствии с потенциалом Томаса — Ферми, а при $\epsilon < 0,2$ эти сечения аппроксимированы формулами (2.17) и (2.25), которые в этой области энергий близки к модели УХБ. Удельные

*) Распределения Пирсона с $Sk > 0$ получаются из этих же графиков зеркальным отражением относительно вертикальной линии, проходящей через $X=0$.

потери в электронных соударениях для кремниевой мишени и ионов с $Z_1 \geq 22$ рассчитывались по формуле ЛШШ (2.32), а с $Z_1 < 22$ — по модифицированной теории Фирсова, в которой учтены оболочечные эффекты. Теоретические зависимости для \bar{R}_p находятся в хорошем со-

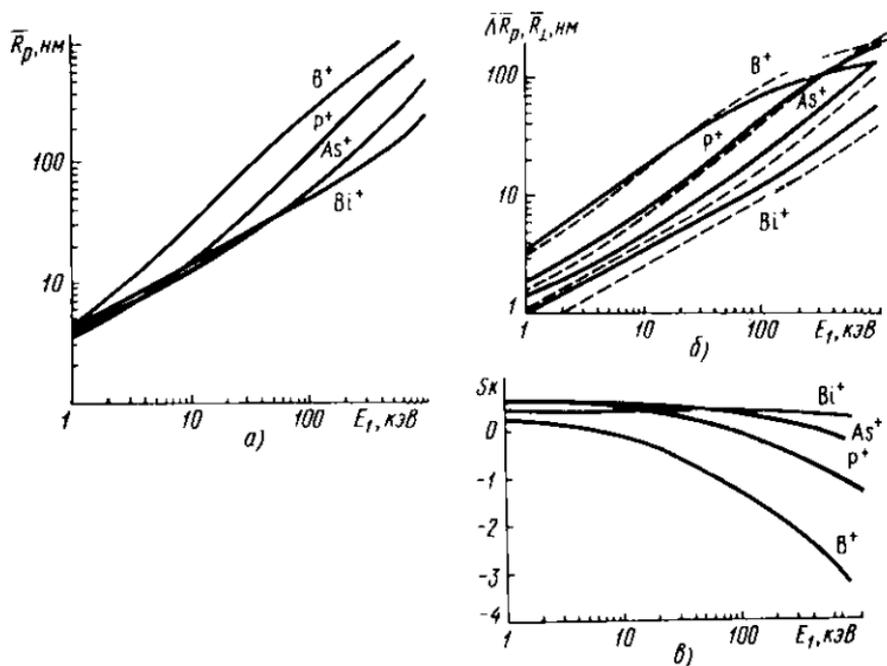


Рис. 2.11. Теоретические зависимости параметров распределения ионов, внедренных в кремний, от первичной энергии:

а — \bar{R}_p ; б — $\Delta \bar{R}_p$, \bar{R}_\perp (пунктир); в — Sk

ответствии с экспериментальными данными. Различия, как показывает сравнение, обычно меньше 20%. Значения $\Delta \bar{R}_p$ и \bar{R}_\perp согласуются с данными, полученными на опыте, несколько хуже. Расхождения могут достигать 30%, но для решения многих задач такой точности вполне достаточно.

Из рис. 2.11, а видно, что при энергиях порядка 1 кэВ различия в пробегах \bar{R}_p для разных ионов оказываются не очень существенными. Это связано в первую очередь с тем, что легкие ионы подвергаются сильному рассеянию и для них $\bar{R}_p < \bar{R}$, в то время как тяжелые движутся практически по прямой линии и для них $\bar{R}_p \approx \bar{R}$. С ростом энергии у легких ионов все большую роль начинают играть неупругие взаимодействия, траек-

тории их движения спрямляются на начальном участке, и различие с \bar{R}_p для тяжелых ионов увеличивается. С уменьшением роли упругих взаимодействий связано и замедление роста $\Delta\bar{R}_p$ и \bar{R}_d при увеличении E_1 для бора и фосфора (рис. 2.11, б). Заметим, что при энергии E_1 порядка десятков кэВ средний поперечный пробег для B^+ становится больше, чем разброс продольных пробегов. Из рис. 2.11, в и 2.10 видно, что асимметричность для тяжелых ионов (Bi^+ , As^+) и ионов средних масс (P^+) в первом приближении может не учитываться во всем диапазоне энергий, используемых в современной технологии ($E_1 \leq 100$ кэВ). Аппроксимация профиля распределения ионов бора с энергией больше десятков кэВ кривой Гаусса приводит к существенным ошибкам.

Следует отметить, что на практике совсем не обязательно проводить расчеты каждый раз, когда необходимо получить те или иные распределения ионов по глубине, поскольку в большинстве книг по ионному легированию имеются соответствующие таблицы. Однако всегда следует знать, на основе каких предположений получены результаты, приведенные в этих таблицах, поскольку каждое приближение справедливо только в каком-то определенном диапазоне энергий и комбинаций ион — атом мишени. Существуют также и специально изданные таблицы параметров распределения ионов, охватывающие большое число комбинаций ион — атом мишени, например [4].

В заключение упомянем еще об одном методе получения распределения ионов по продольному и поперечному пробегам, который называется методом Монте-Карло. В этом методе используются те возможности, которые дают современные электронно-вычислительные машины; он принципиально отличается от ранее рассмотренных. Идея метода состоит в том, что в ЭВМ так или иначе моделируется некоторый элемент твердого тела, задаются законы, по которым происходит взаимодействие иона с атомами, а затем на такое смоделированное «твердое тело» в случайное место его поверхности выпускается ускоренный до определенной энергии «ион». Иными словами, проводится машинный эксперимент, при котором можно проследить весь путь иона, в том числе и место его остановки. После многократного повторения этой операции так, чтобы погрешности, связанные со среднестатистическими отклонениями, были малы, мож-

но построить распределения ионов по глубине, поперечным пробегам и т. д., не прибегая ни к каким аппроксимационным функциям и дополнительным приближениям. Соответствие результатов таких машинных экспериментов реальным, в принципе, определяется правильностью задания законов взаимодействия. При этом не представляет какой-либо сложности рассмотрение в качестве мишени многокомпонентных веществ. Одновременно с исследованием пробегов ионов методом Монте-Карло можно получить такие сведения, как распределение числа смещенных атомов мишени по глубине и ряд других полезных результатов. Однако этот метод обладает и определенными недостатками, главный из которых легко понять из следующего примера. Предположим, интерес представляет зависимость значений проекционного пробега от значений Z_1 и Z_2 . При традиционном обобщенном рассмотрении были получены формулы (2.55), справедливые в определенном диапазоне v , из которых эта зависимость сразу же следует. В случае метода Монте-Карло нам пришлось бы провести очень большое число машинных экспериментов при различных Z_1 и Z_2 , прежде чем из анализа данных можно было бы получить интересующую нас зависимость. Таким образом, сейчас, при существующих скоростях обработки информации ЭВМ, метод Монте-Карло имеет смысл применять в первую очередь либо для расчета конкретных задач, например для гетерогенных и сложных сред, либо для проверки справедливости тех приближений, которые были использованы при обычных методах расчета.

Из всего сказанного следует, что в настоящее время теория взаимодействия ионов с твердым телом позволяет получать распределения внедренных ионов по пробегам. Они неплохо согласуются с экспериментальными данными, если на движение ионов не оказывают влияние коррелированные соударения, связанные с упорядоченным расположением атомов в веществе.

§ 2.3. Взаимодействие ионов с монокристаллами. Каналирование

До настоящего времени рассматривалось взаимодействие ионов с веществом, атомы которого расположены хаотически и однородно и все направления эквивалентны, т. е. вещество изотропно. Очевидно, что такой подход справедлив для аморфных твердых тел, в какой-

то степени его можно считать пригодным для поликристаллов с мелкодисперсной структурой. Однако в общем случае он должен быть неправомочным для поликристаллов, состоящих из крупных зерен, и тем более для монокристаллов. Действительно, в монокристаллических твердых телах атомы располагаются упорядоченно и вещество принципиально анизотропно.

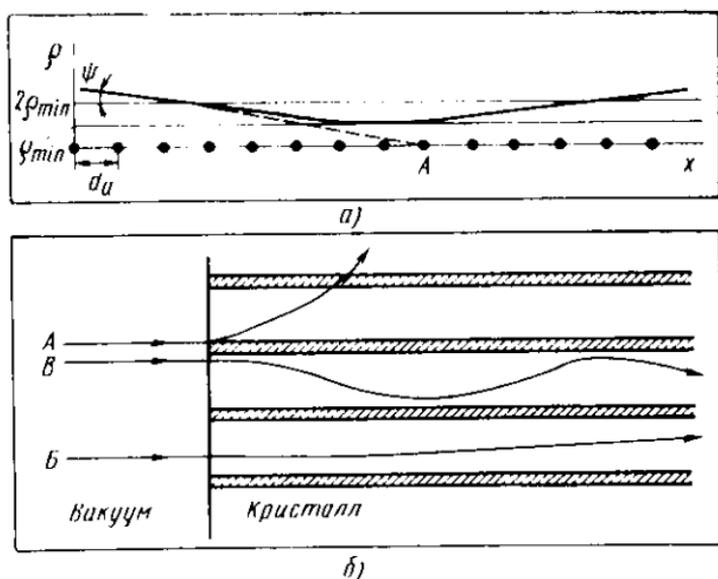


Рис. 2.12. Взаимодействие ионов с упорядоченными структурами:

а — с цепочкой атомов; б — с монокристаллом

Чтобы понять основные особенности взаимодействия ионов с монокристаллами, рассмотрим сначала упрощенную задачу. Пусть ион с энергией E_1 направлен на цепочку атомов, располагающихся на равном расстоянии d_a (рис. 2.12, а) друг от друга. Угол между осью цепочки и направлением движения иона на расстоянии, где его взаимодействием с атомами можно пренебречь, достаточно мал и равен ψ . В этой ситуации ион испытал бы лобовое соударение с атомом А, если бы на него не воздействовали предыдущие атомы цепочки. На самом деле, при приближении иона к атомному ряду на него действуют силы отталкивания, причем из-за упорядоченного расположения атомов это отталкивание коррелировано, т. е. направлено все время в одну сторону. В результате никакого лобового соударения не происходит,

а ион просто отражается от такой цепочки, приблизившись к ней на расстояние $\rho_{\min}(E_1, d_a, \psi)$, которое может существенно превышать расстояние максимального сближения для случая лобового столкновения иона, имеющего энергию E_1 , с атомом A . Эффект этот очень интересен и важен, поскольку он приводит к существенному изменению всех параметров, характеризующих ионно-атомные взаимодействия (должны измениться угол рассеяния иона, потери энергии и т. д.), по сравнению с ситуацией, когда корреляцией между отдельными парными соударениями можно пренебречь. Очевидно, что такая корреляция столкновений происходит, если ион провзаимодействует в процессе движения к оси цепочки с достаточно большим числом атомов. В этом случае можно рассматривать рассеяние не на потенциале каждого атома, а на усредненном потенциале всех атомов цепочки $U(\rho)$. Истинный потенциал взаимодействия иона с цепочкой $U_t(\rho, x)$ представляет собой периодическую с периодом, равным d_a , функцию координаты x :

$$U_t(\rho, x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} V(r) \{[(x - nd_a)^2 + \rho^2]^{1/2}\}.$$

Здесь ρ — расстояние от иона до оси цепочки; $V(r)$ — потенциальная энергия взаимодействия иона с отдельным атомом; n — целое число; $x=0$ соответствует одному из атомов цепочки.

Усредним $U_t(\rho, x)$ по периоду d_a и получим средний потенциал ряда

$$U(\rho) = d_a^{-1} \int_0^{d_a} U_t(\rho, x) dx = d_a^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} V[(x^2 + \rho^2)^{1/2}] dx. \quad (2.65)$$

Если теперь в качестве $V(r)$ взять потенциал типа Тома-са—Ферми (2.6), то получим

$$U(\rho) = Z_1 Z_2 e^2 \xi(\rho/a)/d_a, \quad (2.66)$$

где $\xi(\rho/a)$ — некоторая универсальная функция, которая может быть достаточно хорошо аппроксимирована выражением

$$\xi(\rho/a) = \ln [(Ca/\rho)^2 + 1]; \quad C \approx \sqrt{3}.$$

Тогда для $\rho < Ca$ можно полагать

$$\xi(\rho/a) \approx 2 \ln Ca/\rho, \quad (2.67)$$

а для больших расстояний до оси цепочки ($\rho > Ca$)

$$\xi \approx (Ca/\rho)^2. \quad (2.68)$$

Оценим, до каких углов ψ можно пользоваться усредненным потенциалом взаимодействия (2.65) или, что эквивалентно, до каких значений ψ сказывается корреляция между взаимодействиями с атомами цепочки. По-видимому, это справедливо до тех пор, пока продольное расстояние, на котором ион взаимодействует с цепочкой, больше, чем период d_a . Это расстояние равно времени взаимодействия Δt , умноженному на компоненту скорости движения, параллельную атомному ряду $v_{\parallel} = v_1 \cos \psi \approx v_1$, так как $\psi \ll 1$. Можно предположить, что основное рассеяние на цепочке ион испытывает на участке $\rho_{\min} < \rho < 2\rho_{\min}$. Тогда $\Delta t \approx \rho_{\min}/v_{\perp}$, где $v_{\perp} = v_1 \sin \psi \approx v_1 \psi$ — поперечная компонента скорости иона, т. е. $\Delta t v_{\parallel} \approx v_1 \rho_{\min}/(v_1 \psi) = \rho_{\min}/\psi$.

Теперь условие коррелированности столкновений имеет вид

$$\rho_{\min}/\psi \geq d_a. \quad (2.69)$$

Минимальное расстояние ρ_{\min} , на которое при заданных ψ и E_1 ион может приблизиться к оси цепочки, определяется равенством усредненного потенциала взаимодействия (2.65) при $\rho = \rho_{\min}$ и энергии, связанной с поперечным движением иона $E_{\perp} = M_1 v_{\perp}^2/2 = E_1 \sin^2 \psi \approx E_1 \psi^2$:

$$U(\rho_{\min}) = E_1 \psi^2. \quad (2.70)$$

При больших энергиях ρ_{\min} должно быть мало, поэтому в качестве $\xi(\rho/a)$ можно использовать выражение (2.67). Тогда (2.70) переписывается в виде

$$\frac{Z_1 Z_2 e^2}{d_a} 2 \ln \frac{Ca}{\rho_{\min}} = E_1 \psi^2.$$

Если учесть теперь соотношение (2.69), то последнее выражение можно записать как неравенство

$$\frac{Z_1 Z_2 e^2}{d_a} 2 \ln \frac{Ca}{\psi d_a} \geq E_1 \psi^2 \quad (2.71)$$

или

$$\frac{Ca}{\psi d_a} \exp \left[-\frac{\psi^2 d_a E_1}{2 Z_1 Z_2 e^2} \right] \geq 1.$$

Для ψ , возрастающего от нуля, это неравенство в первую очередь нарушается из-за быстрого уменьшения экспоненты при условии, что предэкспоненциальный множитель остается большим единицы. В этом случае условие (2.69) выполняется, если $\psi^2 E_1 d_a (2Z_1 Z_2 e^2)^{-1} < 1$, т. е. при

$$\psi < \psi_{c1} = [2Z_1 Z_2 e^2 / (E_1 d_a)]^{1/2}. \quad (2.72)$$

Выражение (2.72) является условием коррелированности столкновений, если $Ca / (\psi_{c1} d_a) \gg 1$. Это, учитывая, что $C \simeq \sqrt{3}$, эквивалентно $\psi_{c1} \ll a/d_a$. Если воспользоваться (2.71), принимая во внимание, что при $\psi = \psi_{c1}$ оно переходит в равенство, то условие $\psi_{c1} \ll a/d_a$ может быть записано как ограничение на значение энергии первичного иона:

$$E_1 = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\psi_{c1}^2 d_a} 2 \ln \frac{Ca}{\psi_{c1} d_a} > \frac{Z_1 Z_2 e^2 d_a}{a^2} 2 \ln C \quad \text{или} \\ E_1 > E_t \approx Z_1 Z_2 e^2 d_a a^{-2}. \quad (2.73)$$

Таким образом, в диапазоне энергий, определяемом (2.73), условие коррелированности столкновений выполняется, если угол ψ оказывается меньше критического угла $\psi_c = \psi_{c1}$.

Чтобы определить значение ψ_c при меньших энергиях, для функции $\xi(\rho/a)$ воспользуемся выражением (2.68), которое лучше описывает экранировку внешними электронами. Подставив (2.66) с учетом (2.68) в (2.70) и учитывая, что согласно (2.69) при $\psi = \psi_c$ $\rho_{\min} = \psi_c d_a$, получаем:

$$(Z_1 Z_2 e^2 / d_a) [C^2 a^2 / (\psi_c^2 d_a^2)] = E_1 \psi_c^2 \quad \text{или} \\ \psi_c = \psi_{c2} = \left[\left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{E_1 d_a} \right)^{1/2} \frac{Ca}{d_a} \right]^{1/2} = \left(\frac{Ca}{d_a \sqrt{2}} \psi_{c1} \right)^{1/2}. \quad (2.74)$$

Использованное при выводе (2.74) приближение $\xi(\rho/a) = (Ca/\rho)^2$ следует из (2.68), если $(Ca/\rho)^2 \ll 1$. Воспользовавшись тем, что $\rho_{\min} = \psi_c d_a$, и подставив значение ψ_{c2} из (2.74), получаем

$$C \sqrt{2} a / (\psi_{c1} d_a) \ll 1.$$

Данное условие выполняется, когда $\psi_{c1} \gg a/d_a$. Как следует из вывода (2.73), оно эквивалентно ограничению на энергию иона:

$$E_1 \ll E_t \approx Z_1 Z_2 e^2 d_a a^{-2}. \quad (2.75)$$

Итак, при $E_1 < E_t$ условие коррелированности столкновений иона с атомами цепочки справедливо, если $\psi < \psi_{c2}$. Поскольку потенциал Томаса — Ферми хорошо соответствует реальности при близких взаимодействиях и менее справедлив при далеких, можно ожидать, что условия (2.72), (2.73) являются более точными, чем условия (2.74), (2.75).

Таким образом, ион, подлетающий к цепочке атомов под углом ψ , меньшим, чем критический ψ_c , вместо того, чтобы испытать сильное рассеяние, отражается от нее под тем же углом ψ . При этом он не может приблизиться к оси атомного ряда на расстояние, меньшее, чем параметр экранирования a . Последнее легко показать, если в правую часть (2.70) подставить значение критического угла каналирования из (2.72) для $E_1 > E_t$ или (2.74) для $E_1 < E_t$, а в левую — выражение (2.66) с учетом (2.67) или (2.68) для больших или малых E_t соответственно. Кроме того, для малых энергий в полученном соотношении следует учесть, что E_1 всегда меньше E_t .

Подобное рассмотрение может быть проведено также для рассеяния иона на какой-либо плоскости, заполненной атомами. При достаточно малых углах скольжения, когда энергия поперечного движения иона мала по сравнению с усредненным потенциалом взаимодействия с такой плоскостью, ион отражается от нее, не испытывая близких взаимодействий с атомами.

Имея уже некоторые представления о взаимодействии ионов с цепочками атомов и атомными плоскостями, обратимся теперь к монокристаллам. Для этого рассмотрим рис. 2.12, б. На нем показан участок кристалла, поверхность которого совпадает с низкоиндцированной кристаллографической плоскостью. Из вакуума на кристалл падает пучок ионов, параллельный плотноупакованным рядам атомов. При пересечении поверхности кристалла направление движения ионов в общем случае изменяется, причем все ионы можно условно разделить на три группы. Ионы группы А пересекают поверхность на таких расстояниях от атомов, находящихся в начале атомных рядов, что будут рассеиваться на углы, большие критических ψ_c (часть из них может даже отразиться от поверхности). Очевидно, ионы группы А не будут испытывать коррелированных соударений, т. е. в первом приближении их движение можно рассматривать как движение в неупорядоченной среде. Ионы группы Б,

прицельные параметры для соударения с поверхностными атомами которых оказываются достаточно велики, рассеиваются на углы, малые по сравнению с критическим. Эти ионы отражаются от атомных цепочек, осциллируют между ними, но все время оставаясь на больших по сравнению с a расстояниях от осей атомных рядов. Пространственный период колебаний ионов группы B должен быть очень велик и значительно превосходить межатомное расстояние d_a . Наконец, группе B соответствуют ионы, рассеянные на углы, близкие к ψ_c . Период осцилляции между атомными цепочками для этих ионов относительно мал, составляя единицы межатомного расстояния. При рассеянии на цепочках ионы группы B приближаются к их осям на расстояния, сравнимые с постоянной экранирования. Подобную же картину получим, если будем рассматривать эволюцию пучка ионов, имеющего в вакууме направление, параллельное какой-либо системе плоскостей в кристалле, и пересекающего границу вакуум — твердое тело. Заметим, что критические углы ψ_c для коррелированного взаимодействия с плоскостями всегда меньше, чем ψ_c для подобного взаимодействия с атомными цепочками, имеющими те же кристаллографические индексы.

Ионы групп B и B называют каналлируемыми, а сам эффект коррелированного движения ионов в пространстве между атомными рядами или плоскостями — каналлированием*). Если движение каналлируемых частиц определяется рассеянием на атомных цепочках, то говорят об аксиальном каналлировании, а если на плоскостях, то о плоскостном каналлировании.

Таким образом, при проникновении пучка ионов внутрь монокристалла он распадается на две компоненты: хаотический пучок (группа A) и каналлируемый пучок (B и B). По мере отклонения оси первичного пучка от низкоиндексированного направления в кристалле, вдоль которого располагаются плотноупакованные атомные ряды, все большая часть первичных ионов переходит в хаотический пучок и все меньше сказывается влияние упорядоченного расположения атомов в кристалле на ионный пучок в целом. При угле падения,

*) Такое название данный эффект получил из-за того, что ионы движутся в каналах, образуемых плотноупакованными рядами или плоскостями атомов.

большем ψ_c , каналирование должно подавляться. Однако в реальном случае полностью подавить каналирование, просто изменяя угол падения первичных ионов на образец, практически невозможно, поскольку при любом угле падения почти всегда может выполняться условие $\psi < \psi_c$ для какой-либо системы плоскостей или атомных рядов, может быть, и не очень плотноупакованных (см., например, рис. 4.8).

Заметим, что область энергий, используемая в технологических приложениях, в большинстве случаев соответствует условию (2.75). Действительно, даже для ионов бора ($Z_1=5$), бомбардирующих кремниевую мишень ($Z_2=14$) в направлении наиболее плотноупакованных цепочек $\langle 110 \rangle$ ($d_a \approx 0,4$ нм), $E_1=150$ кэВ. Таким образом, критические углы каналирования ψ_c , как правило, должны определяться по формуле (2.74). В силу того что зависимость ψ_{c2} от E_1 и других параметров слабая, для большинства комбинаций ион — атом мишени $E_1=1 \div 100$ кэВ, и при облучении вдоль направлений с низкими индексами Миллера, параллельно которым располагаются ряды с наименьшими расстояниями между атомами, значения ψ_{c2} составляют обычно несколько градусов. Экспериментально полученные значения углов отклонения пучка ионов от точного направления каналирования $\psi_{1/2}$ при которых количество каналируемых частиц уменьшится вдвое,

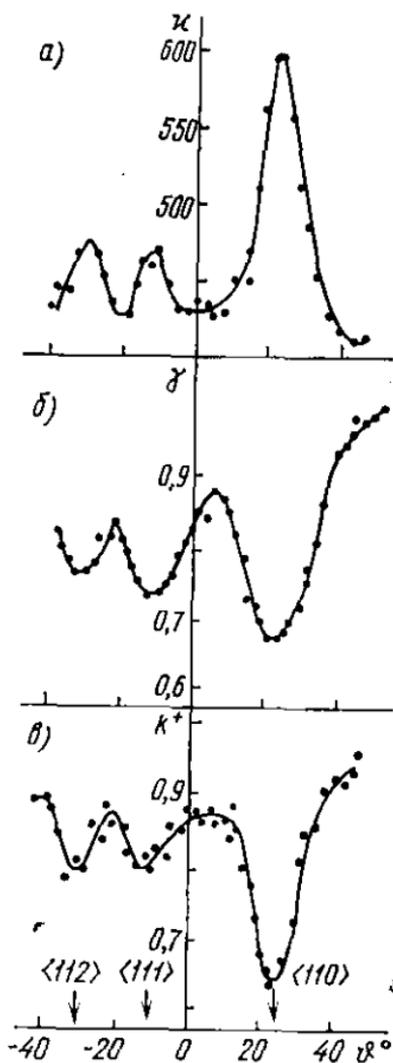


Рис. 2.13. Экспериментальные зависимости эффективности вторичных процессов от угла падения θ ионов K^+ с $E_1=6$ кэВ на монокристалл Ge

соответствуют условию $\psi_{1/2} = \alpha_c \psi_{c2}$, где $\alpha_c = 1 \div 2$.

В чем же состоят основные особенности взаимодействия каналированных ионов с атомами монокристаллов? Главная особенность та, что для таких ионов *невозможны близкие взаимодействия*, т. е. невозможны процессы, связанные со сближением атома и иона на расстояние, меньшее, чем a . Это такие процессы, как, например, рассеяние на большие углы, передача большой энергии атому, ядерные реакции, ионизация глубоких электронных оболочек. Ограничение расстояния, на которое сближаются ион и атом, приводит к сильному снижению упругих потерь энергии, а также к некоторому уменьшению неупругих. В результате полные потери уменьшаются и уменьшается отношение S_n/S_e . Для иллюстрации можно привести такой пример. Энергия E'' , для которой $S_n = S_e$, при бомбардировке вольфрама ионами ксенона без учета каналирования составляет около 3 МэВ. Однако в случае аксиального каналирования иона в направлении $\langle 100 \rangle$ в монокристаллическом вольфраме, как показывает эксперимент, электронные и ядерные потери оказываются равными уже при энергии около 5 кэВ. На рис. 2.13 показаны зависимости количества возбужденных электронов (рис. 2.13, а), количества электронов, вышедших в вакуум (рис. 2.13, б), и доли отраженных ионов (рис. 2.13, в) как функции угла падения пучка ионов калия на монокристалл германия. Стрелками указаны направления, при которых ось пучка совпадает с плотноупакованными рядами атомов. Первая величина пропор-

циональна $\int_0^{E_1} S_e(S_n + S_e)^{-1} dE$, вторая — числу быстрых

электронов, возбуждаемых в приповерхностном слое, т. е. числу близких неупругих соударений в слое порядка 1 нм и, наконец, третья — числу близких упругих взаимодействий приблизительно в таком же слое. Как видно, эксперимент хорошо подтверждает сказанное.

Наконец, еще одной особенностью движения каналированных частиц является спрямление траекторий по сравнению с их траекториями в неупорядоченном веществе. Особенно это заметно для легких ионов, движущихся в мишенях, состоящих из тяжелых атомов.

Рассмотрим качественно, как будет выглядеть распределение по глубине внедренных ионов для случая, подобного изображенному на рис. 2.12, б. Для хаотическо-

го пучка (ионы группы А), как уже говорилось, можно пренебречь влиянием упорядоченности атомов в кристалле. Эти ионы в первом приближении будут иметь распределение по глубине, характерное для аморфного вещества. Ионы группы В, для которых условия каналирования выполняются «с запасом», будут двигаться, испытывая главным образом неупругие потери, причем несколько сниженные из-за запрета на близкие взаимодействия. Максимальный пробег R_{\max} для таких ионов, очевидно, определяется соотношением

$$R_{\max} = n_0^{-1} \int_0^{E_1} S_e^{*-1}(E) dE = 2E_1^{0.5} / (n_0 k_c^*). \quad (2.76)$$

Здесь $S_e^* = k_c^* E^{0.5}$ и k_c^* соответственно учитывают тот факт, что тормозное сечение для каналируемых ионов может отличаться от S_e и k_c для ионов, движущихся в аморфном веществе. Если каналирование существенно, то для этой группы ионов наблюдается второй максимум в распределении внедренных ионов, расположенный глубже максимума, соответствующего хаотическому пучку. Заметим, что при каналировании осцилляции зависимости $S_e^*(Z_1)$ при $v = \text{const}$ оказываются значительно большими, чем в аморфных мишенях. Если в последних амплитуда таких осцилляций не превышает 50%, то для хорошо каналируемых частиц отношение S_e^* в максимуме и минимуме может быть больше 10. Это, несомненно, надо учитывать, так как для каналируемых ионов электронные потери являются определяющими. Кроме того, установлено, что сечения торможения для хорошо каналируемых ионов не всегда пропорциональны $E_1^{0.5}$. На самом деле показатель степени в зависимости $S_e^* = k_c^* E_1^{p_c}$ также осциллирует с Z_1 , изменяясь в пределах 0,3—0,9, причем положение максимумов и минимумов $p_c(Z_1)$ приблизительно совпадает с экстремумами зависимости $S_e(Z_1)$.

Ионы группы В, часто и близко приближаясь к атомным цепочкам, легко могут рассеяться на углы, большие φ_c , даже из-за небольшого увеличения E_{\perp} , например, результате взаимодействия с тепловыми колебаниями цепочки. Такие ионы перестанут испытывать коррелированные взаимодействия, произойдет деканалирование. На самом деле деканалирование может иметь место и для хорошо каналируемых ионов, например, в результате взаимодействия с дефектами кристаллической решетки. Деканалированные ионы, пройдя часть пути в

условиях каналирования, а часть в виде хаотического пучка, должны остановиться в кристалле на глубине, промежуточной между двумя максимумами, о которых уже шла речь. Распределение, полученное экспериментально при внедрении ионов K^+ с $E_1 = 500$ кэВ в монокристалл вольфрама вдоль направления $\langle 111 \rangle$, показано на рис. 2.14. В нем четко выделяются три участка, соответствующие трем группам ионов.

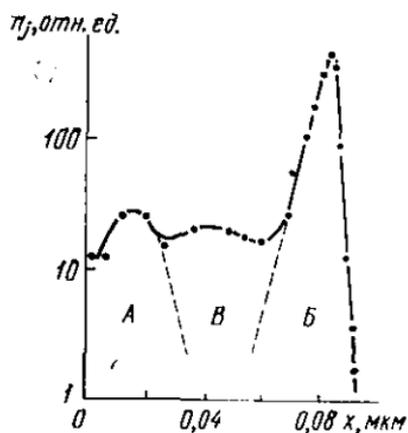


Рис. 2.14. Распределение внедренных в монокристалл ионов при наличии каналирования

Реально столь четкое разделение наблюдается редко, поскольку обычно амплитуда тепловых колебаний атомов, которые не учитывались, достаточно велика уже при комнатной температуре. Это «смазывает» всю картину и распределение ионов по глубине при облучении параллельно атомным рядам имеет вид «аморфного» распределения с «хвостом» в область больших глубин, который резко обрывается при R_{\max} .

Теоретический расчет профиля распределения внедренной примеси при наличии каналирования представляет большие сложности. В сущности более или менее надежно рассчитываются только значения R_{\max} по формуле (2.76). При этом значения R_{\max} при заданной E_1 для более тяжелых ионов могут оказаться большими, чем для более легких. Это связано с уменьшением удельных потерь в электронных соударениях при уменьшении скорости. А так как на удельных потерях сказываются еще и осцилляции $S_e(Z_1, Z_2)$, то $R_{\max}(Z_1, Z_2)$ осциллируют в соответствии с осцилляцией удельных потерь. Заметим, что трудно предсказать, какое количество ионов достигнет R_{\max} . То же можно сказать и об участке распределения, соответствующем остановке деканализируемых ионов, поскольку деканализирование определяется большим числом трудно учитываемых параметров. Рассмотрим основные факторы, которые влияют на распределение по глубине внедренных ионов при наличии каналирования.

Доза ионов. Если при внедрении ионов в аморфное вещество профили их распределения при различных дозах

подобны друг другу (исключая случай очень больших доз, который будет обсуждаться в § 5.1), то для каналируемых ионов это не всегда так. Действительно, если в результате ионной бомбардировки образуются устойчивые нарушения кристаллической структуры, то, накапливаясь по мере набора дозы, они будут изменять условия каналирования, приводя сначала к усилению деканалирования, а затем просто к полному разрушению атомных плоскостей и цепочек. Заметим, что такие дефекты накапливаются во всех полупроводниках и диэлектриках при комнатной температуре весьма эффективно (см. гл. 3), так что влияние дозы облучения на каналирование — очень распространенная ситуация.

Температура облучения. Температура, при которой происходит облучение, может приводить к изменению распределения каналируемых ионов по глубине из-за двух причин. С одной стороны, ее увеличение приводит к увеличению амплитуды тепловых колебаний атомов и соответственно к росту деканалирования ионов. Так, например, наблюдается снижение концентрации внедренных каналированных ионов фосфора в области, прилегающей к R_{\max} , приблизительно на один порядок при повышении температуры кремниевой мишени от 25 до 400°C (облучение в направлении $\langle 110 \rangle$ при малой дозе ионов). С другой стороны, рост температуры может приводить к снижению концентрации устойчивых радиационных дефектов, что должно снижать деканалирование. Какая из этих двух причин будет определяющей, зависит от конкретных условий облучения: материала мишени, сорта ионов, дозы, диапазона температур и др.

Состояние поверхности. Во многих случаях на поверхности бомбардируемого образца могут находиться неконтролируемые загрязнения, окисные пленки. Иногда те или иные неупорядоченные пленки наносят на поверхность специально. Ионный пучок, проходя через такие пленки, рассеивается, в результате чего распределение частиц по углам входа в монокристалл уширяется. Если исходный пучок был направлен параллельно каким-либо атомным рядам, то условия каналирования для части ионов из-за наличия поверхностной пленки ухудшаются. Очевидно, что существованием такой пленки можно пренебречь только тогда, когда средний угол рассеяния в ней оказывается много меньше критического угла ψ_c .

Расходимость и разориентировка первичного пучка.

В реальном ионном пучке, сформированном ионно-оптической системой, направления движения отдельных ионов не совсем параллельны. В большинстве технологических установок, например предназначенных для ионного легирования, угол расходимости составляет несколько градусов, т. е. имеет один порядок с ψ_c . Чем больше этот угол, тем меньше доля каналированного пучка в кристалле, если первичный пучок был направлен вдоль направления с малыми индексами. Ситуация здесь подобна описанной в предыдущем пункте. Понятно также, что отклонение ориентации пучка от точного направления, параллельного атомным рядам в кристалле, должно уменьшать количество хорошо каналированных ионов, так как уже на входе в кристалл большинство ионов имеет поперечную энергию, пропорциональную квадрату угла отклонения. Так, например, из экспериментальных данных следует, что отклонение на 2° от точного направления $\langle 110 \rangle$ пучка ионов P^+ с $E_1 = 40$ кэВ, внедряемых в кремний, приводит к уменьшению концентрации внедренных ионов в области R_{\max} приблизительно на один порядок (ψ_c для этого случая составляет около 4°).

Рассмотрим несколько более подробно, как будет зависеть эффективность какого-либо процесса, обусловленного близкими взаимодействиями с атомами, расположенными внутри атомной цепочки, от угла падения первичных ионов на монокристалл. Таким процессом может быть, например, рассеяние ионов на большой угол. В качестве количественной характеристики введем величину χ , которую назовем относительным выходом процесса. Эта величина равна отношению числа актов прохождения данного процесса в монокристалле к числу таких актов в аморфном веществе, если все остальные условия эксперимента одинаковы. В случае, когда атомы, близкое взаимодействие с которыми приводит к исследуемому процессу, расположены внутри атомных цепочек, облучение монокристалла ионами в направлении, параллельном этим цепочкам, должно приводить к появлению провала на кривой выхода (рис. 2.15, а). Этот эффект обусловлен тем, что близкие взаимодействия с такими атомами могут испытывать только ионы, перешедшие в хаотический пучок, а их тем меньше, чем лучше направление падения первичных частиц совпадает с направлением цепочек.

Если рассматривать идеальный случай, т. е. предпо-

лагать отсутствие загрязнений на поверхности образца, абсолютную юстировку пучка и его нулевую расходимость, а также не учитывать деканалирования ионов в процессе их движения в глубь образца, то значение относительного выхода в точке минимума χ_{\min} можно оценить как $n_0 d_a \pi \rho_c^2$, где ρ_c — расстояние минимального сближения иона с атомным рядом при движении иона под углом

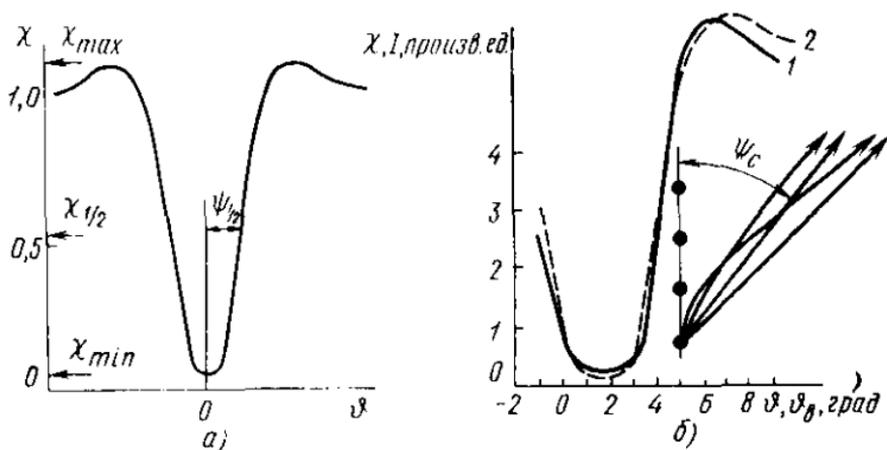


Рис. 2.15. Каналирование и блокировка ионов:

a — зависимость выхода процесса, связанного с близким взаимодействием, от угла между направлениями пучка ионов и атомных цепочек; *b* — зависимости выхода рассеяния протонов с $E_1=400$ кэВ от монокристалла W в окрестности направления $\langle 100 \rangle$ при постоянном угле рассеяния ϕ_p от угла падения ϕ (1) и тока рассеянных ионов I при постоянном ϕ от угла рассеяния ϕ_p (2)

ψ_c к последнему. Учет тепловых колебаний атомов со средним квадратом отклонения в плоскости, перпендикулярной направлению цепочки ρ_{\perp}^2 , дает

$$\chi_{\min} = n_0 \pi d_a (\rho_c^2 + \rho_{\perp}^2). \quad (2.77)$$

Реально измеряемые на опыте значения χ_{\min} могут достигать нескольких процентов. Отклонение от условия точного каналирования приводит к росту χ , и при больших ϕ , если только не начнется каналирование на других атомных цепочках или плоскостях, то $\chi=1$, т. е. эффективность взаимодействия ионов с атомами совпадает с эффективностью для аморфного вещества.

Угловая ширина провала, связанного с каналированием первичных ионов, может быть оценена его угловой полушириной на полувысоте $\psi_{1/2}$ [полувысота $\chi_{1/2} = (1 -$

— $\chi_{\min})/2]$. Эксперименты показали, что $\psi_{\psi} = \alpha_c \psi_c$, где значение α_c порядка единицы. В области ψ , непосредственно примыкающей к провалу, наблюдаются «плечи», для которых $\chi > 1$, т. е. в этом случае корреляция взаимодействий ионов с цепочкой приводит к увеличению вероятности близких столкновений по сравнению с их вероятностью в аморфном веществе. Чтобы лучше понять природу «плечей», обратимся к эффекту блокировки или эффекту теней^{*)}. Суть его состоит в том, что распределение по углам вылета ψ_{ψ} из монокристалла протонов или альфа-частиц, испускаемых в результате ядерных реакций ядрами, расположенными в узлах кристаллической решетки, имеет немонотонный характер. При этом выход таких частиц в направлениях, вдоль которых лежат атомные цепочки или плоскости, уменьшается. Эффект блокировки можно наблюдать и для быстрых ионов, рассеянных на большой угол (рис. 2.15, б), так как расстояние их наибольшего сближения с ядрами мало, что эквивалентно с точки зрения эффекта блокировки испусканию их из ядра.

Механизм этого явления ясен — атомы цепочки (плоскости), находящиеся между испускающим атомом и поверхностью, отклоняют частицы, начинающие двигаться параллельно или под малыми к ним углами, т. е. создают как бы тени или, другими словами, блокируют движение частиц в данных направлениях.

Блокировка является фактически процессом, обратным каналированию. Согласно классической теореме обратимости, которая для данного конкретного случая сформулирована И. Линдхардом, если A эмиттирует ν частиц в единицу времени в единичный телесный угол в направлении B , где сечение процесса σ , то вероятность P_{AB} прямого процесса равна вероятности P_{BA} обратного процесса, для которого B излучает ν частиц в единицу времени в единичный телесный угол и сечение процесса в A есть σ . В случае каналирования и блокировки как раз и имеем дело с таким обращением. Действительно, в экспериментах по каналированию исследуют вероятность попадания ориентированного пучка атомных частиц с малой угловой расходимостью в центральную область атома, расположенного в цепочке, а при изучении блокировки — вероятность попадания атомной частицы, испущенной ядром атома в цепочке, в ориентированный

^{*)} Эффект открыт А. Ф. Тулиновым в 1965 г.

детектор с малым углом входа. Таким образом, траектории частиц, соответствующих блокировке и каналированию, должны совпадать с точностью до направления движения. На рис. 2.15, б показано, что частицы, испущенные атомом, находящимся в цепочке, под углом к ее оси, меньшим, чем ψ_c , рассеиваются на углы, большие ψ_c , и создают «плечи» на зависимости числа вышедших частиц от угла их выхода из кристалла. В силу теоремы обратимости, если ионы, испущенные ядрами с большей вероятностью, выходят из кристалла под определенными углами, то такие же частицы, направленные под такими же углами из вакуума в кристалл, будут с большей вероятностью попадать в ядро, что и приводит к формированию «плечей» на зависимости χ от угла падения первичного пучка.

ГЛАВА 3

ОБРАЗОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ

§3.1. Типы дефектов. Генерация дефектов

Как уже отмечалось, одним из основных процессов, сопровождающих ионное облучение твердого тела, является образование в нем нарушений кристаллической структуры из-за передачи энергии первичной частицы атомам вещества, а также его электронной подсистеме. В силу того что в большинстве случаев именно упругие взаимодействия играют определяющую роль при образовании дефектов, далее рассмотрим процессы накопления дефектов из-за ядерных взаимодействий. Образование и исчезновение радиационных дефектов рассмотрим на примере полупроводников, в первую очередь кремния.

Перечислим основные типы структурных дефектов. Прежде всего это простейшие точечные, или нульмерные, дефекты*). К ним относятся вакансии, т. е. пустые узлы кристаллической решетки, и междоузельные атомы. Так как при радиационном воздействии эти дефекты рождаются одновременно в одном акте, то удобно ввести понятие пары Френкеля, т. е. пары вакансии — атом в междоузлии. К точечным де-

*) Условно соответствующее «измерение» дефекта считается равным нулю, если его протяженность в данном направлении имеет порядок одного периода решетки.

фектам следует отнести и внедренные атомы примеси, но рассматривать их не будем, чтобы избежать ненужной путаницы. Являясь простейшими, компоненты пар Френкеля с точки зрения их поведения и теоретического описания отнюдь не простые, так как они вызывают деформацию кристалла и могут занимать различные неэквивалентные положения в решетке. Например, междоузельные атомы в решетке типа алмаза могут быть как в тетраэдрических, так и в гексагональных междоузлиях, и могут иметь различные зарядовые состояния.

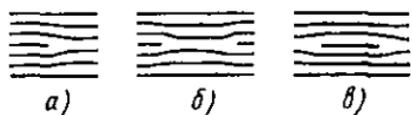


Рис. 3.1. Сечение кристалла с краевой дислокацией (а), плоскостным включением вакансий (б) и междоузельных атомов (в)

К следующему типу дефектов относятся комплексы. Это тоже точечные дефекты, но они представляют собой объединение нескольких простейших. Такое объединение в ряде случаев является энергетически выгодным. К комплексам относятся, например, объединения вакансий — дивакансии, тетравакансии. Весьма распространенные комплексы — объединения простейших точечных дефектов с примесными атомами, например комплекс вакансия — атом кислорода (А-центр в кремнии).

Более сложным типом дефектов являются дислокации. Дислокациями называются линейные, т. е. имеющие одно измерение, дефекты, связанные с нарушением правильности чередования плоскостей в кристалле. Типичным примером является краевая дислокация, изображенная на рис. 3.1, а. Она возникает при обрыве одной из атомных плоскостей и приводит к искажениям кристаллической решетки вокруг такой линии обрыва. Междоузельные атомы, как собственные, так и примесные, а также вакансии могут создавать двухмерные образования — плоскостные включения (рис. 3.1, б, в). Наконец, при ионном облучении твердых тел могут создаваться трехмерные области с нарушенной кристаллической структурой — разупорядоченные области, или кластеры, дефектов. Такие кластеры могут иметь объем, превышающий 10^5 объемов, принадлежащих на один атом в кристалле.

Рассмотренные здесь дефекты на самом деле не исчерпывают все возможные типы нарушений, существующих или возникающих при ионном облучении в кристал-

ле. Например, в многокомпонентных веществах может происходить замещение атомов одной подрешетки атомами другой; при определенных условиях в твердых телах внедренные атомы могут образовывать скопления из-за распада пересыщенного твердого раствора и т. д.

Простейшие точечные дефекты и разупорядоченные области могут образовываться непосредственно в процессе взаимодействия иона или быстрого атома отдачи с находящимися в узлах решетки атомами вещества. Остальные типы нарушений возникают, как правило, при последующей миграции и перестройке первично генерированных дефектов (хотя возможна и непосредственная генерация таких комплексов, как, например, дивакансии). Заметим, что наличие в кристалле исходного набора структурных нарушений и примесей может существенно повлиять на все последующие процессы образования новых устойчивых дефектов.

В каком же случае атом, находящийся в узле кристаллической решетки, покинет равновесное положение и перейдет в междоузлие? Очевидно, для этого атому надо передать энергию, достаточную для выхода из потенциальной ямы, в которой он находится. При термической генерации эта энергия составляет несколько электрон-вольт. Если энергия сообщается атому при «ударе» его ионом, то передаваемая энергия T_d , при которой возможно выбивание атома в междоузлие, должна быть больше, так как время «выбивания» меньше или, по крайней мере, сравнимо с периодом тепловых колебаний атомов, и окружающая решетка не будет успевать перестраиваться, чтобы «сгладить» такой быстрый процесс. Эксперименты и теоретические оценки показывают, что значения T_d , называемой пороговой энергией смещения атома, лежат в пределах 10—30 эВ. Введение усредненной величины T_d является, конечно, весьма грубым приближением, поскольку реально энергия, которую необходимо передать атому решетки, чтобы перевести его в междоузлие, зависит, например, от направления переданного ему импульса (так как решетка анизотропна) и от температуры твердого тела.

Если энергия, переданная первично смещенному атому, достаточно велика по сравнению с T_d , то он в свою очередь может сместить другие атомы, те — следующие и т. д. Это приведет к образованию каскада смещений. Интересно определить среднее число атомов в каскаде смещения, созданном первично смещенным атомом

с энергией T_{n1} . Для этого обычно составляют соответствующие уравнения. Чтобы получить представление, как это делается, рассмотрим один из возможных подходов. Пусть среднее число атомов, приведенных в движение с начальной энергией от T_0 до $T_0 + dT_0$, равно $F(T_{n1}, T_0)dT_0$, где $F(T_{n1}, T_0)$ — среднее число атомов, приведенных в движение в единичном интервале энергий в окрестности T_0 .

Тогда полное число смещенных атомов $N_{d1} = \int_{T_d}^{T_{n1}} F(T_{n1}, T_0) dT_0$.

Интегральное уравнение для $F(T_{n1}, T_0)$ можно составить на основании рассуждений, близких к использованным ранее при выводе основного уравнения для распределения вероятности пробегов (2.35). Здесь также можно рассмотреть, из каких членов будет складываться $F(T_{n1}, T_0)$ после прохождения первично смещенным атомом достаточно короткого участка траектории δR :

$$F(T_{n1}, T_0) = n_0 \delta R d\sigma_n(T_{n1}, T_0) / dT_0 + \\ + n_0 \delta R \int \{F(T_{n1} - T_n, T_0) + F(T_n, T_0)\} d\sigma_n(T_{n1}, T_n) + \\ + [1 - n_0 \delta R \int d\sigma_n(T_{n1}, T_n)] F(T_{n1} - n_0 S_e \delta R, T_0).$$

Здесь, как обычно, $d\sigma_n(T_{n1}, T_0)$, $d\sigma_n(T_{n1}, T_n)$ — дифференциальные сечения рассеяния атома с энергией T_{n1} с передачей энергии в интервалах $T_0 \div T_0 + dT_0$ или $T_n \div T_n + dT_n$ соответственно; n_0 — концентрация атомов в твердом теле. Первый член в правой части выражения определяет вклад в $F(T_{n1}, T_0)$ от соударений первичного атома в слое δR , приводящих непосредственно к передаче смещенным атомам энергии в единичном интервале в окрестности T_0 . Второй — вклад, который должен превести первичный атом во всех последующих взаимодействиях после прохождения δR , если на участке δR он испытал упругое взаимодействие с передачей смещенному атому любой энергии T_n , а также вклад в генерацию атомов с интересующей нас энергией этого вторично смещенного с энергией T_n атома. Наконец, третье слагаемое в правой части описывает ситуацию, когда первичный атом вообще не испытал на участке δR упругих взаимодействий, однако в нем учитывается уменьшение энергии атома из-за наличия средних потерь в неупругих взаимодействиях, которые, очевидно, равны $n_0 S_e \delta R$. В каче-

стве граничного может выступать условие $F(T_n, T_0) = 0$ для $T_n < T_0$. Исходя из этого, можно получить уравнение, подобное (2.35), решение которого в конечном итоге позволяет найти N_{d1} — среднее число смещенных атомов, созданных первично смещенным, т. е. число смещенных атомов в каскаде:

$$N_{d1} = 0,42\nu/T_d. \quad (3.1)$$

Здесь ν — энергия первично смещенного атома, расходуемая в упругих взаимодействиях. Данное выражение справедливо, когда $T_{n1} \gg T_d$. В (3.1) в число смещенных не включаются атомы, выбитые в междоузлие в результате замещающих столкновений, т. е. таких, при которых выбитый атом уходит в междоузлие, а его место в узле занимает выбивший. Численный коэффициент зависит от конкретного потенциала взаимодействия.

Вывод формулы (3.1) производился для первичного смещенного атома, т. е. для случая, когда родоначальник каскада и все атомы, его составляющие, имеют одинаковые массовые числа и атомные номера. Однако это выражение без большой погрешности может быть использовано и для случая, когда исходной частицей является ион с M_1 и Z_1 , отличными от M_2, Z_2 атомов мишени. Итак, N_{d1} , определяемое (3.1), есть полное среднее число смещений, вызываемое ионом или первично смещенным атомом. Отметим, что при выводе формулы не учитывалось возможное уменьшение числа дефектов из-за рекомбинации вакансий с междоузельными атомами и исчезновения дефектов на других стоках*).

Для определения N_{d1} из (3.1) необходимо знать значение ν . Чтобы его найти, можно было бы опять составить уравнение подобно тому, как это делалось для расчета пробега или $F(T_{n1}, T_0)$, однако мы поступим проще, воспользовавшись тем, что среднее значение ν в первом приближении можно получить из формулы

$$\nu(E_1) = \int_0^{E_1} S_n(S_n + S_e)^{-1} dE. \quad (3.2)$$

Основная погрешность при расчете $\nu(E_1)$ по (3.2) состоит в том, что здесь не учитываются потери энергии в неупругих взаимодействиях смещенных атомов. Однако основная масса смещенных атомов имеет, как правило, до-

*). Стоками дефектов называются места в кристалле, где происходит исчезновение дефектов, например поверхность, дислокации.

статочны малые энергии, так что для них $S_e \ll S_n$ и погрешность не должна быть большой. Если воспользоваться выражениями (2.25) и (2.31) или (2.32) для s_n и s_e , то для диапазона энергий ионов, где эти выражения справедливы, из (3.2) получается удобная формула для расчета энергии, расходуемой в упругих взаимодействиях:

$$\nu = \alpha_v \ln [1 + \epsilon_1 / (\alpha_v + B)].$$

Здесь ν выражается в безразмерных единицах, $\alpha_v = A/k_e$, а A , B , k_e — параметры, характеризующие упругие и неупругие потери энергии в формулах (2.25) и (2.32), (2.31).

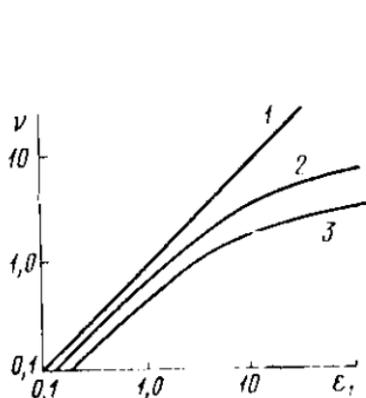


Рис. 3.2. Зависимости $\nu(\epsilon_1)$ для значений коэффициента k_e :

1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,2

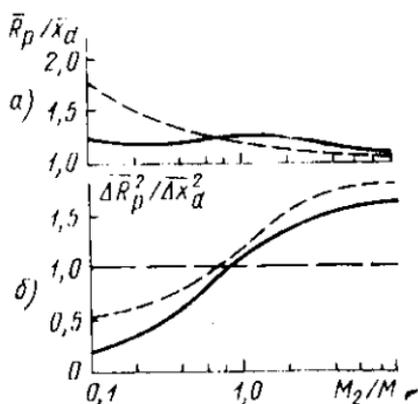


Рис. 3.3. Зависимости отношений R_p/x_d (а) и $\Delta R_p^2/\Delta x_d^2$ от M_2/M_1

Зависимости ν от энергии первичного иона показаны на рис. 3.2 для разных значений коэффициента k_e , определяющего в (2.32) электронные потери энергии. Видно, что величина ν , т. е. N_{a1} , при больших значениях ϵ_1 стремится к насыщению, а при малых ϵ_1 количество смещенных атомов линейно зависит от энергии. Эти выводы, по крайней мере, качественно подтверждаются и экспериментально.

Следующим является вопрос: каково распределение генерации смещенных атомов по глубине *)? Теоретические исследования проводились как путем составления соответствующих уравнений, определяющих распределение

*) Здесь везде говорится об образовании смещенных атомов, однако каждый уход атома в междоузлие, если исключить замещающие столкновения, которые мы и не учитываем, сопровождается образованием вакансии. Таким образом, реально речь идет о генерации френкелевских пар.

по глубине упругих потерь энергии или числа смещенных атомов с энергиями в интервале от T_0 до T_0+dT_0 и последующего определения из этих величин концентрации смещенных атомов n_d на глубине x , так и методом Монте-Карло. Оказалось, что распределения концентрации смещенных атомов $n_d(x)$ представляют собой колоколообразные функции и в первом приближении могут быть получены по понятному из ранее приводившихся рассуждений соотношению:

$$n_d(x) = n_c \Phi = 0,4 \left(\frac{dE}{dx} \right)_n T_d^{-1} \Phi, \quad (3.3)$$

где n_c — число пар Френкеля, создаваемых ионом на единице глубины; Φ — доза упавших ионов.

Расчет распределений был выполнен рядом авторов в различных приближениях. Во всех случаях оказалось, что среднее значение глубины залегания дефектов \bar{x}_d (первый момент распределения генерации дефектов по глубине) расположено несколько ближе к поверхности, чем средний проективный пробег бомбардирующих ионов. Второй центральный момент распределения дефектов Δx_d^2 в зависимости от отношения M_2/M_1 может быть как больше, так и меньше ΔR_p^2 . Это иллюстрируется рис. 3.3, где для одного из подобных расчетов показаны зависимости отношений двух первых центральных моментов для профилей распределения внедренных ионов и дефектов. Расчет выполнялся в предположении справедливости степенных потенциалов (см. § 2.1) при $n=2$ (сплошные линии) и $n=3$ (пунктирные линии). Электронные потери не учитывались. Напомним, что потенциал с $n=2$ неплохо описывает упругое взаимодействие для $0,08 \leq \epsilon \leq 2$, а с $n=3$ для $\epsilon < 0,2$.

На рис. 3.4 показаны теоретические профили распределения внедренной примеси и генерации дефектов для двух различных отношений M_2/M_1 . Глубина выражена в единицах среднего траекторного пробега. Качественно понятно, что для легких ионов, когда $M_2/M_1 > 1$, происходит сильное рассеяние первичного пучка, в результате получается, что $R_p \ll R$, а распределения дефектов и ионов сходны по форме и их максимумы почти совпадают. В случае тяжелых ионов ($M_2/M_1 < 1$) рассеяние и разброс пробегов малы, т. е. $\bar{R}_p \approx R$, профиль распределения дефектов должен распространяться на всю глубину пробега частицы и быть близким к удельным потерям энер-

гии при упругих взаимодействиях вдоль пути, пройденного частицей. Для того чтобы сопоставить теоретически полученные профили распределения по глубине смещенных атомов с экспериментальными данными, необходимо иметь в виду, что фактически здесь говорилось о генерации дефектов ионным лучком. Как будет видно далее (см. § 3.2), смещенные атомы и вакансии могут мигрировать из области их генерации, рекомбинировать между собой и на различных стоках, вступать в реакции с примесями и другими дефектами и т. д. Все это, конечно, может привести к тому, что профиль распределения дефектов после перехода системы в некое метастабильное при данной температуре состояние будет

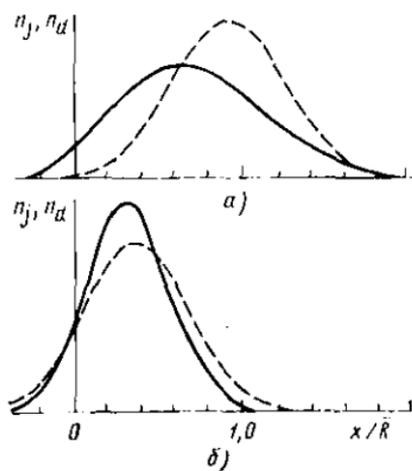


Рис. 3.4. Распределение внедренных ионов (пунктирные линии) и смещенных атомов (сплошные линии) по глубине при отношении M_2/M_1 :
а — $1/4$; б — 1

примесями и другими дефектами и т. д. Все это, конечно, может привести к тому, что профиль распределения дефектов после перехода системы в некое метастабильное при данной температуре состояние будет

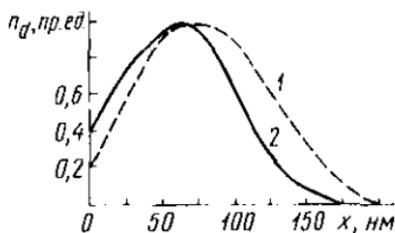


Рис. 3.5. Распределение дефектов по глубине:
1 — экспериментальное; 2 — теоретическое

существенно отличаться от профиля генерации. Можно надеяться, что понижение температуры облучаемого вещества существенно уменьшит вторичные эффекты.

Если в этом случае провести сопоставление, то оказывается, что профили распределения, полученные расчетным путем и экспериментально, неплохо согласуются. В качестве примера на рис. 3.5 приведены такие профили для Si, облученного ионами N^+ с $E_1 = 50$ кэВ при температуре мишени, равной 50 К. Заметим, что значения концентрации n_d выражены в приведенных единицах, причем они выбраны для обеих кривых таким образом, чтобы эти концентрации в максимумах совпадали. Если же говорить об абсолютных значениях концентраций n_d или об интегральном числе созданных дефектов $N_{d1}\Phi$,

где Φ — доза, а N_{d1} определяется по формулам (3.1), (3.2), то ситуация оказывается хуже. Для металлов даже при низких температурах экспериментально наблюдаемое количество дефектов может оказаться на порядок меньше предсказанного. Возможно, это связано с тем, что и при таких температурах имеет место спонтанная рекомбинация внутри каскадов смещений. В полупроводниках, наоборот, количество наблюдаемых дефектов в определенных условиях может быть больше, чем рассчитанное. Ярко этот эффект проявляется при облучении ионами с большими Z_1 и M_1 . Попробуем сообразить, с чем это может быть связано. Для этого оценим весьма приблизительно процесс образования дефектов при торможении иона Vi^+ с энергией 100 кэВ в кремнии. Как следует из рис. 2.11, а, в этом случае $R_p \approx 50$ нм. Если считать, что вся энергия идет на упругие взаимодействия (справедливость этого хорошо видна из табл. 2.3 и 2.4) и потери по глубине постоянны, то $(dE/dx)_n \approx 2$ кэВ/нм. Среднее расстояние между атомами в кремнии $\bar{d}_a = n_0^{-1,3} = (5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3})^{-1,3} = 0,27$ нм. Таким образом, каждому атому на пути иона Vi^+ передается в среднем $\bar{T}_n = 2$ кэВ/нм $\cdot 0,27$ нм = 540 эВ. Воспользуемся формулой (2.24) в приближении УХБ для определения \bar{R} смещенных атомов Si и (2.56) с $n=3$ для оценки их \bar{R}_p . Оказывается, что \bar{R}_p составляет 2,5 нм. Таким образом, можно полагать, что каскад смещения является цилиндром с высотой $h_k \approx 50$ нм и радиусом $r_k \approx 2,5$ нм. Очевидно, что в этом цилиндре могут быть участки, где часть атомов, окружающих смещаемый, уже смещены из положения равновесия. Естественно ожидать, что энергия, идущая на смещение одного атома, в такой ситуации окажется уменьшенной.

Подсчитаем, какая энергия приходится в среднем на каждый атом, содержащийся в области каскада. Она равна $v/(\pi r_k^2 h_k n_0) \approx 2$ эВ! Напомним, что тепловая энергия (kT) при комнатной температуре составляет 0,026 эВ. Конечно, этот расчет весьма груб, однако он показывает, что энергия на атом превосходит его среднюю энергию в расплавленном веществе*). Условно можно сказать, что «температура» внутри подобного каскада оказывается выше температуры плавления кремния,

*) Для кремния температура плавления ≈ 1700 К и kT , соответствующее этой температуре, $\approx 0,15$ эВ, а скрытая теплота плавления $\approx 0,5$ эВ на атом.

хотя термин «температура» здесь и некорректен, так как система не находится в состоянии термодинамического равновесия. «Перегретая» область, возникающая в результате торможения иона, получила название теплового или термического пика. Так как она окружена холодной решеткой, то происходит диссипация теплоты и за время порядка 10^{-11} — 10^{-12} с такой пик должен «остыть». Если за это время не успеет произойти эпитаксиальная рекристаллизация «жидкой» фазы на окружающей матрице, то «жидкость» окажется переохлажденной, а ее неупорядоченное состояние — «замороженным».

Конечно, в настоящее время нельзя считать приведенные причины повышения эффективности дефектообразования в случае облучения полупроводников тяжелыми ионами единственными и абсолютно доказанными. Однако сам факт сильного увеличения числа смещенных атомов, или, другими словами, снижения средней энергии, идущей на образование одного смещенного атома, надежно наблюдался при низких (≤ 50 К) температурах облучения.

Если провести оценку, подобную приведенной, для мишени, бомбардируемой легкими ионами, например бором, то результат получится существенно иной. Из-за малости упругих потерь энергии среднее значение энергии, передаваемой первично смещенным атомам, окажется не намного отличающимся от T_d . Это значит, что такие смещенные атомы не будут родоначальниками каскадов смещений, т. е. легкий ион должен генерировать вдоль своей траектории в основном отдельные точечные дефекты, концентрация которых невелика. В этом случае не должно возникать и теплового пика, так как полная энергия, передаваемая в упругих взаимодействиях, относительно мала и рассосредоточена вдоль более длинной траектории. Что касается неупругих потерь, то они не должны приводить к существенному нагреву решетки из-за трудности обмена энергией между возбужденными электронами и атомами вещества, поскольку отношение их масс очень мало. Действительно, нетрудно оценить, что время уравнивания «температур» электронной и атомной подсистем составляет $\sim 10^{-10}$ — 10^{-11} с, т. е. больше или, в крайнем случае, равно по порядку времени диссипации теплоты в окружающую решетку за счет теплопроводности.

Итак, мы очень кратко обсудили механизмы, которые могут приводить к образованию смещенных атомов

и соответственно вакансий при прохождении ионов через вещество, и получили некоторое представление о профиле генерации по глубине дефектов Френкеля, т. е. рассмотрели первичные процессы дефектообразования. Что же будет происходить с дефектами дальше?

§ 3.2. Вторичные процессы при образовании дефектов

Как следует из § 3.1, при облучении вещества ионами возможны два крайних случая: один — когда вдоль траектории первичного иона создаются отдельные точечные дефекты (бомбардировка легкими ионами), второй — при воздействии тяжелых ускоренных ионов, когда вокруг трека первичной частицы образуется с микроскопической точки зрения большая трехмерная область, содержащая дефекты очень большой концентрации. Можно ожидать, что и дальнейшие процессы с возникшими радиационными дефектами для этих ситуаций также будут различны. Хотя данное предположение оправдывается и не всегда, рассмотрим каждый из этих предельных вариантов отдельно, что поможет, при необходимости, разобраться и в промежуточных ситуациях, которые, естественно, тоже заготовила Природа.

Итак, случай генерации отдельных точечных дефектов. Заметим, кстати, что он характерен и для облучения вещества электронами с энергией ~ 1 МэВ, так как такие электроны из-за неблагоприятного соотношения масс не могут передать атому твердого тела энергию, много большую T_d .

После того как смещенный атом закончит движение, происходит релаксация кристаллической решетки в окрестности междоузельного атома и вакансии. Выделяющаяся при этом энергия переходит в теплоту. Если составляющие пары Френкеля оказываются на малых расстояниях, то за счет возникшего поля внутренних напряжений решетки между ними может действовать притягивающая сила, которая независимо от температуры мишени приведет к их рекомбинации (так называемая спонтанная рекомбинация). Например, в металлах объем, охватывающий междоузельный атом, в котором вакансия оказывается неустойчивой, содержит обычно около 100 узлов решетки. Если спонтанной рекомбинации не произошло, то компоненты пар Френкеля начнут перемещаться по кристаллу. Дело в том, что энергия, которую необходимо сообщить вакансии или

междоузельному атому, чтобы такой дефект мог переместиться в соседнее квазиравновесное положение, обычно мала и при комнатной температуре в большинстве металлов и полупроводников подвижности вакансий (V) и междоузельных атомов (I) весьма велики. Хотя на самом деле здесь далеко не все ясно, однако можно считать, что V и I , образовавшиеся в результате радиационного воздействия, не могут существовать при комнатной температуре заметное время в свободном состоянии. В результате диффузии они либо исчезают, достраивая (I) или «выедая» (V) краевые дислокации, выходя на поверхность и т. п., либо образуют комплексы между собой, с примесями или другими дефектами.

Попробуем написать систему уравнений, включающую основные процессы, происходящие с точечными дефектами в веществе. Если предположить, что среднее расстояние между местами попадания отдельных ионов, упавших на поверхность образца за время, равное времени диффузии точечных дефектов, меньше, чем их диффузионная длина, то будут справедливы одномерные уравнения. Для концентрации вакансий $n_v(x, t)$ уравнение непрерывности можно записать так:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_v}{\partial t} = G_v + D_v \frac{\partial^2 n_v}{\partial x^2} - \frac{D_v F_v}{kT} \frac{\partial n_v}{\partial x} - \sum_h u_h n_{hv} n_v - \\ - \sum_k \beta_k (n_k - n_k^v - n_k^i) n_v - k_r n_i n_v - n_v / \tau_v - \sum_k \gamma_k n_k^i n_v - \\ - \sum_m \delta_m n_m^i n_v + k_a n_{2v} n_i + \sum_h \eta_h n_{hv} + \sum_k x_k n_k^v. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Рассмотрим последовательно члены в правой части уравнения. *Первый член* G_v определяет число вакансий, создаваемых в результате упругих потерь энергии первичных ионов в единице объема за единицу времени. Очевидно, $G_v(x, t) = n_c(x) j(t) q^{-1}$, где $n_c(x)$ в первом приближении определяется формулой (3.3); j — плотность тока первичных ионов, падающих на поверхность; q — заряд иона. *Второе слагаемое* описывает диффузию V в соответствии со вторым законом Фика. Коэффициент диффузии $D_v = a_D d_0^2 \nu_0 \exp[-u_v / (kT)]$. Здесь d_0 — расстояние между ближайшими эквивалентными положениями V в кристалле; ν_0 — величина порядка частоты атомных колебаний в кристалле (10^{12} — 10^{13} с $^{-1}$); u_v — потенциал

ный барьер, который необходимо преодолеть V при смещении в соседнее положение; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; α_D — множитель порядка 0,1, определяемый типом кристаллической ячейки. Заметим, что величина u_D может зависеть от зарядового состояния, в котором находится диффундирующий дефект. *Третий член* описывает изменение концентрации вакансий в результате их перемещения в силовом поле, существующем или возникшем в облучаемом твердом теле и характеризуемом силой, действующей на дефект $F_v = F_v(x, t)$. В качестве такого поля может выступать либо электрическое, если дефекты находятся в заряженном состоянии, либо поле механических напряжений. Естественно, что n_v будет изменяться в результате дрейфа, только если существует градиент концентрации dn_v/dx . Множитель перед dn_v/dx представляет собой дрейфовую скорость v_D , выражение для которой получено из соотношения Эйнштейна $D_v/v_D = kT/F_v$. *Четвертая сумма* описывает образование вакансионных комплексов. Ее первое слагаемое ($h=1$) соответствует образованию дивакансий. Заметим, что оно нелинейно по отношению к n_v ($n_{1v} \equiv n_v$). Комплексы более высокого порядка, содержащие $h+1$ вакансий, очевидно, должны образовываться путем присоединения V к комплексу из h вакансий, так как вероятность одновременной встречи нескольких вакансий в одном месте кристалла мала. Коэффициенты пропорциональности α_h определяются скоростью перемещения подвижных дефектов, геометрическими размерами области их взаимодействия и пороговой энергией образования данного комплекса. Последняя возникает из-за того, что для связывания двух дефектов в комплекс в ряде случаев необходимо преодолеть некоторый энергетический барьер. *Пятая сумма* определяет комплексообразование в результате связывания V с атомами примеси k -сортов, концентрация каждой из которых n_k в принципе может зависеть от x . Величины $n_k^v(x, t)$ и $n_k^i(x, t)$ учитывают уменьшение концентрации свободных атомов примеси из-за образования к моменту времени t комплексов примеси с вакансиями и с междоузлиями соответственно. *Следующее слагаемое* описывает возможную прямую рекомбинацию V и I . *Седьмой член* описывает процесс, когда точечные дефекты могут быть захвачены различными насыщенными стоками, например дислокациями. Параметр τ_v характеризует среднее время жизни вакансий относительно данного процесса.

Восьмой и девятый члены описывают еще один интересный процесс — радиационно-стимулированный отжиг *) комплексов [в данном случае — комплексов междоузельный атом — примесь (8) и комплексов, состоящих из нескольких междоузельных атомов (9)]. Суть его состоит в том, что подходящая к такому комплексу V может в результате взаимодействия захватить междоузельный атом, входящий в комплекс, в результате атом примеси окажется свободным или порядок комплекса m понизится на единицу. Естественно, что исчезает и сама вакансия, поэтому данный процесс можно рассматривать так же, как рекомбинацию V и I на центрах прилипания, в качестве которых может служить примесный атом или какой-либо комплекс. Десятый член описывает радиационно-стимулированный отжиг дивакансий в результате взаимодействия с ними междоузельного атома, приводящий к появлению свободных вакансий. Заметим, что коэффициенты, стоящие в членах 5—10 (β_h , k_r и т. д.), определяются теми же параметрами, что и a_h , но со своими значениями энергий активации и радиусов захвата. Наконец, *слагаемые* 11, 12 описывают процессы освобождения V в результате термического отжига соответствующих комплексов. Чтобы произошел такой распад, надо преодолеть энергию связи дефектов в комплексе, которая определяет значение коэффициентов η_h и χ_h .

Подобного же вида уравнение может быть получено и для концентрации междоузельных атомов. Практически это легко сделать, заменив все индексы v в (3.4) на i и наоборот, а также подставив другие коэффициенты пропорциональности. Кроме того, для каждого из типов комплексов необходимо записать свое уравнение, подобно тому, как это будет сделано сейчас для дивакансий:

$$c \dot{n}_{2v} - a_1 n_v^2 - a_2 n_{2v} n_v - k_a n_{2v} n_i + k_b n_{3v} n_i - \eta_2 n_{2v} + \eta_3 n_{3v}. \quad (3.5)$$

Смысл всех членов (3.5), очевидно, понятен из предыдущих рассуждений. В результате получится система уравнений, число которых равно числу неизвестных, поэтому в принципе она разрешима. Можно задать также начальные и граничные условия, хотя здесь и есть определенные трудности.

*) Отжигом называется процесс исчезновения данного сорта дефектов. При отжиге дефекты данного сорта переходят в другой или исчезают вообще.

Заметим, что все эти уравнения даже в такой достаточно громоздкой форме отнюдь не исчерпывают всех возможных процессов в элементарных материалах, не говоря уже о многокомпонентных веществах. Кроме того, в зависимости от зарядового состояния различных дефектов и примесей коэффициенты, характеризующие их взаимодействие или отжиг, могут сильно отличаться. А ведь зарядовое состояние в полупроводниках может отличаться не только для мишеней с разным исходным положением уровня Ферми — оно может еще меняться и в процессе облучения. Известно, например, что уже после облучения не очень большими дозами даже ярко выраженный до бомбардировки *n*- или *p*-кремний становится близким к собственному. Кроме того, неупругие потери энергии ионов могут приводить к изменению заряда примесей и дефектов. Добавочные осложнения возникают и из-за того, что абсолютные значения большинства коэффициентов, входящих в (3.4), (3.5), неизвестны, что, в частности, затрудняет численное решение таких уравнений. Эти рассуждения о дополнительных сложностях можно было бы продолжить, но, видимо, следует остановиться, так как далее не приводятся решения данной системы уравнений, тем более, что в таком общем виде ее решение чрезвычайно сложно и громоздко. При ее составлении нам удалось познакомиться с некоторыми процессами, в которых участвуют точечные дефекты после генерации, и представить себе сложность этих процессов.

На практике для многих конкретных ситуаций рядом членов в уравнениях типа (3.4), (3.5) можно пренебречь, поэтому задачей ученого или инженера является выбор разумного приближения, в результате чего в этих уравнениях останутся только слагаемые, действительно определяющие в данном случае процесс накопления дефектов. В качестве примера рассмотрим некоторые из результатов, полученных П. П. Морозовым и Д. И. Тетельбаумом при расчете распределения дефектов по глубине при облучении кремния легкими ионами. В уравнении (3.4) они оставили только 1—4-й и 7-й члены. Далее считали, что комплексообразование достаточно слабо, поэтому в (3.4) четвертым слагаемым в правой части можно пренебречь, а затем, определив из (3.4) $n_r(x)$, использовать его для получения $n_{h_r}(x)$ из уравнений типа (3.5). Для обсуждаемого случая $\partial n_r / \partial t$ полагали равным нулю, т. е. рассматривали накопление дефектов в квазистационарном состоянии, когда $n_r(x, t) = \text{const}(t)$. Наконец, в (3.4) под-

ставляли $F_v = \text{const}(x, t)$. Все эти приближения и предположения имеют под собой определенные основания, один из которых более, другие менее бесспорны, что, естественно, ограничивает диапазон случаев, при которых можно использовать результаты. Зато авторам удалось получить решение в аналитической форме, которое, хотя и не всегда количественно, позволяет оценивать конечный результат воздействия ионного пучка на кремний.

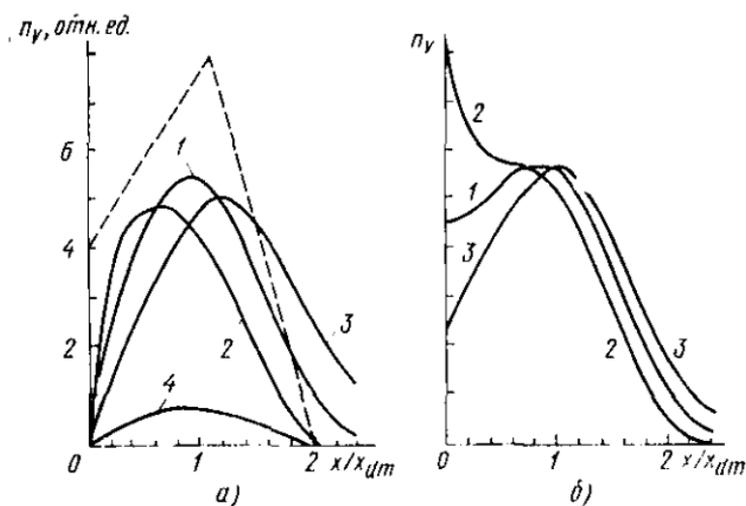


Рис. 3.6. Установившееся в процессе облучения кремния легкими ионами распределение концентрации вакансий по глубине при граничных условиях на поверхности:

$$a \text{ -- } n_v(0) = 0; \quad b \text{ -- } \left. \frac{\partial n_v}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$$

Обратимся теперь к рис. 3.6. Ось ординат соответствует концентрации одиночных вакансий, так как, с одной стороны, согласно расчетам концентрация устойчивых дефектов n_{ne} , которыми в данном случае являются вакансионные комплексы, пропорциональна n_v^m , где $m \gg 1$ и зависит от числа вакансий в комплексе, а также условий накопления дефектов, а с другой стороны, абсолютные значения коэффициентов a_n в (3.4) неизвестны. Ось абсцисс соответствует отношению глубины x к x_{dm} — положению максимума зависимости $G_v(x)$ (вид принятой для расчетов функции $G_v(x)$ показан на рис. 3.6, а пунктирной линией в произвольных по оси ординат единицах). Рис. 3.6, а соответствует случаю, когда все попавшие на поверхность V исчезают, а рис. 3.6, б — когда они

отражаются от поверхности. Какое граничное условие имеет место на самом деле, в настоящее время с полной определенностью не известно (возможно, что в одних случаях — первое, а в других — второе). Зависимости I на обоих рисунках соответствуют $n_v(x)$ для $F_v=0$; 2 — когда имеется сила, действующая на V в направлении к поверхности; 3 — когда сила «отталкивает» вакансии от поверхности. Заметим, что для случая, изображенного на рис. 3.6, а, $|F_v| \approx 5kT/x_{dm}^{*2}$ и в 2,5 раза больше, чем для случая, изображенного на рис. 3.6, б. Зависимость I является аналогом I на рис. 3.6, а, но при более эффективной рекомбинации, когда τ_r в (3.4) уменьшилось в 9 раз (для всех остальных случаев принимают $\tau_r = 0,09x_{dm}^2/D_r$).

Из рис. 3.6 видно, что при одном и том же $G_i(x)$ вид зависимости $n_v(x)$, а также как абсолютные значения количества вакансий, а следовательно, и распределения

$n_h(x)$, так и их интегральное количество могут достаточно сильно зависеть от конкретных условий облучения. Это не является следствием допущенных приближений. Действительно, если обратимся к экспериментальным данным, причем выберем другой случай, когда основным механизмом формирования устойчивых радиационных нарушений является комплексообразование в результате взаимодействия I и (или) V с примесью, то придем к такому же результату.

На рис. 3.7 показаны распределения по глубине дефектов, приводящих к уменьшению проводимости кремния, который диффузионно легирован бором до концентраций $n_B \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$, после облучения его при комнатной температуре малой дозой ($\Phi = 2,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$) ионов бора

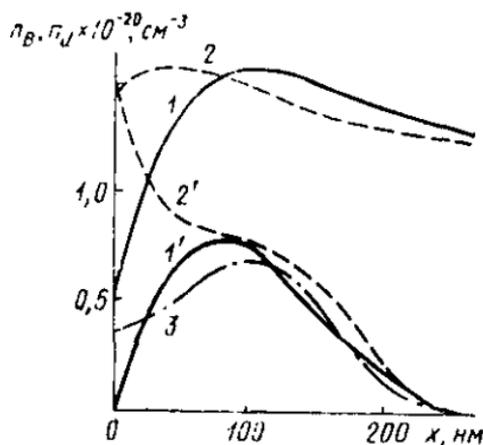


Рис. 3.7. Распределение дефектов в Si после облучения ионами B^+ с $E_i=50$ кэВ, $\Phi=2,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$

* Если F_v электрического происхождения и вакансия заряжена однократно, то такая сила действует на V при напряженности электрического поля $\sim 10^6$ В/см при $x_{dm} \sim 10^{-8}$ см.

с $E_1 = 50$ кэВ. Такими дефектами, как показывает анализ, являются, видимо, комплексы атом бора — I или атом бора — V . Это значит, что основным членом уравнения (3.4), определяющим образование этих устойчивых нарушений, является пятый член в правой части. Зависимости I и 2 соответствуют двум различным исходным распределениям бора по глубине. Распределения дефектов (I' и $2'$ на рис. 3.7 соответственно) отличаются как друг от друга, так и от расчетного $G(x)$ (3) в области $x < 100$ нм. Это, очевидно, может быть связано с различием $n_v(x)$ и следствиями, порождаемыми этим различием.

Дальнейший анализ уравнений (3.4), (3.5) показывает, что присутствует еще один интересный эффект. Когда в уравнениях существенную роль играют нелинейные члены, например слагаемое $a_1 n_v^2$, ответственное за связывание двух V в дивакансию, количество устойчивых дефектов, оставшихся после облучения кристалла определенной дозой Φ , оказывается зависящим от плотности тока первичных ионов j . При наличии в уравнениях только линейных членов такого эффекта не наблюдается. Проиллюстрируем это на простейших примерах, которые отражают, хотя и далеко не со всеми деталями, ситуацию в реальных веществах и позволяют убедиться в правильности сказанного. Сначала рассмотрим (3.4) в самой простой линейной форме и будем считать, что для n_v выполняется условие стационарности. Тогда можно записать

$$G_v - \beta_1 n_1 n_v - n_v / \tau_v = 0; \quad dn_1^v / dt = \beta_1 n_1 n_v$$

при начальном условии для концентрации устойчивых комплексов $n_1^v|_{t=0} = 0$. Совершенно очевидно, что решением этого уравнения будет

$$n_1^v = \frac{\beta_1 n_1 G_v t}{\beta_1 n_1 + 1 / \tau_v} = \frac{\beta_1 n_1 n_c t j}{(\beta_1 n_1 + 1 / \tau_v) q} = \frac{\beta_1 n_1 n_c \Phi}{\beta_1 n_1 + 1 / \tau_v},$$

физический смысл которого абсолютно ясен, и n_1^v от j не зависит.

Простейший случай нелинейного уравнения (3.4) с учетом (3.5) это $G_v - a_1 n_c^2 - n_v / \tau_v = 0; \quad dn_{2v} / dt = a_1 n_v^2 / 2; \quad n_{2v}|_{t=0} = 0$.

Решение этой системы также не представляет особого труда и, например, для $1 / \tau_v \ll 4 a_1 G_v$, т. е. когда преобладающим процессом является связывание V в дива-

кансии, получаем $n_{2v} = 0,5n_c\Phi[1 - (a_1\tau_v^2 n_c j/q)^{-1/2}]$. Для противоположной ситуации ($1/\tau_v \gg 4a_1 G_v$) $n_{2v} = 0,125a_1\tau_v^2 \times \times n_c^2 \Phi j/q$. Таким образом, в обоих случаях n_{2v} явным образом зависит от j .

На рис. 3.8 показаны экспериментально полученные с помощью метода обратного рассеяния быстрых ионов распределения концентрации дефектов n_d по глубине в кремнии, облученном при комнатной температуре ионами N^+ с $E_1 = 40$ кэВ и $\Phi = = 1,5 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ при различных j . Видно, что в этом случае плотность тока действительно играет большую роль.

На зависимостях рис. 3.8 кроме максимума, находящегося на глубине, не сильно отличающейся от расчетного значения для максимума генерации дефектов x_{dm} , наблюдается второй максимум, расположенный непосредственно на поверхности облученного образца. Пер-

вый называется объемным максимумом дефектов (ОМД); а другой — поверхностным максимумом дефектов (ПМД). Наличие ПМД характерно для полупроводников (по крайней мере, кремния), облученных легкими ионами. Его возникновение в отличие от ОМД прямо не связано с формой профиля распределения генерации смещенных атомов и вакансий (см., например, рис. 3.4), если только не считать T_d зависящей от x . Напомним, что из теоретических расчетов следует возможность появления ПМД, если в образце существует сила, вызывающая дрейф точечных дефектов к поверхности, и если на ней не происходит рекомбинации V (2 на рис. 3.6, б).

Однако как механизм, предсказанный расчетом, так и механизм уменьшения T_d для самых приповерхностных атомов не являются единственными, привлекаемыми при попытках объяснить причины возникновения ПМД. Так как существующие в настоящее время эксперименталь-

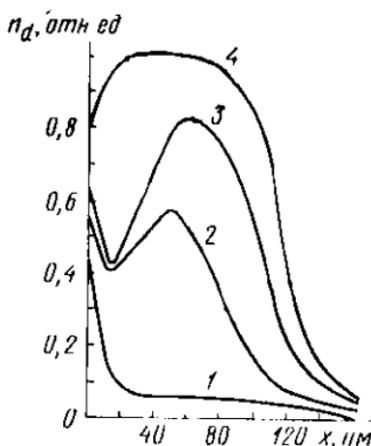


Рис. 3.8. Распределение дефектов в Si при облучении ионами азота с различными плотностями тока j , мкА/см 2 :

1 — 0,08; 2 — 0,4; 3 — 2,3;
4 — 7,6

ные данные достаточно противоречивы, то более детально этот вопрос обсуждать не будем.

Рассмотрим, как будет изменяться концентрация устойчивых при комнатной температуре дефектов в областях, соответствующих наиболее характерным участкам профиля при облучении полупроводника легкими ионами. Обратимся для этого к рис. 3.9, где показаны экспериментальные зависимости

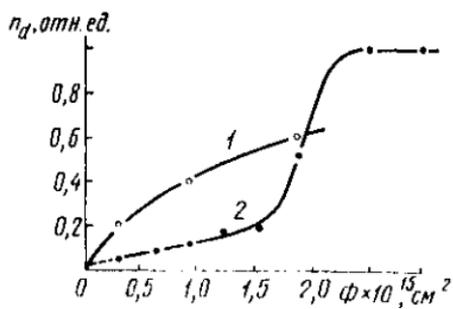


Рис. 3.9. Зависимость концентрации дефектов в ПМД (1) и ОМД (2) от дозы ионов N^+ с $E_1 = 50 \text{ кэВ}$

концентрации дефектов, соответствующих ПМД и ОМД, от дозы ионов N^+ , бомбардировавших кремниевую мишень. Облучение производилось при $E_1 = 50 \text{ кэВ}$ и постоянной плотности тока. Для ПМД зависимость имеет монотонно убывающую первую производную. Заметим, кстати, что плотность

первичного тока не оказывает заметного влияния на значение ПМД.

Зависимость $n_d(\Phi)$ в ОМД другая. Она состоит из нескольких участков. Из экстраполяции соответствующей кривой на рис. 3.9 видно, что $n_d \Phi_{\rightarrow 0} \neq 0$. Это свидетельствует о наличии участка $n_d(\Phi)$ в области очень малых доз, где эффективность связывания простейших точечных дефектов в комплексы должна быть весьма велика (1-й участок). В частности, одним из механизмов, играющих существенную роль на этом участке, должен быть механизм комплексообразования с участием атомов примесей (в качестве примера см. рис. 3.7, где при таких дозах связывались почти все генерированные дефекты). Далее этот механизм перестает действовать, и происходит постепенное, не очень эффективное накопление дефектов (2-й участок), которое затем сменяется резким возрастанием числа устойчивых дефектов, приходящихся на один упавший ион, чему соответствует увеличение наклона $dn_1/d\Phi$ (3-й участок). И наконец, $n_d(\Phi)$ выходит на насыщение.

Как показывают структурные исследования на этом, четвертом, участке, вещество находится уже в аморфном состоянии. По-видимому, на втором участке $n_d(\Phi)$ имеет

место постепенное накопление комплексов дефектов, например дивакансий, эффективность образования которых при сравнительно малых плотностях тока невелика. Постепенно их число увеличивается, увеличивается число центров, способных захватывать свободные вакансии с образованием тривакансии (в выбранном примере), те в свою очередь могут захватить еще вакансии и т. д. Таким образом, можно предполагать, что переход от второго к третьему участку есть результат накопления большого числа комплексов дефектов, способных эффективно присоединять подвижные дефекты, в результате чего связывание последних увеличивается. Наконец, при достижении достаточно больших значений n_d происходит переход вещества в аморфное состояние.

Надо отметить, что объяснение хода $n_d(\Phi)$ в настоящее время не является установленным: существуют модели, отличные от рассмотренной. Выбор модели, наиболее соответствующей реальным процессам, требует проведения дополнительных исследований. Однако ясно, что основные процессы, ответственные за накопление нарушений на каждом из участков, соответствуют разным слагаемым в выражении (3.4). Вид зависимости полного числа устойчивых дефектов N_d , приходящихся на единицу площади поверхности, от дозы аналогичен $n_d(\Phi)$ для ОМД, поскольку основная доля нарушений создается в окрестности ОМД.

Рассмотрим накопление устойчивых дефектов при облучении полупроводников тяжелыми ионами. Как отмечалось ранее, при этом вокруг траектории иона либо создаются в результате возникновения термического пика «капли замороженной жидкости», т. е. аморфное вещество, либо возникают области с исключительно высокой концентрацией первичных точечных дефектов. В последнем случае дальнейшая судьба дефектов должна описываться уравнениями типа (3.4), (3.5), записанными в первом приближении для данного каскада смещения. Ясно, что из-за высокой концентрации смещенных частиц и вакансий большую роль должны играть члены, описывающие взаимодействие между дефектами. Почему же не происходит взаимной рекомбинации V и I внутри пика смещения и, как следствие этого, его «самоубийства»? Многочисленные экспериментальные данные, в том числе и прямые наблюдения с помощью электронной микроскопии, показывают, что разупорядоченные области реально существуют. Предполагают, что это может проис-

ходить по трем причинам. Во-первых, максимумы концентрации V и I внутри пика смещения не совпадают — вакансии занимают в основном его центральную часть, а междоузельные атомы сосредоточены по периферии. Во-вторых, существует энергетический барьер, затрудняющий прямую рекомбинацию V и I и, в-третьих, энергия активации для диффузии I чрезвычайно мала. Все эти причины могут приводить к тому, что I в течение короткого времени будут уходить из области каскада, рекомбинируя в окружающем кристалле на стоках и создавая комплексы в первую очередь с примесями. Тогда внутри каскада смещений из-за очень большой концентрации V исключительную роль должны играть процессы, которым в выражении (3.4) соответствуют члены, описывающие образование комплексов, включающих несколько простейших дефектов. Соответственно концентрация таких комплексов должна быть очень велика и вещество должно переходить в аморфное состояние. Кроме того, сильное комплексообразование не позволит V заметно «разбегаться» в окружающий кристалл. Если основную роль в дефектообразовании будут играть V , то образующиеся разупорядоченные области не будут «знать» друг о друге в отличие от случая облучения легкими ионами, когда происходит взаимодействие дефектов, созданных разными первичными частицами. Следствием данного обстоятельства должно быть отсутствие зависимости числа созданных дефектов от плотности первичного тока тяжелых ионов. Это подтверждается экспериментально. Так как связывание дефектов происходит в области их генерации, то и распределение устойчивых дефектов по глубине $n_d(x)$ для тяжелых ионов должно быть по форме более близким к распределению $G(x)$. Наконец, в отличие от очень легких ионов, где увеличение числа дефектов по мере роста дозы в первом приближении должно происходить постепенно и однородно в любом тонком слое, параллельном поверхности, пока этот слой практически одновременно не перейдет в аморфное состояние, вокруг траектории каждого тяжелого иона, даже самого первого, попавшего на поверхность, возникает разупорядоченная область (РО) с аморфной структурой, окруженная неповрежденным кристаллом*). С ростом дозы число таких РО должно

*) Реально РО может быть окружена «атмосферой» из комплексов, возникших в результате диффузии I и некоторой части V .

линейно расти до тех пор, пока они не начнут перекрываться. При полном перекрытии весь слой станет аморфным.

Пример зависимости полного числа дефектов N_d , создаваемых тяжелыми ионами, от дозы показан на рис. 3.10. Видно, что эта зависимость действительно состоит из двух участков: области линейного роста $N_d(\Phi)$ и области, где N_d очень медленно возрастает с увеличением Φ . Переход к последней соответствует случаю, когда в интервале

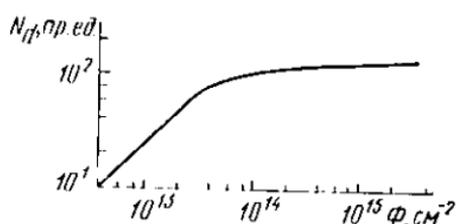


Рис. 3.10. Зависимость полного числа дефектов в Ge от дозы ионов In^+ с $E_1=40$ кэВ

глубин, где повреждение велико, слой полностью аморфен, и дальнейший рост N_d связан с постепенным перекрытием РО на «хвостах» распределения $n_d(x)$. Это хорошо видно из рис. 3.11, где показано распределение дефектов при облучении кремния ионами Sb^+ для нескольких доз. Концентрация дефектов дана в относительных единицах, причем за $n_d=1$ принят уровень, соответствующий аморфизации. Заметим, что на кривых отсутствует ПМД, наблюдавшийся при облучении легкими ионами.

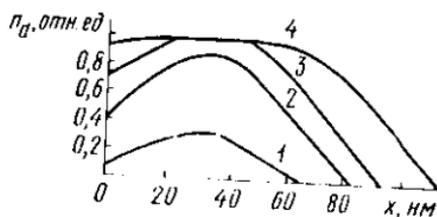


Рис. 3.11. Распределение дефектов в Si, облученном ионами Sb^+ с $E_1=100$ кэВ, $\Phi \cdot 10^{-13}$, см²:
1 — 2; 2 — 4; 3 — 7; 4 — 10

Переходная область между участками зависимости $N_d(\Phi)$, где наблюдается постепенное уменьшение $dN_d/d\Phi$, обусловлена также тем, что по мере увеличения доли поверхности, занятой аморфными областями, увеличивается вероятность перекрытия старых РО с вновь образуемыми, т. е. все большая часть первичной энергии теряется «впустую», разрушая разрушенное.

Конечно, рассмотренные случаи являются предельными, более или менее справедливыми либо для очень легких, либо для очень тяжелых ионов. Например, даже для достаточно легких ионов кислорода ($Z_1=8$, $M_1=16$)

с помощью просвечивающей электронной микроскопии наблюдали наличие дефектных РО в кремнии, хотя они и создавались не каждым ионом. В то же время при облучении германия в направлении каналирования ионами Xe^+ ($Z_1=54$, $M_1=131$) сравнительно малой энергии ($E_1 \lesssim 10$ кэВ) образовавшиеся РО нельзя считать целиком аморфизованными. Таким образом, в промежуточных случаях, с одной стороны, образуются РО (структура их не является аморфной) или, по крайней мере, вокруг аморфного ядра существует «оболочка» из вещества, разупорядоченного только частично, а, с другой стороны, в окружающее пространство из окрестностей треков эмиттируются точечные дефекты. Последнее приводит к тому, что для ионов средних масс N_d зависит от j , хотя и более слабо, чем для легких.

Само понятие «легкий» или «тяжелый» ион с точки зрения характера его взаимодействия с веществом на самом деле условно. Действительно, из экспериментов известно, что повышение температуры облучаемого полупроводника для иона достаточно большой массы может вызывать переход от вторичного дефектообразования, близкого к случаю «тяжелого» иона, к дефектообразованию с основными чертами, типичными для «легких» ионов. Для объяснения этого факта можно воспользоваться гипотезой, согласно которой граница РО за время стабилизации в ней дефектов успевают «размыться» за счет диффузии V в окружающий кристалл. Чем выше температура облучения, тем меньше радиус остающейся в конечном итоге РО с повышенной концентрацией дефектов и тем больше точечных дефектов испускается в окружающий кристалл.

Когда РО не полностью аморфизованы, существенную роль в процессе накопления дефектов и перехода полупроводника в аморфное состояние играет перекрытие РО, созданных разными ионами. При этом аморфными оказываются только участки, где произошло взаимное перекрытие двух или большего числа РО.

Из предыдущего рассмотрения видно, что накопление достаточно большого числа дефектов в полупроводниках приводит к их аморфизации. Это значит, что в них сохраняется только ближний порядок, т. е. нарушается основной принцип, характерный для кристаллов, — принцип трансляционной симметрии. Исходя из анализа данных для облученных ионами пленок германия, полученных методом дифракции быстрых электро-

нов, П. В. Павлов предложил картину перехода полупроводников с решеткой типа алмаза в аморфное состояние, которая показана на рис. 3.12. На нем изображен участок кристалла до и после создания в нем дефекта. «Шариками» условно изображены атомы, а «стержнями» электронные связи между ними. Типичное тетраэдрическое расположение соседних атомов, которое и определяет ближний порядок в структуре, хорошо видно в верхней части рисунка вокруг атома *C*. Исходное состояние атомов *A* и *B* показано пунктирными линиями. Если атом *A* удален из узла налетающим ионом, то атомы *B* сближаются и их освободившиеся электронные связи замыкаются. Сближение будет облегчаться по мере накопления дефектов в кристалле, ибо появится возможность поворотов тетраэдров. Таким образом, вместо гексагонального кольца, образованного, например, атомами *A*, *B*, *C*, *D*, возникнет пентагональное кольцо, что при сохранении основных параметров тетраэдра приведет к нарушению дальнего порядка. Естественно, это лишь один из возможных подходов к описанию процесса аморфизации.

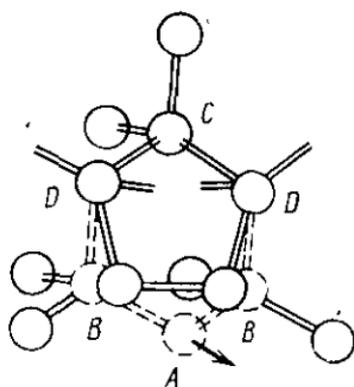


Рис. 3.12. Схема образования пентагональных колец в структуре типа алмаза при ионном облучении

Рассмотрим теперь основные факторы, влияющие на переход полупроводников в аморфное состояние, на примере германия и кремния. Прежде всего введем понятие дозы аморфизации (Φ_a), т. е. дозы ионов, при которой основная часть слоя, подвергающегося их воздействию, переходит в аморфное состояние. Конечно, это определение достаточно условно, поскольку, как видно из рис. 3.8 и 3.11, поврежденный слой аморфизуется не весь сразу. Сначала происходит аморфизация в областях, соответствующих максимумам на распределениях $n_1(x)$. далее аморфный слой расширяется. Даже при однородном по объему накоплении дефектов определить границу перехода в аморфное состояние, как и в случае любой асимптотической зависимости, — не простая задача, напоминающая известную проблему схоластов: если у человека

выпадают волосы, то начиная с какого волоса его можно считать лысым?

Существует предположение, что вещество переходит в аморфное состояние при достижении определенной критической концентрации дефектов, которая по разным оценкам составляет $\sim 5 \div 20\%$ смещенных атомов или вакансий от полного числа атомов вещества в единице

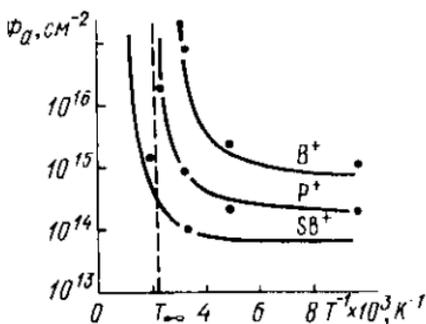


Рис. 3.13. Зависимость дозы аморфизации Si от температуры облучения

объема. Кстати, это предположение позволяет дать альтернативные объяснения для ряда экспериментальных фактов, например «аномально» большого числа смещенных атомов при облучении полупроводников тяжелыми ионами (см. § 3.1). Действительно, можно предположить, что непосредственно ион смещает число атомов, близкое к расчетному. Однако практически концентрация дефектов в РО при этом все-таки превосходит некоторую критическую, в результате в пределах РО происходит аморфизация вещества, и все атомы оказываются смещенными, т. е. их число в несколько раз больше расчетного. Наличием такой критической концентрации можно объяснить и существование третьего участка на зависимости $n_d(\Phi)$ (см. рис. 3.9).

Доза аморфизации Φ_a в общем случае зависит от большого числа параметров: типа иона и мишени, направления падения первичного пучка, температуры образца, энергии и плотности тока первичных частиц. В качестве примера на рис. 3.13 показаны зависимости дозы аморфизации от обратной температуры кремниевой мишени, облучаемой ионами B^+ , P^+ и Sb^+ . Видно, что для каждого иона при низких температурах Φ_a от T не зависит, затем доза аморфизации увеличивается, причем ее рост начинается тем раньше, чем легче ион, и, наконец, начиная с некоторой температуры, которую обозначим T_∞ (на рисунке показано для облучения ионами P^+), сколь угодно долгое облучение не приводит к переходу вещества мишени в аморфное состояние. При любых T значение Φ_a для более тяжелых ионов при тех же условиях облучения ниже.

Влияние плотности тока j первичных ионов на Φ_a видно уже из рис. 3.8, где при одной и той же Φ увеличение j приблизительно на два порядка привело к переходу структуры приповерхностного слоя от очень слабо разупорядоченного состояния к аморфному, причем аморфный слой оказался достаточно протяженным в объеме полупроводника.

Роль направления облучения иллюстрируется, например, следующим фактом: Φ_a для кремния, облученного ионами Ne^+ с $E_1=80$ кэВ в направлении, где каналирование маловероятно, отличается в 8 раз от дозы аморфизации при облучении вдоль кристаллографических направлений $\langle 110 \rangle$, которые для решетки типа алмаза обеспечивают оптимальные условия аксиального каналирования.

Все эти закономерности в общем должны быть понятны из предыдущего обсуждения. Однако многие аспекты влияния параметров облучения на аморфизацию и конкретные механизмы, привлекаемые для их объяснения, требуют дополнительных экспериментальных и теоретических исследований. Понятно, например, что чем больше энергия, теряемая ионом на единице длины в упругих взаимодействиях, тем меньше оказывается доза аморфизации. Если при облучении часть дефектов отжигается, то это приводит к снижению Φ_a и т. п.

С чем связано, что при $T \gg T_\infty$ невозможна аморфизация кристалла? Можно предположить, что в этом случае температура оказывается столь высокой, что генерируемые дефекты не в состоянии образовать заметного количества устойчивых комплексов. Однако не всегда причина связана только с термическим отжигом образующихся дефектов. Так, например, если при облучении германия ионами создать устойчивые дефекты при температуре T , которая на несколько градусов ниже T_∞ , а затем, выключив пучок, попытаться провести термоотжиг, то нарушения исчезнут при температуре, превышающей T_∞ на 100 К. В то же время, если облучать такой же образец с дефектами при температуре на несколько градусов большей, чем T_∞ , то эти термически устойчивые дефекты быстро отожгутся. Следовательно, существенную роль, по крайней мере в данном случае, играет радиационно-стимулированный отжиг. Заметим, что значение T_∞ зависит от тех же параметров, что и Φ_a .

§ 3.3. Отжиг радиационных дефектов

Одними из актуальнейших задач полной технологии являются или задача «залечивания» устойчивых дефектов, возникших в результате ионной бомбардировки, или (в тех случаях, когда именно наличие дефектов определяет нужное свойство вещества) задача создания стабильных в условиях эксплуатации дефектов. Таким образом, встает вопрос об отжиге радиационных нарушений. Напомним, что отжигом данного сорта дефектов называется процесс их исчезновения. Продукты распада дефектов либо рекомбинируют, либо принимают участие в создании дефектов другого сорта. Твердое тело, содержащее дефекты в концентрациях, превышающих термически равновесную, стремится вернуться в состояние равновесия. Однако для того, чтобы дефекты отожглись, каждому из них требуется сообщить определенную энергию ΔE_a , называемую энергией активации отжига. Для комплексов дефектов эта энергия, если процесс не лимитируется миграцией частиц в кристалле, в сущности является энергией связи компонентов в «молекуле» из дефектов. Если температура кристалла достаточно мала, то вероятность накопления энергии ΔE_a оказывается очень малой, и отжиг происходить не будет, т. е. данный сорт дефектов, несмотря на то, что они не находятся в условиях равновесия, будет при такой температуре устойчивым. В простейшем случае процесс отжига комплекса может быть описан следующим образом:

$$dn_i/dt = -n_i \nu_i \exp[-\Delta E_a/(kT)] - \eta_i n_i; \quad n_i \Big|_{t=0} = n_{i0}. \quad (3.6)$$

Здесь n_i — концентрация данных комплексов; ν_i — частота тепловых колебаний, т. е. фактически, число попыток, которые «делают» частицы в единицу времени, чтобы «выскочить» из комплекса. Очевидно, что ν_i должна иметь порядок или быть меньше чем 10^{13} с^{-1} (порядок частоты колебаний атомов в решетке). Экспонента в (3.6) определяет вероятность «благоприятного исхода» для каждой такой попытки, т. е. вероятность получить за счет случайных процессов энергию, равную ΔE_a .

Уравнение (3.6) может быть использовано при строгом подходе только в случае, если не существует других отжигаемых комплексов и (или) когда обратным процессом связывания элементов в комплекс можно пренебречь. Когда существует набор комплексов разных сор-

тов, необходимо решать уравнения типа (3.4), (3.5), где $G=0$, а в качестве начальных условий заданы исходные распределения соответствующих дефектных комплексов. Распадающиеся комплексы при этом будут «поставлять» подвижные простейшие точечные дефекты, которые будут не только рекомбинировать, но и образовывать новые комплексы, т. е. будет происходить как бы перекачка одного сорта дефектов в другой, более устойчивый при данном температуре. Таким образом, в облученных ионами слоях в процессе прогрева может происходить увеличение числа какого-либо определенного сорта дефектов. Это так называемый отрицательный отжиг дефектов.

Естественно, что результат отжига данного сорта дефектов при заданной температуре в течение определенного промежутка времени и набор оставшихся после этого нарушений может существенно зависеть от исходного набора дефектов в твердом теле и его примесного состава. Например, в кремнии с большими концентрациями кислорода дивакансии отжигаются при 290°C , а с малыми — при 350°C . Ввести определенную температуру отжига дефектов данного сорта, в окрестности которой будет происходить их распад, можно из-за того, что скорость отжига дефектов сильно зависит от температуры [см. (3.6)]. Конечно, на самом деле температура отжига является функцией его продолжительности, но так как отжиг обычно проводят в течение 10—30 мин, она изменяется не сильно. Значения температуры отжига для некоторых дефектов в Si показаны на рис. 3.14. Считается, что комплексы, состоящие из нескольких V , отжигаются при тем более высоких температурах, чем больше в них вакансий. Если в кристалле имеются разупорядоченные области, не перекрывающиеся между собой, то восстановление их кристаллической структуры происходит при температуре ~ 450 К для Ge и ~ 600 К для Si. После прогрева при таких температурах методами дифракции быстрых электронов, обратного рассеяния ионов и электронов уже нельзя «чувствовать» наличия нарушений кристаллической решетки. Однако это не означает, что исчезают все дефекты. Как показывают электронная микроскопия и электрические измерения, остаточные дефекты сохраняются при значительно больших температурах отжига.

Ситуация изменяется, если отдельные РО перекрываются друг с другом и возникает сплошной разупорядо-

ченный слой, имеющий аморфную структуру. Восстановление кристаллической решетки таких аморфных слоев происходит при температурах, больших, чем при отжиге отдельных РО. Для случаев, когда доза не сильно превышает дозу аморфизации, эти температуры составляют ~ 650 К для Ge и ~ 950 К для Si. Экспериментально было показано, что восстановление структуры аморфных слоев представляет собой эпитаксиальную рекристаллизацию на кристаллической матрице, которой являются неразрушенные при ионном облучении более глубокие слои мишени. По-видимому, разница в температурах отжига РО и сплошных аморфных слоев в первую очередь связана с большим значением отношения поверхности к объему для РО, а также наличием для них матрицы, окружающей РО практически со всех сторон. Это позволяет кристаллическому слою расти на наиболее благоприятных для эпитаксии плоскостях.

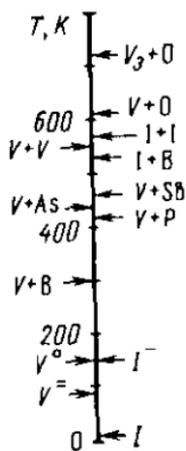


Рис. 3.14. Температуры отжига дефектов в Si

Для сплошных аморфных слоев оказалось, что при заданной температуре подложки легче всего восстанавливается структура слоев, созданных на образцах, поверхность которых совпадает с плоскостями $\{100\}$. При той же температуре (550° C) для подложек с ориентацией типа $\{110\}$ скорость перемещения границы аморфный

слой — монокристалл была в три раза меньше. Значительно хуже восстановление решетки происходит для образцов, у которых поверхность совпадает с гранями $\{111\}$. По окончании отжига восстановленный слой в последнем случае содержит максимальное число дефектов. Существенное увеличение дозы по сравнению с дозой аморфизации приводит, как правило, к повышению температуры отжига и возрастанию количества оставшихся структурных несовершенств. В некоторых случаях в процессе отжига вырастает не моно-, а поликристаллический слой. Это происходит, например, в случаях, когда примесь, внедренная с концентрацией, существенно превосходящей предел растворимости, в процессе отжига образует примесные кластеры — преципитаты.

При отжиге облученных полупроводников, даже когда $\Phi < \Phi_a$, часто образуются дислокации, дислокацион-

ные петли, плоскостные и линейные включения вакансий, междоузельных и примесных атомов. Это связано с миграцией дефектов и примесей, а также, по-видимому, с механическими напряжениями, возникающими в слоях, содержащих дефекты. При прогреве до температур, близких к температуре плавления, удалить такие протяженные дефекты полностью во многих случаях не удастся, хотя при повышении температуры их размеры могут изменяться, а сами они могут переходить из одного типа в другой.

ГЛАВА 4

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В РЕЗУЛЬТАТЕ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ. ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКИ

Общеизвестно, что свойства твердых тел зависят от того, из каких атомов состоит вещество и как они расположены в пространстве. Стандартный пример влияния пространственного расположения атомов, т. е. структуры кристалла на физические свойства,— алмаз и графит, состоящие из одинаковых атомов углерода. Как могут измениться физические свойства материала в результате добавления небольшого количества примеси, тоже хорошо известно — различные марки сталей, полупроводники с электронной и дырочной электропроводностью и т. п.

Бомбардировка поверхности твердого тела ионами сопровождается внедрением ионов (введение примеси) и образованием радиационных дефектов. И тот и другой процессы приводят к изменению свойств облучаемого материала. Сравнительно недавно еще можно было ставить вопрос в такой форме: будет ли ионная бомбардировка влиять на такое-то свойство материала? Теперь, после того как ионное облучение стали широко использовать для направленного изменения свойств твердых тел, естественней, пожалуй, поставить вопрос так: можно ли найти такое свойство, которое не изменялось бы в процессе бомбардировки? Ответ на этот вопрос скорее всего должен быть отрицательным.

В чем же состоят особенности ионной бомбардировки по сравнению с другими способами видоизменения свойств материалов?

Во-первых, если бомбардировке подвергается массивный объект, то изменение свойств должно происходить

в основном лишь в тонком приповерхностном слое толщиной порядка проективного пробега ионов. Это позволяет изготавливать неоднородные по глубине структуры.

Во-вторых, не используя масс-сепараторы с достаточным разрешением, можно вводить в объект только ионы данного сорта. Если контролировать плотность ионного тока и время облучения, то можно точно задавать дозу, т. е. количество внедренных ионов.

Наконец, и это самое главное, процесс внедрения ионов — сугубо неравновесный процесс. Благодаря большой кинетической энергии ион легко проникает через поверхность твердого тела и движется, тормозясь, вглубь. Таким образом, здесь сразу решается и проблема проникновения атома через границу раздела твердое тело — окружающая среда, и проблема транспортировки этого атома на некоторое расстояние от поверхности. В этом плане преимущества ионного внедрения перед диффузией несомненны, так как ионной бомбардировкой можно вводить плохо диффундирующие примеси и, кроме того, примеси в количествах, существенно превышающих предел растворимости.

Что касается структурных превращений, как это было показано в предыдущей главе, при ионном облучении создаются и такие дефекты, которые не могут быть получены иными способами. Это еще больше расширяет области применения ионного облучения, как способа направленного изменения свойств твердых тел.

§ 4.1. Влияние ионного облучения на проводимость металлов

Мольевые сопротивления ρ и проводимость σ определяются концентрацией свободных носителей заряда n и их подвижностью μ :

$$1/\rho = e n \mu, \quad (4.1)$$

где e — заряд электрона. В общем случае изменения проводимости под действием ионной бомбардировки происходят в результате изменения как n , так и μ .

При облучении металлов основным является эффект уменьшения подвижности за счет введения новых центров рассеяния — радиационных дефектов и самих внедрившихся частиц. Так как с изменением температуры распределение электронов по энергиям в металле практически не изменяется, то сечение рассеяния электронов

на этих дефектах от температуры не зависит и их вклад в увеличение сопротивления $\Delta\rho \sim \Delta(1/\mu) \sim n_d$ можно считать постоянным. Согласно теоретическим оценкам для меди, например, при концентрации точечных дефектов $n_d \sim 8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ изменение сопротивления $\Delta\rho$ достигает 1—2 мкОм·см. Ясно, что относительные изменения сопротивления $\Delta\rho/\rho$ будут особенно заметны при низких температурах, когда рассеяние электронов на фононах в значительной мере подавлено.

При больших дозах изменение проводимости металлов происходит также в результате изменения концентрации носителей заряда. Если, например, внедренные атомы образуют с атомами металла диэлектрические молекулярные комплексы или даже диэлектрические включения, то это, безусловно, приведет к уменьшению проводимости. При больших дозах возможно образование новых сплавов или химических соединений, т. е. синтез новых материалов, проводимость которых, как, впрочем, и все другие физические свойства, должна соответствовать конечному продукту, а не исходному веществу. Так, например, при бомбардировке пленок тантала и титана ионами углерода, азота, кислорода синтезируются новые фазы — оксикарбонитриды соответствующего металла $\text{MeC}_x\text{N}_y\text{O}_z$. При дозах порядка 10^{17} см^{-2} и больше на основе Ta удастся получать высокостабильные (по крайней мере, до 400°C) резисторы с температурным коэффициентом сопротивления, близким к нулю.

Если иметь в виду полное сопротивление достаточно тонких объектов (металлических пленок), то оно может возрасти из-за уменьшения толщины проводника вследствие его распыления ионным пучком.

§ 4.2. Ионное легирование полупроводников и изменение их электрических свойств при облучении

В отличие от металлов изменение проводимости полупроводников в результате ионной бомбардировки происходит в первую очередь из-за изменения концентрации n , а не подвижности носителей заряда.

Введение примесного атома в полупроводник, как правило, сопровождается появлением в запрещенной зоне локального энергетического уровня (или нескольких уровней). В зависимости от вещества, сорта внедренного атома, его местоположения в решетке такие примесные центры могут иметь различные электрические свойства.

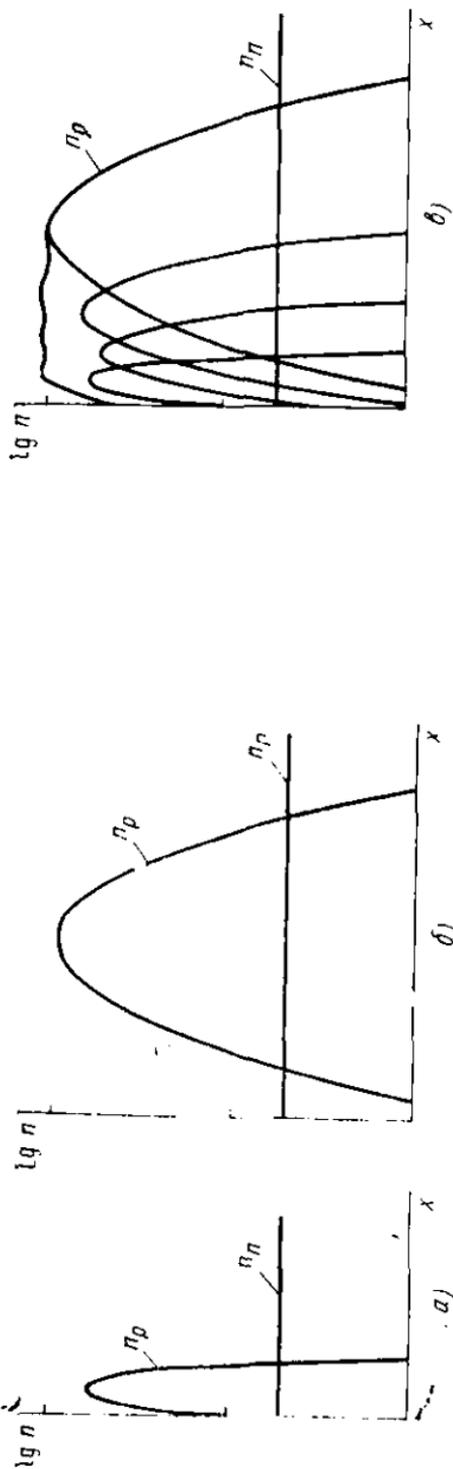


Рис. 4.1. Профили концентрации акцепторной примеси, введенной имплантацией в электронный полупроводник с исходной концентрацией доноров $n = \text{const}$, при создании: p - n -перехода ионами низкой энергии (а); n - p - n -структуры ионами высокой энергии (б); p - n -перехода с постоянной концентрацией примеси в легированной области ионами разных энергий (в)

При удачном выборе сорта примеси ионным внедрением (имплантацией) можно вводить центры, являющиеся эффективными донорами или акцепторами, и таким образом в чрезвычайно широких пределах изменять проводимость полупроводников.

Впервые в СССР ионная имплантация была успешно использована для создания $p-n$ -переходов М. М. Бредовым с сотрудниками *). В настоящее время этот метод получил широкое распространение при изготовлении полупроводниковых приборов, так как он обладает рядом преимуществ по сравнению с диффузионным способом создания $p-n$ -переходов.

При ионной имплантации легче обеспечить точный контроль общего количества вводимой примеси (дозы) и чистоту процесса. Все это уменьшает разброс параметров полупроводниковых приборов, а следовательно, и процент брака. Ионная имплантация позволяет в широких пределах управлять распределением примеси по глубине (профиль концентрации носителей) путем изменения энергии и дозы ионов (рис. 4.1).

Так как ионным пучком (энергией, плотностью тока, временем имплантации) управляют с помощью электрических и магнитных полей, то возможна полная автоматизация процесса ионного легирования. При ионной имплантации внедренные частицы, потеряв кинетическую энергию, будут останавливаться в разных местах кристаллической решетки. Они могут попасть как в узлы, так и в некоторые фиксированные междоузельные положения. Но требуемые электрические свойства внедренные атомы обычно проявляют не во всех положениях, а лишь в одном из них. Например, будучи внедренными в кремний и германий, атомы лития являются эффективными донорами, находясь в междоузельных положениях, в то время как атомы бора и фосфора дают мелкие акцепторные или донорные уровни соответственно, лишь когда они оказываются в узлах кристаллической решетки. В этом нет ничего удивительного, ибо спектр энергетических уровней определяется формой потенциальной ямы, в которой находится электрон, а она различна при нахождении примесного атома в неэквивалентных точках кристалла.

*) Практически одновременно аналогичные работы были выполнены в США и Великобритании.

Итак, мало просто ввести атомы в кристалл, их надо еще поместить в электрически активные положения. Это нередко обеспечивается высокотемпературной обработкой полупроводника.

Если имплантацией вводят примесь, которую используют при создании p - n -переходов диффузией, то заранее

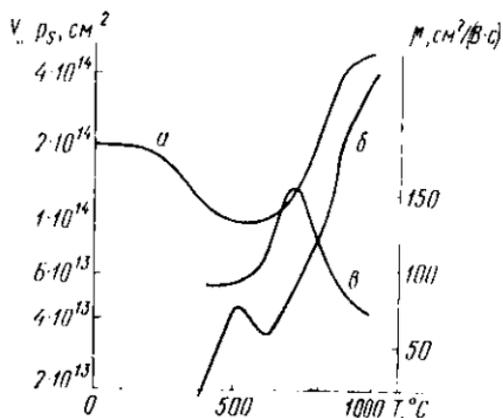


Рис. 4.2. Зависимости от $T_{отж}$ числа атомов бора в узлах N_s (структурные исследования) (а); числа свободных носителей p_s (б); средней подвижности носителей μ (в)

известно, что при высоких температурах в условиях, близких к термодинамически равновесным, примесные атомы занимают такие места в решетке, где они проявляют нужные электрические свойства. Так как при имплантации в процессе торможения не все ионы попадают в эти места, то последующий прогрев при высокой температуре должен «работать» в направлении, приближающем, если только не помешают

какие-то особые обстоятельства, порядок расположения атомов к тому, который характерен для диффузионных слоев. В общем случае может встретиться и обратная ситуация: атомы, подчиняясь законам термодинамики, переходят при высокой температуре в энергетически более выгодные положения, что нежелательно, ибо в таких положениях они не имеют необходимых свойств.

Высокотемпературный прогрев позволяет также удалять (отжигать) радиационные дефекты, созданные в процессе имплантации. На рис. 4.2 показано, как с ростом температуры отжига изменяются число N_s атомов бора в замещающих положениях (в узлах решетки) (а); число p_s носителей заряда (дырок) (б) и средняя подвижность (в) в кремнии, имплантированном ионами бора с энергией $E_1 \approx 40 \div 50$ кэВ и дозой $\Phi \approx (4 \div 6) \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$. Так как результаты, представленные на рисунке, получены разными авторами в несколько различных условиях, то имеет смысл проводить скорее качественное, чем количественное сопоставление.

После облучения при комнатной температуре $\sim 40\%$ атомов бора находится в узлах решетки. В процессе отжига в области от 200 до 600°C происходит распад сложных дефектов, и освобождающиеся междоузельные атомы Si вытесняют атомы бора из узлов; степень замещения падает до 20% . Несмотря на это, концентрация свободных дырок в указанном температурном интервале возрастает. По-видимому, это является результатом исчезновения центров захвата дырок при отжиге радиационных дефектов. Отжиг дефектов в интервале температур $450\text{—}700^\circ\text{C}$ приводит к росту подвижности носителей заряда (уменьшается число центров рассеяния).

Повышение температуры отжига от 600 до 850°C сопровождается ростом скорости термической генерации вакансий, что обеспечивает атомам бора возможность перехода в равновесные положения — узлы решетки; концентрация носителей заряда также растет. Уменьшение подвижности в области температур $700\text{—}900^\circ\text{C}$ обусловлено исключительно ростом концентрации свободных носителей заряда. Действительно, каждой дырке в валентной зоне соответствует ионизованный акцепторный центр в кристалле. Именно рассеяние дырок на этих акцепторах и определяет в последнем случае как значение подвижности, так и характер ее изменения с температурой отжига.

Как следует из проведенного рассмотрения, при температурной обработке должны решаться две задачи: обеспечение отжига дефектов и создание возможности перехода внедренных частиц в равновесные положения. Так как всегда имеется набор дефектов с разными энергиями активации отжига, то выбрать оптимальные температуры имплантации и отжига совсем не просто. Опыт показывает, что наилучшие результаты получаются, если проводить имплантацию в кремний ионов бора и фосфора при такой температуре, когда создается настолько много дефектов, что происходит полная аморфизация слоя. В этом случае отжиг до $700\text{—}800^\circ\text{C}$ вполне достаточен для получения высокого коэффициента использования примеси и высокой подвижности носителей заряда.

Таким образом, при изготовлении полупроводниковых структур ионной имплантацией высокотемпературная обработка является неотъемлемой частью технологического процесса. Однако, как правило, при ионной имплантации не требуется таких высоких температур, как при проведении диффузии (например, диффузию бо-

ра в кремний обычно проводят при 1050°C). Это является несомненным преимуществом ионной имплантации перед диффузионной технологией, ибо прогрев до высоких температур нередко приводит к необратимым изменениям свойств материалов (изменение стехиометрии и диссоциация соединений, перераспределение ранее введенной примеси, образование дефектов в результате закалки и т. п.).

Особенно очевидны преимущества имплантации в тех случаях, когда осуществление диффузии по каким-либо причинам затруднено или вообще невозможно. Так, диффузионное легирование алмазов возможно лишь при высокой температуре и высоком давлении. Осуществить такие условия достаточно трудно. Вместе с тем, как было показано в работах В. С. Вавилова с сотрудниками, ионной имплантацией в алмазе *) могут быть созданы слои как с электронной, так и с дырочной электропроводностью.

Другой пример — такие полупроводниковые соединения, как CdS , ZnS , ZnTe . Первые два материала всегда имеют электронную, а последний — дырочную электропроводности. Попытки создать в них p - n -переходы диффузией закончились неудачей. Это связано с явлением самокомпенсации, которое состоит в том, что при введении легирующей примеси диффузией в решетке возникают дефекты, компенсирующие действие этой примеси (если легирующая примесь донорного характера — возникают акцепторы, захватывающие электроны с донорных уровней, и наоборот). Поскольку ионное легирование является неравновесным процессом, позволяющим вводить в кристалл любую примесь независимо от ее коэффициента диффузии и растворимости, а для отжига радиационных дефектов не требуется столь высоких температур, как для диффузии, то имплантацию и отжиг можно проводить под защитной пленкой, чтобы не нарушать состав соединения за счет испарения компонентов. Это позволило создать p - n -переходы в указанных полупроводниках ионной имплантацией.

Было бы неправильно думать, что ионная имплантация, как технологический способ изготовления неодно-

*) Полупроводниковые приборы на основе алмаза представляют большой практический интерес, в частности, в связи с тем, что они способны работать при очень высоких температурах, ибо ширина запрещенной зоны алмаза равна 5,4 эВ.

родных полупроводниковых структур, имеет одни преимущества и не имеет недостатков, ограничений. Об одном из отрицательных моментов в использовании имплантации для изготовления $p-n$ -переходов уже упоминалось — это образование радиационных дефектов, которым обычно соответствуют глубокие локальные уровни в запрещенной зоне. Такие дефекты снижают подвижность свободных носителей заряда и, главное, могут захватывать их, сводя на нет эффект химического легирования.

Впрочем, нередко именно изменение свойств материалов в результате накопления радиационных дефектов может оказаться полезным. В этих случаях, в отличие от имплантации, говорят об изменении свойств ионным облучением.

Кроме того, возможности метода ионной имплантации ограничены тем, что максимальные энергии ионов на обычных имплантационных установках не превышают 200 кэВ. Это, в свою очередь, ограничивает диапазон глубин, на которые может быть введена примесь. Однако и тогда, когда необходимо создавать $p-n$ -переходы на расстояниях от поверхности, превышающих максимальный пробег ионов, удобно использовать имплантацию для точного дозирования количества вводимой примеси.

Имплантацию в полупроводник примеси не обязательно проводить из ионного пучка. Иногда оказывается удобным сначала высадить на поверхность полупроводника тонкую пленку из вещества, предназначенного для имплантации, а затем подвергнуть пленку бомбардировке ионами, например инертного газа. Ионы, соударяясь с атомами пленки, передают им энергию и импульс в направлении к поверхности полупроводника. Если энергия первичных ионов достаточна для прохождения пленки насквозь, а массы атомов пленки и ионов отличаются не очень сильно (велик коэффициент передачи энергии), то в полупроводник будут внедряться как первичные ионы, так и атомы отдачи, т. е. атомы пленки. Это и есть имплантация атомов отдачи (*recoil implantation*). Первичные ионы выполняют здесь работу, напоминающую деятельность специальных рабочих в Токио, которые в часы «пик» заталкивают пассажиров в переполненные вагоны электропоездов.

Имплантация атомов отдачи применяется, в частности, в тех случаях, когда ионы данного сорта получать трудно, а напылить пленку легко. Этот метод целесооб-

разно использовать также, если необходимо сильно обогатить примесью приповерхностный слой полупроводника, например, при изготовлении контактов. Распределение концентрации с обогащением у поверхности получается из-за разброса значений энергий и направлений влета в полупроводник для атомов отдачи. Коэффициент имплантации атомов отдачи, т. е. число имплантированных атомов в расчете на один бомбардирующий нон, при оптимальном выборе условий облучения может достигать нескольких единиц.

Есть еще один механизм изменения концентрации носителей заряда при ионной бомбардировке — активация нейтральной примеси. Представим себе, что в полупроводнике примесь находится в виде нейтральных молекулярных комплексов. При бомбардировке ионами происходит их разрушение, и освобождающаяся примесь получает возможность проявить легирующие свойства. Явление активации нейтральной примеси наблюдалось в исследованиях, выполненных под руководством П. В. Павлова. Если облучать ионами кремний *p*-типа, в котором предварительно был растворен азот, то можно получать в нем слои с электронной электропроводностью (разрушение нейтральных молекул и переход азота в активное донорное состояние). Таким образом, азот, который может попасть в кремний при выращивании кристалла, при отжиге в атмосфере азота, при наращивании нитридной пленки, играет роль «пятой колонны». Он нейтрален до поры до времени и переходит в электрически активное состояние, когда начинается бомбардировка ионами.

Так как при ионной бомбардировке в полупроводнике создаются радиационные дефекты, которым соответствуют глубокие локальные уровни, то захват носителей заряда на эти уровни может привести к уменьшению проводимости, и при достаточно больших дозах облучения концентрация носителей может стать близкой к собственной, т. е. произойдет компенсация легирующей примеси. Кроме того, концентрация носителей заряда может уменьшиться из-за образования комплексов примесный атом — радиационный дефект, в результате чего примесный атом уйдет из электрически активного положения. Оба эти механизма могут быть использованы для получения в полупроводниках с низкой собственной электропроводностью высокоомных слоев, которые могут служить, в частности, в качестве изоляции между эле-

ментами или приборами, изготовленными на одном кристалле. Так, например, при облучении протонами GaAs и GaP были получены изолирующие слои с $\rho \sim 10^9$ и 10^{14} Ом·см соответственно.

Изменение электрических свойств под действием ионной бомбардировки из-за введения радиационных дефектов необходимо учитывать при проведении такой широко распространенной технологической операции, как ион-

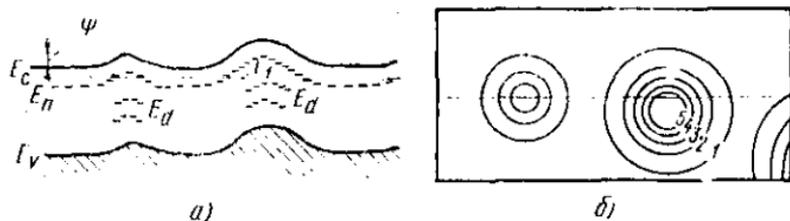


Рис. 4.3. Потенциальный рельеф, обусловленный наличием разупорядоченных зон:

a — для одномерной модели кристалла; *б* — для двумерной модели кристалла. Цифры у кривых равного потенциала характеризуют расстояние от уровня Ферми E_f до дна зоны проводимости E_c

ное травление. Толщина слоя, проводимость которого заметно понижена ионным травлением, может во много раз превышать проективный (проецированный) пробег ионов R_p . Например, при травлении Si ионами Ag^+ с энергией 6 кэВ ($R_p \approx 10$ нм) под углом $15-20^\circ$ к поверхности толщины таких слоев достигают 60–80 нм.

Что касается изменения подвижности носителей заряда в полупроводниках под действием ионной бомбардировки, то оно обусловлено появлением электрически заряженных центров, которыми являются как сами атомы легирующей примеси, так и радиационные дефекты. Рассеяние на этих центрах приводит к уменьшению подвижности носителей заряда.

До сих пор при рассмотрении электрических свойств полупроводников предполагалось, что ионной бомбардировкой вводятся только изолированные точечные дефекты. Вместе с тем в отличие от электронного облучения ионы могут создавать дефектные разупорядоченные области (РО), т. е. трехмерные скопления дефектов, или кластеры. В результате их образования будут изменяться и проводимость, и ряд других физических свойств полупроводников.

В общем случае введение радиационных дефектов может приводить как к увеличению, так и к уменьшению проводимости. В связи с этим создание РО должно сопровождаться появлением потенциального рельефа (рис. 4.3). Рис. 4.3, *а* — это как бы вертикальный разрез холмистой местности, а рис. 4.3, *б* — ее топографическая карта. Максимальная высота потенциального рельефа ψ зависит от концентрации дефектов в РО, размеров структурно поврежденной области, концентрации носителей заряда в исходном материале (положения уровня Ферми относительно краев зон) и может значительно превышать kT . Потенциальные «холмы» представляют собой центральную часть (ядро), содержащую структурные нарушения, которая окружена областью пространственного заряда (ОПЗ)*. Протяженность ОПЗ зависит от перепада потенциала ψ и от концентрации носителей заряда в исходном материале, возрастая по мере уменьшения концентрации и увеличения ψ . В реальных случаях размеры потенциальных «холмов» могут достигать сотых-десятых долей микрометра и более, поэтому «холмы» «непрозрачны» для электронов (вероятность туннельного прохождения через потенциальный барьер экспоненциально спадает с увеличением его ширины). Электроны должны «обтекать холмы» в двухмерной модели кристалла, двигаясь, как лодки на поверхности озера между островами. В трехмерном кристалле, очевидно, подобные РО будут представлять собой диэлектрические трехмерные включения, так как концентрация носителей заряда в них мала.

Ясно, что накопление таких РО в процессе бомбардировки должно сильно сказываться на проводимости полупроводника как в результате «выключения» из нее целых областей, так и вследствие рассеяния носителей на потенциальном рельефе, созданном разупорядоченными областями.

Из рис. 4.3, *а* видно, что в присутствии РО зарядовое состояние дефектов какого-либо определенного сорта в разных точках кристалла может быть различным. Центры, которым соответствует уровень E_n в запрещенной

* При малых размерах ядра или при низкой концентрации дефектов в нем ОПЗ охватывает, как это показано на рис. 4.3, *а*, и центральную часть. Если размеры ядра и концентрация дефектов в нем велики, то потенциальный «холм» имеет плоскую, срезанную, вершину.

зоне, в центральной части РО будут иметь заряд на $+e$ больший, чем в пространстве между РО.

Для того чтобы картина изменения проводимости полупроводников под действием ионной бомбардировки была полной, следует упомянуть еще два эффекта.

Во-первых, в результате неупругих столкновений ионы генерируют в полупроводнике неравновесные носители заряда — свободные электроны и дырки, что, естественно, сопровождается увеличением проводимости материала. Явление радиационной проводимости при облучении ионами рассматриваемого диапазона энергий ($100 \text{ эВ} \leq E_1 \leq 100 \text{ кэВ}$) было обнаружено и исследовано авторами. Оказалось, что закономерности радиационной проводимости можно описать, если рассматривать возбуждение электронов в рамках теории ЛШШ, разумеется, с учетом эффектов каналирования, когда это необходимо. Что же касается последующего поведения возбужденных электронов и дырок, оно точно такое же, как и при фотопроводимости, а поэтому более подробно на нем останавливаться не будем. Напомним только, что времена жизни τ неравновесных носителей заряда в полупроводниках невелики (как правило, $\tau \leq 10^{-4}$ с). После выключения ионного пучка радиационная проводимость стремится к нулю, причем характерное время для этого процесса и есть τ .

Второй эффект, который следует обсудить, — это влияние ионного облучения на время жизни неравновесных носителей заряда. Работа многих полупроводниковых приборов основана на использовании свободных носителей (электронов, дырок), которые являются избыточными для полупроводника, имеющего заданную температуру. Такие неравновесные носители заряда могут быть созданы внешним излучением (свет, электроны, ионы), генерированы в результате размножения носителей в сильном электрическом поле, инжектированы из другой части прибора и т. п.

Облучение полупроводника ионами сопровождается образованием радиационных дефектов, которым соответствуют локальные энергетические уровни в запрещенной зоне. В зависимости от положения уровня на энергетической шкале дефекты могут играть роль или ловушек, или рекомбинационных центров. Если уровень находится близко к краю запрещенной зоны и вероятность обратного теплового перехода захваченного носителя в зону проводимости (или валентную) превышает вероятность за-

хвата носителя заряда противоположного знака, то локальный центр является *ловушкой захвата*. Если дефекту соответствует глубокий уровень, благодаря чему вероятность теплового перехода носителя обратно в зону проводимости (или валентную) мала, то такой центр может служить *центром рекомбинации*, т. е. захватывать последовательно сперва носитель заряда одного знака, а затем через некоторое время — носитель заряда противоположного знака.

При ионной бомбардировке таких широко распространенных полупроводников, как германий и кремний, возникают в основном глубокие уровни, т. е. преимущественно создаются рекомбинационные центры. Появление нового канала для рекомбинации электронов и дырок сопровождается уменьшением времени жизни неравновесных носителей заряда.

Хорошей моделью для понимания механизма проводимости, обусловленной неравновесными носителями заряда, может служить игра, суть которой состоит в следующем. В широкой плоской доске сделаны глубокие лунки, в разных местах доски вбиты, но не до конца, гвоздики, о которые стучается металлический шарик, если его «выстрелить из пушки» с целью забросить в лунку. Наклон доски имитирует электрическое поле в образце, шарики — неравновесные носители, гвоздики — центры рассеяния, лунки — центры «гибели» носителей. Важно, чтобы шарик прошел как можно больший путь в направлении поля, т. е. от верхнего края доски вниз, и чтобы он этот путь прошел за меньшее время. В такой модели ионная бомбардировка — это создание новых гвоздиков и лунок. Здесь могут быть два случая: в первом можно создать новые лунки равномерно по всей поверхности доски (равномерная по объему полупроводника генерация радиационных дефектов). Очевидно, что эта ситуация реализуется лишь для очень тонких слоев, толщина которых заведомо меньше пробега ионов. При этом происходит уменьшение объемного времени жизни носителей т, что используют для повышения быстродействия полупроводниковых приборов; во втором — лунки создаются только у краев доски, что соответствует неоднородному по глубине образованию дефектов. В результате оказывается, что объем полупроводника вообще не нарушен, а вблизи поверхности концентрация рекомбинационных центров очень высока, и поведение неравновесных носи-

телей заряда определяется рекомбинацией на поверхности.

В игре доска имела вертикальные борты, т. е. границы ее (поверхность кристалла) были отражающими; скорость поверхностной рекомбинации в этом случае равна нулю. Если же борты снять, шарики, подлетая к краям доски, будут беспрепятственно уходить с доски — это другой крайний случай — случай полностью поглощающей границы, которому соответствует максимально возможная скорость поверхностной рекомбинации. На рис. 4.4 показано, как влияет на радиационную проводимость увеличение скорости поверхностной рекомбинации. Радиационная проводимость в Ge создавалась за счет генерации электронно-дырочных пар электронами. Зависимость 1 соответствует состоянию до, а 3 — состоянию после ионной бомбардировки. Зависимость 2 получена после прогрева облученного кристалла в вакууме (вслед за зависимостью 3). Видно, что после отжига радиационные дефекты практически полностью исчезли.

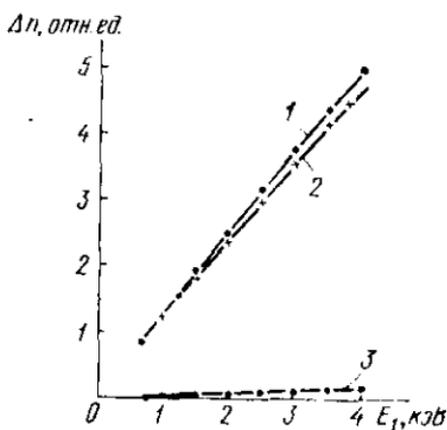


Рис. 4.4. Зависимость установившейся концентрации неравновесных носителей заряда от энергии электронов:

1 — до бомбардировки ионами; 2 — после отжига облученного кристалла в вакууме при 500°C , $t=1$ ч; 3 — после длительной бомбардировки ионами водорода H_3^+ с энергией 2 кэВ

Вводимые ионной бомбардировкой дефекты взаимодействуют не только с неравновесными носителями заряда. Представим себе, например, что радиационным дефектам определенного сорта соответствует свободный энергетический уровень в запрещенной зоне, расположенный ниже уровня Ферми. Такой дефект может захватить электрон и приобрести отрицательный заряд. Зарядка поверхностных состояний приведет к изменению изгиба зон вблизи поверхности, что может быть зарегистрировано, например, путем измерения контактной разности потенциалов. Изменение изгиба зон в свою очередь может сказаться на времени жизни носителей заряда, облегчая или затрудняя их подход к поверхности.

Введение радиационных дефектов приводит к сильным изменениям люминесцентных свойств полупроводников. Если радиационные дефекты являются центрами безызлучательной рекомбинации, то происходит гашение люминесценции. Если захват электрона или дырки радиационным дефектом является излучательным процессом, в спектре люминесценции появляется линия, соответствующая новой длине волны.

§ 4.3. Активация проводимости в имплантированных слоях кремния и арсенида галлия термическим отжигом

Основной материал, используемый в электронной промышленности для изготовления дискретных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем, — кремний. Перспективным материалом является также арсенид галлия. Это обусловлено, в частности, тем, что подвижность электронов в GaAs значительно выше, чем в кремнии, а поэтому СВЧ-приборы и интегральные микросхемы на его основе должны обладать большим быстродействием.

Рассмотрим особенности технологии изготовления *p-n*-переходов на основе этих материалов.

Кремний. Как и при диффузии, для создания слоев с дырочной или электронной электропроводностью чаще всего используют соответственно ионы бора или фосфора. При изготовлении полупроводникового прибора конкретного типа необходимо создать вполне определенное распределение электрически активных центров по глубине. Естественно, что это распределение будет совпадать с распределением ионов по проективным пробегам только при выполнении следующих условий:

- а) радиационные дефекты, влияющие на концентрацию носителей, полностью отжигаются;
- б) перераспределения примеси в процессе высокотемпературного отжига не происходит;
- в) все внедренные частицы или постоянная по глубине их доля переходят в электрически активное положение.

Характеристики прибора зависят от концентрации и формы распределения электрически активной примеси, а поэтому важно уметь точно контролировать долю примесных атомов, перешедших в электрически активное по-

ложение, или, другими словами, коэффициент использования примеси f .

При имплантации обычно используются ионы с энергией 50—100 кэВ и выше. Для таких энергий с достаточно хорошей точностью можно считать, что все бомбардирующие частицы внедряются в образец. Действительно, когда проективный пробег \bar{R}_p значительно превышает среднеквадратичный разброс пробегов $\overline{\Delta R}_p$, распределение частиц по пробегам, как уже отмечалось при анализе формулы (2.59), таково, что практически все они на-

ходятся в образце. В этом случае доза $\Phi = \int_0^{\infty} n_j(x) dx$, где

$n_j(x)$ — концентрация внедренных частиц. Очевидно, число электрически активных центров при имплантации доноров в p -полупроводник $N_s \simeq \int_0^{x_{p-n}} n dx + n_p x_{p-n}$, а при

имплантации акцепторов в n -полупроводник $N_s \simeq \int_0^{x_{p-n}} p dx + n_n x_{p-n}$, где n_n и n_p — концентрации доноров (акцепторов) в исходных матрицах; n и p — концентрации носителей в легированных слоях; x_{p-n} — глубина залегания p - n -перехода *) (см. рис. 4.1, а, в).

Таким образом, коэффициент использования примеси $f = N_s/\Phi$. При сильных степенях легирования, когда

$n \gg n_p$ или $p \gg n_n$, можно положить $N_s = \int_0^{x_{p-n}} n dx = n_s$ или

$N_s = \int_0^{x_{p-n}} p dx = p_s$, где n_s и p_s — так называемые по-

верхностные, или слоевые, концентрации носителей.

На рис. 4.5 показано, как коэффициент использования примеси f зависит от температуры отжига. Температура кристалла кремния во время имплантации составляла 90° С, энергия ионов бора — 40 кэВ, длительность каждой

*) Здесь речь идет о величине N_s , экспериментально измеряемой стандартным четырехзондовым методом. Поэтому в качестве верхнего предела в интегралах выбрана глубина залегания p - n -перехода, изолирующего друг от друга матрицу и имплантированный поверхностный слой.

ступени отжига 30 мин. Из рисунка видно, что с ростом дозы ионов для того, чтобы f стало равно единице, требуется все более и более высокая температура. Что же касается верхнего предела концентрации, который может быть достигнут имплантацией бора, то он, по крайней мере, не меньше предела растворимости бора в кремнии, т. е. $(4-6) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

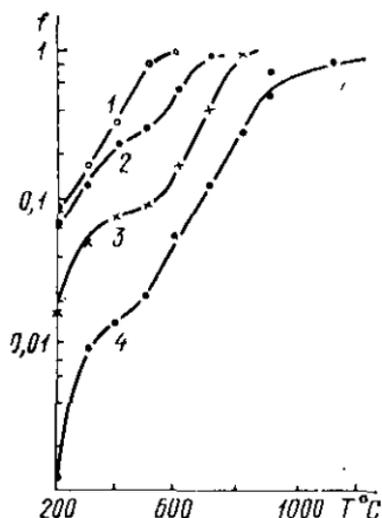


Рис. 4.5. Зависимость $f(T_{\text{отж}})$ для Si, легированного ионами бора при дозах Φ , см^{-2} :

1 — $6 \cdot 10^{12}$; 2 — $6 \cdot 10^{13}$; 3 — $6 \cdot 10^{14}$;
4 — $6 \cdot 10^{15}$

Процессы, происходящие при отжиге кремния, имплантированного бором, были подробно обсуждены в предыдущем параграфе. Поэтому здесь остановимся только на одном вопросе — способе снижения температуры отжига. Возможность понизить температуру, при которой осуществляется та или иная операция, всегда привлекает технолога не столько ради экономии энергии, сколько для сохранения результатов предыдущих технологических операций. В связи с этим можно указать, что отжиг кремния при температуре выше 900°C приводит к заметному расплыванию профиля имплан-

тированного бора.

Как ни парадоксально это звучит, но для снижения температуры отжига при сохранении высокого коэффициента использования следует аморфизовать кристалл. Это можно сделать, например, имплантируя не ионы B^+ , а ионы BF_2^+ , для которых доза аморфизации при комнатной температуре $\Phi_a \approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$, или проводя предварительное облучение ионами Si^+ , чтобы не вводить чужеродные атомы в матрицу, или, наконец, проводя имплантацию при пониженной температуре.

В предыдущем параграфе при рассмотрении рис. 4.2 отмечалось, что при отжиге выше 600°C основным полезным процессом является переход атомов бора в узлы кристаллической решетки. Ясно, что этот процесс в значительной степени определяется концентрацией свободных вакансий. При 800°C равновесная концентрация вакан-

сий $n_v \sim 10^9 \text{ см}^{-3}$, а скорость их термической генераций $\sim 10^8 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. То, что эти величины малы, и объясняет, почему так высока температура отжига, особенно при высоких дозах имплантации бора (рис. 4.5). Если же легированный слой был аморфизован, то в процессе рекристаллизации аморфного слоя при $\approx 600^\circ \text{С}$ должно освобождаться большое число вакансий, что и обеспечит эффективный переход атомов бора в узлы. Амортичность для междоузельзация, таким образом, производится для того, новых атомов появились вакансии не при $900\text{--}1000^\circ \text{С}$, а значительно раньше. Использование этого технологического приема позволяет снизить температуру отжига до $600\text{--}700^\circ \text{С}$.

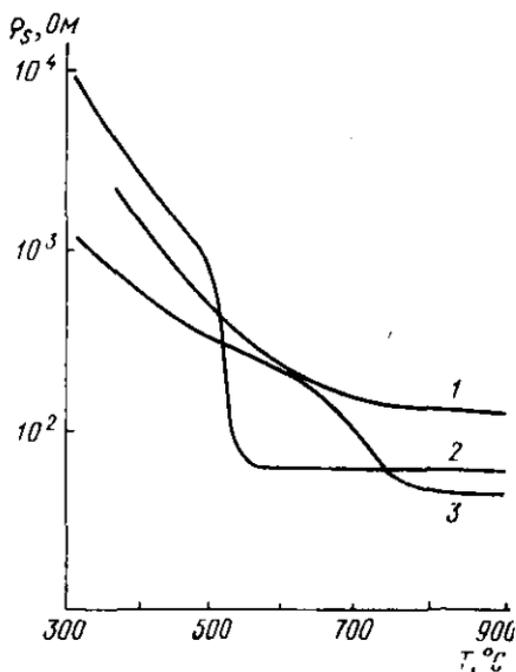


Рис. 4.6. Зависимость $\rho_s(T_{\text{отж}})$ для Si, легированного ионами P^+ при температурах, $^\circ\text{C}$:

- 1 — $90 (\Phi = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2})$;
- 2 — $20 (\Phi = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2})$;
- 3 — $300 (\Phi = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2})$

Доза аморфизации при имплантации фосфора в кремний для комнатной температуры*) $\Phi_a \approx 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Если доза имплантации меньше дозы аморфизации, то спад удельного слоевого сопротивления $\rho_s = 1/\sigma_s$ в процессе отжига происходит сравнительно плавно (1 на рис. 4.6). При этом подвижность носителей заряда восстанавливается практически полностью уже при 600°С . Если $\Phi > \Phi_a$ (2 на рис. 4.6), то наблюдается резкий спад ρ_s в районе $500\text{--}600^\circ \text{С}$, где происходит рекристаллизация аморфного слоя — полная аналогия (хотя цифры, конечно, отличаются) с тем, что наблюдалось для слоев, легированных бором.

*) По разным данным Φ_a лежит в интервале $2 \cdot 10^{14}\text{--}1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Расхождения обусловлены ошибками в измерении дозы, температуры мишени и т. п.

Для «горячей» имплантации при 300°C (3 на рис. 4.6) на участке температур отжига $300\text{--}500^{\circ}\text{C}$ ρ_s существенно меньше, чем для «комнатной» имплантации, так как при горячем облучении радиационные дефекты отжигаются более интенсивно. При таком отжиге могут, однако, образовываться новые, более термостойкие дефекты. Это «затягивает» рост проводимости в интервале $600\text{--}800^{\circ}\text{C}$, причем подвижность носителей заряда вплоть до 800°C еще полностью не восстанавливается.

При имплантации фосфора, как и бора, рост дозы в области $\Phi > \Phi_a$ сопровождается уменьшением коэффициента использования примеси. С увеличением температуры отжига f растет и при $T_{\text{отж}} > 900^{\circ}\text{C}$ практически не зависит от условий («горячее» или «комнатное») облучения. Однако при такой температуре уже становится заметным расплывание профиля внедренной примеси из-за диффузии.

Верхний предел концентрации доноров при имплантации фосфора, по-видимому, по крайней мере, не ниже предела растворимости этой примеси.

Арсенид галлия. Процесс ионного легирования арсенида галлия имеет ряд особенностей по сравнению с легированием элементарных полупроводников.

Во-первых, в решетке GaAs больше разных фиксированных местоположений, в которых могут находиться примесные атомы. Так, атомы замещения могут занимать узлы различных подрешеток и проявлять при этом разные свойства. Естественно ожидать, что атомы четвертой группы (кремний, германий, олово) в галлиевой подрешетке будут проявлять донорные свойства, а в подрешетке мышьяка — акцепторные.

Во-вторых, в процессе отжига возможно изменение стехиометрии GaAs вследствие испарения более летучего компонента — мышьяка. В результате этого поверхностный слой будет обогащаться галлием, чему соответствует появление акцепторных уровней в запрещенной зоне. Чтобы избежать изменения электропроводности, связанного с этим эффектом, приходится либо герметизировать образец перед отжигом с помощью защитной пленки (например, Si_3N_4 или SiO_2); либо предотвращать испарение As, создавая избыточное давление мышьяка в объеме, где проводится отжиг, либо препятствовать испарению мышьяка, погружая на время отжига образец GaAs в мелкодисперсный порошок графита и проводя отжиг в атмосфере водорода или инертного газа.

Для создания слоев с дырочной электропроводностью используют ионы Be^+ , Mg^+ , Zn^+ и Cd^+ . Атомы этих элементов, находясь в узлах подрешетки галлия, проявляют акцепторные свойства. Особый интерес представляют легкие ионы бериллия, позволяющие создавать наиболее глубокие (больше \bar{R}_p) p -слои при минимально возможном (меньше потери в упругих столкновениях) разрушении решетки. Температура отжига, необходимая для достижения максимального коэффициента использования примеси, возрастает с увеличением массы имплантируемого иона от 600°C (Be) до $900\text{--}950^\circ\text{C}$ (Cd). Это, по-видимому, связано с тем, что по мере увеличения степени разрушения кристалла труднее его термически восстановить. Максимальные концентрации активной примеси при имплантации Be^+ , Mg^+ и Cd^+ составляют $\sim 10^{19}$ см^{-3} , а $\text{Zn}^+ \sim 10^{20}$ см^{-3} .

Для создания слоев с электронной электропроводностью в GaAs имплантируют ионы IV (Si , Ge) или VI (S , Se , Te) групп. Проявление донорных свойств у атомов Si и Ge является, очевидно, результатом того, что эти атомы предпочитают занимать узлы в галлиевой подрешетке. Это может быть обусловлено либо разными временами жизни и концентрациями вакансий галлия и мышьяка, либо особенностями взаимодействия примесных атомов с этими вакансиями.

Из элементов IV группы предпочтительнее использовать имплантацию ионов кремния, так как они имеют больший пробег и в меньшей степени повреждают структуру кристалла (впрочем, при этом встает проблема отделения ионов Si^+ от ионов N_2^+ и CO^+). Для повышения эффективности легирования желательно проводить «горячую» имплантацию, например, при $300\text{--}400^\circ\text{C}$, а затем постимплантационный отжиг при 900°C . Однако и в этом случае коэффициент использования примеси f обычно не превышает 10% и падает с ростом дозы для $\Phi > > 3 \cdot 10^{13}$ см^{-2} . Максимально достижимые концентрации электронов при имплантации Si^+ $n = (7\div 8) \cdot 10^{18}$ см^{-3} , а подвижности — $\mu \simeq 2000$ $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

При имплантации ионов серы, селена и теллура отмечены следующие закономерности: 1) эффективность легирования, т. е. коэффициент использования примеси f падает с ростом дозы; 2) с ростом температуры имплантации увеличиваются и коэффициент f , и максимально достижимая концентрация электронов.

Особенностью процесса является то, что активация слоев, имплантированных при комнатной и повышенной температурах, идет по-разному. Это иллюстрируется рис. 4.7, на котором показано, как изменяется по мере увеличения температуры отжига слоиое сопротивление ρ_s для кристаллов GaAs, легированных ионами Te⁺. При комнатной температуре $\Phi > \Phi_a$, поэтому происходит аморфизация имплантированного слоя. В этом случае активация проводимости осуществляется очень поздно, при температуре 750—800° С и выше. Если облучение проводилось при 200° С, то большинство атомов Te занимают узлы решетки уже в процессе имплантации, а отжиг компенсирующих центров происходит при 500—600° С. Наличие участка отрицательного отжига при 650—750° С может быть объяснено распадом пересыщенного раствора замещения, когда часть атомов теллура уходит из узлов решетки и концентрация доноров падает. Последующий спад ρ_s в области выше 750° С связывают

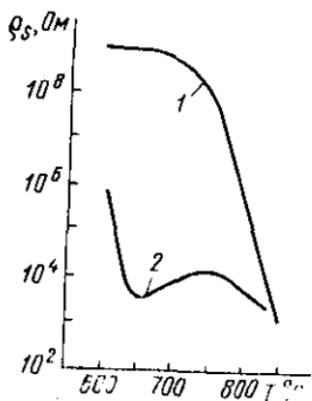


Рис. 4.7. Зависимость $\rho_s(T_{отж})$ для GaAs, легированного Te⁺, при $\Phi = 10^{15}$ см⁻² и температуре имплантации, °С:
1 — 20; 2 — 200

с повышением растворимости теллура при увеличении температуры, рассасыванием выделений и возвращением атомов теллура в узлы подрешетки галлия. Если сопоставить рис. 4.7 с рис. 4.2 и 4.6, то можно убедиться в многообразии и сложности происходящих во время имплантации и отжига процессов.

Для имплантации предпочтительнее использовать более легкие, чем Te⁺, ионы серы и селена. Однако создание p-n-структур внедрением ионов S⁺ сопряжено с рядом трудностей. В частности, для активации проводимости необходим отжиг при 900—950° С, а уже при 800—850° С наблюдается значительное уширение пространственного распределения примеси из-за диффузии. То, что атомы серы диффундируют не только вглубь, но и к защитной герметизирующей маске, растворяются в ней, приводит к уменьшению коэффициента использования. Кстати, коэффициент f в результате этого зависит от начальной энергии ионов E_1 , уменьшаясь с ее понижением (меньше E_1 и R_p , интенсивней уход атомов в материал маски).

При имплантации серы предельные значения концентрации и подвижности носителей заряда достигают соответственно $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $3000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Коэффициент диффузии селена существенно ниже, чем серы. Отжиг в течение 30 мин при 850°С еще не приводит к заметному перераспределению имплантированного селена. При имплантации ионов Se^+ , если концентрация примеси n_j не превышает 10^{17} см^{-3} , удается достичь $f=1$. В диапазоне $10^{17} \leq n_j \leq 10^{19} \text{ см}^{-3}$ коэффициент использования f падает от 1 до 0,4. В объемно-легированных образцах GaAs в этом диапазоне отношение концентрации электронов к концентрации атомов селена также уменьшается от 1 до 0,4 (считается, что это происходит из-за образования комплексов атом селена — вакансия галлия). Иными словами, при ионной имплантации в этом диапазоне концентраций коэффициент использования f такой же, как и в диффузионных слоях. Дальнейшее увеличение дозы и соответственно концентрации селена ($n_j > 10^{19} \text{ см}^{-3}$) практически не приводит к росту концентрации электронов, которая остается на уровне $n \approx \approx 5 \cdot 10^{18} \div 10^{19} \cdot \text{см}^{-3}$. При этом $\mu \approx 1500 \div 2000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

§ 4.4. Результаты экспериментального исследования распределений по глубине имплантированной примеси и свободных носителей заряда

Из ранее рассмотренного ясно, что в общем случае следует различать распределение по глубине внедренной примеси n_j , распределение примеси, перешедшей в электрически активное положение, и распределение по глубине концентрации свободных носителей p или n . Все эти распределения могут отличаться друг от друга и от полученного теоретически распределения ионов по пробегам по ряду причин. Рассмотрим некоторые из них.

Во-первых, при внедрении в монокристаллы часть ионов может испытывать каналирование, а теория, как отмечалось в гл. 2, позволяет сравнительно хорошо рассчитывать распределение по пробегам лишь для аморфной среды. Доля первичных частиц, захватываемых в каналы, очень «чувствительна» к расходимости и ориентации пучка ионов относительно кристалла, к температуре кристалла, совершенству его структуры, к наличию на поверхности неупорядоченных пленок. Чтобы избежать каналирования и связанных с ним неопределенностей в распределениях частиц по глубине, во время имплантации

мишень ориентируют так, чтобы пучок был отклонен относительно кристаллографических осей с низкими индексами на углы, большие угла каналирования. Однако из-за плоскостного каналирования найти такие ориентации,

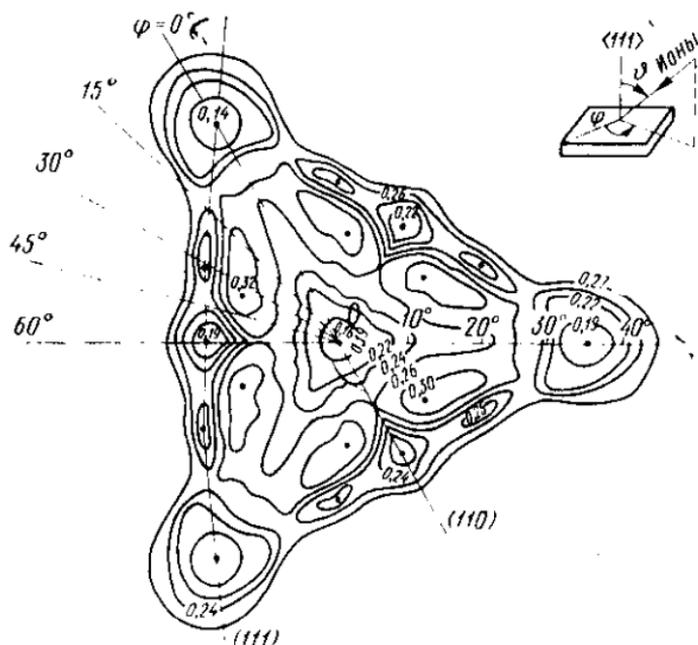


Рис. 4.8. Картина, полученная для монокристаллов Ge и GaAs в отраженных частицах при угле каналирования для направления $\langle 111 \rangle$ $\psi_c = 5^\circ$:

φ и ψ — азимутальный и полярный углы; цифры у кривых — значения коэффициента отражения частиц; «впадины» — результат захвата частиц в осевые и плоскостные каналы

когда движение ионов в кристалле можно рассматривать как движение в неупорядоченной среде, — непростая задача (рис. 4.8). Ситуация усугубляется еще и тем, что в промышленных установках для обеспечения равномерной (по дозе) обработки больших площадей используют угловое сканирование пучка. Если доза имплантации $\Phi < \Phi_a$, а подавить каналирование совершенно необходимо, то имплантируемый слой предварительно аморфизируют или проводят имплантацию через достаточно толстую (для рассеяния пучка) аморфную пленку.

Вторая причина отличия профиля распределения введенных частиц от предсказанного теорией — постепенное распыление мишени по мере набора дозы. В результате конечный профиль представляет собой суперпозицию не-

прерывно сдвигаемых к поверхности «теоретических распределений». Подробнее этот вопрос будет рассмотрен далее. Сейчас же отметим, что при больших дозах из-за накопления внедряющихся частиц в концентрациях, сравнимых с концентрацией атомов в исходной матрице, может измениться и тормозная способность среды, что также следует учитывать в расчетах.

В-третьих, определив коэффициент использования примеси f как некую интегральную характеристику всего имплантированного слоя, можно отметить, что он падает для $T_{\text{отж}} = \text{const}$ с ростом дозы, т. е. концентрации примеси. В связи с этим ясно, что доля внедренных атомов примеси, перешедших при отжиге в электрически активные положения (дифференциальный коэффициент использования примеси): $f(x) = \{n(x) + n_p\}/n_j(x)$ или $f(x) = \{p(x) + n_n\}/n_j(x)$, может изменяться по глубине. Очевидно, что этот эффект должен приводить к расплыванию профиля распределения доноров (акцепторов) в обе стороны от максимума.

В-четвертых, к расплыванию профиля распределения приводит и обычная термическая, и радиационно-стимулированная диффузия.

Наконец, при неполном отжиге радиационных дефектов (а распределение дефектов смещено к поверхности относительно распределения внедрившихся частиц) профиль распределения проводимости может искажаться из-за присутствия дефектов — компенсирующих центров. Если в третьем случае различались профили распределения примеси n_j и примеси, перешедшей в электрически активное положение в решетке, то здесь профиль распределения примеси, перешедшей в электрически активное положение, не совпадает с распределением по глубине концентрации свободных носителей (профилем проводимости).

На рис. 4.9, а в качестве примера приведены распределения по глубине примеси, измеренные методом масс-спектрометрии вторичных ионов (штриховые линии) и профили распределения проводимости, измеренные четырехзондовым методом (сплошные линии), для кремния, имплантированного бором ($E_1 = 70$ кэВ, $\Phi = 10^{15}$ см⁻², имплантация при комнатной температуре в направлении $\langle 763 \rangle$, отжиг после имплантации в течение 35 мин в атмосфере азота). На этом же рисунке показано рассчитанное теоретически распределение ионов по пробегам. В районе максимума для отжига при 800°С концентра-

ция n_j атомов бора заметно превышает концентрацию свободных дырок p , что может быть обусловлено как неполным отжигом дефектов, так и образованием новой фазы в районе $x \approx \bar{R}_p$. С увеличением температуры отжига

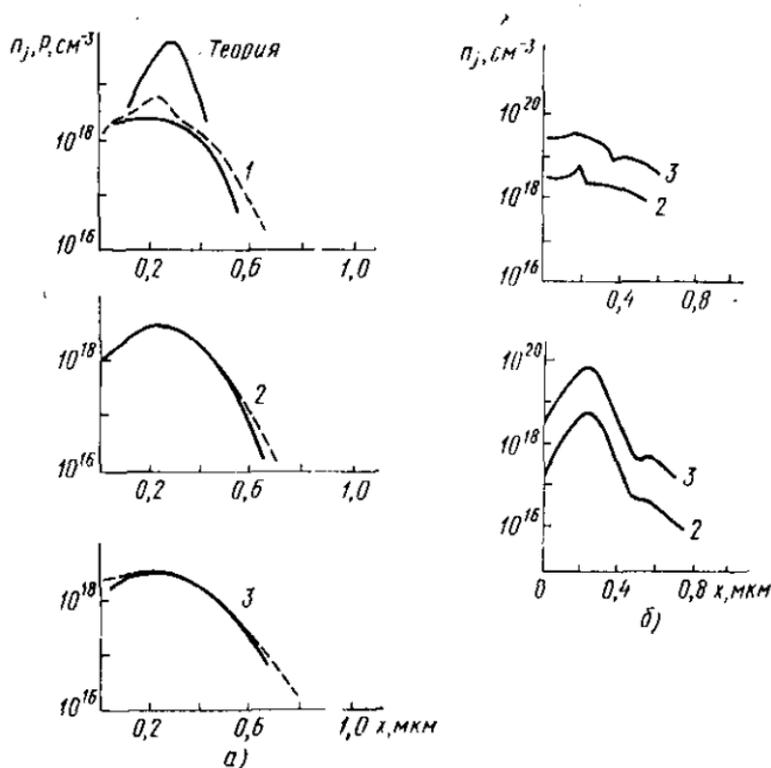


Рис. 4.9. Профили распределения бора n_j и концентрации p носителей заряда при температурах отжига, °С:
1 — 800; 2 — 900; 3 — 1000; а — имплантация В⁺; б — имплантация В⁺ и As⁺

различия между n_j и p сглаживаются (отжиг дефектов, исчезновение выделений новой фазы и переход атомов В в электрически активное положение в решетке Si). Интересно и поведение «хвостов» зависимостей. Здесь при низких $T_{отж}$ всегда $n_j > p$. Это объясняют тем, что часть атомов бора находится в междоузельных положениях. Междоузельные атомы сравнительно быстро диффундируют, но не дают (пока не займут узлы) положительного вклада в проводимость. Заметим, что все экспериментальные профили шире теоретического, причем с ростом $T_{отж}$ эти различия увеличиваются.

При изготовлении сложных полупроводниковых структур иногда в одну и ту же подложку приходится

внедрять последовательно ионы разного сорта, например B^+ и As^+ в n -Si для создания n - p - n -структуры. В зависимости от последовательности имплантаций и отжига в таком пространственно неоднородном образце происходит перераспределение примесей. На рис. 4.9, б показаны профили распределения бора в Si, полученные при изготовлении такой структуры.

Для удобства рассмотрения на рис. 4.9, б приведены уменьшенные в 10 раз значения n_j для зависимостей 2. Для верхнего графика последовательность операций была следующей: имплантация бора ($E_1=70$ кэВ, $\Phi=10^{15}$ см $^{-2}$), первый отжиг при 1000° С; имплантация As^+ ($E=150$ кэВ, $\Phi=10^{16}$ см $^{-2}$), второй отжиг. После второго отжига при 900° С на профиле виден пик на глубине $\sim 0,2$ мкм ($2-3 \bar{R}_p$ для ионов As^+). Предполагается, что именно на этой глубине находится максимум механических напряжений за счет разрушения решетки кремния ионами мышьяка, что при отжиге приводит к диффузионному перераспределению атомов бора. С ростом $T_{отж}$ напряжения снимаются и пик «рассасывается». Однако если температура второго отжига больше 900° С, то в районе $x \simeq 0,4$ мкм формируется n - p -переход, электрическое поле которого «гонит» отрицательно заряженные атомы бора (акцепторы) в n -область, т. е. к поверхности. В результате в распределении $n_j(x)$ появляется «провал».

Для нижнего графика (рис. 4.9, б) последовательность операций следующая: имплантация As^+ , отжиг при 1000° С, имплантация B^+ , отжиг. В этом случае напряжения, созданные в процессе внедрения As^+ , отожджены до внедрения ионов B^+ , и поэтому в распределении бора имеется только особенность, обусловленная действием электрического поля p - n -перехода.

§ 4.5. Импульсный отжиг имплантированных слоев

Продолжительность обычного, термического, отжига, осуществляемого для активации имплантированной примеси и удаления радиационных дефектов, обычно выбирают равной 10—30 мин, так как этого времени вполне достаточно для достижения требуемого стационарного состояния. В 1974 г. И. Б. Хайбуллин и Е. И. Штырков предложили отжигать имплантированные слои, нагревая полупроводник импульсным лазерным излучением (импульсный отжиг). Для нагрева используют лазеры, работающие либо в режиме модулированной добротности

(длительность лазерного импульса $\tau_{\text{л}} \approx 10 \div 50$ нс), либо в режиме свободной генерации ($\tau_{\text{л}} \approx 1 \div 10$ мс).

Согласно современным представлениям происходящие при таком кратковременном воздействии отжиг дефектов и активация примеси обусловлены, главным образом, чисто термическими процессами. Когерентность лазерного излучения не играет какой-либо роли, и результаты оказываются совершенно аналогичными независимо от того, как осуществляется нагрев — лазерным импульсом или импульсом света от лампы накачки, или импульсным электронным пучком. Что же касается интенсивного электронного возбуждения, есть основания ожидать, что оно может лишь незначительно влиять на отжиг дефектов, например из-за изменения их зарядового состояния или из-за передачи дефекту энергии при рекомбинации электронов и дырок.

Поскольку теплопроводность материала — величина конечная, при импульсном отжиге, особенно при малых $\tau_{\text{л}}$, можно нагревать только избранные области объекта, практически не повышая температуру в других его местах. Локальность воздействия является, конечно, бесспорным преимуществом импульсного отжига перед обычным термическим и, по-видимому, будет реализована в электронном приборостроении.

Рассмотрим импульсный отжиг с помощью лазера, как наиболее изученный. Прежде всего несколько слов о выборе лазера. Желательно, чтобы рабочая длина волны лазера лежала в области фундаментального поглощения, где коэффициент поглощения достаточно велик^{*)}. При выполнении этого условия можно не только обеспечить эффективное использование падающего на поверхность образца излучения, но и подавить влияние степени разупорядочения кристалла на коэффициент поглощения. Это хорошо видно на следующем примере. Значения коэффициентов поглощения аморфизованного и слабо разупорядоченного кремния на длине волны рубинового лазера $\lambda = 0,69$ мкм ($h\nu = 1,79$ эВ) равны $4 \cdot 10^4$ и $4 \cdot 10^3$ см⁻¹ соответственно, а на длине волны лазера на неодимовом стекле $\lambda = 1,06$ мкм ($h\nu = 1,17$ эВ) — порядка $5 \cdot 10^3$ и 20 см⁻¹. Однако не следует выбирать энергию фотонов

^{*)} Если по каким-либо причинам это не выполнимо, можно проводить отжиг, используя примесное и даже решеточное поглощение. Так, например, возможен лазерный отжиг имплантированного карбида кремния углекислотным лазером с $\lambda = 10,6$ мкм (решеточное поглощение).

значительно большей, чем ширина запрещенной зоны ΔE_{vc} , ибо при $h\nu \gg (1,5 \div 2)\Delta E_{vc}$ поглощение энергии будет происходить лишь в поверхностном слое, существенно более тонком, чем слой $\sim 3-5 \bar{R}_p$, в котором необходимо произвести отжиг. Из-за этого при тех мощностях, которые необходимы для нагрева всего активного слоя, режим в приповерхностном слое окажется слишком жестким, в результате чего произойдет разрушение материала.

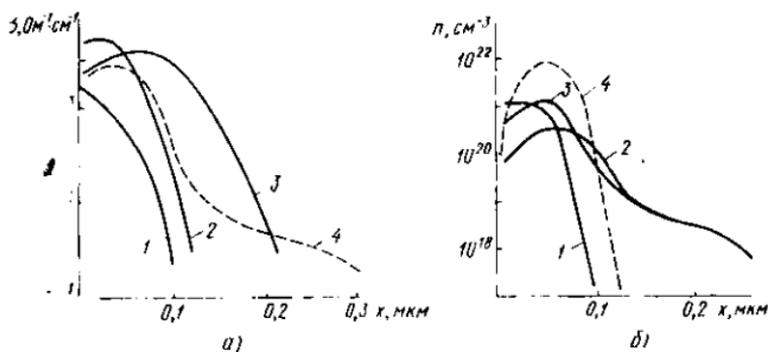


Рис. 4.10. Зависимости $\sigma(x)$ при разных энергиях W в импульсе, Дж/см² (а):

1 — 0,45; 2 — 0,6; 3 — 0,9; 4 — термический отжиг

и распределение носителей заряда по глубине (б):

1 — лазерный отжиг; 2 — термический отжиг (800°С, 30 мин); 3 — последовательно термический и лазерный отжиг; 4 — расчетное гауссовское распределение

На рис. 4.10, а показаны профили дифференциальной проводимости для кремния, имплантированного ионами фосфора с энергией 40 кэВ, дозой $1,8 \cdot 10^{16}$ см⁻². Для отжига использовали рубиновый лазер ($\tau_{и} = 15 \div 20$ нс). Чтобы обеспечить равномерное распределение энергии по поверхности, излучение пропускали через диффузно рассеивающий фильтр. Из рисунка видно, что с увеличением плотности энергии в импульсе отжигается все большая и большая часть профиля. Однако и при энергии $W = 0,9$ Дж/см², когда уже начинается разрушение поверхности, электрические свойства на глубинах больше 0,2 мкм, как это видно из сопоставления с результатами обычного термического отжига, еще не восстановлены.

Оказывается, что лучших результатов можно достичь, если сочетать термический стационарный и нестационарный (импульсный) отжики (во времени они могут быть разнесены). При обычном термическом прогреве отжигается весь слой, но коэффициент использования примеси

в областях с высокой ее концентрацией низок. Последующий импульсный отжиг позволяет получить $f \approx 1$ именно в областях с высокой концентрацией примеси, что хорошо иллюстрируется данными, приведенными на рис. 4.10, б (ионы P^+ , $E_1 = 40$ кэВ, $\Phi = 3,6 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$).

Интересно, что даже небольшой (до $200^\circ C$) стационарный прогрев образцов, прошедших импульсный отжиг, может сопровождаться резкой дополнительной активацией проводимости. По-видимому, из-за того, что время, в течение которого при импульсном отжиге в слое существует высокая температура, очень мало, часть низкотемпературных дефектов (возможно, образовавшихся при распаде высокотемпературных) просто не успевают отжечься. Последующий длительный прогрев даже при сравнительно низкой температуре сопровождается отжигом таких дефектов и активацией проводимости.

Иногда стационарный термический нагрев до температуры выше $300^\circ C$ после импульсного отжига приводит к уменьшению проводимости. Возможное объяснение такого «отрицательного отжига» состоит в следующем. Во время импульсного отжига в силу нестационарности процесса концентрация вакансий n_v может превышать равновесную для данной температуры (например, идет распад комплексов с освобождением вакансий, т. е. генерация неравновесных вакансий). Вследствие этого избыточное число атомов примеси может попасть в замещающие положения — узлы решетки. При резком охлаждении происходит «замораживание» такого состояния — образуется пересыщенный твердый раствор замещения. В результате этого коэффициент использования примеси при импульсном отжиге даже при высоких Φ может достигать единицы. Но зато при последующем стационарном прогреве происходит распад метастабильного твердого раствора, часть примеси уходит из электрически активных положений, а проводимость соответственно уменьшается.

Следует отметить, что импульсный отжиг позволяет дополнительно активировать и диффузионные слои. Действительно, если растворимость примеси падает с уменьшением температуры, то в областях с ее высокой концентрацией при охлаждении создается пересыщенный раствор, в результате чего (если охлаждение медленное) образуются преципитаты. Нагрев до высокой температуры лазерными импульсами приводит к рассасыванию преципитатов, а при последующем быстром охлаждении они уже не успевают образоваться.

До сих пор не принимали во внимание существенное перераспределение примеси при использовании мощных коротких импульсов лазерного излучения (3 на рис. 4.10, а). Такое сильное «расплывание» профиля не удастся объяснить диффузией в твердом состоянии, так как даже при температуре плавления коэффициент диффузии фосфора $D \approx 10^{-10}$ см²·с⁻¹, а поэтому диффузионная длина $L = \sqrt{D\tau_{пл}} \approx 10^{-9}$ см. Однако если допустить возможность

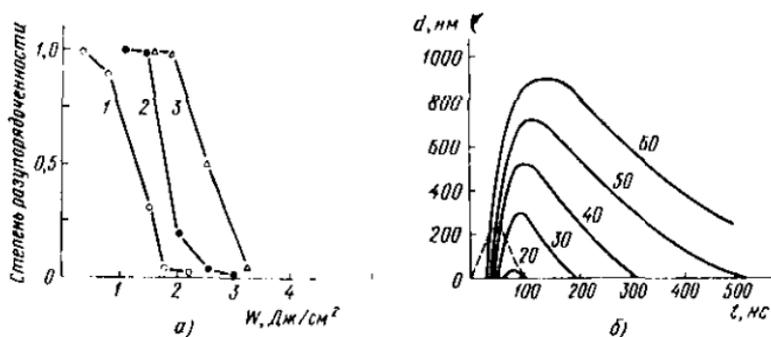


Рис. 4.11. Зависимость степени разупорядоченности от энергии при отжиге аморфных слоев Si разной толщины d_a , нм (а):

1 — 150; 2 — 450; 3 — 600

и изменение со временем положения границы раздела твердой и жидкой фаз (б):

цифры у кривых — средняя плотность мощности P в импульсе, МВт/см²; штриховая линия — изменение мощности излучения в импульсе

перехода вещества в жидкое состояние, все становится на свои места. В жидком состоянии $D \approx 3 \cdot 10^{-4}$ см²·с⁻¹ и $L \approx 2 \cdot 10^{-6}$ см при $\tau = \tau_{пл} = 20$ нс. Если же время существования жидкой фазы $\tau_{пл} > \tau_{ик}$, то перераспределение примеси из-за диффузии будет еще большим. Правильность такого объяснения подтверждается тем, что зависимости проводимости имплантированного слоя и совершенства его структуры от плотности энергии в импульсе имеют четко выраженный пороговый характер (рис. 4.11, а). Результаты, представленные на рисунке, получены для образцов, отжиг которых проводился импульсами излучения рубинового лазера длительностью 50 нс. Ориентация монокристаллической подложки кремния параллельна (100). Если переход слоя из аморфного состояния в монокристаллическое происходит в результате эпитаксиальной рекристаллизации расплава на монокристаллической под-

ложке, то для этого нужно, чтобы толщина расплавленного слоя превысила толщину аморфной области. Поэтому при увеличении толщины аморфного слоя зависимости сдвигаются в область больших энергий.

На рис. 4.11, б показана связь между толщиной расплавленного слоя кремния и плотностью мощности P в импульсе (рубиновый лазер, $\tau_{\text{и}}=50$ нс). Видно, что если $P \geq 20$ МВт/см², кремний плавится, причем при $P = \text{const}$ граница раздела жидкой и твердой фаз вначале перемещается в глубь образца, достигает максимальной глубины, а затем смещается обратно к поверхности. Максимальная толщина расплавленного слоя и время существования жидкой фазы возрастают с увеличением мощности в импульсе.

При использовании лазерного излучения в миллисекундном режиме рабочий диапазон энергий W и мощностей P изменяется: $W=30 \div 300$ Дж/см² и $P=10 \div 100$ кВт/см². Увеличение длительности импульса приводит к тому, что прогрев образца происходит практически равномерно на всю его толщину (обычно в промышленности используют пластины толщиной 100—200 мкм). Естественно, что в таких условиях нагревать кристалл до температуры плавления уже нельзя. Тем не менее за времена порядка единиц-десятков миллисекунд удается и в твердой фазе достичь высокой электрической активности примеси. Впрочем, необходимо иметь в виду, что из-за неоднородного распределения потока энергии в световом пучке и в этом случае в «горячих точках» может происходить локальное расплавление материала.

Отметим, что хорошие перспективы для применения в промышленности имеют импульсные электронный отжиг и отжиг с использованием обычных мощных источников света (ламп). Первый из них привлекателен легкостью управления электронными пучками (можно менять размеры пятна, глубину, на которой происходит выделение энергии, длительность импульса, плотность тока, направлять пучок в нужное место объекта и т. п.), а второй — простотой осуществления.

При анализе возможностей разных типов термических обработок надо исходить из того, что каждая из них имеет свои преимущества и недостатки. Как правило, разные методы не заменяют, а дополняют друг друга. Так, импульсный отжиг, обеспечивая высокий коэффициент использования, локальность воздействия, возможность отказаться от громоздких печей, имеет и принци-

пиальные недостатки. В частности, известно, что при быстром охлаждении полупроводниковых кристаллов в них остаются так называемые дефекты закалки, а быстрое охлаждение — закалка — характерная особенность импульсного отжига. Поэтому при изготовлении полупроводниковых приборов, чувствительных к такого рода дефектам, импульсный отжиг применять нецелесообразно. Кстати, при обычном длительном прогреве, проведенном вслед за импульсным, изменение проводимости (помимо рассмотренного ранее) может происходить и вследствие обычного термического отжига термодефектов закалки. Кроме того, при кратковременном нагреве отдельных участков обрабатываемой пластины возникают значительные градиенты температуры, что в свою очередь сопровождается большими механическими нагрузками (тепловое расширение). Такие «тепловые удары» могут приводить даже к разрушению (растрескиванию) материала. Естественно, что отрицательное воздействие «тепловых ударов» должно в первую очередь проявляться при обработке многослойных гетерогенных объектов, например структур типа металл — оксид — полупроводник (МОП).

§ 4.6. Некоторые примеры использования имплантации для создания полупроводниковых структур

Покажем, как использование имплантации при изготовлении полупроводниковых приборов позволяет решить ряд конкретных задач, которые трудно или даже невозможно решить в рамках обычной диффузионной технологии.

Резистор. При изготовлении интегральных микросхем (ИМС) кроме транзисторов приходится создавать и другие элементы — конденсаторы, резисторы, контактные площадки и т. п. Резисторы, созданные диффузией, имеют удельное поверхностное сопротивление порядка сотен Ом или меньше. В тех случаях, когда требуются резисторы с сопротивлением выше нескольких килоомов, применение диффузионных резисторов в ИМС становится недопустимым из-за их слишком больших размеров. Высокоомный резистор может быть создан имплантацией ионов в кремний через защитную маску, задающую его конфигурацию. При изготовлении резисторов в кремний *n*-типа внедряют ионы бора, а в *p*-Si — ионы фосфора. Имплантацией можно создавать резисторы с удельным поверхностным сопротивлением до 10^4 — 10^5 Ом. Воспроизводи-

мость значений сопротивления удается обеспечить с точностью 1—2% (при диффузионной технологии разброс параметров не менее 6%).

Лавинно-пролетный диод (ЛПД). При изготовлении ЛПД необходимо создать неглубокий и достаточно резкий p - n -переход в n - n^+ -структуре. Может быть получена толщина имплантированного p^+ -слоя $\sim 0,2$ мкм. При диффузии обычно толщина p^+ -слоя в 5—10 раз больше, большим оказывается сопротивление ЛПД, а следовательно, и нагрев прибора джоулевой теплотой во время работы. Кроме того, в диффузионной технологии значительно труднее точно выдерживать

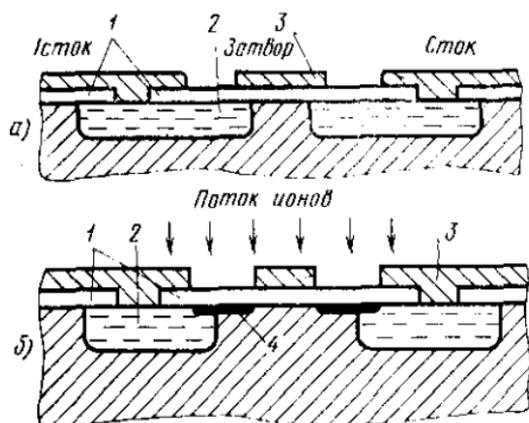


Рис. 4.12. Поперечное сечение МОП-транзистора, изготовленного методами:

а — диффузии, *б* — имплантации; 1 — SiO_2 ; 2 — диффузионная область; 3 — металл; 4 — область имплантации

толщину p^+ -слоя, а значит, и следующего за ним n -слоя, размеры которых определяют частотный диапазон и качество приборов.

МОП-транзистор с индуцированным каналом. При производстве МОП-транзисторов диффузионной технологией не удастся точно совместить затвор и канал. Затвор частично перекрывает области истока и стока (рис. 4.12, *а*), что приводит к появлению паразитной емкости и резкому снижению рабочей частоты. Имплантация позволяет обеспечить самосовмещение затвора и канала (рис. 4.12, *б*). Уже после того как нанесен металлический затвор, структуру облучают ионами бора с энергией, достаточной для их проникновения через защитный окисел. Так как толщина затвора велика, в этой области образца ионы в полупроводник не проникают, благодаря чему и осуществляется самосовмещение затвора и канала.

Строго говоря, за счет рассеяния имплантируемых ионов в окисле и кремнии тень, создаваемая затвором, не может быть абсолютно резкой. Однако расчеты показывают, что для ионов бора и фосфора, например, с энергиями 60 кэВ среднеквадратичное поперечное отклонение

в кремнии составляет соответственно 90 и 30 нм, т. е. заведомо много меньше тех ошибок, которые могут быть допущены при совмещении затвора и канала в диффузионной технологии (см. также рис. 2.11). Устранение паразитных емкостей самосовмещением затвора и канала при ионной имплантации позволяет на порядок повысить рабочую частоту МОП-транзисторов.

Имплантацию успешно используют также для снижения порогового напряжения МОП-транзисторов, внедряя в область канала через окисел (до нанесения затвора) ионы соответствующего сорта (например, бора в канал *p*-типа).

Биполярный транзистор. При производстве биполярных транзисторов в диффузионной технологии осуществляют последовательно два процесса — сначала создание базы, затем — эмиттера. Однако созданию тонких низкоомных базовых слоев препятствует эффект вытеснения базовой примеси эмиттерной. При имплантации можно создать базу после создания эмиттера (инверсия операций). Благодаря этому условия, при которых могло бы происходить «выдавливание базы», просто исключаются.

§ 4.7. Конструктивные особенности оборудования для изготовления *p-n*-структур ионной имплантацией. Ограничения в применении метода ионной имплантации

Стандартная установка для ионной имплантации состоит из следующих элементов: ионного источника, систем формирования ионного пучка, ускорения и разделения ионов по массам (сепаратора), системы сканирования и приемной камеры.

Наиболее употребимыми являются источники дуоплазматронного типа. Используют также источники с пеннинговским и с высокочастотным разрядами. Для получения ионов бора в рабочую камеру источника напускают газообразный BF_3 , а для получения ионов фосфора — пары фосфора.

Чтобы обеспечить достаточно низкое давление в установке (в противном случае будут велики потери интенсивности пучка из-за рассеяния и перезарядки ионов), применяют так называемую дифференциальную откачку, когда один высоковакуумный насос устанавливают между источником и сепаратором для откачки основной массы напускаемого в камеру источника рабочего газа (па-

ра), а второй — присоединяют к приемной камере или вблизи от нее (т. е. после сепаратора).

Для сепарации ионов используют масс-спектрометры с секторным магнитным полем. В установках для промышленного изготовления полупроводниковых приборов и ИМС разрешение по массам, как правило, невелико: $M_1/\Delta M_1 \approx 80 \div 100$. В некоторых специальных случаях такого разрешения явно не хватает, например при использовании ионов Si^+ возникает «проблема отделения» их от ионов N_2^+ и CO^+ (для всех массовое число равно 28).

Для обеспечения постоянства дозы при обработке больших поверхностей применяют сканирование пучка по поверхности. Развертку пучка в растр по облучаемой поверхности осуществляют, как правило, с помощью электростатического отклонения. Иногда используют механическое сканирование мишени, иногда сочетают механическое сканирование мишени и электрическое сканирование пучка (например, первое — в вертикальном, а второе — в горизонтальном направлениях). Естественно, что при электростатической развертке пучка от точки к точке по поверхности будет изменяться угол падения ионов, т. е. ориентация пучка относительно осей кристалла. Если связанное с этим изменение условий каналирования способно сказаться на результатах легирования, то можно использовать системы, позволяющие, аналогично тому, как это сделано, например, в видикопах, осуществлять развертку пучка по поверхности без изменения угла падения.

В промышленных условиях необходимо в одном цикле обрабатывать большие партии пластин. Это может быть достигнуто, в частности, размещением этих пластин на поворачивающемся барабане.

Контроль дозы в установках со сканирующим пучком осуществляют так: в стенке барабана делают отверстие, за которым располагается цилиндр Фарадея. Очевидно, что заряд, собираемый цилиндром Фарадея за один проход пучка, позволяет, если известна площадь входного отверстия, контролировать дозу на единицу площади. Заметим, что довольно серьезной проблемой является правильное измерение первичного тока и дозы. В этих измерениях могут быть допущены ошибки, если не предприняты меры для подавления вторичных электронов, выбиваемых как первичными ионами, так и рассеянными (в том числе нейтрализовавшимися) частицами.

Рассмотрим некоторые недостатки, ограничивающие возможности ионной имплантации как способа изготовления полупроводниковых электронных приборов и ИМС. Во-первых, это образование радиационных дефектов и необходимость осуществления специальной термической операции для их отжига и перевода внедренной примеси в электрически активное положение. Неполный отжиг дефектов приводит, в частности, к появлению глубоких уровней в области p - n -перехода, в результате чего обратные (темновые) токи оказываются большими, чем в диффузионных переходах.

Во-вторых, это сложность специального оборудования, его сравнительно большие размеры, высокая стоимость. Здесь надо иметь в виду, что речь идет об обычном промышленном оборудовании, в котором еще далеко не полностью реализованы потенциальные возможности ионной имплантации: низок вакуум и не предусмотрено получение атомно-чистой поверхности, чтобы предотвратить «забивание» первичными ионами примесных атомов из поверхностных загрязнений; невысока разрешающая способность сепаратора, что в ряде специальных случаев приводит к недостаточной чистоте пучка частиц; не полностью использованы возможности управления пучком с помощью электрического и магнитного полей и т. д.

Наконец, в-третьих, при сравнительно легкодоступных энергиях 100—150 кэВ глубина проникновения ионов, а следовательно, и глубина залегания p - n -перехода ограничена на уровне 0,5—1 мкм. Переход к большим глубинам потребовал бы увеличения начальной энергии частиц, т. е. опять-таки усложнения оборудования.

Альтернативой этому является создание более глубоких переходов методом диффузионной разгонки примеси. В этом случае ионный поток используется лишь для дозированного введения примеси, после чего путем нагрева до высокой температуры осуществляют диффузионную разгонку примеси из ограниченного (при имплантации была задана доза Φ) источника.

§ 4.8. Радиационно-стимулированная диффузия

Явление диффузии по своей природе является довольно простым. Хотя перемещения каждого индивидуально-го атома в любом направлении совершенно равновероятны, при неравномерном распределении в пространстве подвижных атомов (молекул) вещества из-за градиента

концентрации возникнет направленный (против градиента) диффузионный поток частиц. Этот поток будет существовать до тех пор, пока концентрации во всех сообщающихся частях системы не выравняются. Вот и все!

Однако картина диффузии в твердых телах выглядит сложнее и запутанней. Это связано с рядом обстоятельств. В кристалле, как микроскопически (на атомном уровне) неоднородной, но периодической среде, существует набор неэквивалентных положений, которые может занимать примесный атом. Во-первых, это узлы кристаллической решетки, а во-вторых, одно или несколько междоузельных положений. Атомы, находящиеся в разных положениях, будут иметь и разную диффузионную способность. Кроме того, атомы примеси могут вступать в «химические» реакции с дефектами решетки (вакансиями, междоузельными атомами) и с атомами другой, возможно неконтролируемой, примеси, образуя своеобразные молекулярные комплексы. Примером таких комплексов является E -центр в кремнии, представляющий собой ассоциацию примесного атома — донора с вакансией. Наконец, примесные атомы могут «захватываться» такими крупными дефектами, как дислокации, границы зерен. В случаях, когда превышен предел растворимости, возможно объединение атомов друг с другом в крупные многоатомные скопления и образование новой фазы. Если ко всему этому добавить, что в кристалле атом может совершать «скачки» только определенного размера и только в некоторых определенных направлениях, а также учесть, что на движение атомов могут влиять электрические (когда атом имеет эффективный заряд, отличный от нуля) и упругие поля, то становится ясным, что даже обычная термическая диффузия в кристаллах — чрезвычайно сложное явление.

Тем не менее к настоящему времени удалось выяснить, по крайней мере, основные механизмы диффузионного перераспределения примеси. Это, во-первых, механизм диффузии по междоузлиям, а во-вторых, — диффузии по вакансиям. Так как для перескока атома из одного междоузельного положения в соседнее ему необходимо преодолеть энергетический барьер высотой ΔE_m , то коэффициент диффузии должен экспоненциально возрастать с температурой кристалла:

$$D = D_0 \exp[-\Delta E_m / (kT)]. \quad (4.2)$$

При вакансионном механизме перемещения атомов зависимость $D(T)$ может иметь вид

$$D = An_v \exp[-\Delta E_M/(kT)]. \quad (4.3)$$

Здесь, как и в (4.2), k — постоянная Больцмана; ΔE_M — энергия миграции, т. е. высота барьера, который должен преодолеть атом для перескока в соседнюю вакансию; A — некоторая константа; n_v — атомная доля вакансий. Для перескока атома теперь уже недостаточно только иметь энергию ΔE_M или большую, надо еще, чтобы рядом находилась вакансия (это учитывается в формуле (4.3) множителем n_v). В условиях термодинамического равновесия $n_v = B \exp[-E_v/(kT)]$, где E_v — энергия образования вакансии. При вакансионном механизме зависимость коэффициента диффузии от температуры в таком рассмотрении тоже экспоненциальная, но эффективная энергия активации диффузии представляет собой сумму $\Delta E_M + E_v$. Обычно для междоузельной диффузии (например, Li в Si и Ge) характерны меньшие энергии активации и большие коэффициенты диффузии D , чем для вакансионной (например, В, Р в Si и Ge).

Говоря о диффузии примесных атомов по вакансиям и междоузлиям, следует иметь в виду, что энергия активации диффузии не обязательно равна ΔE_M или $\Delta E_M + E_v$. Действительно, представим себе, что примесный атом может захватываться каким-либо дефектом — ловушкой — и переходить в неподвижное состояние. Если для освобождения атома требуется энергия, большая, чем энергия миграции в свободном состоянии, то тогда именно процесс освобождения и будет ограничивать диффузию.

В полупроводниках нередко наблюдается одновременная диффузия примеси и по вакансиям, и по междоузлиям (такую возможность уже обсуждали при рассмотрении трансформации профилей распределения имплантированного бора и акцепторов в кремнии при термическом отжиге — см. § 4.4). Этот механизм диффузии называют диссоциативным. Для него характерно существование двух (и более) диффузионных потоков, между которыми осуществляется непрерывный обмен частицами. Примером диссоциативной диффузии может быть диффузия меди, золота в Ge и Si, цинка в GaAs. Зарядовое состояние частиц в разных потоках может быть различным, так как частицы занимают неэквивалентные положения в решетке. Поэтому электрические поля и, в частности, поле, создаваемое самими диффундирующими частицами,

будут по-разному влиять на перемещение частиц. Это еще более усложняет картину и, безусловно, отражается на форме конечного распределения примеси по глубине.

Наконец, локальные деформации кристаллической решетки вблизи примесного атома, как показал Дж. Фридель, могут понижать энергию образования вакансии. Это приводит к появлению комплексов примесный атом — вакансия. Энергия диссоциации комплекса за счет действия упругих сил и сил электростатического притяжения между его компонентами может оказаться бо́льшей, чем энергия миграции. Тогда такой комплекс будет диффундировать по кристаллу как единое целое. Процесс миграции в этом случае можно описать как последовательность скачков в вакансию то узловых атомов матрицы, то примесного атома. Получается, что примесный атом диффундирует как бы со своей собственной вакансией, которая всегда находится «под рукой», облегчая перемещение по кристаллу.

Наши знания о диффузии и о радиационных дефектах в твердых телах столь несовершенны, что нельзя, как правило, заранее дать однозначный количественный ответ на вопрос о том, как облучение в данном конкретном случае повлияет на диффузию. Не имея возможности предсказывать, что будет, можно тем не менее обсудить, что бывает. Итак, каковы же механизмы влияния облучения на диффузию примесных атомов?

Если примесные атомы диффундируют по междоузлиям, то создание радиационных дефектов — вакансий эквивалентно созданию центров захвата, т. е. потенциальных ям для диффундирующих атомов (представьте себе людей, идущих ночью по лесу, в котором нередко попадают ямы от выкорчеванных деревьев). Естественно, что в этом случае облучение будет замедлять диффузию.

Теперь пусть диффузия осуществляется по вакансиям. Тогда увеличение концентрации вакансий при ионном облучении должно приводить к ускорению диффузии. Понять, насколько генерация вакансий может способствовать диффузии, легко на таком примере. Вы сидите в первом ряду аудитории и хотите незаметно для лектора переместиться к двери в противоположный конец аудитории. Ясно, что размер «скачка», т. е. расстояние одного перемещения, будет в этом случае ограничено. Ясно также, что для осуществления вашего намерения вам потребуется тем меньшее время, чем больше свободных мест (вакансий) в аудитории.

Используя (4.3) и выражая суммарную концентрацию вакансий через равновесную при данной температуре концентрацию вакансий n_v и добавку за счет облучения Δn_v , имеем

$$D = A(n_v + \Delta n_v) \exp[-\Delta E_m/(kT)]. \quad (4.4)$$

На рис. 4.13 схематически показано, как изменяются n_v и Δn_v с температурой. Здесь же условно выделены области, где становится возможной миграция (вероятность скачка экспоненциально растет с температурой) и где заметна обычная термодиффузия. Область термодиффузии начинается при более высоких температурах, когда становится достаточно большой концентрация вакансий. Радиационно - стимулированная диффузия (РСД) существенна только в

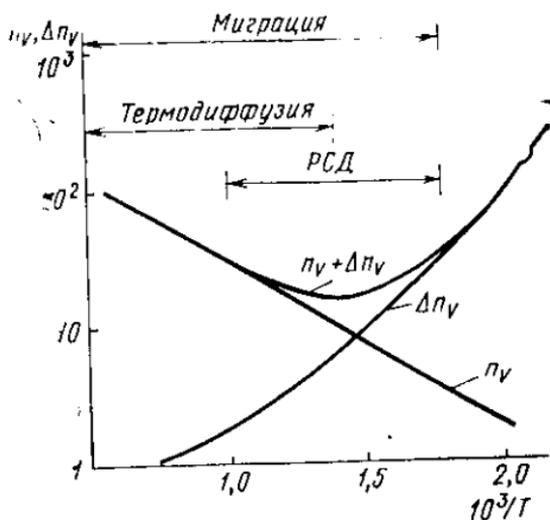


Рис. 4.13. Температурные зависимости концентрации (в произвольных единицах) равновесных n_v и избыточных Δn_v вакансий при $j = \text{const}$

ограниченной области температур, ибо при низких температурах вакансии хотя и есть, но еще малоподвижны, а при высоких температурах концентрация Δn_v избыточных вакансий становится малой по сравнению с концентрацией n_v равновесных. Действительно, n_v экспоненциально растет с температурой, а Δn_v , по-видимому, должна падать из-за уменьшения времени жизни избыточных вакансий вследствие открытия новых каналов «гибели» вакансий (рекомбинация с междоузельными атомами, захват дислокациями и другими стоками и т. д.).

Согласно современным представлениям в кремнии скорость диффузии обычно лимитируется захватом примеси в неподвижные комплексы. В этом случае ускорение диффузии при ионной бомбардировке может быть осуществлено за счет изменения так называемого «стартового» положения примесного атома. Пусть атом находится в

связанном состоянии, т. е. входит в состав неподвижного комплекса. При облучении в результате прямого попадания иона или быстрого смещенного атома в комплекс последний может быть разрушен, и примесный атом окажется свободным. Освобождение примесного атома может произойти также в результате вытеснения его каким-либо блуждающим атомом — так, например, происходит в кремнии вытеснение из узлов атомов бора и алюминия междоузельными атомами кремния. Этот процесс может быть облегчен кулоновским притяжением между частицами (атом III группы заряжен отрицательно, а междоузельный атом — положительно). Естественно, что в общем случае облучение может выполнять не только «освободительную миссию», но и, наоборот, способствовать захвату примесных атомов в неподвижные комплексы, например захвату междоузельного атома вакансией.

По-видимому, некоторый вклад в ускорение диффузии могут вносить также тепловые пики (разогрев микрообласти трека) и упругие столкновения частиц, вовлеченных в каскад столкновений, при которых атомам передается энергия несколько бóльшая, чем энергия активации перескока.

Для полноты картины следует добавить, что неупругие столкновения при торможении в кристалле быстрых ионов и электронов также могут повлиять на диффузию атомов. Действительно, безызлучательная рекомбинация на дефекте электронно-дырочной пары может сопровождаться передачей дефекту довольно большой порции энергии, достаточной для распада комплекса. Кроме того, во время облучения может изменяться зарядовое состояние и подвижных дефектов, и центров прилипания; в результате изменятся энергетические параметры взаимодействия диффундирующих частиц и радиационных дефектов, что в конечном итоге отразится на поведении примеси.

При облучении ионами эффекты, обусловленные возбуждением электронов, как правило, не определяют характер РСД. Основное воздействие, очевидно, связано с упругими столкновениями, т. е. с генерацией дефектов решетки.

Явление радиационно-стимулированной диффузии широко используют в полупроводниковой технологии. Наибольший практический интерес представляет следующее:

1) имплантацию проводят при повышенной температуре так, что внедряемые атомы за счет РСД могут пере-

мещаться на расстояния, сравнимые с проективным пробегом \bar{R}_p , или даже бóльшие;

2) предварительно диффузией или ионной имплантацией осуществляют легирование приповерхностного слоя, а затем, облучая образец ионами (обычно H^+ , He^+) при повышенной температуре, проводят РСД;

3) после ионной имплантации при низкой температуре производят высокотемпературный отжиг радиационных дефектов и разгонку примеси.

Заметим, что последний случай соответствует стандартной процедуре создания p - n -перехода ионной имплантацией. Здесь РСД идет уже не по нашей воле, а вследствие того, что в процессе имплантации были созданы радиационные дефекты, причем их отжиг происходит в той области температур, где примесные атомы уже подвижны, например в результате миграции по вакансиям, освобождающимся при распаде комплексов.

Предположим, что диффузия осуществляется по вакансионному механизму. Считая для простоты, что диффузия происходит в изотропной среде, для одномерного случая можно записать дифференциальное уравнение РСД:

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} = \nabla(D\nabla n_j) = D \frac{\partial^2 n_j}{\partial x^2} + \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial n_j}{\partial x}, \quad (4.5)$$

где n_j — концентрация примеси.

Второй член в (4.5) учитывает то, что сам коэффициент диффузии теперь является функцией координаты, так как $n_v + \Delta n_v = f(x)$. Так как $D(x)$ в общем случае — сложная функция, то целесообразно ограничиться рассмотрением частных случаев.

Глубокое облучение (мелкая РСД). Пусть глубина имплантации невелика, так что $\bar{R}_p \ll \bar{R}_d$, где \bar{R}_p и \bar{R}_d — проективные пробеги имплантированных ионов и ионов, стимулирующих диффузию, соответственно. Если, кроме того, диффузионная длина вакансий $L_v \gg \bar{R}_d$, т. е. «гибель» вакансий в области $0 < x < \bar{R}_d$ происходит не на внутренних стоках, а на поверхности, то можно считать, что $\Delta n_v(x)$, а следовательно, и $D(x)$ [см. (4.4)] являются линейными функциями глубины при $x < \bar{R}_d$. Полагая $D(x) = cx$, где c — некоторая постоянная, для начального распределения примеси в виде δ -функции $n_j(x, 0) = \Phi \delta(x)$, можно найти решение уравнения (4.5) в виде

$$n_j(x, t) = \frac{\Phi}{ct} \exp\left(-\frac{x}{ct}\right). \quad (4.6)$$

Как следует из (4.6), проведение РСД в данном случае позволяет получить экспоненциальное распределение примеси по глубине с регулируемым наклоном экспоненты.

Мелкое облучение (глубокая РСД). Пусть $\bar{R}_p > \bar{R}_d$, т. е. примесь залегает глубоко, а дефекты, стимулирующие диффузию, генерируются ближе к поверхности. Тогда можно считать, что $\Delta n_v(x) \sim \exp(-x/L_v)$ и $D(x) = D_0 \exp(-x/L_v)$, где D_0 — экстраполированное к $x=0$ значение коэффициента диффузии. Уравнение (4.5) в этом случае имеет решение

$$n_j(x, t) = n_j(0, t) \exp \left[-\frac{L_v^2}{D_0 t} \exp \frac{x}{L_v} \right]. \quad (4.7)$$

Из (4.7) видно, что при $x < L_v \ln(D_0 t / L_v^2)$ концентрация примеси практически постоянна, а на больших глубинах быстро падает. Это дает возможность создавать близкие к прямоугольным профили распределения примеси (рис. 4.14).

Таким образом, РСД позволяет управлять формой распределения примеси; осуществлять разгонку примеси на глубины, недоступные современным имплантационным установкам; снижать энергию первичных ионов, т. е. упрощать оборудование для имплантации; снижать температуру диффузии (коэффициенты РСД в Si, Ge могут быть на 3–5 порядков выше, чем коэффициенты термодиффузии при той же температуре).

Снижение температуры диффузионной разгонки при использовании РСД имеет большое практическое значение, так как при изготовлении полупроводниковых приборов тепловые обработки используются довольно часто, и важно, чтобы температура при проведении последующих операций была ниже температуры на предыдущих стадиях изготовления прибора.

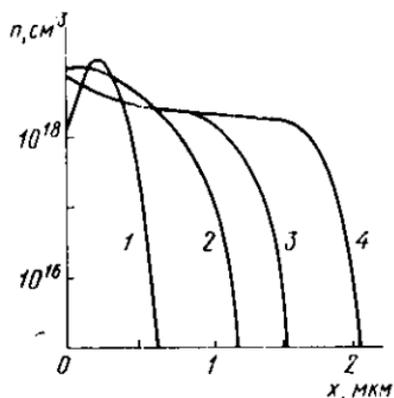


Рис. 4.14. Профили распределения фосфора в Ge после облучения ионами H^+ ($E = 70$ кэВ; $j = 40$ нА/см²) при $580^\circ C$ и длительности бомбардировки, мин:

1 — 0; 2 — 6; 3 — 30; 4 — 150

Следует иметь в виду, что осуществление РСД может сопровождаться и нежелательными эффектами. Действительно, компоненты пар Френкеля (междоузельные атомы и вакансии) при проведении РСД могут оказаться на больших глубинах, чем внедренная примесь. При глубоком облучении они заведомо генерируются за профилем распределения имплантированной примеси, а при мелком облучении проникают туда в результате диффузии. Такие вакансии и междоузельные атомы, объединяясь, например с атомами исходной примеси, в устойчивые комплексы, изменяют электрофизические свойства материала в глубине за активным слоем.

Вместе с тем то, что примесные атомы могут захватываться в связанные состояния различными радиационными дефектами (дислокациями, разупорядоченными областями) или образовывать с ними устойчивые квази-молекулярные комплексы, удастся использовать для очистки объема полупроводника от нежелательных загрязнений. Если распределение неподвижных радиационных дефектов неоднородно по глубине, а содержащиеся в исходной матрице примесные атомы могут диффундировать (при достаточно высокой температуре, конечно) к поверхностному дефектному слою и переходить там в новые, уже связанные состояния, объединяясь с дефектами, то, поскольку наличие стоков обеспечивает поддержание у поверхности низкой концентрации подвижных атомов, удастся осуществлять очистку объема твердого тела от нежелательных подвижных примесей. Эта операция аналогична геттерированию в вакуумных приборах, только здесь геттером является не химически активный слой металла, а разупорядоченный облучением поверхностный слой твердого тела.

ГЛАВА 5

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ

Рассматривая изменение свойств твердотельных материалов под действием ионной бомбардировки, следует учитывать три основных эффекта: ионную имплантацию, т. е. непосредственное введение примеси из пучка; структурные превращения, т. е. образование и накопление радиационных дефектов, аморфизацию или кристаллизацию и т. п.; катодное распыление, т. е. выбивание атомов с

поверхности и из приповерхностного слоя мишени в вакуум.

В настоящей главе обсудим лишь некоторые, необходимые для понимания процессов модификации свойств твердых тел, стороны явления катодного распыления (подробное рассмотрение см. далее).

Эффективность распыления материала мишени характеризуют с помощью коэффициента катодного распыления S , который представляет собой отношение полного количества распыленных атомов к полному числу упавших ионов. Коэффициент S зависит от сорта атомов мишени, сорта ионов, их энергии и ряда других параметров. В типичных случаях коэффициент катодного распыления равен 1—10. Примем для оценок $S=2$.

Полупроводники крайне чувствительны к наличию примеси, поэтому дозы имплантации, используемые при изготовлении p - n -структур, обычно невелики. Действительно, для $2\overline{\Delta R_p}=0,1$ мкм и дозы $\Phi=10^{15}$ см⁻² получаем среднюю концентрацию примеси $n_j \approx \Phi / (2\overline{\Delta R_p}) \approx 10^{20}$ см⁻³, т. е. практически предельную концентрацию, используемую в технологических процессах. Количество атомов, распыленных за время введения дозы: $\Phi S = 2 \cdot 10^{15}$ см⁻², т. е. составляет всего один монослой. Ясно, что в условиях, когда толщина распыленного слоя много меньше $\overline{R_p}$ или $\overline{\Delta R_p}$, влияние процесса распыления можно не учитывать.

Металлы менее чувствительны к ионной бомбардировке, и поэтому для достижения полезного эффекта требуются дозы примерно в 100 раз большие. Если же ставится задача синтеза нового соединения, например АВ в результате внедрения ионов А в материал из атомов В, то требуются дозы 10^{17} и даже 10^{18} см⁻². Естественно, что при этом толщина стравленного слоя может достигать и даже превышать $\overline{R_p}$ и $\overline{\Delta R_p}$. В этих условиях учитывать распыление совершенно необходимо и для подсчета полного количества внедренной примеси, и для вычисления ее распределения по глубине.

§ 5.1. Изменение элементного состава при больших дозах облучения

Прежде всего попытаемся установить *предел концентрации примеси*, который может быть достигнут при имплантации ионов. Будем считать, что диффузионные про-

цессы подавлены, и поэтому внедряемая примесь накапливается лишь в приповерхностном слое мишени толщиной порядка проективного пробега ионов. При невысоких дозах облучения распределение внедрившихся частиц по глубине совпадает с распределением ионов по пробегам, однако по мере накопления дозы ситуация несколько изменяется. Во-первых, изменение элементного состава вещества приводит к изменению его тормозной способности, вследствие чего распределение ионов по пробегам трансформируется*). Во-вторых, из-за каудного распыления, которым сопровождается ионная бомбардировка, все время сдвигается граница раздела твердое тело — вакуум вглубь от исходной поверхности. В то же время из-за имплантации эта граница должна сдвигаться в противоположном направлении, так как концентрация атомов в твердом теле — величина практически постоянная. Благодаря этому профиль распределения внедренных частиц должен представлять собой суперпозицию распределений ионов по пробегам, получаемую их непрерывным смещением к поверхности или от нее, в зависимости от того, какой из эффектов (распыление или наращивание материала) преобладает.

Рассмотрим случай, когда преобладает распыление, т. е. $S > \alpha_j = 1 - R_j$. Здесь α_j — доля внедряющихся частиц, а R_j — коэффициент их отражения, или доля первичных частиц, сразу же покидающих мишень в результате однократных или многократных столкновений. Если $S > \alpha_j$, ионная бомбардировка сопровождается непрерывным распылением мишени, однако в этом случае можно достигнуть *установившегося режима*, когда содержание имплантируемой примеси перестает изменяться с ростом

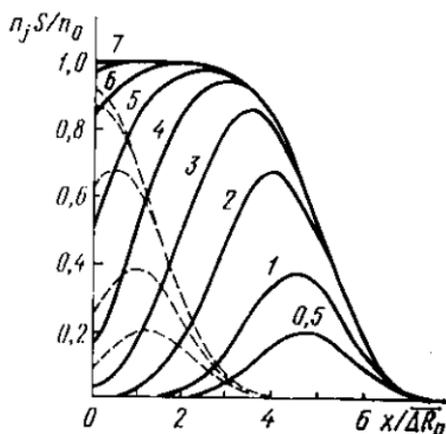


Рис. 5.1. Нормализованные распределения внедренной примеси:

$$\bar{R}_p = \overline{5\Delta R_p} \text{ — сплошные; } R_p = \overline{1,5\Delta R_p} \text{ — штриховые линии}$$

*) Чтобы не усложнять задачу, мы не будем в дальнейшем учитывать этот эффект.

дозы. Пренебрегая диффузией, будем считать, что удаление внедренных частиц происходит только в результате их распыления. Тогда в установившемся режиме число внедряющихся ионов равно числу ранее внедренных частиц, которые удаляются за то же время в результате распыления. Пусть n_0 — объемная концентрация собственных атомов в матрице; $n_j(x, t)$ — концентрация внедренных частиц, установившееся значение которой обозначим через $n_j(x, \infty)$. Допустим, что в процессе облучения коэффициент распыления $S = \text{const}$. Тогда для установившегося режима при равных вероятностях распыления атомов матрицы и примеси, принимая во внимание, что распыление идет из поверхностного слоя толщиной 0,5—1,5 нм, имеем $a_j = S n_j(0, \infty) / n_0$. Откуда получаем, что концентрация примеси на поверхности пропорциональна коэффициенту внедрения и обратно пропорциональна коэффициенту распыления:

$$n_j(0, \infty) = a_j n_0 / S. \quad (5.1)$$

Сразу же отметим, что поскольку $S > a_j$, $n_j(0, \infty) < n_0$.

На рис. 5.1 показано, как трансформируется за счет распыления распределение внедренных частиц с ростом дозы для случаев: $\bar{R}_p / \Delta R_p = 1,5$ и $\bar{R}_p / \Delta R_p = 5$. В дополнение к уже перечисленным ранее допущениям при расчете этих зависимостей предполагалось, что распределение частиц по пробегам $P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta R_p}} \exp[-(x - \bar{R}_p)^2 / (2\Delta R_p^2)]$ — гауссово и не изменяется с набором дозы. Считалось также, что забивания ранее внедренных частиц вглубь не происходит. Выбор безразмерных нормализованных координат, отложенных по осям, удобен в том отношении, что изменение сорта или энергии ионов может быть учтено сдвигом зависимостей по горизонтали (в частности, зависимости для $\bar{R}_p / \Delta R_p = 1,5$ и $\bar{R}_p / \Delta R_p = 5$ конгруэнтны и сдвинуты на 3,5). Безразмерная координата $x / \Delta R_p$ отсчитывается от поверхности образца. На рисунке представлены зависимости для разных значений (от 0,5 до 7) величины $S_\Phi / \Delta R_p$, пропорциональной дозе облучения ($S_\Phi = \Phi S / n_0$ — толщина стравленного слоя, отсюда $S_\Phi / \Delta R_p$ — толщина стравленного слоя в единицах дисперсии ΔR_p).

Анализ зависимостей показывает, что с ростом дозы максимум в распределении примеси сдвигается к поверхности. Для больших значений $\bar{R}_p / \Delta R_p$ образуется плато.

Поверхностная концентрация растет с увеличением дозы: $\lim_{\Phi \rightarrow \infty} (n_j(0, \Phi)S/n_0) = \alpha_j$, причем значения α_j зависят от отношения $\bar{R}_p/\Delta\bar{R}_p$ и могут быть вычислены следующим образом:

$$\alpha_j = \int_0^{\infty} P(x) dx = 1 - \int_{-\infty}^0 P(x) dx = 1 - R_j.$$

Полное количество атомов, которые могут быть аккумулированы единицей поверхности, в рамках рассматриваемой модели

$$N_j(\infty) = \alpha_j \bar{R}_p n_0 / S = n_j(0, \infty) \bar{R}_p, \quad (5.2)$$

где $\bar{R}_p = \frac{1}{\alpha_j} \int_0^{\infty} x P(x) dx$ — средний проективный пробег ионов.

Из данных, приведенных на рисунке, видно, что доза, необходимая для создания распределения примеси, практически не отличающегося от предельного, соответствует толщине стравленного слоя $S_{\Phi} \geq \bar{R}_p + 2\Delta\bar{R}_p$. Однако на практике более реально значение $S_{\Phi} \geq 2\bar{R}_p + 4\Delta\bar{R}_p$ (разница обусловлена принятыми при расчетах допущениями).

Отметим также, что реальное распределение внедренных частиц и полное количество захваченной примеси $N_j(\infty)$ могут заметно отличаться от предсказаний рассмотренной модели. Например, при внедрении ионов инертных газов экспериментальные значения концентрации внедренных частиц вблизи самой поверхности даже в установившемся режиме существенно ниже, чем на глубине $\sim \bar{R}_p$. По-видимому, это связано с радиационно-стимулированной диффузией внедряемых частиц к поверхности и их непрерывным (в процессе облучения) испарением. В частности, при бомбардировке Si ионами Ag^+ с энергией 10 кэВ, при $T=300$ К установившиеся значения концентрации на поверхности и в максимуме распределения составляют $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $1 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Естественно, что в этом случае пользоваться формулами (5.1) и (5.2) нельзя.

Анализ формул (5.1) и (5.2) показывает, что предельное соотношение концентраций в композиции АВ зависит от способа ее приготовления, а именно от того, внедряли ли ионы A^+ в мишень из атомов В или же ионы B^+ —

в мишень из атомов А. Действительно, пусть энергии ионов столь высоки, что можно считать $\alpha_i = 1$. Пусть для ионов A^+ , бомбардирующих мишень из атомов В, $S = 2$, а для ионов B^+ и мишени, состоящей из атомов А, $S = 5$. Тогда из (5.1) следует, что при имплантации ионов A^+ их концентрация может находиться в пределах $0 \leq$

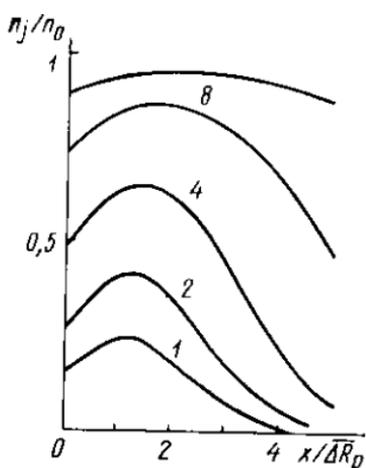


Рис. 5.2. Распределения концентрации примеси по глубине при $S=0$ и $\bar{R}_p = \Delta R_p$: цифры у кривых характеризуют относительное изменение дозы

$\leq n_A/n_0 \leq 0,5$. При имплантации же ионов B^+ в мишень из атомов А $0,8 \leq n_A/n_0 \leq 1$. Интересно отметить, что в выбранном примере диапазоны концентраций даже не перекрываются.

Теперь рассмотрим ситуацию, когда $S < \alpha_i$. В этом случае при имплантации происходит наращивание мишени, а концентрация примеси растет с увеличением дозы (рис. 5.2). Установившийся режим при $S < \alpha_i$ отсутствует. Это наблюдается при бомбардировке или легкими ионами, или ионами с очень высокой начальной энергией и связано с тем, что коэффициент катодного распыления падает с уменьшением массы

первичных частиц, а с ростом энергии S вначале растет, потом почти не изменяется, но при больших значениях E_1 уменьшается. В рассматриваемом случае может быть получен слой с особенно высоким перенасыщением.

Когда ионной бомбардировке подвергается многокомпонентное вещество (химическое соединение, сплав), изменение элементного состава может происходить также в результате преимущественного распыления одного из компонентов. Толщина слоя, из которого ионами выбиваются атомы (слоя — поставщика), составляет 1—2 нм. Таким образом, если диффузионные процессы подавлены, преимущественное распыление делает состав облучаемого объекта неоднородным в очень тонком приповерхностном слое, а не в слое толщиной $\sim \bar{R}_p$, как при ионной имплантации. Если же во время облучения происходит термически активированная или радиационно-стимулированная диффузия, то толщина слоя с изме-

ненным элементарным составом может возрасти в десятки и сотни раз.

Чем же может быть обусловлено преимущественное распыление того или иного компонента?

Во-первых, разные атомы имеют различную энергию связи с поверхностью твердого тела. Когда энергия, приобретаемая атомом в результате соударения, соизмерима с этой энергией, происходит преимущественное распыление атомов, у которых энергия связи меньше (слабый ветер поднимает с поверхности земли пыль, оставляя песок и камни неподвижными; ветер посильнее поднимет и песок, а камни остаются лежать). Таким образом, ионное травление должно сопровождаться обогащением приповерхностного слоя «менее летучим» компонентом.

Во-вторых, если атомы, из которых состоит распыляемое вещество, заметно отличаются своими массами, то вероятности получить энергию, достаточную для выхода из твердого тела в вакуум, также различаются. Опыт показывает, что при распылении таких сплавов, как AuCu, AgAu, AlAu, AlCu, в приповерхностном слое действительно изменяется процентное соотношение компонентов. Это изменение состава хорошо объясняется с помощью весьма простой модели. Пусть падающий ион создает возбужденную область, атомы в которой имеют равные энергии и участвуют в движении, аналогичном диффузии. Будем считать, что потеря вещества пропорциональна «диффузионной длине» $L = \sqrt{Dt}$ (здесь D — коэффициент диффузии, а t — время), но $D \sim v_2 \sim 1/M_2^{1/2}$ (v_2 — скорость атома, а M_2 — его масса). Таким образом оказывается, что вероятности W_A и W_B распыления атомов сорта А с массой M_A и атомов В с массой M_B должны удовлетворять соотношению $W_A/W_B = (M_B/M_A)^{1/4}$. В установившемся состоянии отношение коэффициентов распыления S_A и S_B должно равняться отношению концентраций этих атомов в объеме $n_{A,v}$ и $n_{B,v}$. Следовательно, в установившемся режиме отношение поверхностных концентраций
$$\frac{n_{A,s}}{n_{B,s}} = \frac{n_{A,v}}{n_{B,v}} \left(\frac{M_A}{M_B} \right)^{1/4},$$

т. е. должно происходить обогащение приповерхностного слоя более тяжелым компонентом, что и наблюдается экспериментально для упоминавшихся сплавов.

Заметим, однако, что это не выполняется для некоторых других сплавов, например NiPd.

Третий возможный механизм, обеспечивающий преимущественное распыление одного из компонентов,— это диссоциация, разложение химических соединений в нагретых до высокой температуры ($T \sim 10^3 \div 10^4$ К) на короткое время ($t \sim 10^{-11}$ с) микрообластях бомбардируемой мишени (в тепловых пиках). Этот механизм был предложен для того, чтобы объяснить разное поведение окислов в условиях ионной бомбардировки. Теряют кислород сравнительно неустойчивые окислы Fe_2O_3 , CuO , CdO , WO_2 , Fe_3O_4 . С другой стороны, MnO , NbO , ZnO , FeO распыляются без изменения стехиометрического состава. В тех случаях, когда имеется несколько окислов данного элемента, при облучении нередко наблюдается переход от менее устойчивой к более устойчивой фазе, например $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$.

Очевидно, что диссоциация вещества может происходить также в результате непосредственного (парного) соударения ионов с одним из атомов молекулы и передачи ему энергии, большей энергии связи, или в результате сильного возбуждения электронной подсистемы молекулы. Однако сама по себе диссоциация не обеспечивает изменения стехиометрии, ибо необходимо еще преимущественное удаление с поверхности одного из продуктов диссоциации.

Подводя итоги, можно сказать следующее. Уровень нашего понимания процессов, происходящих при взаимодействии ионов с веществом, уже настолько высок, что зная, как изменяется состав того или иного материала при распылении, мы всегда сможем предложить этому разумное объяснение. В то же время уровень наших знаний еще настолько низок, что предсказать заранее, как будет изменяться состав сложного соединения или сплава, мы зачастую не можем.

§ 5.2. Структурные превращения при ионной бомбардировке

Внедрение примеси, образование и накопление различных радиационных дефектов при ионном облучении могут приводить к различным структурным превращениям. Известны несколько типов структурных превращений, происходящих при ионной бомбардировке: кристалл — аморфное вещество (аморфизация); аморфное вещество — кристалл (кристаллизация); кристалл — кристалл

(изменение размера и ориентации зерен в поликристалле, изменение типа кристаллической решетки).

В связи с тем что поведение металлов под действием ионной бомбардировки очень сильно отличается от поведения полупроводников и диэлектриков, мы рассмотрим эти два класса материалов отдельно.

Металлы характеризуются высокой скоростью отжига радиационных дефектов. Вследствие этого при комнатной температуре аморфизации металлов не происходит (исключение составляет один особый случай, который мы далее рассмотрим специально). Тем не менее структурные превращения третьего типа (кристалл — кристалл) в условиях ионной бомбардировки оказываются весьма вероятными.

При облучении металлических поликристаллических пленок может происходить изменение преимущественной ориентации зерен, причем обычно получаемые структуры ориентированы наиболее плотноупакованным направлением параллельно ионному пучку. Это можно объяснить тем, что в плотноупакованном направлении наилучшим образом осуществляется каналирование ионов, а поэтому удельные энергетические потери минимальны. В областях с другой ориентацией потери выше, и при торможении ионов в них происходит расплавление материала (тепловой пик). В этих условиях области с благоприятной ориентацией (есть каналирование, нет расплавления) будут играть роль центров рекристаллизации, т. е. затравок, на которых происходит рост кристалла. Очевидно, что некоторый вклад в изменение ориентации зерен на поверхности поликристалла может вносить также процесс катодного распыления. Так как коэффициенты катодного распыления для разных граней различны, то кристаллики с неблагоприятной ориентацией будут быстрее распыляться пучком и поверхность будет обогащаться кристалликами с такой ориентацией, которой соответствует минимальная скорость распыления.

Кроме того, как показали структурные исследования, ионное облучение может приводить к перестройке решетки. Если облучению подвергается металл с объемно центрированной кубической (ОЦК) решеткой, то возможен переход к более плотноупакованным решеткам — гранецентрированной кубической (ГЦК) или гексагональной плотноупакованной (ГПУ). Наблюдались также и переходы ГЦК→ГПУ, ГПУ→ГЦК. Интересно, что ионным облучением можно получить гексагональные железо и

никель, гранецентрированные кобальт, титан, ванадий, чего не удавалось добиться в области нормальных давлений и температур другими методами. Полученные таким способом (в неравновесных условиях) кристаллы оказывались метастабильными, их нагрев до 400—500° С приводил к восстановлению исходной структуры.

Для некоторых комбинаций ион — металл при имплантации больших количеств примеси (~5—10%) образуются некристаллические сплавы, для которых характерна аморфная, стеклообразная, структура. Примерами таких систем являются W—Cu, Ta—Cu, В—Ni, Р—Ni (первым указан сорт имплантированных ионов). Такие метастабильные сплавы могут быть достаточно устойчивыми, в частности преципитация W и Ta в сплавах W—Cu, Ta—Cu начинается лишь при 600° С.

Механизм создания некристаллических сплавов до сих пор не изучен. Можно лишь предполагать, что необходимыми условиями их образования являются, во-первых, несовместимость или плохая совместимость атомов имплантируемой примеси и матрицы (нерастворимость примеси в материале матрицы), а во-вторых, — дозы, необходимые для достижения концентраций примеси порядка нескольких атомных процентов и более. Тогда, по крайней мере на качественном уровне, можно описать процесс накопления аморфной фазы с дозой как результат очень быстрого охлаждения вещества в тепловых пиках. Охлаждение происходит столь быстро, что избавиться от примесных атомов за счет преципитации микрообласть пика не успевает, а перейти в кристаллическое состояние при наличии распределенных в пространстве примесных атомов вещество не может.

Материалы с неметаллическим типом электропроводности ведут себя под действием облучения по-разному. Наблюдается как аморфизация кристаллических, так и кристаллизация аморфных веществ. Очень грубо поведение того или иного материала под действием ионной бомбардировки можно предсказать, зная температуры плавления $T_{пл}$ и кристаллизации $T_{кр}$, где $T_{кр}$ — нижняя граница температурного интервала, в котором идет процесс кристаллизации.

Согласно Р. Келли и Х. М. Нагюбу, при $T_{кр}/T_{пл} \leq 0,3$ кристаллические вещества проявляют радиационную стойкость, а аморфные кристаллизуются (например, ZrO_2 переходит из аморфного состояния в кристаллическое, так как $T_{кр}/T_{пл} = 0,27$). При $T_{кр}/T_{пл} > 0,3$ происхо-

дит аморфизация кристаллов. Качественно это правило получает объяснение в рамках представлений о тепловых пиках. Если отношение $T_{кр}/T_{пл}$ мало, то разница температур кристаллизации и плавления велика, и после остывания области теплового пика до $T_{пл}$ уже в твердой фазе успевает произойти кристаллизация, прежде чем температура снизится до нижнего порога $T_{кр}$. В материалах с $T_{кр} > 0,3T_{пл}$ время спада температуры от $T_{пл}$ до $T_{кр}$ слишком мало для того, чтобы успела произойти перестройка атомов в упорядоченную кристаллическую структуру, а при $T < T_{кр}$ кристаллизация уже невозможна.

Конечно, такой критерий очень груб, так как не учитывает другие (помимо тепловых пиков) радиационные дефекты, а поэтому пользоваться им надо с осторожностью. Так, например, для Ge и Si $T_{кр}/T_{пл} = 0,6$, и при ионной бомбардировке должна происходить их аморфизация. Однако из экспериментов известно, что ионы He^+ при комнатной температуре не аморфизуют кремний. Увеличение температуры мишени во время бомбардировки приводит к тому, что ионы все больших масс теряют способность переводить Ge и Si в аморфное состояние. Критические температуры T_k , выше которых, облучая даже тяжелыми ионами, не удастся аморфизовать эти кристаллы, равны $T_k \approx 600$ К для германия и $T_k \approx 700$ К для кремния. Очевидно, что отсутствие аморфизации при $T \geq T_k$ является следствием того, что термический и радиационно-стимулирующий отжиг дефектов позволяют поддерживать монокристаллическое состояние образца. Радиационно-стимулированные процессы оказывают значительное влияние и на закономерности восстановления кристаллической решетки. Так, например, при непрерывной бомбардировке ионами аргона удается снизить температуру кристаллизации аморфного Ge на $150-200^\circ$ по сравнению с температурой кристаллизации в отсутствие облучения.

Еще одно интересное явление, получившее название эффекта больших доз, было обнаружено для кремния. Оно состоит в том, что при бомбардировке ионами P^+ , B^+ , As^+ приповерхностный слой Si сперва аморфизуется, а затем снова кристаллизуется. Анализ имеющихся экспериментальных данных позволяет считать, что за повторную кристаллизацию ответственны три фактора: нагревание кристалла ионным пучком, радиационно-стимулированные процессы и снижение тем-

пературы кристаллизации при накоплении в поверхностном слое примеси (например, фосфора при облучении ионами P^+).

§ 5.3. Ионный синтез. Ионная металлургия.

Ионная эпитаксия

Пусть в мишень, состоящую из атомов В, имплантировано большое количество ионов A^+ . Если в природе при нормальных условиях существует соединение АВ, то естественно ожидать, что в результате имплантации такое вещество будет синтезировано, по крайней мере, в виде отдельных зерен (вкраплений). Создание соединения в результате ионной бомбардировки будем в дальнейшем называть ионным синтезом^{*)}.

Интерес, проявляемый к ионному синтезу в настоящее время, обусловлен рядом его достоинств как технологического метода создания тонких слоев химических соединений. К числу этих достоинств относится возможность обеспечить высокую чистоту ионного пучка при использовании масс-сепараторов; контроль количества и глубины внедрения имплантируемого элемента; получение «захороненных» слоев синтезируемого вещества. Ионным синтезом можно создавать защитные пленочные покрытия, изолирующие слои при изготовлении интегральных схем (например, слои Si_3N_4 , SiC , SiO_2 при бомбардировке кремния ионами азота, углерода или кислорода соответственно), антикоррозионные покрытия, световоды и т. п.; синтезировать сверхпроводящие материалы.

Ионный синтез перспективен при изготовлении полупроводниковых структур на основе тройных соединений, например GaP_xAs_{1-x} , $Ga_{1-x}Al_xAs$ и др. Тонкие слои таких соединений могут быть получены внедрением ионов P^+ или Al^+ в $GaAs$. Эти тройные вещества замечательны тем, что изменение состава (увеличение x) сопровождается изменением энергетической зонной структуры и, в частности, ширины запрещенной зоны. Ввиду того что при рекомбинации неравновесных носителей заряда в таких полупроводниках весьма вероятными являются излучательные переходы зона — зона, это свойство используют на практике, например, при изготовлении светоизлучающих диодов для разных диапазонов длин волн.

^{*)} Впервые полупроводниковое соединение синтезировали этим методом советские ученые под руководством Л. С. Смирнова.

Синтез нового соединения в общем случае происходит через образование молекулярных комплексов, накопление которых по мере увеличения дозы и приводит к желаемому результату. Очевидно, что для создания нового вещества внутри исходного (допустим Si_3N_4 в Si) требуется некоторая энергия активации, так же как для аналогичной химической реакции в газовой фазе. В твердой фазе синтез затруднен из-за наличия близко расположенных соседних атомов, которые могут оказаться «лишними» и препятствуют возникновению новой структуры. Действительно, представьте себе, что вы купили новый шкаф. Вам надо не просто втащить его в комнату, но и перегруппировать старую мебель для создания нового интерьера, а может быть что-то даже вынести из комнаты.

Таким образом, создание новой структуры должно идти через стадию, на которой все предметы (атомы) находятся не в исходных и не в конечных состояниях, т. е. через стадию «беспорядочного» расположения. Поэтому синтез, по-видимому, должен идти преимущественно в тепловых пиках, так как именно в них за счет высокой температуры имеются условия для перестройки пространственного расположения атомов и образования новых молекулярных комплексов. Очевидно также, что наиболее вероятной областью синтеза является область перекрытия профилей распределения внедряемой примеси и радиационных дефектов.

Механизм ионного синтеза в изолированных тепловых пиках предполагает неупорядоченное расположение зародышей новой фазы. Кроме того, как и при обычной имплантации, в облучаемой матрице создается большое число радиационных нарушений. Поэтому для завершения процесса получения нового материала необходим высокотемпературный отжиг. При отжиге структура но-

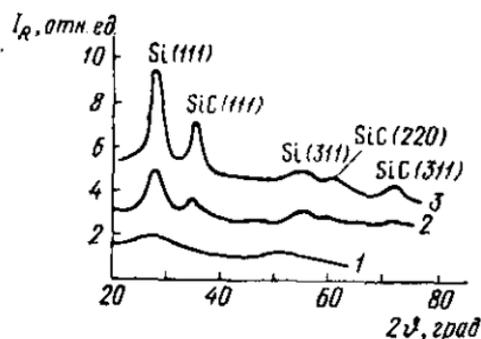


Рис. 5.3. Зависимость интенсивности дифракционных отражений рентгеновских лучей от угла рассеяния 2θ для кристалла Si после имплантации ионов C^+ с энергией 40 кэВ дозой $\Phi = 4,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$:
 1 — сразу после имплантации; 2 — после отжига при 900°C ; 3 — после отжига при 1100°C

вой фазы упорядочивается и происходит увеличение занимаемого ею объема. Роль отжига при синтезе карбида кремния в матрице кремния путем имплантации ионов углерода иллюстрируется данными, представленными на рис. 5.3. Видно, что с ростом температуры отжига интенсивности дифракционных пиков отражения рентгеновских лучей, а следовательно, и относительные объемы упорядоченных фаз Si и SiC увеличиваются. Кроме методов рентгеновской и электронной дифракции для диагностики состава синтезируемых слоев широко используют оптические методы исследования (инфракрасное поглощение, комбинационное рассеяние и др.).

Разумеется, ионный синтез может идти и по другой схеме. Сначала имплантацией приготавливают близкую к стехиометрическому составу смесь. Затем при высокотемпературном прогреве за счет диффузии и химических реакций в твердой фазе проводят собственно синтез нового соединения.

Другой класс веществ, создаваемых ионной бомбардировкой,— твердые растворы и сплавы. В известной степени эти вопросы уже обсуждались в связи с изготовлением полупроводниковых приборов методом ионной имплантации. Рассмотрим теперь металлические композиции.

Приготовление сплавов и твердых растворов ионным внедрением является по сути дела новым научно-техническим направлением, которое может быть названо, например, ионной металлургией. Как показывает практика, ионной имплантацией удается создавать не только равновесные сплавы, изготовление которых возможно обычными металлургическими способами, но и новые, метастабильные, сплавы. Примером является сплав AgCu, приготавливаемый имплантацией ионов Ag^+ в медь. При температурах ниже $300^\circ C$ практически все атомы серебра (исследования проведены до концентрации 17 ат. %) находятся в узлах решетки. Иными словами, положения атомов Ag и Cu в пространстве эквивалентны, т. е. такой «пересыщенный твердый раствор» является раствором замещения. При температуре выше $310^\circ C$ этот раствор замещения распадается.

В соответствии с правилом Юм-Розери элементы с одинаковым типом кристаллической решетки образуют непрерывный ряд твердых растворов только при малых отличиях между атомными радиусами (в пределах $\pm 15\%$) и электроотрицательностями ($\pm 0,4$) компонен-

тов. Для ионной металлургии эти критерии оказываются менее жесткими. Согласно эмпирическому правилу, сформулированному Д. Судом, метастабильные сплавы замещения образуются при ионной имплантации, если радиус атомов имплантируемой примеси лежит в пределах 85—140% радиуса атомов растворителя, а их электроотрицательности отличаются меньше чем на $\pm 0,7$. Ясно, что менее жесткие правила — следствие неравновесности процесса имплантации. Одной из причин этого является,

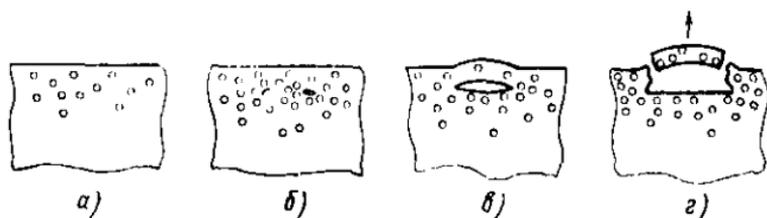


Рис. 5.4. Схема блистеринга:

а — образование мелких пузырьков; *б* — то же, при существенно большей дозе; *в* — образование большого пузыря; *г* — взрыв пузыря

в частности, возможность так называемых замещающих столкновений, т. е. столкновений, когда ион на излете еще выбивает атом из узла решетки, а сам уйти из этого узла из-за недостатка энергии уже не может и остается в нем. Очевидно, что замещающие столкновения особенно вероятны при небольших различиях между массами атомов мишени и ионов.

Именно замещающими столкновениями объясняется, по-видимому, то, что при имплантации небольших (до 1%) концентраций вольфрама и тантала в медь образуются метастабильные растворы замещения W—Cu и Ta—Cu, хотя в обычных условиях эти атомы несмешиваемы (дальнейшее увеличение концентрации W или Ta в меди сопровождается переходом сплава в аморфное состояние).

Как уже отмечалось, когда коэффициент катодного распыления мал настолько, что выполняется условие $S < \alpha_j$, при имплантации могут быть достигнуты концентрации примеси, сравнимые с концентрацией атомов в матрице и даже практически равные ей. Пересыщенные растворы имплантируемой примеси в облучаемой матрице могут быть получены при существенно менее жестких условиях, причем концентрация примеси может превы-

шать предел растворимости на несколько порядков. Если температура мишени во время облучения или при последующем отжиге достаточно велика для того, чтобы была возможна миграция внедрившихся частиц, то приготовленный ионной имплантацией метастабильный твердый раствор распадается с выделением одной или нескольких новых фаз. Примером такого распада твердых растворов является, в частности, образование газовых пузырьков в твердых телах, облученных ионами инертных газов. В процессе непрерывного облучения (рис. 5.4) пузырьки объединяются, образуя крупные пузыри, которые могут лопаться, если давление внутри них достаточно для разрыва тонкой внешней оболочки. Явление отслаивания тонких чешуек вещества от поверхности называется блистерингом (по-английски *blister* — пузырь). В некоторой степени все это напоминает картину кипения манной каши (помните, как набухают и лопаются пузыри). Разница лишь в том, что манная каша, хотя и вязкая, но все-таки не твердое тело, и поэтому поверхность «залечивается» *).

Блистеринг может также возникнуть из-за образования радиационных дефектов, переводящих материал в состояние с большим средним межатомным расстоянием, т. е. вызывающих набухание материала (мы исходим из того, что кристалл — наиболее плотная упаковка атомов). К набуханию должно приводить и само внедрение ионов в приповерхностный слой. Но приповерхностный слой не может расширяться вдоль поверхности мишени. Поэтому сильно сжатый, напряженный, он будет отслаиваться в направлении от поверхности в вакуум в тех местах, где его сцепление с поверхностью из-за влияния каких-либо дефектов наиболее слабое. Эти рассуждения совершенно аналогичны тем, которые проводятся при ответе на вопрос, почему между рельсами необходимо оставлять зазоры, почему их нельзя сварить в один сплошной рельс, например, от Москвы до Ленинграда.

В заключение кратко остановимся еще на одном применении ионов в технологии. С помощью ионных пучков низких энергий можно наращивать на твердых подложках монокристаллические пленки материалов аналогично тому, как это делается при использовании атомных пуч-

*) Заметим, что устранение блистеринга является одной из проблем, которую следует решать при создании внутренней стенки термоядерного реактора.

ков. Преимуществами такой ионной эпитаксии является возможность «очистки» ионного пучка с помощью масс-сепаратора, хорошая адгезия пленок, более высокие, чем при термическом напылении, плотность и совершенство структуры приготавливаемых пленок.

Механизм получения плотных бездефектных пленок согласно А. Н. Лузину состоит в следующем. Если энергии ионов $E_1 \simeq 20 \div 50$ эВ, то такой энергии, с одной стороны, может оказаться недостаточно для образования дефектов, а с другой — может вполне хватить для обеспечения миграции вакансий из объема к поверхности. За счет передачи импульсов от ионов в глубь наращиваемой пленки будет происходить ее своеобразное «утрамбовывание», что и обеспечит уменьшение в объеме пленки концентрации вакансий, дислокационных петель вакансионного типа, микропор.

Отметим также, что ионной бомбардировкой при наращивании пленок можно видоизменить процесс их роста и получить пленки с особыми свойствами. Во-первых, при бомбардировке увеличивается адгезия пленок, во-вторых, на начальной стадии зародышеобразования вследствие радиационного воздействия на матрицу увеличивается число центров конденсации, что обеспечивает более равномерный (по поверхности) рост пленки. Наконец, ионная бомбардировка способствует слиянию отдельных «островков», в результате чего сплошная пленка образуется при существенно меньших толщинах, чем в случае обычного термического напыления.

Применение ионной бомбардировки позволило, в частности, получить углеродные пленки с особыми свойствами, которые были названы алмазоподобными.

§ 5.4. Оптические свойства

Создание радиационных дефектов, введение примеси, структурные и химические превращения, происходящие в результате ионной бомбардировки, сопровождаются изменением оптических свойств материалов.

Поглощение. Появление локальных энергетических уровней (внедренные атомы, радиационные дефекты) в запрещенной зоне полупроводника или диэлектрика приводит к появлению новых линий в спектре поглощения (примесное поглощение). На рис. 5.5, а показаны спектры пропускания монокристаллов кремния, облученных ионами разных сортов. Провал на спектральных зависи-

мостях коэффициента пропускания T_γ в области $\lambda = 1,8$ мкм обусловлен оптическими переходами с участием локальных энергетических уровней дивакансий. Хотя в данном случае за поглощение ответствен квазимолекулярный комплекс, состоящий из двух вакансий, в соответствии с установившейся терминологией будем называть поглощение, связанное с переходами уровень — зо-

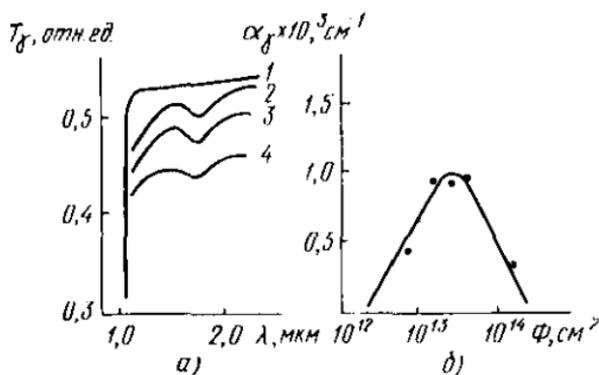


Рис. 5.5. Спектры пропускания Si, облученного ионами с $E_1 = 80$ кэВ, $\Phi = 6 \cdot 10^{14}$ см⁻² (а) и зависимость коэффициента поглощения Si от дозы ионов Ag⁺ (б):

1 — до облучения; 2 — облучение ионами N⁺; 3 — ионами Si⁺; 4 — ионами Ag⁺

на или зона — уровень, примесным. Естественно, что интенсивность полосы (линии) примесного поглощения должна возрастать по мере увеличения дозы ионов. Однако в общем случае эта зависимость может быть немонотонной. Если по мере накопления дозы происходит перестройка дефектов (например, образование из сравнительно простых дефектов более сложных) или перестройка структуры самой матрицы, то рост интенсивности полосы с увеличением дозы должен замедлиться, а затем смениться спадом. Это видно на рис. 5.5, б, где показана зависимость коэффициента поглощения дивакансиями ($\lambda = 1,8$ мкм) от дозы ионов. Уменьшение α_γ в области больших доз связано с переходом Si в аморфное состояние.

Накопление радиационных дефектов приводит к сдвигу и размытию края основного (фундаментального) поглощения. Для кремния, например, по мере разрушения

решетки наблюдался сдвиг края поглощения от 1,1 до 1,25 мкм. Этот эффект может быть использован, в частности, для детектирования света, испускаемого при межзонной рекомбинации в том же материале. На рис. 5.6 показан фотодетектор, совмещенный с волноводом, по которому с малыми потерями распространяется излучение лазера. Область фотодетектирования 4 облучена протонами и благодаря этому непрозрачна для излучения, поступающего из волновода. Электрическое поле для собирания генерируемых светом носителей заряда создается в области фотодетектирования путем включения барьера Шоттки (металлический электрод 3 — полупроводник) в обратном направлении.

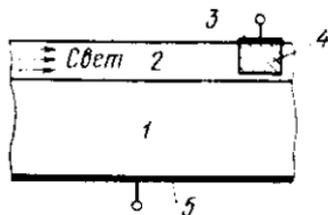


Рис. 5.6. Фотодетектор, совмещенный с волноводом:

1 — подложка; 2 — волновод; 3 — металлический электрод для создания барьера Шоттки; 4 — область фотодетектирования; 5 — металлический электрод, обеспечивающий омический контакт

Появление локальных энергетических уровней в запрещенной зоне сопровождается изменением концентрации носителей заряда. В соответствии с этим ионной имплантацией можно изменять коэффициент поглощения в той области спектра (ИК-диапазон), где существенно поглощение свободными носителями.

При ионном облучении изменяется не только спектр электронных состояний, но и фоновый спектр кристалла. Введение в решетку примесных атомов, массы которых отличаются от масс атомов вещества, приводит к появлению в фоновом спектре локальных уровней — локальных колебаний. Образование молекулярных комплексов, состоящих из двух-трех атомов, также обуславливает появление линий в колебательном спектре. Благодаря этому при облучении изменяется спектр так называемого решеточного поглощения.

Рассеяние и отражение света. Естественно, что изменение электронного и фонового спектров кристалла при ионном облучении сказывается также на его способности рассеивать свет. В частности, создание молекулярных комплексов сопровождается появлением линий в спектре комбинационного рассеяния. Это позволяет контролировать синтез новых химических соединений при имплантации.

Разупорядоченные области, создаваемые в кристалле отдельными ионами в процессе их торможения, должны иметь оптические свойства, отличные от свойств матрицы (иные плотность и порядок расположения атомов, иные диэлектрическая проницаемость и коэффициент преломления). Появление разупорядоченных областей должно, таким образом, приводить к увеличению рассеяния, делая ранее прозрачную среду «мутной». Так как обычно размеры разупорядоченных областей малы по сравнению с длиной волны видимого света, то рассеяние в видимом диапазоне должно описываться формулой Рэлея, согласно которой интенсивность рассеянного света $I \sim \lambda^{-4}$. Не исключено, что именно многократное рэлеевское рассеяние ответственно за появление на поверхности Si и Ge молочной, дымчатой, окраски при дозах, близких к дозе аморфизации.

Ионная бомбардировка влияет также и на отражение света от поверхности твердого тела. Во-первых, коэффициент отражения света изменяется из-за изменения коэффициента преломления среды (см. далее). Во-вторых, в результате ионного травления происходит изменение геометрического рельефа поверхности. В зависимости от дозы и режима травления можно использовать ионный пучок либо для полировки поверхности (низкие энергии ионов), либо для создания шероховатой поверхности (высокие энергии ионов, когда избирательно вытравливаются границы зерен или зерна с различной ориентацией и образуются так называемые фигуры травления, блистеры).

При отражении света от поверхности раздела двух сред изменяется поляризация электромагнитной волны. Оказывается, что эти изменения очень чувствительны к наличию вблизи поверхности раздела тонкого переходного слоя (третьей оптической среды), созданного ионной бомбардировкой.

Особенности взаимодействия электромагнитного излучения с имплантированными структурами в значительной степени определяются интерференционными явлениями. Рассмотрим пример. Хотя обработанный ионным пучком приповерхностный слой кристалла неоднороден, так как распределения энергетических потерь и пробегов ионов по глубине описываются сложными немонотонными функциями, будем для простоты считать, что в веществе с показателем преломления n_0 облучением создан приповерхностный слой некоторой толщины d с постоянным по

слою показателем преломления n_1 (рис. 5.7, а). Облучали лишь часть кристалла. Нетрудно видеть, что при нормальном падении света на облученную поверхность отражение максимально в случае, когда выполняется интерференционное условие $2n_1d + \lambda/2 = k\lambda$ (здесь k — любое целое число; $n_1 > n_0$; $\lambda/2$ учитывает изменение фазы на π для луча, отраженного от границы раздела воздух — кристалл; $n_{\text{возд}} < n_1$). Интенсивность I_1 света, проходяще-

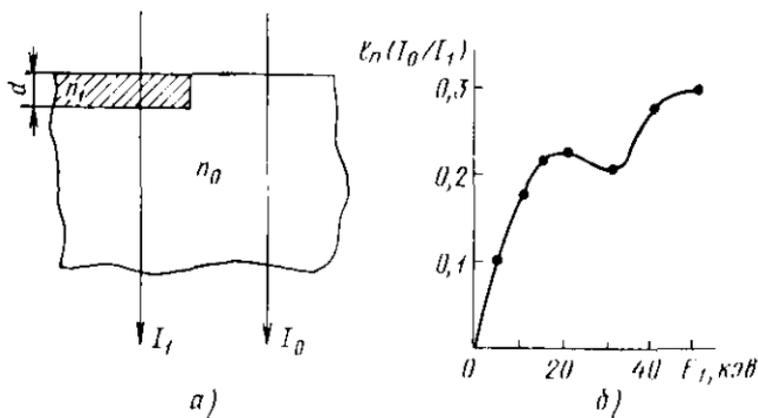


Рис. 5.7. Схема кристалла SiC с облученным слоем (заштриховано) (а) и зависимость $\ln(I_0/I_1)$ от энергии ионов азота (б):

$$\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}; \lambda = 530 \text{ нм}$$

го через облученную область кристалла, минимальна при выполнении условия $n_1d = (2k-1)\lambda/4$. Так как $d = f(E_1)$, то зависимость отношения интенсивностей света, прошедшего через необлученную I_0 и облученную I_1 части кристалла, от энергии ионов E_1 немонотонна (рис. 5.7, б). В области примесного поглощения облучение приводит к увеличению коэффициента поглощения α_y , который прямо пропорционален числу введенных дефектов N_d . С ростом энергии ионов при $\Phi = \text{const}$ полное число дефектов N_d возрастает, чем и объясняется общий рост $\ln(I_0/I_1) \sim \sim N_d$.

Преломление света. Ионная имплантация приводит к заметным изменениям диэлектрической проницаемости ϵ и показателя преломления n твердых тел. Эти изменения могут быть обусловлены целым рядом процессов, сопровождающих имплантацию: изменением плотности веще-

ства (согласно формуле Лоренц — Лорентца $(n^2 - 1)/(n^2 + 1)$ пропорционально объемной концентрации атомов); изменением проводимости, т. е. концентрации свободных электронов; химическими превращениями (разложение облучаемого вещества в результате воздействия радиации или образование соединений из атомов матрицы и имплантируемых атомов); изменением зонной структуры твердого тела.

Обычно ионная бомбардировка приводит к увеличению показателя преломления на несколько процентов. Так, при облучении кварца и карбида кремния различными ионами приращения Δn достигают соответственно 1 и 10%. Зависимость $\Delta n(x)$ коррелирует с распределением по глубине радиационных дефектов $N_a(x)$. При имплантации химически активных ионов могут происходить существенно большие изменения n . Например, при внедрении в кварц достаточно высоких доз ионов азота, когда возможно образование оксинитрида и нитрида кремния, значение n изменяется от 1,46 до 1,96.

Один из путей развития вычислительной техники и систем автоматизированного управления — разработка и создание устройств интегральной оптики. Этот путь перспективен, поскольку использование света обеспечивает наиболее быструю передачу информации. Кроме того, световые пучки обладают очень высокой информационной емкостью (возможны амплитудная, частотная, фазовая модуляция).

Управление оптическими свойствами материалов с помощью ионных пучков широко используется при создании элементов интегральной оптики — световодов, фильтров, модуляторов, ответвителей и т. п. Ионная технология обладает в этом плане целым рядом преимуществ по сравнению с пленочной или диффузионной технологией. Эти преимущества — возможность введения любой примеси, создания любого необходимого профиля распределения внедренной примеси или радиационных дефектов, в частности «захороненных» слоев с более высоким, чем окружающая среда, показателем преломления. Последнее позволяет, например, создавать световоды на некоторой глубине от поверхности.

Световод представляет собой область с более высоким, чем у окружающей среды, показателем преломления. Свет распространяется в световоде, испытывая полное внутреннее отражение от его стенок. Если поперечные размеры световода порядка длины волны света или

если разница в показателях преломления волновода и среды невелика (малое число разрешенных мод), то значительная доля интенсивности распространяющейся волны приходится на окружающую световод среду. В этом случае для волновода, выходящего на поверхность, интенсивность волны в поверхностном слое материала велика (рис. 5.8, а). Но поскольку в поверхностном слое

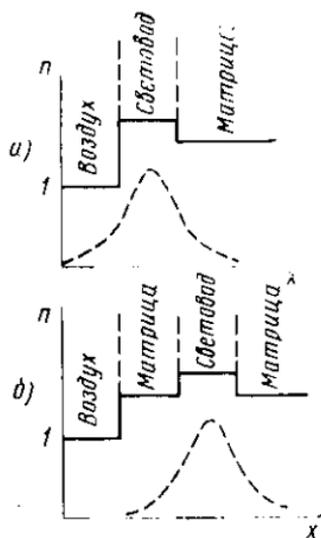


Рис. 5.8. Изменение показателя преломления (сплошная линия) для структуры с поверхностным (а) и «захороненным» (б) световодами и распределение в них мощности (пунктирная линия) световой волны

всегда содержится большее число различных дефектов, чем в объеме материала, затухание, т. е. потери мощности, в нем будет велико. Создание волновода ионной имплантацией на некоторой глубине от поверхности (рис. 5.8, б) позволяет существенно уменьшить затухание.

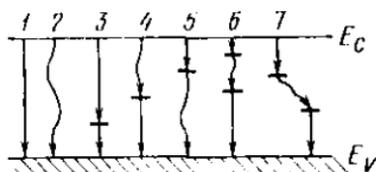


Рис. 5.9. Схемы возможных излучательных (волнистые стрелки) и безызлучательных (прямые стрелки) переходов:

1, 2 — зона — зона; 3, 4, 5 — зона — уровень — зона; 6 — уровень — уровень в пределах одного примесного центра; 7 — уровень — уровень между двумя центрами (донорно-акцепторная пара)

Достоинством ионной технологии является также то, что в сочетании с фотолитографией она позволяет получить световоды с более совершенными стенками, чем при использовании диффузии (поперечный пробег ионов заметно меньше продольного, а скорость диффузии вглубь и вбок под маску одинакова; диффузионный фронт всегда имеет извилистый рельеф из-за неоднородностей исходной матрицы, например наличия капалов ускоренной диффузии). Впрочем, применение ионной технологии в

некоторой степени ограничено небольшой глубиной проникновения ионов.

Люминесценция. Изменение люминесцентных свойств твердых тел в результате обработки ионным пучком определяется характером и количеством локальных энергетических уровней, соответствующих внедренной примеси и радиационным дефектам.

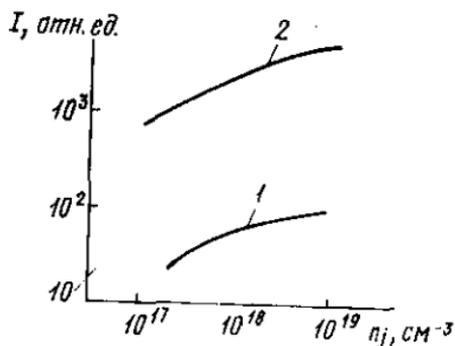


Рис. 5.10. Зависимость люминесценции SiC от концентрации азота:

1 — имплантация N⁺; 2 — последовательная имплантация Al⁺ и N⁺

Введение дефектов, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации, приводит к подавлению, гашению люминесценции. Обогащение примесью или дефектами, обеспечивающими излучательную рекомбинацию, — усиливает ее.

Изменение спектрального состава лю-

минесцентного излучения (появление в спектре новых линий) осуществляется либо имплантацией вполне определенной примеси, либо за счет образования различного рода радиационных дефектов, участвующих в излучательной рекомбинации. Схемы возможных переходов приведены на рис. 5.9.

На рис. 5.10 показано, как изменяется интенсивность люминесценции карбида кремния при $h\nu = 2,65$ эВ в зависимости от средней концентрации имплантированного азота. Зависимость I получена для исходного образца, а 2 — для образца, предварительно имплантированного ионами алюминия до средней концентрации $n_j \approx 2 \times 10^{19}$ см⁻³. Рост интенсивности люминесценции при совместной имплантации обусловлен излучательными переходами в донорно-акцепторных парах азот — алюминий.

Ионную имплантацию широко используют для создания светоизлучающих диодов на основе GaP_{0,4}As_{0,6}, SiC и других материалов. Светоизлучающий диод работает при включении его в прямом направлении. При пропускании большого прямого тока области, примыкающие к p - n -переходу, сильно обогащаются неравновесными носителями заряда (область n -типа — дырками, а область p -типа — электронами). За счет интенсивной излучательной реком-

бинации электронов и дырок и обеспечивается испускание света. Роль ионной имплантации, таким образом, может сводиться к выполнению двух функций — введению центров люминесценции и созданию p - n -перехода.

Фотопроводимость. Фотопроводимость при ионной бомбардировке может изменяться из-за введения радиационных дефектов, являющихся центрами объемной или поверхностной рекомбинации. Эти вопросы уже были кратко обсуждены в гл. 4.

Изменение спектра фотопроводимости является естественным следствием появления в запрещенной зоне новых энергетических состояний. Эти вопросы также были рассмотрены ранее, при обсуждении явления поглощения.

Отметим в заключение одну особенность, которая может быть обусловлена наличием в полупроводнике разупорядоченных областей. Возбужденные светом избыточные неосновные носители заряда втягиваются электрическими полями РО внутрь потенциальных ям, уменьшая тем самым их высоту и размеры (см. рис. 4.3). Это может привести к тому, что наблюдаемое при освещении изменение проводимости в кристалле с РО будет заметно большим, чем в однородном материале при прочих равных условиях.

§ 5.5. Магнитные свойства

Примесные атомы и радиационные дефекты, введенные ионной бомбардировкой, могут находиться в таких зарядовых состояниях, когда магнитный момент электронной подсистемы атома или дефекта не равен нулю (парамагнитные центры). В этих случаях происходит изменение парамагнитных свойств вещества. Примерами таких парамагнитных центров в Si являются комплексы вакансия — атом примеси, дивакансии, тетравакансии и т. п. Все эти центры могут быть обнаружены в опытах по исследованию электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Магнитный момент центра зависит от его зарядового состояния, а следовательно, от положения уровня Ферми в веществе. Изменение положения уровня Ферми может приводить к появлению или исчезновению парамагнитных свойств дефектов.

Очевидно, что зависимость числа введенных облучением парамагнитных центров от дозы ионов может быть довольно сложной, так как на нее влияют и сдвиг уровня

Ферми по мере увеличения дозы, и перестройка дефектов одного сорта в другие *).

В тех случаях, когда в кристалле имеется потенциальный рельеф, созданный РО, расположение уровня дефекта относительно уровня Ферми, а следовательно, и парамагнитные свойства центра в разных местах кристалла будут различными (см. рис. 4.3).

При высоких степенях повреждения кристаллической решетки в кремнии методом ЭПР наблюдаются VV -центры, которым соответствует изотропная линия с g -фактором 2,0055. Предполагается, что VV -центры представляют собой скопления вакансий (более пяти) и что концентрация таких центров прямо пропорциональна количеству аморфизованного материала.

В 1976 г. П. В. Павловым и А. Ф. Хохловым было обнаружено, что в облученном кремнии при концентрациях VV -центров $(3-7) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ в области температур $T < 140 \text{ К}$ существует ферромагнитное упорядочение спинов VV -центров, т. е. аморфизованный кремний ведет себя как ферромагнетик. Толщина магнитоупорядоченного слоя зависит от энергии ионов, составляя для $E_1 \approx 50-200 \text{ кэВ}$ 5—30 нм. Таким образом, оказывается, что ферромагнетизм может быть присущ аморфному веществу, не содержащему магнитных атомов.

Что касается использования ионной бомбардировки в технике, здесь прежде всего следует отметить применение ее для подавления так называемых жестких доменов в пленках ферромагнитных гранатов, используемых для создания элементов памяти. Принцип действия таких элементов основан на том, что в пленках внешним магнитным полем, перпендикулярным плоскости пленки, могут быть созданы цилиндрические магнитные домены (ЦМД), способные перемещаться в неоднородном магнитном поле, направленном вдоль пленки. Таким образом осуществляется запись и передача информации. Однако параллельно градиенту поля движутся только нормальные домены, которые и являются рабочими. Одновременно с ними в пленках могут существовать жесткие домены, движущиеся под разными углами к направлению градиента поля и ухудшающие качество пленок, как эле-

*) Магнитные моменты ядер не зависят от строения электронной оболочки примесного центра и поэтому, если необходимо найти только число атомов примеси определенного сорта, предпочтительнее использовать метод ядерного магнитного резонанса.

ментов вычислительной техники. Облучая пленки ферромагнитных гранатов ионами, удается не только подавить в них жесткие домены, но и снизить значение минимального магнитного поля для управления нормальными доменами, а также повысить скорость движения ЦМД, т. е. скорость передачи информации. Положительный эффект, достигаемый ионной бомбардировкой, связывают с тем, что пленки обладают магнитострикцией. Бомбардировка же ионами приводит к набуханию поврежденного слоя толщиной $\sim \bar{R}_p + \Delta R_p$ и возникновению в пленке механических напряжений.

§ 5.6. Химические свойства

Рассмотрим химические процессы на границе раздела твердое тело — газ или твердое тело — жидкость. Протекание таких процессов, как химическое травление, окисление, коррозия, каталитические реакции на поверхности, полностью определяется свойствами самой поверхности и приповерхностного слоя твердого тела. В общем случае невозможно сказать, в каком направлении изменится скорость того или иного процесса в результате ионной бомбардировки. Трудность прогнозирования обусловлена двумя причинами: во-первых, многообразием изменений, происходящих при ионной бомбардировке в приповерхностном слое; во-вторых, многообразием факторов, ограничивающих скорость химического процесса. Для окисления, например, такими факторами может быть проводимость окисла, скорость диффузионного переноса вещества и т. п. Обсудим очень кратко действие различных факторов и особенности применения ионной бомбардировки для направленного изменения химических свойств.

В общих чертах известно, что легирование, т. е. добавление в металл примеси других элементов, позволяет в ряде случаев существенно снизить скорость окисления и коррозии (примером может служить нержавеющая сталь). Ионная имплантация дает возможность легко подбирать и создавать оптимальные композиции, причем в данном случае можно не опасаться нежелательного изменения механических свойств всего материала, ибо легированию подвергается лишь поверхностный слой.

Коррозионную стойкость, а также износоустойчивость металлов можно повысить азотированием приповерхностного слоя, что обычно осуществляется путем разложе-

ния аммиака при высокой температуре на обрабатываемой поверхности. Однако такая технология обладает рядом недостатков: необходим нагрев всего образца, что может привести к изменению его объемных свойств; освобождающийся при диссоциации аммиака водород, взаимодействуя с металлом, увеличивает его хрупкость. Оба эти недостатка могут быть устранены, если использовать бомбардировку ионами азота.

Бомбардировка металлов ионами инертных газов также, как правило, уменьшает скорости коррозии и окисления (в ряде случаев даже в 10 раз!). Причины этого могут быть различными. Во-первых, при низких температурах диффузия кислорода идет в основном по трещинам и границам зерен, так как коэффициент поверхностной диффузии заметно превышает коэффициент объемной диффузии. «Разбухание» приповерхностного слоя в результате ионного внедрения примеси приводит к возникновению в нем сжимающих напряжений, а следовательно, к закупорке трещин и других каналов поверхностной диффузии. Поверхностная диффузия по границам зерен может быть подавлена также из-за структурных превращений в облучаемом слое, например из-за укрупнения зерен. Не исключено также, что образующиеся в результате имплантации ионов твердые растворы инертных газов создают своеобразные барьерные слои, препятствующие диффузионному переносу вещества, которым должно сопровождаться окисление.

Имеется и другая возможность пассивации поверхности — приготовление инородной защитной пленки. Такой пленкой, например, является пленка Si_3N_4 , создаваемая внедрением в Si ионов азота. Помимо ионного синтеза существуют и другие способы изготовления защитных покрытий. В частности, давно известно, что при использовании в качестве рабочей жидкости насосов вакуумного масла на бомбардируемых поверхностях нередко появляется так называемый нагар — тонкая полимерная пленка. Полимеризация органических соединений, входящих в состав вакуумного масла, происходит под действием как электронной, так и ионной бомбардировки. Такие полимерные пленки не имеют пор и являются прекрасной защитой от коррозии.

В отличие от металлов при бомбардировке полупроводников, как правило, повышается их химическая активность, что, по-видимому, связано с более низкой радиационной стойкостью полупроводниковых материалов.

Большое число разорванных связей, существенное нарушение структуры и даже аморфизация кристалла — все это может способствовать увеличению скорости химических процессов.

После облучения ионами скорость окисления кремния, как правило, значительно возрастает, возрастает и скорость его травления в обычных травителях, более того, наблюдалось травление аморфизованного кремния в

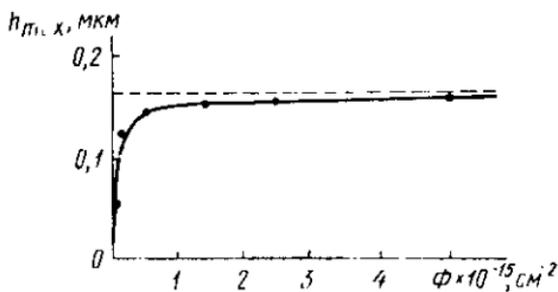


Рис. 5.11. Зависимость максимальной высоты рельефа от дозы облучения при травлении в расплаве KOH при 500°C

плавиковой кислоте, хотя монокристаллический кремний, как известно, в ней не растворяется. Увеличение скорости травления под действием ионной бомбардировки наблюдалось также для InSb (раствор HCl в этиловом спирте), SiC (расплав KOH), гранатов (фосфорная кислота) и ряда других материалов. Впрочем, не следует думать, что результаты всегда получаются столь однозначными. Так, в частности, согласно некоторым экспериментам имплантация ионов цезия увеличивает, а имплантация ионов галлия уменьшает скорость термического окисления кремния.

Очевидно, что облучение полупроводника через маску в сочетании с последующим химическим травлением можно использовать для создания рельефа поверхности. Действительно, представим себе, что на гладкой поверхности имеются как необработанные, так и обработанные ионным пучком участки, скорости травления на которых соответственно v_0 и $v_j(x)$ (x — текущая координата от поверхности в глубину твердого тела в направлении нормали). При одновременном травлении всего образца из-за различия в скоростях травления на поверхности воз-

никает рельеф, высота которого
$$h = \int_0^{x_i} [1 - v_0/v_j(x)] dx,$$

где x_t — толщина материала, удаленного травлением на облученном участке. При $x > \bar{R}_p$ количество дефектов быстро падает, и для $x \geq 2\bar{R}_p$ можно считать $v_j(x) = v_0$. Таким образом, при $x_t \geq 2\bar{R}_p$ дальнейшее травление уже не меняет высоту рельефа, достигшую максимального значения h_{\max} . Очевидно, что функция $v_j(x)$ зависит от энергии и сорта ионов, их дозы. Следовательно, h_{\max} зависит от тех же параметров. На рис. 5.11 показано, как с накоплением дозы изменяется максимальная высота рельефа при бомбардировке кремниевой грани кристалла SiC (6H) ионами N^+ с энергией $E_1 = 50$ кэВ (среднее значение $v_j(x) \approx 40v_0$).

Итак, для получения определенного рельефа нет необходимости жестко контролировать время травления. Подобрав для ионов данного сорта необходимые значения E_1 и Φ , достаточно просто удалить слой материала на глубину, большую $2\bar{R}_p$.

Именно изменение химических свойств материалов положено в основу изготовления ядерных фильтров. Технология их изготовления сводится к следующему. Полимерную пленку или пленку из другого подходящего материала толщиной ~ 1 — 10 мкм облучают тяжелыми ионами с высокой энергией (несколько МэВ/нуклон). Поврежденная область вблизи трека каждого отдельного иона обладает повышенной химической активностью, поэтому процесс окисления идет наиболее интенсивно в этих областях, что позволяет в результате последующего травления получить в пленке круглые сквозные отверстия. Диаметр отверстий зависит от массы и энергии частиц, а также от условий травления. При использовании ускорителя ионов (сорт ионов и энергия строго заданы) можно получать поры вполне определенного сечения. Изменяя время или температуру травления, варьируют размеры пор от единиц нанометров до десятков микрометров. Таким образом удается приготовить хорошо калиброванные фильтры разного назначения. Ядерные фильтры с успехом применяют в медицине, биологии, пищевой промышленности и т. д.

§ 5.7. Механические свойства

Изменение геометрических размеров. Пусть облучением в веществе создаются только простейшие дефекты Френкеля — междоузельные атомы I и вакансии V . Если междоузельные атомы выходят на поверхность и до-

страивают ее, то объем тела должен возрасти на $N_I \Omega$, где Ω — объем, занимаемый одним атомом, а N_I — число созданных междоузельных атомов. Однако из-за появления внутри кристалла N_V вакансий, кристалл должен несколько сжаться*). Поэтому полное увеличение объема равно $N_I(\Omega - \Delta\Omega)$. Такое «распухание» должно, очевидно, сопровождаться увеличением среднего междоатомного расстояния и уменьшением плотности вещества. Что же касается параметра решетки, определяемого дифракционными методами, то он должен уменьшиться, так как каждая пара $V-I$ приводит к появлению одного нового узла решетки, а размер кристалла из-за релаксации возрастает лишь на $\Omega - \Delta\Omega$. Если подвижны V , а междоузельные атомы I неподвижны, то картина изменения объема, плотности, параметра решетки будет противоположной.

Очевидно, что реальная ситуация всегда значительно сложнее, так как I и V имеют конечную подвижность, могут образовывать устойчивые комплексы друг с другом, с атомами матрицы, с примесными атомами, осаждаются на дислокациях. Поэтому заранее рассчитать реакцию кристалла на облучение — не простая задача. При использовании в качестве бомбардирующих частиц ионов эта задача еще более усложняется. Во-первых, сами внедрившиеся частицы приводят к распуханию кристалла. Во-вторых, при больших дозах возможны химические и фазовые превращения. Наконец, в-третьих, генерация дефектов по глубине неоднородна.

Будем считать, что дозы невелики, и можно не учитывать первый и второй факторы. Кроме того, предположим для простоты, что образуются только V и I (бомбардировка легкими ионами). Что нового внесет в рассмотрение неоднородная по глубине генерация дефектов, если по-прежнему считать, что все междоузельные атомы уходят на поверхность? Если $\bar{R}_p \ll 2a$, где $2a$ — толщина облучаемой пластины, то основной поток междоузельных атомов идет в направлении из объема к облучаемой поверхности. Выходом I на другие, боковые, грани можно пренебречь, т. е. кристалл «растет» только навстречу пучку. Приповерхностный слой образца обогатится вакан-

*) Здесь рассматривается сжатие, обусловленное механическими напряжениями. Однако ситуация может быть и обратной, если, например, удаление атома из узла приводит к возникновению электростатического отталкивания между ближайшими ионами, как это должно иметь место в ионных кристаллах.

сиями и будет стремиться сжаться. Однако подложка, прочно сцепленная с облученным слоем, препятствует такому сжатию. В итоге пластина под действием облучения изогнется (рис. 5.12), причем облученный слой окажется растянутым подложкой (без нее он сократился бы больше), а примыкающие к нему слои с равновесной

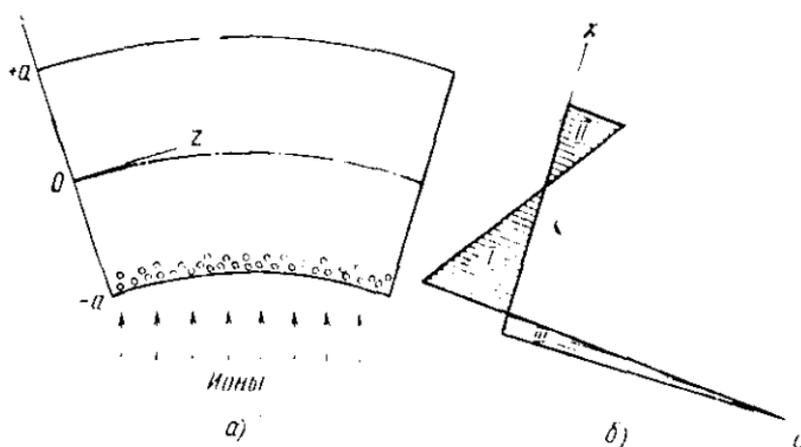


Рис. 5.12. Изгиб тонкого образца за счет накопления вакансий в приповерхностном слое (а) и распределение напряжений по толщине образца (б):

I — область сжатия ($\sigma < 0$); II, III — области растяжения ($\sigma > 0$)

концентрацией вакансий — сжатыми как бы «стягивающей корочкой».

Используя для этого случая выражение, полученное С. П. Тимошенко для напряжений в неравномерно нагретой пластине ($dT/dx \neq 0$; $dT/dy = dT/dz = 0$), можно написать

$$\sigma_y = \sigma_z = \frac{\beta n_v Y}{1 - \nu} - \frac{\beta Y}{2a(1 - \nu)} \int_{-a}^{+a} n_v dx - \frac{3\beta Y x}{2a^3(1 - \nu)} \int_{-a}^{+a} x n_v dx. \quad (5.3)$$

Здесь β — коэффициент контракции *); Y — модуль Юнга; ν — коэффициент Пуассона **); n_v — концентрация

*) Коэффициент контракции, или коэффициент деформации кристаллической решетки, характеризует изменение объема решетки при замене атома в узле примесным атомом (в данном случае вакансией).

**) Коэффициент Пуассона — отношение абсолютного значения относительного поперечного сжатия сечения к относительному продольному удлинению.

вакансий. Последний член выражения (5.3) учитывает ослабление напряжений за счет изгиба. Когда $n_v \neq 0$ лишь в приповерхностной области, толщина которой много меньше $2a$, можно в последнем интеграле считать $x = -a = \text{const}$. Тогда получаем

$$\sigma_y = \sigma_z = \frac{\beta Y}{1-\nu} \left[n_v - \left(\frac{1}{2a} - \frac{3x}{2a^2} \right) \int_{-a}^{+a} n_v dx \right]. \quad (5.4)$$

Очевидно, что вблизи облучаемой поверхности распределение напряжений определяется функцией $n_v(x)$, а в толще, где $n_v = 0$, — вторым и третьим слагаемым. Положение нейтральной линии ($\sigma = 0$) соответствует $x = a/3$.

К сожалению, такие простые представления зачастую очень далеки от действительности, ибо судьба междоузельных атомов и вакансий может быть различной: они могут объединяться друг с другом в комплексы, в плоские и трехмерные образования, захватываться дислокациями и т. п. Поэтому реально в кристалле одновременно присутствуют дефекты разных сортов, для каждого из которых характерно свое распределение по глубине и свой коэффициент контракции. В связи с этим пользоваться формулами (5.3), (5.4) применительно к кристаллам, облученным ионами, надо с большой осторожностью. Заметим кстати, что согласно многочисленным экспериментальным данным знак деформации кремниевых пластин при облучении ионами противоположен изображенному на рис. 5.12.

Наиболее часто наблюдаемым эффектом, приводящим к распуханию (свеллингу), является образование вакансионных пор, которые можно рассматривать как распад пересыщенного раствора вакансий. С ростом дозы число пор уменьшается, а их размеры растут. В кристаллах поры могут иметь «огранку», при которой поверхностная энергия минимальна. В ряде случаев наблюдалось упорядоченное расположение пор в матрице. С проблемой радиационного распухания конструктивных материалов часто сталкиваются в энергетике (атомные электростанции, термоядерные реакторы).

Упомянем еще об одном интересном эффекте, получившем название радиационного роста. Это явление наблюдается в анизотропных кристаллах и состоит в значительном изменении формы кристалла без заметного изменения его объема. Радиационный рост

наблюдали как результат действия осколков деления ядер для α -урана, кадмия, циркония, цинка, титана, при этом длина кристалла изменялась в несколько раз. Ясно, что радиационный рост происходит в результате объемных, а не поверхностных повреждений, так как перенос вещества должен быть значительным. Одно из возможных объяснений радиационного роста состоит в следующем:

анизотропия решетки приводит к анизотропии процесса образования первичных дефектов и к ориентированному зарождению вакансионных и междоузельных дислокационных петель. Если ориентации таких петель различны и если создаваемые ими поля напряжений способствуют их росту за счет присоединения к ним подвижных дефектов в подходящих направлениях, то это может привести к ненасыщаемому переносу вещества и изменению формы кристалла.

Упругие свойства кристаллов, пластичность, ползучесть, хрупкость, твердость, усталостное разрушение.

При описании деформации твердых тел под действием механических нагрузок пользуются диаграммой нагрузка на единицу площади сечения (напряжение σ) — относительная деформация ϵ_d (рис. 5.13). На начальном участке (малые нагрузки) деформация носит упругий характер: здесь $\epsilon_d = \sigma/Y$ и снятие нагрузки возвращает кристалл в исходное состояние. Такой характер деформации наблюдается лишь до некоторого предельного напряжения σ_Y , называемого пределом упругости, т. е. минимального напряжения, после снятия которого появляется остаточная (пластическая) деформация.

При $\sigma > \sigma_Y$ рост σ сопровождается дальнейшей деформацией образца, но прямой пропорциональности между ϵ_d и σ здесь уже нет. Участок $\sigma_Y < \sigma < \sigma_T$ называется областью пластического течения, на нем происходит необратимая деформация твердого тела под действием напряжения.

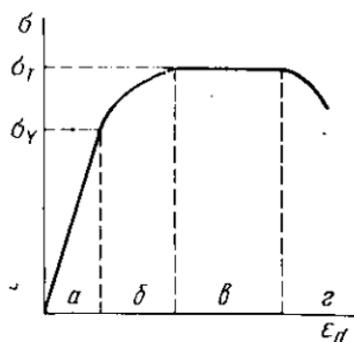


Рис. 5.13. Диаграмма напряжения — деформация для пластичного материала:

α — область упругой деформации; β — область пластичности; γ — область текучести (крип); ϵ_d — область разрушения материала

Как известно, пределы упругости реальных кристаллов в десятки, сотни и более раз ниже, чем теоретические значения σ_y для идеальных кристаллов. Это обусловлено тем, что в реальном кристалле всегда имеются дислока-

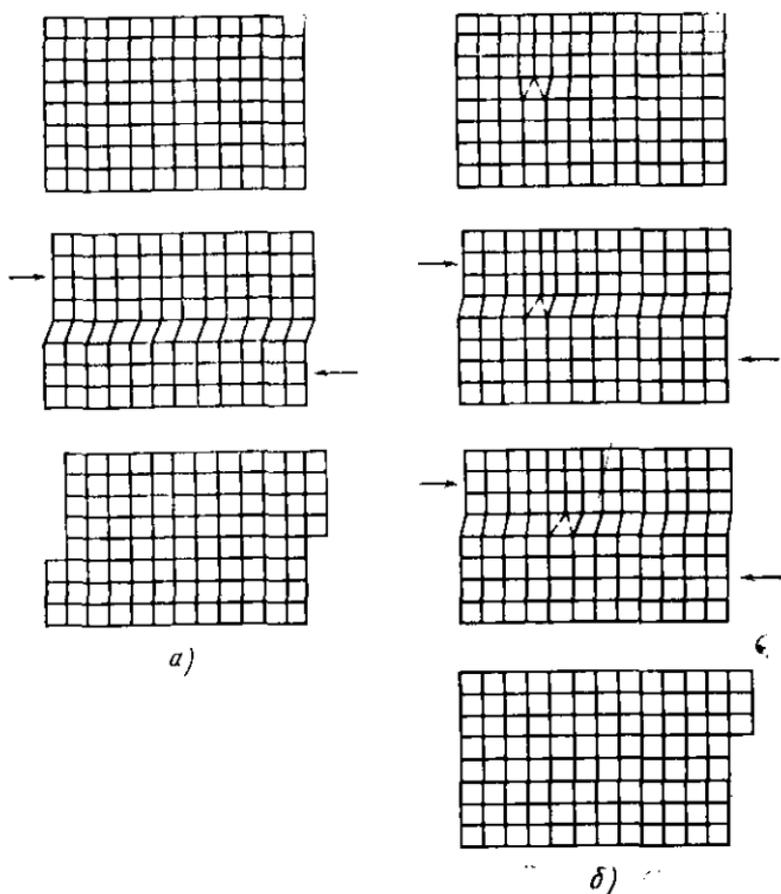


Рис. 5.14. Картина сдвига кристалла на одно межаутомное расстояние в отсутствие (а) и при наличии дислокации (б)

ции, движение которых под действием нагрузки обеспечивает его пластичность. На рис. 5.14 показаны картины пластической деформации сдвига в идеальном кристалле (а) и в кристалле с краевой дислокацией (б). В первом случае критическое значение напряжения сдвига можно оценить таким образом. Работа по перемещению каждого атома на одно межаутомное расстояние ($\sim 10^{-10}$ м) равна примерно 1 эВ. Тогда критическое значение напряжения сдвига при синхронном скачке всех атомов (на

площадке 1 м^2 примерно 10^{19} атомов) составит $10^{19} \cdot 1 \times \times 1,6 \cdot 10^{-19} / 10^{-10} \approx 10^{10} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$. Критическое напряжение сдвига для реальных кристаллов обычно в 10^2 – 10^3 раз меньше этого значения, следовательно, должен «работать» другой механизм сдвига. Из рис. 5.14, б видно, что движение краевой дислокации также приводит к сдвигу части кристалла на одно межатомное расстояние. Очевидно, что для осуществления такого движения требуются существенно меньшие усилия хотя бы из-за того, что число атомов, совершающих элементарный скачок, например, при длине дислокации $L_D = 1 \text{ м}$ составляет лишь $\sim \sqrt{10^{19}} \approx 3 \cdot 10^9$, остальные же атомы смещаются под нагрузкой на расстояния, лежащие еще в области упругой деформации. Перемещение дислокации на одно межатомное расстояние становится возможным при $\sigma_{Y, \text{эксп}} \ll \ll \sigma_{Y, \text{теор}}$ также потому, что под действием нагрузки перестройка должна происходить лишь в той области, где межатомные расстояния изменены, а следовательно, энергии связи атомов понижены.

Качественно ясно, что пластичность должна зависеть от числа дислокаций и их способности перемещаться. Вместе с тем вблизи каждой дислокации имеется поле напряжений, обусловленное деформацией решетки. Если в кристалл вводятся подвижные дефекты за счет облучения или последующего отжига при высокой температуре, то под действием поля напряжений они перераспределяются, окружая дислокации облаками Коттрелла. Для твердого раствора замещения атомы, имеющие размеры, меньшие размеров атомов матрицы, скапливаются в сжатых областях, а примесные атомы большего размера — в растянутых. Такое перераспределение атомов уменьшает энергию кристалла, снимая напряжения. Следствием этого, однако, явится также то, что дислокации окажутся как бы привязанными к своим облакам, пластичность кристалла уменьшится, а предел упругости возрастет. Таким образом, легирование может приводить к своеобразному *упрочнению твердых тел*: для перехода от упругой к пластической деформации теперь нужно «оторвать» дислокацию от окружающего ее облака.

Если ионным облучением вводят неподвижные дефекты — разупорядоченные области, это все равно скажется на пластичности материала. Действительно, при наложении нагрузки, достаточной для движения дислокации, она начнет перемещаться по кристаллу и сама

подойдет к дефектам, за которые «зацепится». Таким образом, введение радиационных дефектов затрудняет движение дислокаций, уменьшает их подвижность, а следовательно, и пластичность материала.

Ясно, что указанные причины должны приводить к увеличению и предела ползучести, или текучести, σ_T . Напомним, что ползучесть, или крип, — это рост пластической деформации со временем при постоянной нагрузке.

Уменьшение пластичности материала, естественно, должно сопровождаться *увеличением его хрупкости*. Разрушение, наступающее после незначительной пластической деформации (или без нее), называется хрупким разрушением. Когда критическое напряжение для хрупкого разрушения $\sigma_{хр} > \sigma_T$, материал пластичен. Если облучением удастся настолько повысить предел текучести, что соотношение станет обратным, т. е. $\sigma_T > \sigma_{хр}$, кристалл перейдет в хрупкое состояние.

Еще одна характеристика механических свойств твердых тел — твердость, т. е. способность оказывать сопротивление вдавливанию или царапанию. Очевидно, что в результате облучения твердость должна изменяться так же, как и предел текучести.

Повышение твердости сталей и некоторых других материалов наблюдается экспериментально как при нейтронном облучении, так и под действием ионной бомбардировки. Следует иметь в виду, однако, что в последнем случае ответственными за изменение твердости могут быть не только эффекты блокировки дислокаций имплантированной примесью или радиационными дефектами, но и фазовые превращения.

Действие циклических нагрузок приводит к тому, что тело разрушается при значительно меньших напряжениях, чем при статическом нагружении. Это явление получило название усталости. Считается, что усталостное разрушение проходит через две стадии. На первой стадии под действием циклически повторяющейся нагрузки происходит перемещение дислокаций, которое приводит к образованию сперва линий, а потом полос скольжения. Из полос скольжения образуются трещины, развитие которых (вторая стадия) заканчивается разрушением образца. При облучении ионами из-за подавления способности дислокаций перемещаться под действием нагрузки должен повышаться предел усталости. Так, например, после бомбардировки ионами

азота с энергией 200 кэВ (доза $2 \cdot 10^{17}$ см⁻²) время, в течение которого не происходило разрушения образца из нержавеющей стали при циклическом нагружении, возросло в 8 раз.

В этом параграфе изменение механических свойств твердых тел при ионном облучении мы объясняли изменением числа и подвижности дислокаций. Нельзя забывать, однако, и о том, что в случае, когда глубина проникновения ионов существенно меньше толщины образца, в приповерхностном слое (см. рис. 5.12) возникают сильные неоднородные напряжения, которые также изменяют свойства материала, а кроме того, могут складываться (вычитаться) с напряжениями, приложенными извне.

Трение и износостойчивость. Коэффициент трения при движении одного тела по поверхности другого определяется прежде всего рельефом трущихся поверхностей. В результате ионного травления изменяется рельеф поверхности (форма и размеры шероховатостей). Это приводит к изменению коэффициента трения.

На значение коэффициента трения влияют также пластичность, хрупкость и другие механические свойства приповерхностного слоя материала. Действительно, для реальных поверхностей коэффициент трения может повышаться вследствие увеличения пределов упругости и текучести. В материале же с высокой пластичностью длительное трение тел друг о друга должно привести к сглаживанию рельефа, поверхности «приработаются», «притрутся».

Известен и другой эффект. Если две достаточно гладкие и чистые поверхности привести в соприкосновение, то может произойти прилипание тел друг к другу, или адгезия. Работа, которую необходимо затратить на разъединение этих контактирующих тел, определяется свободной энергией адгезии $E_A = (\sigma_{12} - \sigma_{10} - \sigma_{20}) S_A$. Здесь S_A — площадь поверхности соприкосновения; σ_{10} и σ_{20} — коэффициенты поверхностного натяжения для первого и второго тел до соприкосновения; σ_{12} — коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела после соприкосновения тел.

Так как при ионной бомбардировке может измениться химический состав приповерхностного слоя (либо в результате ионного синтеза, либо в результате изменения химической активности поверхности), то соответственно изменится и поверхностное натяжение, а следовательно,

и коэффициент трения. Создание поверхностного слоя с особыми свойствами в этом случае эквивалентно введению твердой смазки в зазор между трущимися поверхностями.

Из экспериментов следует, что при ионной бомбардировке коэффициент трения может как уменьшаться, так и увеличиваться, причем направление его изменения зависит от сорта ионов. Так, в одном из опытов при облучении стали ионами криптона коэффициент трения не изменялся, а при облучении ионами олова — уменьшался примерно в два раза (в обоих случаях $E_1 \approx 400$ кэВ, $\Phi = 3 \cdot 10^{16}$ см⁻²). Вместе с тем при бомбардировке ионами аргона более высокими дозами $\Phi \approx 10^{17} \div 10^{18}$ см⁻² наблюдали увеличение коэффициента трения стали. Уменьшение коэффициента трения примерно в 100 раз наблюдали при бомбардировке полиэтилена и полипропилена атомами гелия с энергией 2 кэВ *). В этих экспериментах удалось получить коэффициенты трения в паре полимер — сталь ниже 0,002. Полученные аномально низкие значения коэффициентов трения были объяснены образованием специфических поверхностных структур в результате ориентации молекул полимера.

Ионной бомбардировкой удается также повышать износостойчивость материалов (сталь, алюминий и др.), причем эффект может быть очень значительным (в 10—30 раз). Однако заметное повышение износостойчивости наблюдается лишь при сравнительно высоких дозах облучения $\Phi = 10^{16} \div 10^{17}$ см⁻².

Внутреннее трение. При деформировании кристалла в нем возникают напряжения, под действием которых, будучи выведенным из состояния термодинамического равновесия, кристалл стремится перейти в другое, соответствующее новым условиям равновесное состояние. Например, если изогнуть кристалл, то равномерно распределенные по объему вакансии будут стремиться перераспределиться, перетекая из растянутой в сжатую область. Если в кристалле имеются краевые дислокации, то они будут перемещаться, так как под действием поля напряжений существует направленный поток атомов (атомы стремятся перейти из сжатой в растянутую область кристалла). При больших напряжениях возможен отрыв дислокаций от точек их закрепления. Все эти и по-

*) Эффект был обнаружен Е. А. Духовским и В. Л. Тальрозе с сотрудниками.

добные им процессы приводят к возникновению так называемого внутреннего трения, т. е. к необратимым превращениям механической энергии в теплоту. Именно в результате внутреннего трения нагревается проволочка, когда ее пытаются сломать, перегибая многократно то в одну, то в другую сторону.

При периодическом деформировании могут иметь место три случая:

а) процесс деформации производится настолько медленно, что в каждый момент времени в твердом теле успевает установиться термодинамическое равновесие;

б) период T_p изменения знака деформации (растяжение, изгиб, кручение) во много раз меньше характерного времени релаксации τ , т. е. времени, которое необходимо кристаллу для перехода (после наложения поля напряжений) в новое равновесное состояние. В этом случае релаксационные процессы не протекают, так как направление деформирующего поля изменяется слишком быстро;

в) время релаксации $\tau \approx T_p$. В этом случае потери на внутреннее трение максимальны.

Внутреннее трение должно приводить к затуханию свободных колебаний макроскопического кристалла, поэтому экспериментальное исследование внутреннего трения можно осуществить путем измерения логарифмического декремента затухания. Пусть кристаллическая пластинка колеблется по закону $X(t) = X_0 e^{-\alpha t} \sin \omega t$, где X — значение отклонения произвольной точки пластинки от исходного равновесного положения; X_0 — амплитуда; ω — циклическая частота колебаний; t — время; α — характеризует скорость затухания колебаний. Из-за внутреннего трения амплитуда свободных колебаний уменьшается во времени по закону $e^{-\alpha t}$, а энергия колебаний по закону $e^{-2\alpha t}$. Логарифмический декремент затухания $\delta = \ln \{X(t)/[X(t+T_p)]\} = \alpha T_p$ характеризует уменьшение амплитуды колебаний за период. Очевидно, что относительное рассеяние упругой энергии за один период колебаний $\Delta E/E = 2\delta$.

Введение радиационных дефектов приводит к изменению внутреннего трения из-за закрепления дислокаций примесями или дефектами, появления радиационных дефектов, симметрия которых не совпадает с симметрией решетки, и т. п. Рассмотрим вторую причину.

Пусть в двухмерном кристалле, имеющем ось симметрии четвертого порядка, облучением созданы дефекты

типа расщепленного междоузлия, т. е. гантельные конфигурации. Считаем, что дефекты — гантели имеют две разрешенные ориентации в кристалле: ось гантели направлена или вдоль оси $\langle 01 \rangle$, или вдоль оси $\langle 10 \rangle$. В недеформированном кристалле обе эти ориентации равноправны, т. е. обоим состояниям соответствует одно

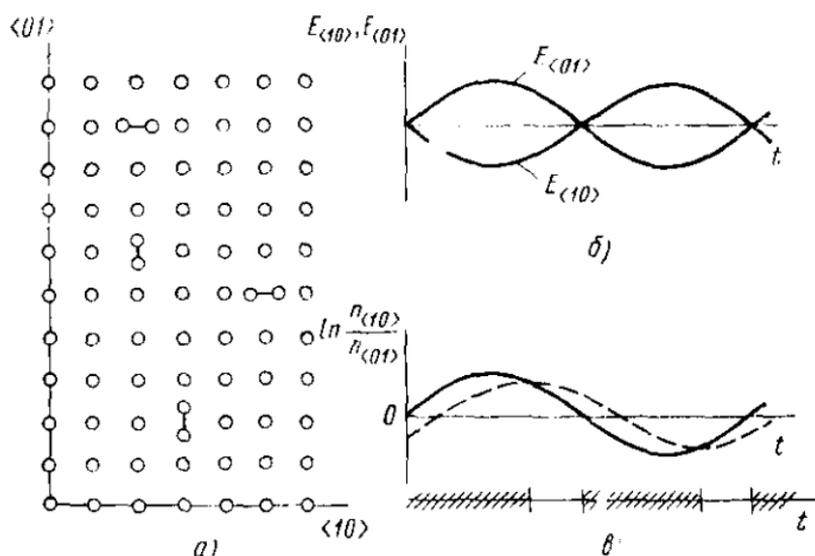


Рис. 5.15. Дефекты-гантели в двумерной квадратной решетке (а) и изменение во времени при знакопеременной нагрузке энергетического положения уровней, соответствующих двум возможным конфигурациям гантелей (б), а также логарифма относительной заселенности состояний $E_{\langle 10 \rangle}$ и $E_{\langle 01 \rangle}$ (в): сплошная линия соответствует $\tau \ll T_p$; штриховая линия — $\tau \approx T_p$. Для последнего случая штриховкой на оси времени показаны участки, соответствующие выделению теплоты

и то же значение энергии, а следовательно, состояния имеют одинаковую заселенность (рис. 5.15, а). Если кристалл сжать*) вдоль оси $\langle 01 \rangle$, то равноправие состояний нарушится, ориентация гантели $\langle 10 \rangle$ окажется более выгодной, чем ориентация $\langle 01 \rangle$, так как первой ориентации соответствует более низкое энергетическое состояние, чем второй. Дефекты будут переходить в более низкое энергетическое состояние, что должно сопровождаться выделением теплоты. При знакопеременной

*) При изгибе пластинки одна ее половина сжимается, а вторая — растягивается.

нагрузке в течение некоторых отрезков времени в верхнем состоянии частиц окажется меньше, чем должно быть при равновесных условиях для данного энергетического расположения уровней. В этом случае должны преобладать переходы с отбором тепловой энергии от кристалла. Однако нетрудно заметить, что при $\tau \approx T_p$ в среднем преобладают переходы с выделением тепловой энергии, т. е. с превращением энергии механических колебаний в тепловую энергию решетки.

Время релаксации дефектов τ связано с температурой T соотношением

$$1/\tau = \nu_0 \exp[-U/(kT)],$$

где ν_0 — коэффициент пропорциональности; U — энергия активации переориентации гантели. Поэтому, если изменять температуру пластинки, в которой возбуждены свободные колебания, то на зависимости $\delta(T)$ можно увидеть довольно узкий максимум, соответствующий интервалу температур, при которых выполняется условие $\tau \approx T_p$. Именно таким образом было обнаружено несколько пиков на температурной зависимости логарифмического декремента затухания колебаний кремниевой пластинки, облученной ионами бора, и определены типы радиационных дефектов, энергии активации переориентации, температуры и энергии активации отжига (табл. 5.1). Пик, соответствующий нейтральной $\langle 100 \rangle$ гантельной конфигурации из двух атомов Si, в этом эксперименте появляется только после отжига при $T \geq 500$ К.

§ 5.8. Фазовые переходы

Влияние ионной бомбардировки на параметры фазовых переходов в твердых телах представляет интерес прежде всего в связи с работами по созданию *высокотемпературных сверхпроводящих материалов*. Многочисленными экспериментами было показано, что с помощью ионных пучков можно изменять температуру перехода в сверхпроводящее состояние T_c , а также критические значения тока I_c и магнитного поля H_c .

В общем случае под действием ионной бомбардировки может происходить как увеличение, так и уменьшение T_c , I_c , H_c . Так, например, температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c в результате ионного облучения понижается для V, Nb, Ta и повышается для Mo, W, Re. Эти изменения в зависимости от материала

Матрицы, ее температуры во время облучения и при последующем отжиге, сорта ионов, могут быть обусловлены как внедрением примеси, так и образованием разнообразных радиационных дефектов. Кроме того, как всегда при имплантации больших доз возможны синтез новых соединений и создание сверхпроводящих много-

Таблица 5.1

Тип дефекта	Энергия активации переориентации, эВ	Энергия активации отжига, эВ	Температура отжига, К
Нейтральная $\langle 100 \rangle$ гантель из атомов В и Si	0,29	1,7	530
Однократно отрицательно заряженная $\langle 100 \rangle$ гантель из атомов В и Si	0,4	1,8	550
Однократно положительно заряженная $\langle 110 \rangle$ гантель из двух атомов Si	0,7	0,85	370
Нейтральная $\langle 100 \rangle$ гантель из двух атомов Si	0,92	1,5	560

компонентных сплавов. Ионная имплантация в этом случае является незаменимым методом, ибо позволяет, во-первых, получать практически любые многокомпонентные комбинации, а во-вторых, плавно и с высокой точностью управлять процентным содержанием того или иного компонента. В качестве примера на рис. 5.16 приведена зависимость T_c от концентрации меди в системе Pd—Cu—Н. Сверхпроводящие пленки изготавливали имплантацией ионов водорода в сплавы Pd—Cu различного состава, причем для каждого состава подбирали оптимальную дозу ионов. Серьезная трудность, с которой приходится сталкиваться в работах по созданию сверхпроводящих материалов, состоит в том, что синтезируемые сплавы и соединения зачастую оказываются термодинамически неравновесными, т. е. неустойчивыми.

Другой интересный пример влияния имплантации на температуру фазового перехода — *эпитаксиальная крис-*

галлизация аморфизованного ионной бомбардировкой слоя. Если сначала бомбардировкой ионами Si^+ в монокристалле Si создать аморфный слой толщиной 300—

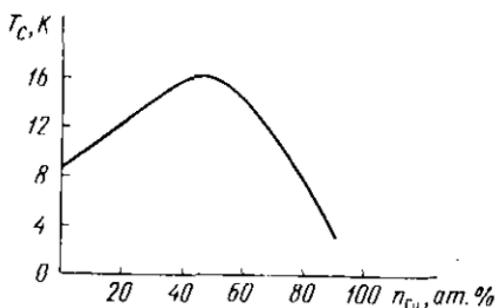


Рис. 5.16. Зависимость T_c для Pd—Cu—N от процентного содержания меди в исходном сплаве Pd—Cu

400 нм, затем имплантировать в него ионы B^+ , N^+ , O^+ , P^+ и др., после чего, например, методом обратного резерфордовского рассеяния исследовать эпитаксиальную рекристаллизацию аморфной фазы на монокристаллической подложке, то можно обнаружить, что скорость кристаллизации в твердом состоянии, определяемая как скорость движения границы раздела аморфный слой — кристалл, существенно меняется, если концентрация имплантированной примеси превышает 0,1%.

Замечено, что внедрение B^+ , P^+ , As^+ увеличивает скорость кристаллизации, а N^+ , O^+ , Ag^+ — уменьшает ее (рис. 5.17). Так, например, если в легированном Si (100) при 525°C скорость движения фронта кристаллизации равна 3 нм/мин, то после внедрения 0,5% фосфора или кислорода она составляет ~ 18 и 0,25 нм/мин соответственно.

Как показывают эксперименты, за счет введения примеси в кремний и германий

можно сдвигать температуру, соответствующую $v_{кр} = \text{const}$, на $50-100^\circ$ в ту или иную сторону. Это очень важно для практики, поскольку в технологии иногда желательно понижать температуру кристаллизации, чтобы

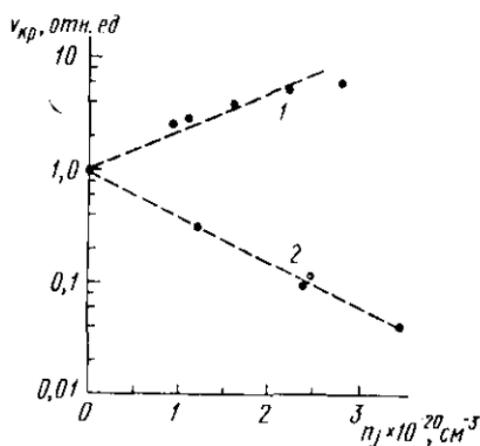


Рис. 5.17. Зависимость нормированной скорости рекристаллизации кремния от концентрации примеси:

1 — фосфора, отжиг при 475°C ; 2 — кислорода, отжиг при 550°C

не изменить свойства полупроводниковой структуры, созданные предыдущими обработками. С другой стороны, есть задачи (например, создание световодов), когда необходимо сохранить метастабильную аморфную фазу, т. е. замедлить процесс кристаллизации.

Еще более значительные сдвиги температуры кристаллизации наблюдались для аморфных диэлектрических пленок: при ионной бомбардировке SiO_2 и Si_3N_4 температура кристаллизации снижалась от 1000 и 1100° С соответственно до 500 – 600° С.

С помощью ионных пучков можно направленно изменять параметры и других фазовых переходов. Так, на рис. 5.18 показано влияние ионной бомбардировки на фазовый переход полупроводник — металл в двуокиси ванадия. Параметры фазового перехода контролировали путем измерения коэффициента отражения света R_γ пленочной системы $\text{VO}_2\text{—Al}$. Видно, что при бомбардировке точка перехода сдвигается в область более низких температур, петля гистерезиса сужается, скачок оптических свойств уменьшается за счет уменьшения R_γ для низкотемпературной полупроводниковой фазы.

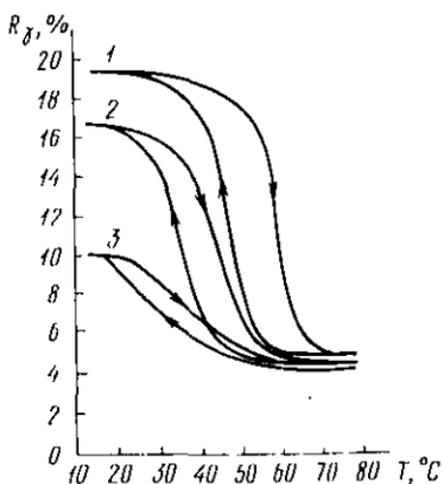


Рис. 5.18. Зависимость $R_\gamma(T)$ для $\lambda = 0,63$ мкм в VO_2 после бомбардировки ионами Ag^+ с $E_1 = 40$ кэВ и Φ , см⁻²:
1 — 0; 2 — $6 \cdot 10^{18}$; 3 — $1,25 \cdot 10^{19}$

§ 5.9. Взаимодействие атомных частиц с облученными материалами, эмиссионные явления

Изменение структуры и элементного состава при ионной бомбардировке неизбежно должно сказаться и на характеристиках процессов взаимодействия атомных частиц с твердыми телами. Для простоты будем рассматривать либо только влияние изменения элементного состава, либо только влияние структурных превращений, хотя иногда, как, например, при ионном синтезе, разделить их принципиально невозможно.

Изменение элементного состава. При имплантации больших доз примеси происходит заметное изменение элементного состава, а следовательно, и тормозной способности среды. Исследовать распределение примеси по глубине образца, определить ее количество можно при изучении вторично-эмиссионных явлений (появляются оже-пики примеси в спектре вторичных электронов, новые линии в энергетическом спектре однократно рассеянных ионов, в спектре характеристического рентгеновского излучения и т. п.).

Внедрение больших количеств примеси сказывается также на значениях интегральных коэффициентов, характеризующих вторично-эмиссионные явления. Известно, что коэффициент отражения электронов увеличивается с ростом порядкового номера Z элемента. Поэтому при имплантации тяжелых ионов в мишень из легких атомов будет увеличиваться эффективное значение Z среды, а следовательно, и коэффициент отражения электронов, и наоборот.

Имплантация ионов щелочных и щелочноземельных металлов в Ni, Mo, Si, GaAs и ряд других материалов повышает выход вторичных электронов, в результате чего коэффициент вторичной электронной эмиссии возрастает в несколько раз и может достигать значений $\sigma \approx 3-6$. Рост вторичной эмиссии происходит за счет медленных вторичных электронов и, по-видимому, в основном обусловлен уменьшением работы выхода материала мишени.

Важные результаты были получены при имплантации ионов цезия в ZrN. Термоэлектронную работу выхода нитрида циркония удалось понизить за счет имплантации от 4 до 2,2 эВ. Изменения $e\phi$ оказались весьма устойчивыми: ни пребывание в атмосфере, ни прогрев в течение 4000 ч при температуре 1500 К не привели к видимым изменениям этого значения. Таким образом, появилась возможность использовать имплантированный цезием нитрид циркония как в качестве материала анода в термоэлектронных преобразователях тепловой энергии в электрическую, так и в качестве эффективного термоэмиттера.

Изменение структуры. Накопление структурных дефектов при ионной бомбардировке в первую очередь сказывается в тех случаях, когда объектом является монокристалл.

Ранее упоминалось о подавлении каналирования путем предварительной аморфизации приповерхностного слоя ионной бомбардировкой. Ясно, что накопление структурных дефектов должно сопровождаться увеличением числа обратно рассеянных ионов, если первичный ионный пучок ориентирован вдоль одной из главных осей кристалла. Этот эффект используют при исследовании радиационного разрушения монокристаллов методом обратного резерфордовского рассеяния.

Из-за упорядоченного расположения атомов в монокристалле коэффициенты ионно-электронной эмиссии (ИЭЭ), ионно-ионной эмиссии (ИИЭ) и катодного распыления (КР) зависят от ориентации первичного ионного пучка относительно главных кристаллографических осей. Эти явления получили названия соответственно анизотропии ИЭЭ и т. п. Примером является зависимость, приведенная на рис. 5.19. Видно, что на коэффициент ионно-электронной эмиссии γ влияет изменение угла падения θ ионов ксенона на кристалл германия. Минимумы функции $\gamma(\theta)$ (кривая 3) соответствуют совпадению оси ионного пучка с кристаллографическими направлениями $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 112 \rangle$.

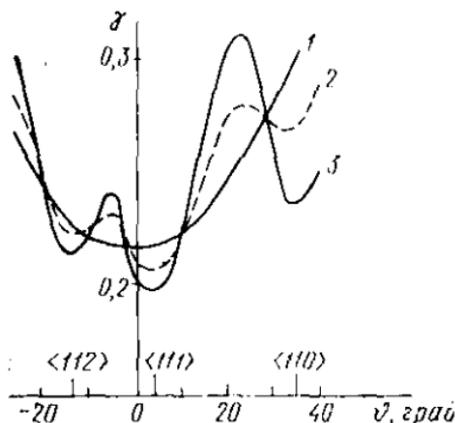


Рис. 5.19. Зависимость $\gamma(\theta)$ для монокристалла германия, облучаемого ионами ксенона с $E_1 = 10$ кэВ и $j = 8$ мкА/см² при разных температурах облучения, К:

1 — 593; 2 — 604; 3 — 611

Глубины выхода вторичных частиц при ИЭЭ, ИИЭ и КР обычно составляют 1—2 нм. В связи с этим описание анизотропии указанных явлений в рамках представления о каналировании ионов было бы не вполне точным, ибо каналированный поток в столь тонких слоях еще не успевает сформироваться. Объяснение анизотропии ИИЭ, ИЭЭ и КР может быть дано на основе так называемой модели прозрачности кристалла, в которой учитывается затенение атомов нижележащих слоев атомами поверхностного слоя.

Пользуясь представлениями этой модели, можно ка-

чественно объяснить, например, анизотропию ИЭЭ следующим образом. Ионно-электронная эмиссия является результатом возбуждения электронов в парных столкновениях ионов с атомами мишени. Возбуждение высокоэнергетичных электронов, способных в дальнейшем преодолеть потенциальный барьер на границе кристалл — вакуум, возможно лишь при близких столкновениях, т. е. при столкновениях с малым прицельным параметром удара. Число же таких столкновений из-за экранировки, т. е. затенения нижележащих атомов верхними, будет, очевидно, уменьшаться при приближении оси пучка к кристаллографическому направлению с низкими индексами. Это и приводит к появлению соответствующего минимума на зависимости $\gamma(\theta)$.

Когда ионной бомбардировкой создают дефекты, качество затенения атомов атомами вышележащих слоев ухудшается, число близких столкновений, сопровождающихся возбуждением электронов с высокой энергией, в слое, откуда возможен их выход в вакуум, возрастает, и в результате увеличивается коэффициент γ . «Заплывание» минимумов для кристалла с большим числом дефектов иллюстрируется кривой 2 (рис. 5.19), полученной при более низкой, чем кривая 3, температуре мишени.

Следует иметь в виду, что все данные, представленные на рис. 5.19, были получены при непрерывном ионном облучении для установившихся состояний бомбардируемого кристалла, условия измерения зависимостей 1, 2 и 3 отличались лишь температурой мишени. При высокой температуре (кривая 3) отжиг дефектов идет очень интенсивно и их концентрация в установившемся режиме столь мала, что еще не чувствуется. С уменьшением температуры вероятность отжига уменьшается, а поэтому скорости отжига и генерации дефектов становятся равными при более высокой концентрации дефектов (кривая 2). Наконец, при еще более низкой температуре облучения происходит аморфизация кристалла (кривая 1).

До сих пор говорилось только о влиянии структурного разупорядочения на характеристики взаимодействия ионов с кристаллами. Влияние дефектов, образовавшихся при ионной бомбардировке, и связанные с этим отступления от периодического расположения атомов проявляются, конечно, и при взаимодействии электронов с кристаллами.

Радиационные дефекты существенно влияют также

на процессы взаимодействия атомных частиц с поликристаллами и аморфными материалами. Так, например, путем бомбардировки ионами инертных газов удастся в 2—3 раза уменьшить коэффициент катодного распыления фоторезистов, что дает большой практический эффект при ионном травлении микроструктур через резистивные маски.

В заключение отметим, что не только имплантация, но и создание ионами радиационных дефектов обычно сопровождается изменением работы выхода материала. Это наиболее характерно для полупроводников или диэлектриков, поскольку радиационным дефектам соответствуют локальные уровни в запрещенном интервале энергий между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны. Накопление таких уровней изменяет положение уровня Ферми в запрещенной зоне и может быть зарегистрировано при измерении контактной разности потенциалов или термоэлектронной эмиссии. Изменение термоэлектронной эмиссии в результате ионной бомбардировки наблюдали для оксидного катода.

ГЛАВА 6

РАСПЫЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ИОНАМИ

Как уже неоднократно отмечалось, бомбардировка поверхности твердого тела ионами с достаточно высокой энергией сопровождается эмиссией частиц вещества мишени в вакуум, т. е. распылением мишени. Это явление впервые наблюдалось как разрушение катодов в газоразрядных приборах и поэтому было названо катодным распылением.

Катодное распыление, или распыление ионной бомбардировкой, широко используют в технологии для очистки поверхностей от различных загрязнений; размерной обработки в микроэлектронике; полировки оптических поверхностей; контролируемого удаления материала с поверхности при проведении послойного анализа; нанесения пленок и т. п.

С другой стороны, распыление ограничивает предельную концентрацию имплантируемой примеси; приводит к появлению проводящих пленок на изоляторах технологических установок и разрушению катодов в электровакуумных и газоразрядных приборах и устройствах; вызы-

1.
вает эрозию электродов в ионных источниках и ионных двигателях, а также загрязнение плазмы продуктами распыления материала стенок в установках управляемого термоядерного синтеза.

§ 6.1. Основные закономерности и механизм распыления

За исключением специально оговоренных случаев, будем рассматривать только физическое распыление, пренебрегая химическим взаимодействием падающих частиц с атомами мишени.

Эффективность распыления принято характеризовать коэффициентом катодного распыления S . Естественно, что S , как величина среднестатистическая, может выражаться нецелым числом. Следует сразу же оговориться, что при распылении частицы могут покидать поверхность в разных зарядовых состояниях — нейтральном, положительно и отрицательно заряженном. В двух последних случаях имеем дело соответственно с положительной и отрицательной ионно-ионными эмиссиями.

Очевидно, что физическое распыление является результатом передачи атомам мишени кинетической энергии, вносимой первичным бомбардирующим ионом. Для того чтобы атом покинул поверхность твердого тела, эта энергия должна превышать энергию связи атома с ним. Естественным результатом такого подхода является введение понятия пороговой энергии распыления E_s . Если энергия налетающей частицы $E_1 < E_s$, то атому мишени не может быть сообщена энергия, большая энергии связи, и распыления не происходит. При $E_1 \geq E_s$ с ростом энергии E_1 увеличивается количество атомов в поверхностных слоях мишени, которым в результате торможения первичного иона будет передана энергия, большая энергии связи. Таким образом, рост E_1 в припороговой области энергий должен сопровождаться быстрым увеличением S . Обычно энергия порога распыления E_s для разных комбинаций ион — твердое тело составляет 10—30 эВ. Следует иметь в виду, однако, что понятие пороговой энергии распыления удобно вводить для идеализированной модели твердого тела. Для реальных твердотельных мишеней из-за наличия ступенек атомного размера на поверхности, адсорбированных или примесных атомов, различных дефектов структуры, например дислокаций, характерно не одно дискретное значение энергии связи, а некоторое распре-

деление по энергиям. Вследствие этого, а также из-за теплового движения атомов поверхностного слоя четко выраженного энергетического порога распыления в экспериментах наблюдать не удается.

Передача атомам мишени энергии и импульса, необходимых для того, чтобы они покинули твердое тело и вышли в вакуум, может осуществляться разными путями. На рис. 6.1, а показан механизм распыления «рикоше-

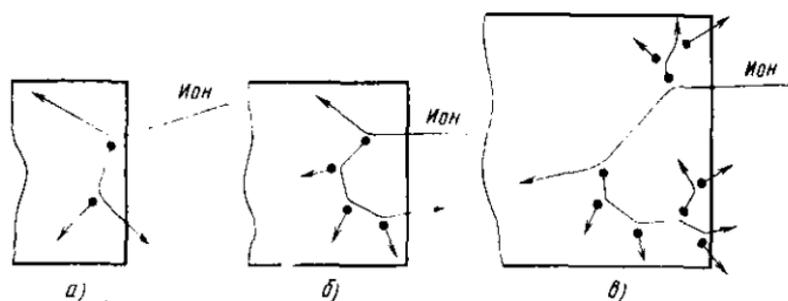


Рис. 6.1. Схемы столкновений, приводящих к распылению:

а — вылет рикошетом; б — выход первично смещенных атомов отдачи; в — выбивание атомов в каскаде столкновений

том», когда атом отдачи, получивший энергию от первичного иона, столкнувшись с другим атомом мишени, сразу же рикошетом вылетает в вакуум. Схема на рис. 6.1, б соответствует распылению атомов отдачи, получивших энергию непосредственно от первичного иона. До выхода в вакуум атом претерпевает серию последовательных столкновений, при каждом из которых уменьшается его энергия и изменяется направление движения. Наконец, на рис. 6.1, в показан каскад столкновений, рожденный первичным ионом. В результате передачи энергии от первоначально смещенных атомов другим атомам мишени и далее происходит ее распыление. Рис. 6.1, а и 6.1, б соответствуют быстрым процессам, для которых характерны времена $t \sim 10^{-15} \div 10^{-14}$ с, а рис. 6.1, в — медленным процессам с характерными временами $t \sim 10^{-14} \div 10^{-12}$ с. Кроме этих процессов вклад в распыление могут давать также фокусированные столкновения, о которых подробнее будет рассказано при обсуждении углового распределения рассеянных частиц.

Очевидно, что эмиссия атомов при бомбардировке ионами может быть также обусловлена их термическим испарением из области теплового пика. Характерное время этого процесса лежит в интервале $10^{-12} - 10^{-10}$ с.

В предположении, что именно представленные на рис. 6.1 процессы определяют распыление твердых тел ионами, П. Зигмунд разработал теорию катодного распыления аморфных и поликристаллических материалов, наилучшим образом описывающую экспериментально наблюдаемые закономерности этого явления. Согласно этой теории коэффициент катодного распыления S пря-

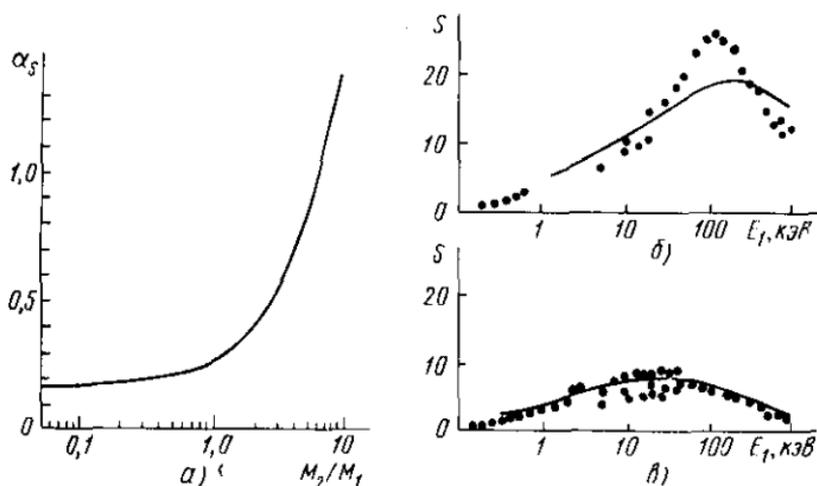


Рис. 6.2. Усредненная зависимость α_s от отношения масс атома мишени и иона, рассчитанная для потенциалов $V(r) \sim r^{-2}$ и $V(r) \sim r^{-3}$ (а) и зависимости $S(E_1)$ для меди, облученной ионами Xe^+ (б) и Ar^+ (в):

сплошная линия — расчет по формуле (6.1); точки — экспериментальные данные

мо пропорционален сечению упругого торможения S_n при $E = E_1$ и обратно пропорционален энергии E_b связи атомов на поверхности. В области энергий ионов $E_1 \geq 1$ кэВ эта зависимость с достаточной точностью описывается формулой

$$S = 4,2 \cdot 10^{14} \alpha_s S_n / E_b. \quad (6.1)$$

Здесь E_b выражено в эВ; S_n — в эВ·см²; $4,2 \cdot 10^{14}$ — множитель, имеющий размерность см⁻²; α_s — безразмерный коэффициент, характеризующий эффективность передачи энергии, который зависит от отношения масс взаимодействующих частиц и слабо изменяется с энергией первичных ионов. Для интервала, где безразмерная энергия первичных ионов $\epsilon_1 < 2$ (см. гл. 2), функция $\alpha_s(M_2/M_1)$ при нормальном падении пучка ионов ($\phi = 0^\circ$) показана на рис. 6.2, а. Рост α_s с увеличением M_2/M_1 является

следствием увеличения вероятности рассеяния первичного иона на большие углы, в результате чего часть каскадов столкновений оказывается сконцентрирована вблизи поверхности. При $M_2/M_1 < 1$ ион движется практически по прямой линии и большинство столкновений в каскадах происходит уже далеко от поверхности, откуда выход атомов в вакуум затруднен.

Энергии E_b связи атомов на поверхности для различных материалов обычно лежат в интервале 2—8 эВ. Эти

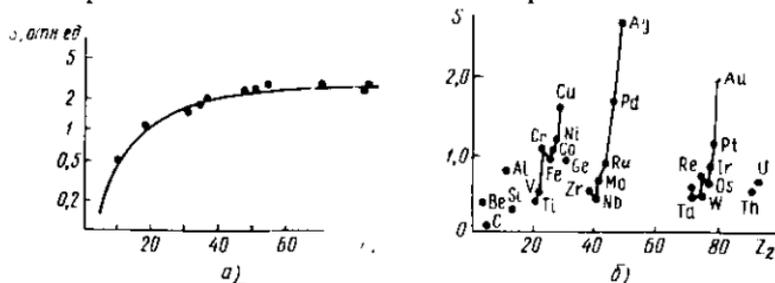


Рис. 6.3. Зависимости $S(Z_1)$ при облучении кремния различными ионами с $E_1 = 45$ кэВ (а):

сплошные линии — расчет, точки — экспериментальные данные, и $S(Z_2)$ при бомбардировке различных элементов ионами аргона с $E_1 = 400$ эВ (б)

значения энергий несколько меньше, чем значения соответствующих величин в объеме, так как прочность закрепления атома в узле решетки зависит от числа связей, а на поверхности часть из них оборвана. Иными словами, в общем случае E_b меньше пороговой энергии смещения E_d , характеризующей образование радиационных дефектов в объеме (см. гл. 3). С другой стороны, поскольку катодное распыление является неравновесным процессом, значения энергии E_b могут несколько превышать значения энергии сублимации.

На рис. 6.2, б, в показаны зависимости коэффициента распыления меди от энергии ионов ксенона и аргона. Заметим, что при теоретическом расчете по (6.1) $S_n(E_1)$ вычислялись для потенциала Фирсова (2.8). Видно, что теория и эксперимент неплохо согласуются друг с другом. Общий вид функции $S(E_1)$, а именно рост при низких энергиях, наличие максимума и спад при больших энергиях, отражает характер изменения с энергией сечения упругого торможения S_n .

На рис. 6.3, а приведена типичная зависимость коэффициента распыления от заряда ядра бомбардирующих

ионов; при $E_1 = \text{const}$ с ростом Z_1 коэффициент S возрастает. Экспериментальные данные, представленные на рисунке, были получены при малых дозах ионов. При больших дозах, если условия бомбардировки таковы, что происходит накопление значительного количества внедряемых ионов, образуется своеобразный «сплав» из атомов Z_1, M_1 и Z_2, M_2 . Коэффициенты распыления для таких композиций согласно экспериментам немонотонно зависят от Z_1 . Изменение S по мере накопления имплантируемых частиц является не исключением, а правилом, и это обстоятельство всегда следует принимать во внимание. Естественно, что в общем случае $S(\Phi)$ может быть как падающей, так и возрастающей функцией дозы. Например, при имплантации в медь висмута S растет, а при имплантации ванадия — падает. На рис. 6.3, б показана зависимость S от порядкового номера элемента мишени. Периодичность функции $S(Z_2)$ в соответствии с формулой (6.1) обусловлена периодичностью изменения энергии связи атомов.

Толщина слоя, из которого в вакуум выходит основное количество распыленных атомов, обычно составляет 1—2 нм, что, как правило, значительно меньше глубины проникновения ионов. Из-за этого коэффициент распыления зависит от угла падения ионов ϑ , отсчитываемого от нормали к поверхности. В первом приближении можно считать, что путь, проходимый ионом в активном слое — поставщике распыленных атомов, пропорционален $1/\cos \vartheta$. Энергия, рассеиваемая в этом слое, а следовательно, и коэффициент распыления S изменяются примерно по такому же закону. Количественный расчет в рамках теории П. Зигмунда приводит к выражению

$$S(\vartheta) = S(0) / (\cos \vartheta)^f. \quad (6.2)$$

Здесь $S(0)$ — коэффициент распыления при $\vartheta = 0$, определяемый формулой (6.1); f — фактор, определяемый соотношением масс сталкивающихся частиц (для $M_1 \geq M_2$ $f \approx 1,7$; для $M_1 \ll M_2$ $f \approx 1$).

Заметим, что при наклонном падении ионов на мишень в дополнение к столкновениям, изображенным на рис. 6.1, становятся возможными такие соударения, когда ион сразу же выбивает атом в вакуум.

Экспериментальные угловые зависимости коэффициента распыления поликристаллических образцов приведены на рис. 6.4, а. При углах падения, больших некоторого критического ϑ_{max} , происходит уменьшение коэффи-

циента распыления *), что обусловлено увеличением с ростом θ количества отраженных от поверхности мишени первичных ионов и их «выходом из игры» до развития полного каскада столкновений. Ясно, что значение θ_{\max} должно возрастать с увеличением энергии первичных ио-

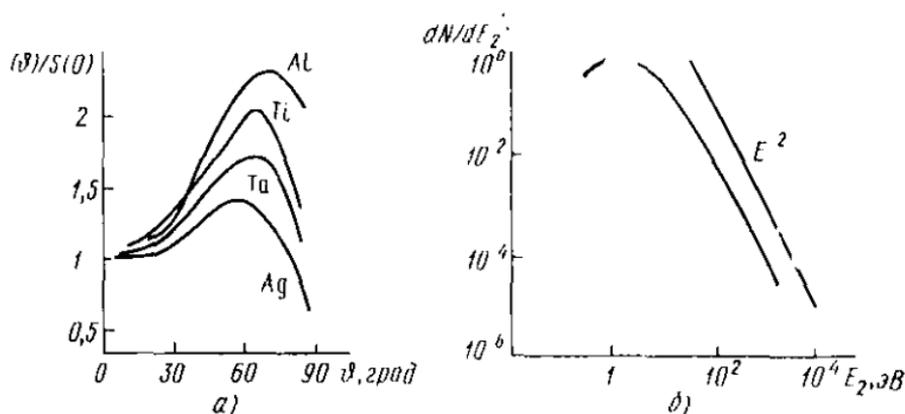


Рис. 6.4. Угловые зависимости коэффициентов распыления поликристаллических образцов ионами Ag^+ с $E_1=1$ кэВ (а) и энергетическое распределение распыленных частиц золота при бомбардировке ионами Ag^+ с $E_1=20$ кэВ при 30°C (б)

нов и их массы. Это действительно наблюдают экспериментально. Так, при бомбардировке кремния ионами аргона θ_{\max} увеличивается от 50 до 60° при возрастании E_1 от $0,35$ до 1 кэВ.

Распределение распыленных атомов по углам вылета для поликристаллических и аморфных материалов при бомбардировке по нормали к поверхности в первом приближении подчиняется закону косинуса. Иными словами, интенсивность потока распыленных атомов $I(\theta_s) = I(0) \cos \theta_s$, где θ_s — угол вылета, отсчитываемый от нормали к поверхности. При низких энергиях ионов $E_1 \sim 0,1 \div 1$ кэВ угловое распределение распыленных частиц несколько «приплюснуто», т. е. большее по сравнению с законом косинуса число частиц распыляется вдоль поверхности и меньшее — перпендикулярно ей. При энергиях $E_1 \gtrsim 10$ кэВ распределение «вытягивается» по нормали к поверхности и приближается к распределению Гаусса.

*) Впервые уменьшение коэффициента распыления с ростом θ экспериментально наблюдалось Г. Венером и В. А. Молчановым с сотрудниками.

Если ионы падают на образец наклонно, угловое распределение трансформируется: увеличивается выход распыленных частиц в направлениях, близких к направлению зеркального отражения.

Согласно теории П. Зигмунда в потоке атомов, падающем изнутри на границу раздела твердое тело - вакуум, распределение частиц по энергиям подчиняется закону $dN/dE \sim E^{-2}$. Для того, чтобы выйти в вакуум, атомам внутреннего потока надо преодолеть поверхностный потенциальный порог с энергией E_b . Медленные частицы этот потенциальный порог в основном отражает назад, так как для его преодоления необходимо, чтобы энергия, связанная с нормальной составляющей скорости атома, была больше E_b . Таким образом, в энергетическом распределении вылетевших в вакуум частиц появляется максимум при $E_2 \approx 0,5 E_b$. Эти теоретические предсказания хорошо согласуются с экспериментом. Например, как следует из рис. 6.4, б, на котором представлено энергетическое распределение распыленных атомов золота, максимум соответствует $E_2 \approx 2$ эВ, а спад зависимости при больших энергиях происходит приблизительно по закону $dN/dE_2 \sim E_2^{-2}$. Видно, что основная масса распыленных атомов сосредоточена в диапазоне энергий до 10 эВ. Следует отметить, что вещество может распыляться кластерами — группами, состоящими из связанных между собой двух, трех и т. д. атомов. Энергетический спектр распределения кластеров по энергиям по мере увеличения числа атомов, входящих в кластер, делается «мягче» (максимум распределения сдвигается в сторону меньших энергий).

Процесс распыления монокристаллов по сравнению с поликристаллами и аморфными материалами имеет ряд особенностей, проявляющихся прежде всего в угловой зависимости коэффициента S и в угловом распределении распыленных частиц. Характерная для монокристалла зависимость коэффициента распыления от угла падения ионов выглядит примерно так же, как зависимость $\gamma(\theta)$ в случае ионно-электронной эмиссии (см. рис. 5.19). При совпадении оси пучка с главными направлениями в кристалле распыление минимально, поскольку при таких ориентациях вследствие затенения атомов друг другом значительная часть ионов первичного пучка не испытывает близких соударений в поверхностных слоях, сопровождающихся передачей атомам энергии большей энергии

связи. На больших глубинах из этих ионов формируется капалированный пучок.

Как видно из рис. 6.5, в случае распыления монокристалла осадок распределяется на экране не равномерно, а пятнами. Эти пятна соответствуют направлениям с низкими индексами и называются пятнами Венеры. Причины их образования две. Во-первых, в кристаллах вдоль плотноупако-

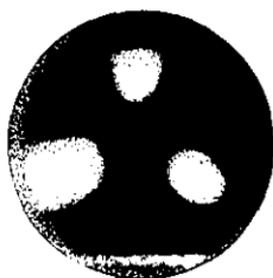


Рис. 6.5. Осадок на коллекторе (три светлых пятна в направлениях $\langle 110 \rangle$) при распылении ионной грани $\langle 111 \rangle$ соединения InSb ионами неона с $E_1 = 0,5$ кэВ

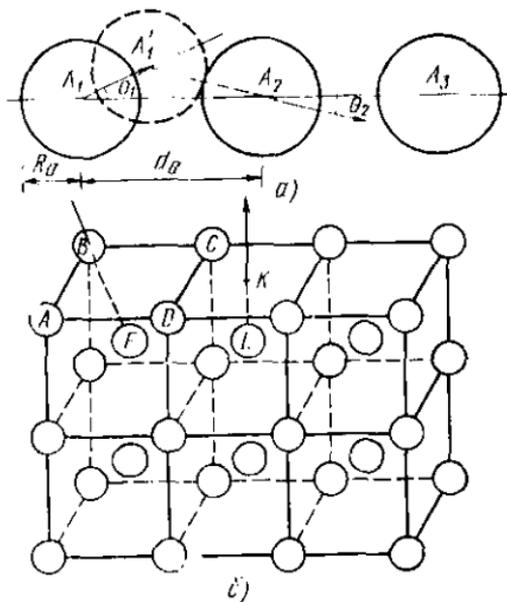


Рис. 6.6. К механизму образования пятен Венеры:

a - фокусировка; *б* - лобовое столкновение и выход медленного атома каскада в центре ланзы

ванных атомных рядов (кристаллографические направления с низкими индексами) могут происходить так называемые фокусированные столкновения. Если выполняются условия, при которых возможны такие столкновения, то атомы ряда последовательно передают кинетическую энергию друг другу, причем направление импульса каждого последующего атома составляет с рядом меньший угол, чем для предыдущего. Это и обеспечивает распространение в кристалле фокуса. Когда такой фокус, инициированный первичным ио-

ном, подойдет к поверхности, последний атом ряда покинет кристалл в направлении, близком к оси ряда.

На рис. 6.6, *а* показано столкновение двух атомов ряда, когда угол вылета последующего θ_2 меньше угла вылета θ_1 предыдущего атома. Если сталкивающиеся частицы считать твердыми шарами радиуса R_a , то условие $\theta_2 < \theta_1$, согласно Р. Силсби, выполняется при равновесном расстоянии между атомами в цепочке $d_a < 4R_a$. Так как R_a растет с уменьшением энергии атома, распространение фокусона возможно лишь при энергиях ниже некоторой пороговой энергии E_f . Значения E_f зависят от расстояния d_a и по имеющимся оценкам лежат в интервале 40—600 эВ.

Вторая причина образования пятен Венера состоит в том, что распределение каскадных атомов во внутреннем потоке, приближающемся к поверхности, описывается законом $dN/dE \sim E^{-2}$. Иными словами, к поверхности подходят в основном медленные атомы, кинетическая энергия которых близка к энергии связи атома с поверхностью. Такие каскадные атомы смогут передавать атомам самого поверхностного слоя энергию, большую E_b , лишь при центральных или близких к ним столкновениях. Если допустить, что среди каскадных значительное число составляют атомы, вылетающие из узлов ближайшего к поверхности слоя, то становится понятным, почему увеличивается выход распыленных частиц в направлениях с низкими индексами. Эта ситуация схематически показана на рис. 6.6, *б*. Атомы *A*, *B*, *C*, *D* находятся на поверхности кристалла с ОЦК-решеткой. Атом *F*, получивший в результате развития каскада столкновений энергию, лишь незначительно превышающую E_b , выбивает атом *B* (аналогично *A*, *C*, *D*) только при лобовом ударе, когда обмен энергией наиболее эффективен. Пятна Венера должны соответствовать направлениям $\langle 111 \rangle$.

Существует и другая возможность для формирования пятен Венера. В плоскости поверхности точке *K* соответствует минимум потенциала отталкивания. Поэтому выход медленного атома *L* из нижележащего слоя возможен лишь в окрестности этой точки, в центре своеобразной потенциальной линзы, созданной атомами поверхности. Таким образом, пятно формируется в направлении $\langle 001 \rangle$.

Что касается зависимости коэффициента распыления от температуры облучаемой мишени, она может быть обусловлена фазовыми переходами кристалл — аморф-

ное вещество (см. § 5.9). Экспериментально наблюдалось также увеличение S при приближении температуры мишени к температуре плавления или к температуре начала заметного испарения. Это объясняют, во-первых, ослаблением связи атомов с решеткой за счет увеличения амплитуды тепловых колебаний, а во-вторых, повышением температуры в области теплового пика (выделившейся энергии пропорционально изменению температуры).

Закономерности распыления многокомпонентных материалов были обсуждены в § 5.1.

§ 6.2. Удаление тонких слоев ионным травлением

В реальных условиях на поверхности твердого тела, контактирующей с окружающей средой, имеются загрязнения: адсорбированные атомы газа, слой естественного окисла, атомы и молекулы, сорбированные поверхностью в процессе предшествующих химических обработок. Очистить поверхность от этих загрязнений можно ионной бомбардировкой путем распыления поверхностных слоев мишени.

Естественно, что ионную очистку следует производить в хороших вакуумных условиях, когда скорость поступления на поверхность инородных атомов или молекул из окружающего объема достаточно низка. Заметьте, что дворники, чтобы не делать лишнюю работу, чистят улицы не во время снегопада, а после его окончания.

Из кинетической теории газов известно, что плотность потока молекул остаточного газа

$$F_g = P_g / (2\pi m_g kT)^{1/2}, \quad (6.3)$$

где P_g — давление газа; m_g — масса молекул; k — постоянная Больцмана; T — температура. Выражая давление в Па и вводя вместо массы молекулярный (атомный) вес M_g , получаем $F_g [\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}] = 2,63 \cdot 10^{24} P_g (M_g T)^{-1/2}$. С другой стороны, плотность потока распыленных атомов, покидающих мишень:

$$F_s = S j_1 n_g / (q n_0). \quad (6.4)$$

Здесь j_1 — плотность ионного тока; q — заряд ионов; n_g/n_0 — отношение концентраций атомов газа и атомов основного вещества в поверхностном слое мишени. Приравнявая для установившегося режима $\alpha_g F_g$ и F_s (α_g — коэффициент прилипания к поверхности атомов или мо-

лекул газа, $0 \leq \alpha_g \leq 1$), получаем степень загрязнения поверхностного слоя мишени:

$$n_g/n_0 = \alpha_g P_g q / [S j_1 (2\pi m_g kT)^{1/2}]. \quad (6.5)$$

Из формулы (6.5) видно, что для повышения качества очистки следует добиваться малого значения отношения $P_g/(S j_1)$.

Формула (6.5) пригодна, конечно, только для оценки степени загрязнения, так как коэффициент распыления считался одинаковым и для атомов сорбируемого газа, и для атомов вещества мишени. Кроме того, не учитывалось «заколачивание» атомов газа в глубь мишени (имплантация атомов отдачи).

Наконец, следует иметь в виду, что реальная ситуация может быть еще сложнее. Пусть на поверхность сорбируются пары масла (рабочая жидкость насосов). При больших значениях $P_g/(S j_1)$ ионы вместо распыления будут переводить сорбируемое вещество в новое состояние, которому соответствует более сильная связь с поверхностью образца и высокая адсорбционная способность. На подготовленную таким образом поверхность будут сорбироваться новые молекулы масла и т. д., т. е. вместо очистки происходит процесс наращивания пленки сагара.

При ионной очистке происходит и ряд нежелательных эффектов: образование структурных нарушений, имплантация ионов распыляющего пучка, изменение стехиометрии многокомпонентных материалов. Влияние некоторых из указанных факторов на изменение состояния образца может быть ослаблено выбором режима процесса. Снижение энергии уменьшает долю внедряющихся частиц, однако при этом происходит и уменьшение коэффициента распыления S . Повышение температуры мишени во время облучения способствует отжигу радиационных дефектов, диффузии и реэмиссии (испарению) внедренных при бомбардировке частиц. Кроме того, при увеличении температуры уменьшается коэффициент прилипания атомов и молекул в случае физической адсорбции. Для получения атомно-чистых поверхностей иногда многократно чередуют циклы: бомбардировка при комнатной температуре — прогрев.

Как уже упоминалось в § 5.4, длительное распыление материалов сопровождается изменением топографии, т. е. геометрического рельефа поверхностей. Это происходит, во-первых, потому, что если поверхность не является плоской, то участки, имеющие разный

наклон относительно оси пучка, вытравливаются с различной скоростью. Действительно, скорость травления $j_s \sim j_1 S$ и, стало быть, зависит от угла падения ионов θ , так как $j_1 \sim \cos \theta$; S при $0 \leq \theta \leq \theta_{\max}$, согласно (6.2), пропорционален $1/\cos^2 \theta$, а в области $\theta_{\max} \leq \theta \leq \pi/2$ при увеличении θ падает до нуля. Таким образом, из-за начального геометрического рельефа коэффициент распыления даже при травлении однородным пучком неодинаков по поверхности. Наибольшая скорость травления в направлении нормали к поверхности достигается для участков с $\theta = \theta_{\text{opt}}$, где θ_{opt} — угол, при котором значение $S(\theta) \cos \theta$ максимально.

Вторая причина изменения топографии при распылении — неодинаковые значения по поверхности энергий связи атомов E_b , т. е. наличие энергетического рельефа. Появление этого рельефа для поликристалла обусловлено тем, что разные грани составляющих поликристалл кристалликов имеют различные энергии связи атомов на поверхности. Кроме того, E_b понижается в областях перехода от одного зерна к другому, в местах выхода дислокаций или вблизи других дефектов.

В соответствии с формулой (6.4) участки, имеющие разные E_b , распыляются с различной скоростью. В процессе развития геометрического рельефа поверхности при таком избирательном травлении должны выявляться дефекты структуры (пониженные значения E_b). Этот эффект используют при приготовлении образцов для металлографического и электронно-микроскопического анализа. Изменение рельефа в процессе травления может происходить также из-за наличия на поверхности островков другого материала и по ряду других причин.

При сверхбольших дозах ионов в процессе длительного распыления могут «вырастать» конусы довольно причудливой формы (рис. 6.7). Это связано, во-первых, с избирательностью травления материала: распыление ядра дислокации уменьшено из-за скопления примеси (образуется конус), распыление в окрестности дислокации увеличено за счет напряжений (образуется «ров» вокруг конуса). Вторая причина — миграция по поверхности квазисвободных атомов с осаждением их в местах роста конусов. Такими квазисвободными подвижными частицами могут быть атомы, которым передана энергия, недостаточная для вылета в вакуум, но достаточная для миграции по поверхности. Наконец, рост конусов может частично поддерживаться за счет осаждения на них ато-

мов, распыленных под небольшим углом к поверхности (перепыление из одного места в другое).

Распыление с успехом используют не только для выявления дефектов, но и для «залечивания», уничтожения, дефектов на поверхности. При достаточно низких энергиях бомбардирующих ионов, когда заведомо $E_1 < E_s$,

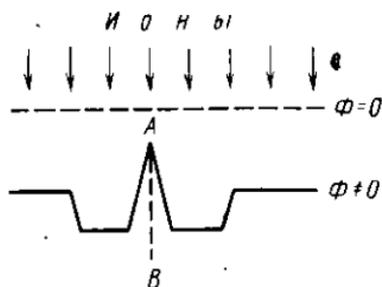


Рис. 6.7. Рельеф поверхности кристалла до (штриховая линия) и после (сплошная линия) ионного травления:

линия AB — положение краевой дислокации, декорированной приместью

распыляться могут лишь самые слабосвязанные с поверхностью атомы, т. е. атомы, «сидящие» на гладких террасах, атомы ступенек. Таким образом можно сглаживать поверхности на атомном уровне.

Удается полировать поверхности и при использовании ионов с $E_1 > E_s$. Наилучшие результаты достигаются, когда в процессе травления изменяется направление бомбардировки за счет непрерывного вращения мишени;

в этом случае фигуры травления не образуются. При бомбардировке вращающейся поверхности можно «залечивать», заглаживать, такие дефекты, как углубления, царапины, причем этот процесс происходит, по-видимому, за счет перепыления вещества со стенок и миграции атомов на поверхности. Первый из этих механизмов напоминает заглаживание ямы с резкими краями в результате их осыпания под ногами множества людей. Второй — исчезновение ямы за счет того, что ветер наносит извне песок. Ионной полировкой удастся получать наилучшие по качеству оптические поверхности.

Примеры использования ионного травления для удаления поверхностных слоев при проведении послойного анализа были приведены в предыдущих главах.

В заключение рассмотрим применение ионного травления для размерной обработки при изготовлении интегральных микросхем и приборов функциональной микроэлектроники.

При изготовлении микросхем приходится маскировать поверхность обрабатываемой пластины для осуществления (через окна маски) таких операций, как диффузия и имплантация примеси, создание контактов в определенных локальных областях, и т. п. На поверхность

обрабатываемой пластины наносят пленку из фото- или электронно-резистивного материала, которая подвергается затем воздействию света или электронного луча через специальную маску. Далее проводят операцию проявления, состоящую в химическом удалении экспонированных (позитивный резист) или неэкспонированных (негативный резист) участков. Для удаления в пределах вскрытых окон слоев, например, окисла или нитрида

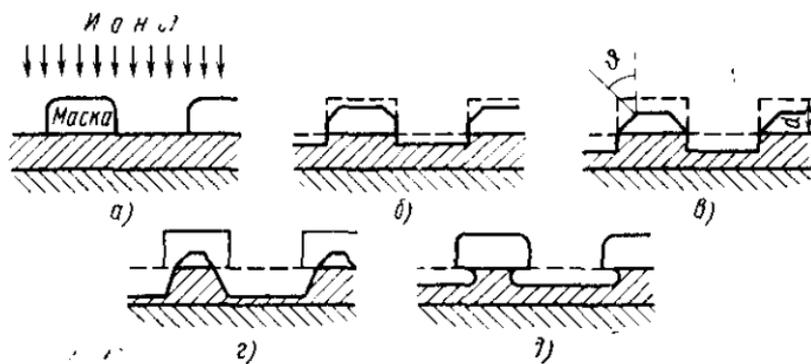


Рис. 6.8. Последовательное изменение геометрического рельефа микроструктуры при ионном (а—г) и жидкостном химическом травлении (а, д)

(пунктиром обозначены исходные границы)

кремния, металлических слоев Al, Ti и т. п. используют метод жидкостного химического травления (ЖХТ), который, однако, имеет целый ряд недостатков. Во-первых, при ЖХТ происходит подтравливание материала под фоторезистивной маской (рис. 6.8). Это приводит к увеличению размера окна, а следовательно, и будущего элемента примерно на толщину вытравленного слоя (~ 1 мкм). Во-вторых, необходима хорошая адгезия фоторезиста к нижележащему материалу, что довольно трудно обеспечить. В-третьих, края рабочих окон получаются неровными из-за того, что скорость реакции вдоль границ зерен выше. Наконец, при ЖХТ требуется подбор специального травителя для каждого материала и проведение специальной операции по удалению остатков реактива после окончания травления.

Ионное травление позволяет устранить перечисленные недостатки. Необходимо отметить, что топография профиля, получаемого ионным травлением через проявленную резистивную пленку, также достаточно сложная. На рис. 6.8 показаны последовательные стадии травле-

ния при нормальном падении ионов на обрабатываемую пластину. Исходная маска фоторезиста имеет естественные закругления краев (рис. 6.8, а). Зависимость коэффициента распыления S от угла падения ионов может привести к тому, что закругленные участки будут травиться быстрее, чем плоская горизонтальная поверхность маски. В результате на боковых стенках маски образуются грани, ориентированные таким образом, что угол падения ионов на них соответствует максимуму функции $j_1(\theta)S(\theta)$ (рис. 6.8, б). При травлении эти грани развиваются на всю боковую поверхность маски и пересекают плоскость подложки (рис. 6.8, в). Дальнейшее травление сопровождается растравливанием окна (рис. 6.8, г). Заметим, что угол скоса боковых граней в вытравливаемом материале будет уже другим, так как угловые зависимости $S(\theta)$ для разных веществ не совпадают. Если сравнить ионное травление с ЖХТ, то нетрудно заметить, что для микроструктуры выбранной на рис. 6.8 геометрии последним методом не удастся полностью протравить окно, так как к концу процесса перемычка под маской может раствориться полностью.

Для того чтобы при ионном травлении не изменялись поперечные размеры окон, время бомбардировки должно быть меньше или равно времени t_b , соответствующего ситуации, изображенной на рис. 6.8, в. Значение t_b можно оценить из соотношения $v_s(\theta_{opt})t_b = d \cos \theta_{opt}$, где d — толщина резиста; θ_{opt} — угол, при котором максимальна скорость травления v_s . Очевидно, что время, необходимое для полного удаления слоя резиста, $t_s \leq d/v_s(0)$, причем всегда $t_s > t_b$. Для получения хорошего качества окон лежащий под резистивной маской слой должен быть полностью удален за время $t \leq t_b$. Таким образом, желательно, чтобы коэффициент распыления резиста был заметно меньше коэффициента распыления нижележащего слоя. Выполнить это требование — непростая задача. Введенная нами величина v_s — скорость распыления по толщине — может быть вычислена для заданного режима бомбардировки по формуле

$$v_s = S j_1 M_2 / (q \rho),$$

где j_1 — плотность ионного тока; q — заряд иона; M_2 — масса атома мишени; ρ — плотность вещества мишени. Например, при $j_1 = 0,6$ мА/см² и энергии ионов аргона $E_1 = 1$ кэВ скорости травления v_s равны: для Si — 0,5 нм/с, для SiO₂ — 0,45 нм/с, для GaAs — 1,2 нм/с, для

Au — 0,9 нм/с, а для типичных фоторезистов 0,4—0,9 нм/с.

Второй эффект, который может привести к искажению топографии микроструктуры, — распыление материала отраженными от боковых стенок частицами. Так как рассеяние ионов наиболее вероятно в направлении зеркального отражения, то происходит неравномерное распределение потока отраженных частиц по поверхности и вытравливание канавки (рис. 6.9, а).

Наконец, еще одна неприятность, которая подстерегает технолога при применении метода ионного травления — это перепыление распыляемого материала на боковые стенки фоторезистивной маски (рис. 6.9, б). На рисунке напыленные столбики зачернены; сверху показана структура до, а снизу — после травления.

Если скорость ионного травления маски мала по сравнению со скоростью распыления нижележащего слоя, то удастся не только добиться высокого разрешения, но и значительно подавить эффект образования столбиков из-за перепыления материала. В качестве контактных масок обычно используют либо полимерные органические материалы, либо материалы Al, Ti, Cr, V, Mo, Ta, либо углеродные пленки. Последние имеют наименьший коэффициент распыления. Так, при плотности тока ионов Ag^+ с энергией 1 кэВ равной $0,6 \text{ мА/см}^2$ скорость их распыления составляет всего 0,12 нм/с, т. е. в 4—10 раз меньше, чем для других маскирующих материалов. Удобные во многих отношениях полимерные органические маски (резисты), как правило, не выдерживают нагрева до температур выше 300°C . Это ограничивает скорость травления, так как и скорость, и выделяемая в пленке тепловая энергия пропорциональны плотности ионного тока и кинетической энергии бомбардирующих частиц. Металлические маски более термостойки, обладают большей теплопроводностью, и их

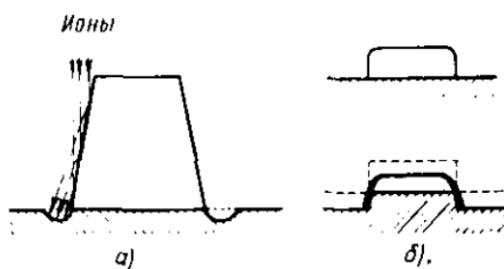


Рис. 6.9. Образование канавок (а) и напыленных слоев на боковых стенках маски (б) (пунктиром обозначена исходная геометрия микроструктуры)

применение позволяет увеличить скорость травления в 3—4 раза.

Обычно ионное травление, которое рассматривали до сих пор, можно осуществлять в двух вариантах: либо проводить распыление ионным пучком (ионно-лучевое травление), либо — катодное распыление в плазме (ионно-плазменное травление). При ионно-плазменном

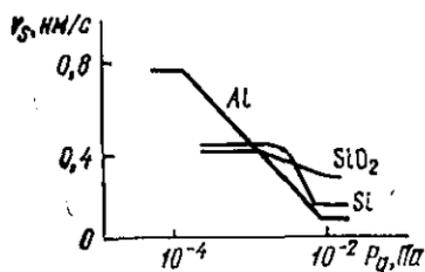


Рис. 6.10. Зависимость скорости ионного травления от парциального давления кислорода в камере при бомбардировке ионами Ag^+ с $j=0,6$ mA/cm^2 и $E_1=6$ кэВ

травлении удается обеспечить более высокие плотности ионного тока, а следовательно, и более высокие скорости травления, чем при ионно-лучевой обработке. Кроме того, для ионно-плазменного распыления требуется менее сложная аппаратура. Особенностью ионно-плазменного травления является то, что на поверхность падают ионы с разными энергиями и под разными углами. При

травлении в плазме может происходить возврат распыленных частиц назад из-за столкновений с атомами газа. Этот эффект сказывается на уменьшении скорости травления, что становится заметным при $P_g l \approx 0,1$ Па·м (здесь P_g — давление газа, а l — характерный размер рабочего объема).

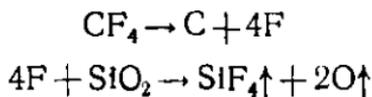
Ионное травление, как способ размерной обработки, обладает рядом серьезных недостатков. Это, во-первых, низкая (0,1—1 нм/с) скорость травления, а во-вторых, низкая селективность при одновременном травлении нескольких материалов (коэффициенты распыления разных материалов мало отличаются друг от друга). Кроме того, в процессе ионного травления, как и всегда при бомбардировке ионами с достаточно высокой энергией, создаются радиационные дефекты, образование которых значительно изменяет электрофизические свойства полупроводников. Все это осложняется и тем, что из-за диффузии дефектов и ряда других причин изменение свойств полупроводника может происходить в слоях, во много раз превышающих пробег ионов.

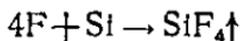
Второй из отмеченных недостатков может быть частично скомпенсирован выбором подходящей газовой среды, в которой осуществляется распыление. Давно из-

вестно, что окисление, например, резко уменьшает скорость распыления алюминия, титана, хрома и практически не влияет на распыление благородных материалов. На рис. 6.10 показано, как изменяются скорости распыления ряда материалов при увеличении в рабочей камере парциального давления кислорода. Ясно, что такой характер зависимостей $S(P_g)$ открывает новые возможности повышения селективности ионного травления. Действительно, для кремния и алюминия, например, есть область давлений, где $S_{Al} > S_{Si}$, но есть и область, где соотношение обратное.

Компенсировать недостатки ионного травления можно путем осуществления ионно-химического, или реактивного, травления. При ионно-химическом травлении используется как кинетическая энергия ионов химически активных газов, так и энергия их химического взаимодействия с атомами или молекулами распыляемого материала. Эффект травления в последнем случае достигается за счет образования летучих химических соединений. Ионно-химическое травление позволяет увеличить скорость удаления материала до 0,5—5 нм/с. Так, добавление к аргону 10% кислорода или водорода увеличивает за счет химических реакций скорость ионно-плазменного реактивного травления фоторезиста в 10—15 раз. Вместе с тем скорость травления неорганических материалов при добавлении к аргону водорода резко уменьшается. Это объясняется высокой подвижностью ионов водорода и низким коэффициентом распыления (ток ионов большой, а физическое распыление низкое). Таким образом, при реактивном распылении удастся по сравнению с ионным травлением повысить селективность процесса.

Широкое распространение в технологии получило плазмо-химическое травление (ПХТ). При осуществлении ПХТ полученные в плазме возбужденные атомы и радикалы химически активных газов или паров вступают в химическую реакцию с поверхностными атомами обрабатываемого материала. Если в результате реакции образуются летучие вещества, то происходит травление материала. Например, травление кремния и окиси кремния может быть осуществлено в среде четырехфтористого углерода по схеме:





Удаление фоторезиста, который не реагирует с молекулярным кислородом при температуре ниже 600°C , в атмосфере атомарного кислорода происходит уже при 40°C (продуктами реакции являются CO_2 и H_2O).

При ПХТ кинетическая энергия атомов, падающих на поверхность, не имеет большого значения. Возможность реакции здесь определяется химической активностью частиц, что позволяет свести к минимуму образование радиационных дефектов. Как для любого химического процесса, для ПХТ характерна высокая селективность и большие ($v_s = 1 \div 10$ нм/с) скорости травления. К недостаткам ПХТ можно отнести более низкое по сравнению с ионным травлением разрешение, обусловленное подтравливанием.

§ 6.3. Получение пленок

Тонкие пленки давно используются в технике и в быту в качестве защитных, износостойких, антифрикционных, декоративных, просветляющих и других покрытий. Широкое применение нашли тонкие пленки и в электронной промышленности в производстве дискретных электронных приборов и интегральных микросхем. Именно задачи электронной промышленности мы будем прежде всего иметь в виду, рассматривая получение пленок ионным распылением.

Многообразны функции, выполняемые пленками в электронных приборах и интегральных схемах. Это, во-первых, омические контакты, для изготовления которых в приборах на основе кремния используют, в частности, алюминий, вольфрам, молибден. Нередко омический контакт представляет собой сложную многослойную композицию из нескольких разнородных металлов, так как при его изготовлении необходимо не только обеспечить соответствующие электрические свойства прибора, но и позаботиться об его механической прочности (адгезия пленки к полупроводнику), стабильности (подавление процессов миграции атомов одного материала в другой), легкости подсоединения верхнего электрода (вывода), т. е. о создании контактной площадки*) и т. п.

*) Именно с этой целью на вольфрам наносят Ni, Cu или Al. Для предотвращения диффузии Si в Al используют разделительный под-слой Ti, Pt или Pd.

Слои металлов используют также в качестве токоведущих дорожек (внутри- и межсхемные соединения), резисторов (обычно нихром, тантал, титан), электродов конденсаторов и затворов в МОП-транзисторах. При создании резисторов применяют также металлокерамические пленки, пленки силицидов ряда металлов, нитридов, например TaN , Ta_2N и т. п.

Диэлектрические пленки служат для изготовления конденсаторов (SiO , Ta_2O_5 , Al_2O_3 и др.), МДП-транзисторов, в качестве изоляции, в качестве защиты от воздействий внешней среды (SiO_2 , Si_3N_4 и др.). Если упомянуть еще устройства на магнитных пленках, пленки для элементов интегральной оптики, полупроводниковые эпитаксиальные пленки, то становится ясно, что только в одной электронной промышленности пленочная технология охватывает широкий круг материалов.

Рассмотрим нанесение пленок ионным распылением как альтернативу методу термического испарения, так как эти методы часто используют для решения одних и тех же задач.

При нанесении пленок термическим испарением необходимо нагреть материал (рабочее вещество) до достаточно высокой температуры, обеспечивающей необходимую скорость напыления. Это естественным образом ограничивает количество, т. е. запас рабочего вещества в технологическом объеме. Отсюда сразу же вытекает несколько недостатков метода: ограниченность времени непрерывной работы напылительной установки (истощающийся запас надо пополнять) и то, что напыление ведется из квазиточечного источника, а следовательно, пленка получается неоднородной по толщине *).

При термическом испарении может происходить загрязнение пленки материалом тигля, в котором производится разогрев рабочего вещества; трудно наносить пленки тугоплавких материалов. Впрочем, при нагреве путем электронной бомбардировки задачи обеспечения

* В простейшем предположении плотность потока обратно пропорциональна квадрату расстояния до источника. Чтобы влияние расстояния мало сказывалось на однородности пленки по толщине, источник следует удалять как можно дальше от подложки. Однако при этом сразу же падает скорость напыления. Тем не менее высокую однородность напыляемых пленок по толщине удастся обеспечить и без потери скорости осаждения материала. Для этого подложки располагают на вращающейся относительно источника карусели.

чистоты и испарения тугоплавких материалов разрешимы. Если наносить пленки методом ионного распыления, то не возникает надобности в разогреве мишени вследствие иного характера процесса распыления частиц, а поэтому можно взять практически неограниченное (в разумных пределах, конечно) количество распыляемого материала. Кроме того, достаточно легко удастся обеспечить и высокую однородность пленок по толщине. Если распыляемую мишень изготовить в виде диска радиуса R_M , разместить параллельно ей на расстоянии $R_{МП}$ плоскую подложку и зажечь между ними разряд, то плотность потока напыляемых на подложку атомов $I_{II}(r)$ будет изменяться по мере удаления от оси системы по закону

$$I_{II}(r) = \frac{I_M}{2} \left\{ 1 + \frac{R_M^2 - R_{МП}^2 - r^2}{[(R_{МП}^2 + R_M^2 - r^2)^2 + (2rR_{МП})^2]^{1/2}} \right\}. \quad (6.6)$$

Здесь I_M — плотность потока распыляемых с поверхности мишени атомов; r — расстояние по поверхности подложки от проекции центра дисковой мишени на плоскость осаждения. При выводе формулы (6.6) предполагалось, что плотность ионного потока по всей поверхности мишени одинакова, что распределение распыляемых частиц по углам вылета подчиняется закону косинуса: $I_M(\theta_s) = I_M(0) \cdot \cos \theta_s$, и что рассеяние атомов на пути от мишени к подложке не происходит.

На рис. 6.11 показаны зависимости $I_{II}/I_M = f(r/R_M)$, рассчитанные по (6.6) для разных значений параметров $R_{МП}/R_M$. Видно, что при достаточно узких зазорах между мишенью и подложкой, когда $R_{МП}/R_M \leq 0,3$, удается обеспечить однородность толщины пленки в пределах 10% на площади радиусом $r \geq 0,7 R_M$.

Даже при более высоких требованиях к однородности по толщине возможно получение пленок сравнительно большой площади. Так, при расстоянии мишень (катод) — подложка (анод), равном 7,5 см, и диаметре мишени 35 см пленку с разбросом по толщине не более 1% удастся получать на площади $\sim 300 \text{ см}^2$.

Однако наибольший положительный эффект при переходе от термического способа к методу катодного распыления достигается, по-видимому, при нанесении многокомпонентных пленок (сплавы, химические соединения). Так, при термическом испарении химическое соединение может разлагаться с последующим разделением

компонентов. Пленка не соответствует по составу испаряемому веществу и в случае сплавов, поскольку всегда один из компонентов сплава имеет меньшую теплоту сублимации, чем другой. Поэтому с поверхности будет прежде всего испаряться летучий компонент, причем его убыль в поверхностном слое будет компенсироваться диффузией из объема (ведь вещество нагрето!).

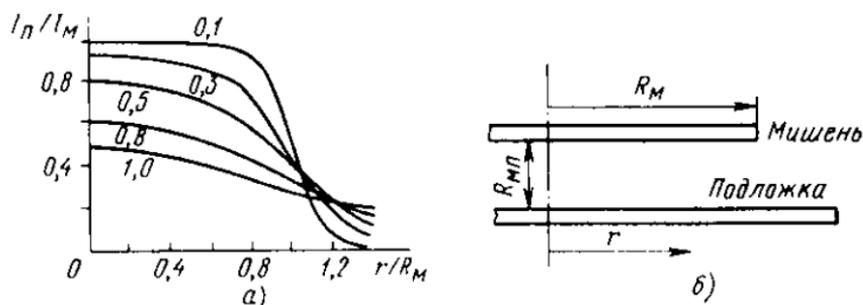


Рис. 6.11. Радиальное распределение относительной плотности потока напыляемых атомов I_n/I_M (а) и взаимное расположение мишени и подложки при катодном распылении (б):
цифры у кривых — значения $R_{МП}/R_M$

При распылении ионами отношение потоков атомов разного сорта из-за различий в коэффициентах распыления не равно отношению объемных концентраций только в начале процесса. Если скорость распыления заметно превышает скорость диффузии, то быстро устанавливается стационарное состояние, при котором интенсивности распыления соответствуют объемным концентрациям компонентов. Таким образом, достаточно на начальный период прикрыть подложку заслонкой, чтобы обеспечить напыление материала того же состава, что и состав распыляемой мишени. Следует, впрочем, иметь в виду, что отклонения от состава мишени возможны и здесь, если сильно различаются коэффициенты адгезии атомов разных сортов, из которых выращивается пленка.

Серьезную проблему представляет собой финишная очистка подложки перед непосредственным нанесением пленки. В ионно-плазменных установках эта проблема решается довольно просто. На подложку подают отрицательный относительно плазмы потенциал и производят очистку подложки ионной бомбардировкой. Напомним, что эту операцию целесообразно сочетать с термическим прогревом, для чего мишень снабжают специальным подогревателем.

При катодном распылении часть ионов (обычно используют ионы аргона), бомбардирующих мишень, отражается от ее поверхности, нейтрализовавшись, но с сохранением значительной кинетической энергии. Если такие атомы попадут на поверхность растущей пленки, то они внедрятся в ее объем. Кроме того, часть атомов рабочего газа, падающих на поверхность подложки с тепловой энергией, тоже будет «замуровываться» при высоких скоростях напыления. Для того чтобы предотвратить загрязнение пленки атомами рабочего газа, обеспечив их высокую скорость десорбции, желательно повышать температуру подложки во время распыления. Однако применять нагрев подложки следует с осторожностью, так как увеличение ее температуры приводит к резкому снижению скорости роста пленки.

Сопоставляя свойства пленок, изготовленных разными методами, необходимо отметить, что при использовании катодного распыления могут быть получены не менее чистые, чем при термическом напылении, пленки. Действительно, хотя при распылении ионами давление рабочего газа в камере велико, наполнитель — инертный газ, содержанием которого в пленке можно управлять. С другой стороны, на растущую поверхность пленки падают распыленные атомы, имеющие энергии порядка 0,1—1 эВ (см. рис. 6.4, б). Эти атомы могут приводить к десорбции с поверхности атомов остаточных газов (своеобразное распыление распыленными атомами).

Процесс очистки растущей поверхности пленки можно сделать еще более эффективным, осуществляя так называемое распыление со смещением. На пленку подают отрицательный относительно плазмы (анода) потенциал 20—200 В. Это приводит к вытягиванию из плазмы ионов аргона, которые с энергией 20—200 эВ бомбардируют растущую поверхность*), сбивая с нее преимущественно атомы загрязнений, если, конечно, энергия связи этих атомов с пленкой ниже энергии связи атомов основного вещества.

Большим достоинством метода напыления пленок катодным распылением является их высокая адгезия. Эту особенность обычно связывают с тем, что распыленные частицы имеют большие энергии, чем термически испа-

*) При меньших чем 20—200 эВ энергиях слишком низка эффективность распыления, а при больших энергиях начинается имплантация ионов в пленку.

ренные атомы. Благодаря этому они, во-первых, очищают поверхность от загрязнений, препятствующих хорошей адгезии, во-вторых, внедряются в тонкий поверхностный слой, что увеличивает сцепление за счет лучшего «прорастания пленки в подложку».

Дополнительные возможности получения различных тонкопленочных материалов и управления их химическим составом открываются с использованием реактивного распыления. Реактивное распыление проводят либо в атмосфере химически активного газа, либо в смеси инертного и химически активного газа, например O_2 , $O_2 + Ag$, $N_2 + Ag$ и т. п. При реактивном распылении помимо процессов, протекающих при обычном распылении, могут идти следующие процессы, обеспечивающие рост пленки химического соединения АВ: реакция между химически активными ионами А и атомами мишени В с последующим переносом молекул АВ на подложку; реакция между атомами и ионами химически активного газа А, A^+ , A^- и атомами напыленной пленки В с образованием соединения АВ; реакция между атомами и ионами А, A^+ , A^- и распыленными частицами В в газовой фазе с последующим осаждением молекул АВ на подложке.

Методом реактивного распыления удается получать пленки соединений, которые вообще невозможно приготовить термическим испарением, а также выдерживать стехиометрию таких, например, материалов, как SiO_2 . При напылении SiO_2 методом катодного распыления в чистом аргоне получают обедненные кислородом пленки, добавка же небольшого количества кислорода в плазму позволяет полностью скомпенсировать эту недостачу и выдержать стехиометрию.

Следует иметь в виду, что процесс формирования пленки при распылении ионами идет несколько иначе, чем при термическом испарении. Распыленные частицы имеют энергии, заметно превосходящие тепловую, поэтому после осаждения они более подвижны (имеется в виду миграция по поверхности), что увеличивает вероятность образования зародышей.

С помощью катодного распыления можно осуществлять эпитаксиальное наращивание пленок, причем в этом случае процесс идет при более низких, чем при термическом испарении, температурах. Возможность снижения температуры подложки, очевидно, является следствием дополнительной радиационной стимуляции процесса кристаллизации.

Необходимо отметить, что метод катодного распыления также имеет недостатки: более низкие, чем при термическом испарении, скорости напыления пленок; невозможность полностью избавиться от загрязнения пленки частицами рабочего газа; большая сложность оборудования и связанные с этим сложности по обеспечению стабильности процесса напыления.

В ряде случаев целесообразно сочетать термическое испарение с ионной бомбардировкой. Так как создаваемые ионами дефекты на поверхности являются центрами

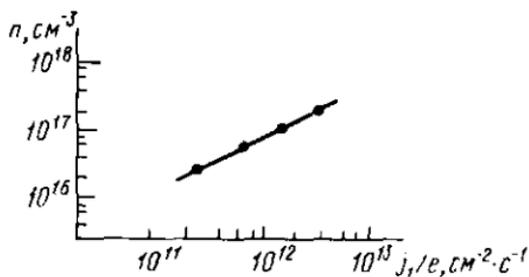


Рис. 6.12. Зависимость концентрации свободных электронов в эпитаксиальной пленке Si (Sb) от плотности потока ионов аргона с энергией $E_1 = 8 \text{кэВ}$, бомбардирующих пленку в процессе термического напыления

конденсации напыляемых атомов, то при бомбардировке число зародышей увеличивается, а следовательно, пленка растет более равномерно по поверхности. Кроме того, ионы, передавая кинетическую энергию атомам пленки, способствуют их миграции по поверхности и срастанию отдельных зародышей при

меньших толщинах, чем в случае термического испарения.

Если бомбардировать растущую углеродную пленку интенсивным потоком ионов с энергиями 10—200 эВ, то можно получить алмазоподобные пленки, состоящие из отдельных алмазных кристаллитов. Такие пленки прозрачны, имеют удельное сопротивление $\rho \sim 10^{11} \div 10^{13} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и микротвердость по Виккерсу ~ 5000 .

Ионная бомбардировка может быть использована также для электрической активации примеси в растущей полупроводниковой пленке. В частности, при термическом нанесении пленки кремния (температура эпитаксии 800°C , скорость роста 1 нм/с) ионная бомбардировка способствует значительному повышению электрической активности одновременно напыляемых атомов сурьмы (для фосфора и мышьяка эффект выражен слабее). Это хорошо видно из рис. 6.12, на котором показано, как изменяется концентрация электронов в кремнии с увеличением плотности потока ионов аргона. В отсутствие бомбар-

дировки ($j_1=0$) концентрация n при прочих равных условиях составляет лишь $4 \cdot 10^{15}$ см⁻³. По-видимому, активация процесса легирования связана с образованием радиационных дефектов, способствующих переходу атомов сурьмы в узлы кристаллической решетки.

Успешно применяют ионную бомбардировку для обеспечения хорошей адгезии напыленных пленок. Это позволяет, например, осуществлять пайку таких материалов, как стеклоглерод, графит, алмаз и т. п. (сначала напыление металлической пленки толщиной d ; затем облучение ионами с такой энергией, чтобы получить $\bar{R}_p \approx 1,2 \div 1,4d$, и, наконец, наращивание металлической пленки, пайка).

§ 6.4. Аппаратура

Для размерной обработки и нанесения пленок методом катодного распыления используют установки двух типов: с автономным ионным источником и ионно-плазменные. В качестве бомбардирующих частиц обычно применяют ионы аргона.

В системе с автономным ионным источником камера, в которой находятся образцы, отделена от области газоразрядной плазмы. Это позволяет управлять энергией и током ионов, а также регулировать угол падения ионов вращением образцов. Иногда в таких установках имеются системы фокусировки и фильтрации ионного пучка, предусмотрена компенсация положительного объемного заряда пучка электронами.

Среди ионно-плазменных простейшей является диодная система на постоянном токе. Травление материалов в ней осуществляется в аномальном тлеющем разряде при напряжении $U = 1 \div 5$ кВ. Диапазон рабочих давлений составляет 1—10 Па, поэтому число распыленных частиц, возвращающихся на мишень, выполняющую роль катода в разрядном промежутке, может стать весьма значительным (см. § 6.2). Для предотвращения этого при травлении микроструктур анод выполняют в виде нескольких тонкостенных коаксиальных цилиндров, благодаря чему его эффективность как уловителя распыленных частиц значительно возрастает.

При использовании диодных систем для напыления пленок катод (мишень) делают из материала, подлежащего напылению, а подложки устанавливают на аноде.

Для получения многокомпонентных пленок (сплавов,

соединений) необходимы катоды соответствующих составов. Эта задача может быть решена, в частности, за счет использования составных катодов с соблюдением нужных пропорций между площадями, занимаемыми разными компонентами. Чтобы состав по поверхности пленки был однородным, чередование площадок из разных материалов должно быть не слишком редким. Кроме того, составом многокомпонентной пленки при использовании таких катодов можно управлять, подавая разные потенциалы на участки из разного материала.

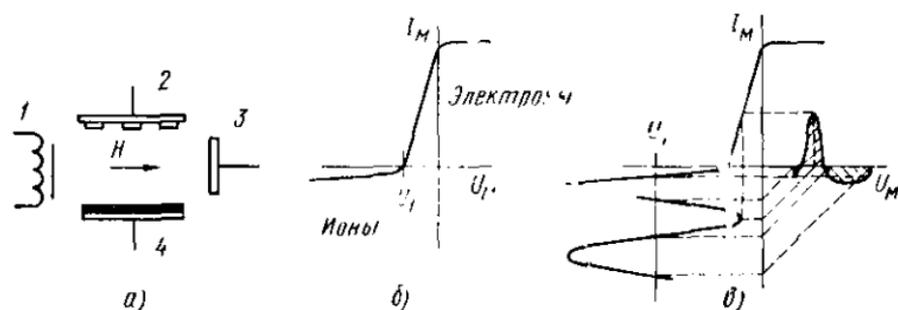


Рис. 6.13. Схема распылительной установки (а) и вольт-амперные характеристики системы плазма—мишень в отсутствии (б) и при подаче (в) высокочастотного напряжения:
1 — катод; 2 — подложки; 3 — анод; 4 — мишень

Большое распространение в технологии получили триодные системы с термокатодом (рис. 6.13, а). Использование термокатода позволяет снизить рабочее давление газа в камере до 0,1—0,5 Па и предотвратить за счет этого обратную диффузию распыленного материала. В триодной системе процессы образования плазмы и травления разделены. Режимом разряда управляют путем изменения накала катода, анодного напряжения, напряженности продольного магнитного поля, увеличивающего путь электрона в зазоре катод—анод и, следовательно, эффективность ионизации газа. Режим травления при постоянном режиме разряда можно изменять, варьируя потенциал мишени относительно плазмы и изменяя таким образом энергию бомбардирующих ионов. Триодная система может быть использована не только для размерной обработки травлением, но и для нанесения пленок. В последнем случае в камеру вводят еще один электрод 2, на котором располагают подложки. Распыленные с мишени атомы должны пролететь через плазму, прежде чем они попадут на подложку.

Особо следует остановиться на распылении диэлект-

риков. При подаче на диэлектрическую мишень постоянного отрицательного относительно плазмы потенциала распыление происходит лишь в первые моменты времени, пока не закончится процесс зарядки поверхности диэлектрика. В стационарном режиме независимо от поданного смещения поверхность диэлектрика заряжается до такого потенциала, чтобы электронный и ионный токи были равны. Так как электроны имеют меньшую массу и большую подвижность, чем ионы, то равенство токов достигается не при нулевом, а при некотором отрицательном потенциале U_1 поверхности относительно плазмы (рис. 6.13, б). Однако значение $U_1 \approx 10$ В, а поэтому, несмотря на прохождение ионного тока, процесс распыления практически не протекает (энергии ионов $E_1 < E_s$). Ситуация изменится, если подать на мишень высокочастотное напряжение большой амплитуды. Теперь условие равенства приходящего за период на поверхность диэлектрика положительного и отрицательного зарядов выполняется при более высоком среднем отрицательном потенциале U_1 (рис. 6.13, в). Это значит, что на поверхность диэлектрика поступают ионы с энергией, которая выше пороговой энергии распыления.

В промышленных установках разрешено применять генераторы, работающие на частотах $\nu = 1,76; 5,28$ и $13,56$ МГц. Для поддержания постоянного уровня самосмещения диэлектрической мишени желательно, чтобы период ВЧ-колебаний был как можно меньшим. Поэтому распыление диэлектриков обычно осуществляют, используя частоту $13,56$ МГц, при которой зарядка мишени за одну (положительную или отрицательную) часть цикла незначительна.

При давлении рабочего газа $P_g = 1 \div 10$ Па длина свободного пробега электронов меньше расстояния между электродами $l = 5 \div 10$ см, а частота столкновений больше рабочей частоты ВЧ-генератора. В связи с этим такие генераторы используют также для ионизации газа в рабочей камере (ВЧ-разряд). Чтобы непроизводительные потери были минимальны, а к. п. д. высоким, необходимо согласование ВЧ-генератора с распылительной камерой, выполняющей роль нагрузки.

При нанесении пленок методом катодного распыления осаждающиеся частицы передают поверхности подложки значительную кинетическую энергию (см. рис. 6.4, б), что приводит к заметному повышению температуры подложки и пленок. Еще сильнее эффект разогре-

ва проявляется при размерной обработке ионным травлением, так как кинетические энергии бомбардирующих ионов в зависимости от конструкции установки могут составлять сотни и тысячи эВ. Для предотвращения перегрева мишеней и подложек используют принудительное водяное охлаждение.

Сопоставляя методы термического нанесения пленок и катодного распыления, можно отметить, что они не исключают, а дополняют друг друга. В связи с этим в современных напылительных установках нередко предусматривают возможность использования и того и другого способов.

ГЛАВА 7

ДВИЖЕНИЕ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ВЕЩЕСТВЕ

На практике большинство методик, в которых используются электронные пучки, основано на поглощении твердым телом энергии первичных электронов. Поэтому для теоретического предсказания закономерностей всех электронно-лучевых технологических процессов необходимо прежде всего решать задачу о пространственном и энергетическом распределении электронов, попавших в образец.

В общем виде эта задача до настоящего времени не решена ввиду большой сложности физической картины процесса взаимодействия электронов с веществом (см. рис. 1.1). Все существующие теории базируются на довольно грубых упрощениях и поэтому требуют экспериментальной проверки полученных с их помощью результатов. К тому же область применимости этих теорий, как правило, ограничена сравнительно узким кругом веществ и определенным диапазоном энергий электронов. Вместе с тем на сегодняшний день накоплен обширный экспериментальный материал по закономерностям рассеяния, торможения и поглощения первичных электронов в различных веществах.

Рассмотрим основные результаты как теоретического, так и экспериментального изучения проникновения электронов в твердое тело, причем пока не будем принимать во внимание возможность изменения свойств образца в ходе облучения, например в результате его нагрева.

§ 7.1. Тормозная способность вещества и пробег электронов

Закон Бете. При проникновении первичных электронов в образец их упругое рассеяние на атомах твердого тела в отличие от случая атомных частиц не сопровождается заметным торможением. Потери энергии электронами в веществе всецело связаны с неупругим рассеянием, причем каждый первичный электрон испытывает при движении в веществе большое число таких соударений с достаточно широким спектром возможных энергетических потерь. Поэтому можно принять приближение «непрерывного торможения», которое часто используют при расчете проникновения быстрых заряженных частиц в вещество.

В этом приближении полагают, во-первых, что электроны теряют энергию вдоль своей траектории непрерывно и, во-вторых, что энергия электрона E в любой точке траектории однозначно определяется длиной пути l , пройденного электроном в веществе до этой точки. Непрерывность и однозначность функции $E(l)$ позволяет ввести понятие удельных потерь энергии dE/dl , для вычисления которых так же, как и в случае атомных частиц, необходимо рассчитать дифференциальное сечение неупругого рассеяния электронов, а затем проинтегрировать его по всем возможным потерям энергии и углам рассеяния.

Решение такой квантовомеханической задачи в различных приближениях показало, что лучше всего скорость изменения кинетической энергии электронов вдоль пути в образце описывается с помощью уравнения Бете, впервые выведенного для неупругого рассеяния заряженных частиц на атомах водорода. Применительно к твердому телу с плотностью g , состоящему из атомов одного сорта с атомным номером Z и атомным весом A , это уравнение для нерелятивистских электронов можно записать в виде

$$\frac{dE}{dl} = \frac{-2\pi N_A e^4 Z g}{AE} \ln \frac{bE}{\hat{I}} = \frac{-7,85 \cdot 10^4 Z g}{AE} \ln \frac{bE}{\hat{I}}. \quad (7.1)$$

Здесь N_A — число Авогадро; \hat{I} — средняя энергия возбуждения атома, введенная для того, чтобы формулу (7.1) можно было применять для элементов с атомным номером, отличным от единицы; множитель $b = 1,166$. Энергии E и \hat{I} в (7.1) выражены в кэВ, путь l в см, а g в г/см³.

Если ввести безразмерную энергию

$$\varepsilon = bE/\hat{I} \quad (7.2)$$

и безразмерный путь, пройденный электроном в веществе,

$$\xi = 2\pi N_A e^4 Z g b^2 l / (A \hat{I}^2) = Kl, \quad (7.3)$$

то уравнение Бете запишется в универсальном, одинаковом для всех веществ виде:

$$d\varepsilon/d\xi = -(\ln \varepsilon)/\varepsilon. \quad (7.4)$$

Для разных веществ при заданных E и l соответствующие безразмерные параметры, согласно (7.2), (7.3), будут различны. Так как отношение Z/A практически постоянно, то это различие определяется тем, что плотность вещества и средняя энергия возбуждения \hat{I} зависят от Z .

Средняя энергия возбуждения. В квазиклассическом случае переходу атома из одного энергетического состояния в другое соответствует одна из собственных частот колебаний системы атомных электронов. Средняя собственная частота атома ω имеет тот же порядок, что и отношение средней скорости атомных электронов к размеру атома. В статистической модели атома Томаса — Ферми скорости электронов зависят от Z как $Z^{2/3}$, а размеры атома — как $Z^{-1/3}$. Тогда

$$\hat{I} \simeq h\omega/(2\pi) = \text{const } Z. \quad (7.5)$$

Согласно Ф. Блоху, значение константы в (7.5) равно 13,5 эВ.

По данным большинства авторов, значение \hat{I} не зависит ни от энергии, ни от сорта заряженных ионизирующих частиц. Это справедливо, однако, лишь для $E \gg \hat{I}$. При уменьшении энергии предположение о постоянстве \hat{I} привело бы к тому, что при $\varepsilon \ll 1$ знак логарифма в формуле (7.4) изменился, что разумеется, лишено физического смысла. В действительности по мере уменьшения энергии электронов (например, в конце пробега) ионизация все большего числа глубоких энергетических уровней становится невозможной, и эффективное значение \hat{I} должно уменьшаться. Поэтому из формулы (7.4), в которой \hat{I} считается постоянной, получают несколько завышенные значения тормозной способности. Кроме того, (7.4) перестает быть справедливой при $\varepsilon \rightarrow 1$.

Были предприняты попытки модифицировать формулу Бете так, чтобы можно было последовательно учитывать вклады в торможение от электронов с различных оболочек. Однако для практических целей оказалось проще использовать не теоретические, а экспериментальные значения \hat{I} , в которых автоматически учтен этот эффект.

Большинство опытных данных о значениях \hat{I} было получено при изучении торможения протонов, причем энергии частиц были гораздо больше тех, которые обычно используют в электронно-лучевой технологии. В этих опытах для константы в законе Блоха (7.5) было получено значение 11,5 эВ. Из данных же рентгеноспектрального анализа, полученных для большого числа бинарных сплавов, следует, что в случае электронов для достаточно тяжелых элементов ($Z > 40$) коэффициент в (7.5) близок к теоретическому значению, по крайней мере, в диапазоне энергий от 10 до 35 кэВ. Для легких элементов зависимость \hat{I} от Z перестает быть линейной (рис. 7.1).

Траекторный пробег. На основании закона Бете можно вычислить полный траекторный пробег R_ξ электрона с начальной энергией E_1 . В безразмерных координатах

$$r_\xi = KR_\xi \quad (7.6)$$

$$\text{и} \quad r_\xi = \int_{\epsilon_1}^0 \frac{d\xi}{d\epsilon} d\epsilon = - \int_0^{-\epsilon_1} \frac{d\epsilon}{(d\epsilon/d\xi)} = \int_0^{\epsilon_1} \frac{\epsilon d\epsilon}{\ln \epsilon}. \quad (7.7)$$

Здесь использовано соотношение $(d\xi/d\epsilon) = (d\epsilon/d\xi)^{-1}$, очевидное для непрерывных функций. Однако если учитывать дискретный характер потерь энергии, это равенство выполняется лишь приближенно и нуждается в уточнении. Было показано, что такое уточнение существенно влияет на результаты лишь в начале пробега при $\epsilon \rightarrow \epsilon_1$

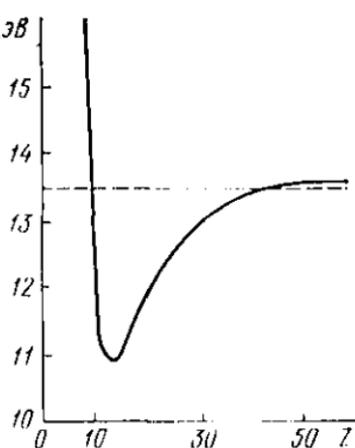


Рис. 7.1. Экспериментальная зависимость I/Z от атомного номера элемента:

пунктир — теоретическая зависимость (закон Блоха)

и мало сказывается на значениях r_{ξ} и на распределении по глубине удельных потерь энергии, поэтому в большинстве случаев его не учитывают.

Что касается нижнего предела интегрирования, то поскольку формула Бете неприменима при малых энер-

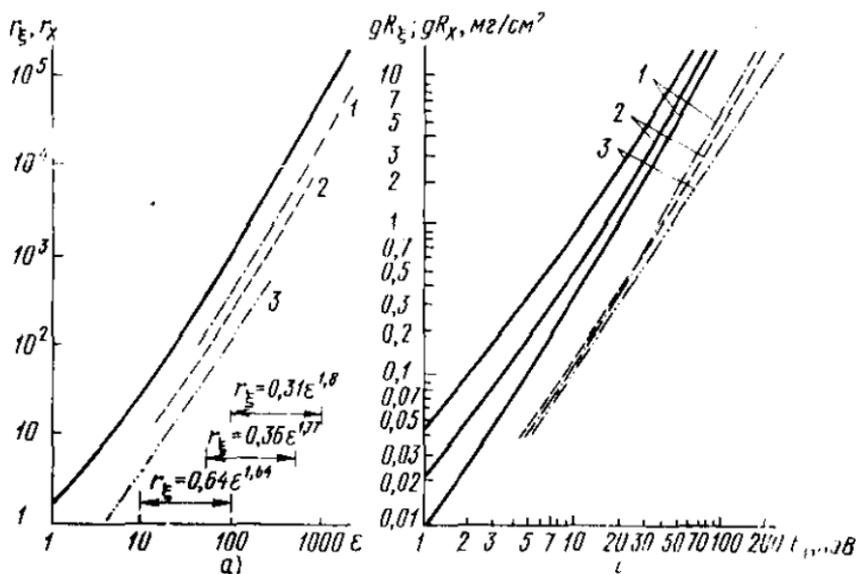


Рис. 7.2. Зависимость пробега от энергии в безразмерных (а) и реальных (б) координатах:

сплошные линии — расчет траекторного пробега (r_{ξ} , R_{ξ}) по формуле Бете; штрих-пунктирные — экспериментальные данные по средней глубине проникновения электронов ($r_{x \text{ ср}}$, $R_{x \text{ ср}}$); 1 — Al ($Z=13$); 2 — Cu ($Z=29$); 3 — Au ($Z=79$)

гиях, когда $\epsilon \rightarrow 1$, интегрирование в (7.7) надо вести не от нуля, а от некоторой конечной энергии $\epsilon_0 > 1$:

$$r_{\xi} \doteq \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_1} \frac{d\epsilon}{\ln \epsilon} = \int_{t_0}^{t_1} \frac{dt}{\ln t} = \text{li}(\epsilon_1^2) - \text{li}(\epsilon_0^2). \quad (7.8)$$

Здесь произведена подстановка: $t = \epsilon^2$, а пробег выражен через интегральную логарифмическую функцию $\text{li}(x)$ (так называемый интегральный логарифм), значения которой протабулированы.

Формула (7.8) позволяет оценить не весь пробег, а лишь некоторую его часть, зависящую от выбора ϵ_0 . Разработаны различные способы для оценки неучтенной ча-

сти пробега, однако эта поправка существенна лишь при малых начальных энергиях электронов, а при $\epsilon_1 \gg \epsilon_0$ ею можно пренебречь. Чаще всего ϵ_0 выбирают так, чтобы второй член в правой части (7.8) обращался в нуль, т. е. $li(\epsilon_0^2) = 0$ и $\epsilon_0 = 1,208$. Тогда

$$r_{\xi} = li(\epsilon_1^2). \quad (7.9)$$

Это соотношение является универсальным, т. е. в выбранных безразмерных координатах оно справедливо для любого вещества. В ограниченном диапазоне изменения аргумента функция (7.9), как видно из рис. 7.2, а с точ-

Таблица 7.1

Параметры	•						
	1-10	5-50	10-100	50-500	100-1000	500-5000	1000-10 000
n	1,35	1,52	1,64	1,77	1,80	1,85	1,865
k	1,37	0,95	0,64	0,36	0,31	0,223	0,198
Максимальная погрешность, %	5	5	3,5	3,0	2,0	1,0	0,5

ностью до нескольких процентов аппроксимируется выражением вида

$$r_{\xi} = k\epsilon^n. \quad (7.10)$$

Значения k и n для различных энергий приведены в табл. 7.1. Следует иметь в виду, что при использовании формулы (7.10) погрешность максимальна вблизи границ указанного в таблице диапазона.

Используя приближение (7.10), можно получить и аппроксимацию закона торможения Бете в виде степенной функции

$$d\epsilon/d\xi = 1/(kn\epsilon^{n-1}), \quad (7.11)$$

откуда в свою очередь можно найти энергию первичного электрона после прохождения заданного пути в веществе*):

*) Выражение такого типа при $n=2$ было впервые предложено Дж. Томсоном на основе анализа экспериментов Р. Уиддингтона по измерению наиболее вероятной энергии электронов, прошедших через металлические фольги. Поэтому и формулу (7.12) при $n \neq 2$, определенном из табл. 7.1, обычно называют обобщенным законом Томсона — Уиддингтона.

$$\varepsilon^n(\xi) = \varepsilon_1^n - (\xi/k), \quad (7.12)$$

Из-за случайного характера неупругих соударений в каждом из них теряется различная доля энергии, т. е. существует статистический разброс энергетических потерь. Разброс по энергиям, естественно, приводит и к разбросу по пробегам, так как электроны, теряющие различную энергию, проходят разный путь в образце.

В законе Бете и рассмотренных следствиях из него оперируют лишь со средними значениями соответствующих параметров (ε , $d\varepsilon/d\xi$, r_ξ и др.) и ничего не говорят о возможном статистическом разбросе. Специальные теоретические оценки показывают, что электроны, прошедшие путь ξ в веществе, должны иметь почти гауссово распределение по энергиям, полуширина которого $\Delta\varepsilon$ тем больше, чем больше ξ и, следовательно, чем сильнее средняя энергия электронов ε отличается от начальной энергии ε_1 :

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon_1 - \varepsilon) / [6 \ln(2\varepsilon\varepsilon_1) - 1]. \quad (7.13)$$

Однако наблюдаемое на опыте энергетическое распределение электронов, прошедших сквозь тонкие пленки, как правило, асимметрично и заметно отличается от гауссова. Полуширина его обычно также превышает предсказываемые теорией значения. Это нельзя объяснить только влиянием статистического характера потерь энергии. Основная причина различий заключается в том, что вследствие углового рассеяния траектории прошедших электронов могут во много раз превышать толщину мишени. Дело в том, что закон Бете связывает потери энергии электрона с пробегом ξ в веществе вдоль сильно изломанной траектории и практически не несет информации о распределении удельных потерь по толщине образца (т. е. вдоль направления x , перпендикулярного поверхности). Для получения таких сведений необходимо скомбинировать уравнение Бете с каким-либо расчетом углового распределения пучка, в котором учтено также и обратное рассеяние электронов.

§ 7.2. Угловое рассеяние и пространственное распределение электронов

Строгое описание пространственного и энергетического распределения первичных электронов при движении в веществе является очень сложной теоретической зада-

чей. Для упрощения ее во всех существующих количественных теориях считают, что торможение и угловое рассеяние электронов происходят независимо друг от друга.

При малых и средних энергиях электронов (до 5—10 кэВ, в зависимости от атомного номера) такое предположение совершенно некорректно, так как энергия первичных электронов имеет тот же порядок, что и энергия связи электронов в атомах. В этом случае сечение неупругого рассеяния на электронах вещества значительно превосходит сечение упругого рассеяния на сильно экранированном потенциале ядер. Поэтому и торможение (т. е. уменьшение энергии первичных электронов), и угловое рассеяние (т. е. изменение направления их движения) происходят в результате одних и тех же процессов неупругого электрон-электронного взаимодействия, и считать их независимыми нельзя.

С ростом E_1 скорость первичных электронов становится больше скорости движения электронов в атомах вещества, и можно приближенно считать, что в результате неупругого соударения направление движения электрона практически не изменяется. В этом случае основной вклад в угловое рассеяние вносят упругие соударения с ядрами атомов мишени, которые, как и в случае атомных частиц, можно рассматривать независимо от неупругих взаимодействий.

Первое приближение Борна. Для описания каждого акта упругого рассеяния необходимо задать вид поля рассеивающего атома $V(\mathbf{r})$ и решить уравнение Шредингера относительно волновой функции Ψ электрона с энергией E :

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{8\pi m} \nabla^2 + E - V(\mathbf{r}) \right\} \Psi = 0. \quad (7.14)$$

Точное решение этого уравнения является суммой падающей и рассеянной волн и на достаточно большом расстоянии от рассеивающего центра должно иметь следующий асимптотический вид:

$$\Psi = e^{2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}} + \frac{f(\theta)}{r} e^{2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}} + \frac{1}{r^2} F(r, \theta). \quad (7.15)$$

Здесь первое слагаемое описывает плоскую волну с волновым вектором \mathbf{s} , которая соответствует потоку свободных электронов с одной частицей в единице объема. Плотность такого потока равна его скорости $v = \hbar \mathbf{s} / m$. Второе слагаемое в (7.15) — расходящаяся сферическая волна,

амплитуда которой зависит от угла рассеяния θ и убывает при удалении от центра. Число рассеянных частиц, проходящих в единицу времени через элемент поверхности $r^2 d\Omega$ ($d\Omega$ — элемент телесного угла), равно $v |f(\theta)|^2 \times \times d\Omega$. Тогда, по определению, дифференциальное сечение упругого рассеяния $d\sigma_n$ в элемент телесного угла $d\Omega$ запишется как

$$d\sigma_n = \frac{v |f(\theta)|^2 d\Omega}{v} = |f(\theta)|^2 d\Omega. \quad (7.16)$$

Если положить $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$, то для сечения рассеяния в интервал углов от θ до $\theta + d\theta$, получаем

$$d\sigma_n(\theta) = 2\pi \sin \theta |f(\theta)|^2 d\theta. \quad (7.17)$$

Таким образом, для описания процесса необходимо найти вид функции $f(\theta)$, которую называют обычно амплитудой рассеяния.

Эту амплитуду можно вычислить в общем виде для любого потенциала $V(r)$, обращающегося в ноль на бесконечности, если энергия электрона $E \gg V$. При выполнении данного условия можно рассматривать рассеивающий потенциал как малое возмущение и, воспользовавшись аппаратом теории возмущений, искать решение в виде

$$\Psi = e^{2\pi i s r} + \Psi_1. \quad (7.18)$$

Первое слагаемое здесь является решением уравнения Шредингера (7.14) при $V(r) = 0$. Подставляя (7.18) в исходное уравнение (7.14) и пренебрегая произведением $\Psi_1 V$, получаем для волновой функции рассеянного электрона неоднородное уравнение

$$\left(\frac{\hbar^2}{8\pi m} \nabla^2 + E \right) \Psi_1 = V(r) e^{2\pi i s r}. \quad (7.19)$$

Асимптотический вид решения этого уравнения при $r \rightarrow \infty$, как известно ^{*}), действительно имеет вид

$$\Psi_1 \simeq e^{2\pi i s r} f(\theta) / r, \quad (7.20)$$

где

$$f(\theta) = -\frac{2\pi m}{\hbar} \int e^{2\pi i (s_0 - s) r} V(r) dr. \quad (7.21)$$

^{*} Доказательство можно найти в [13].

В этой формуле s_0 и s — векторы, абсолютное значение которых $s = 1/\lambda = mv/h$, а направление совпадает с направлением движения частицы до и после рассеяния.

Если ввести вектор рассеяния $\Delta S = s - s_0$, абсолютное значение которого

$$|\Delta S| = 2s \sin(\theta/2), \quad (7.22)$$

то для амплитуды рассеяния окончательно получаем

$$f(\theta) = -\frac{2\pi m}{h} \int V_1(r) e^{-2\pi i \Delta S r} dr. \quad (7.23)$$

Таким образом, рассеяние с изменением импульса на $\hbar \Delta S$ определяется квадратом модуля Фурье-образа рассеивающего потенциала. Эта формула была впервые получена М. Борном, а рассмотренный подход в теории столкновений часто называют первым приближением Борна. Область его применимости определяется требованием того, чтобы рассеивающий потенциал по сравнению с E был мал.

Однократное рассеяние. Обратимся теперь непосредственно к вычислению дифференциального сечения рассеяния электронов при упругом взаимодействии с атомами вещества. Если для описания потенциала атомного поля использовать кулоновский потенциал

$$V(r) = -Ze^2/r, \quad (7.24)$$

то приближение Борна дает любопытный результат: полученное на основе квантовой механики выражение для дифференциального сечения рассеяния точно совпадает с известной классической формулой Резерфорда:

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = \frac{Z^2 e^4}{16E_1^2} \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}. \quad (7.25)$$

Можно показать, что для кулоновского потенциала применимость приближения Борна определяется условием $\hbar v \gg Ze^2$ или если E_1 выразить в эВ,

$$E_1 \gg \frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{\hbar^2} = E_{rp} \simeq 13,5 Z^2. \quad (7.26)$$

Отсюда следует, что при заданной энергии электронов точность формулы (7.25) снижается для тяжелых элементов. Особенно заметные различия следует ожидать для больших углов рассеяния (малых параметров соударения), когда рассеивающий потенциал (7.24) сравним с E_1 . Согласно более строгой теории Н. Мотта, при

$E_1 = 50$ кэВ для $\theta = 180^\circ$ резерфордовское сечение на 20% выше истинного для алюминия ($Z = 13$; $E_{гр} \approx 2,3$ кэВ) и на 22,5% ниже для свинца ($Z = 82$, $E_{гр} \approx 91$ кэВ). В последнем случае $E_1 < E_{гр}$ и, строго говоря, вместо (7.25) необходимо использовать второе приближение теории возмущений. Вместе с тем при $\theta < 180^\circ$ расхождение между резерфордовским и моттовским сечениями существенно уменьшается не только для Al, но и для Pb. Таким образом, приближение Борна в действительности оказывается справедливым для несколько более широкой области, чем это можно было предполагать.

Следует также отметить, что формулу Резерфорда нельзя применять не только для больших, но и для очень малых углов рассеяния, так как согласно (7.25) сечение рассеяния стремится к бесконечности, когда $\theta \rightarrow 0$. Сечение рассеяния оказывается конечным только при учете экранирования кулоновского потенциала ядра электронами атома для больших параметров столкновения. Проблема выбора приемлемого выражения для потенциала атомного поля была подробно обсуждена в гл. 2 на примере упругого рассеяния атомных частиц. Для электронов эта задача упрощается, так как необходимо аппроксимировать поле лишь одной из двух взаимодействующих частиц.

В большинстве случаев в качестве экранирующей функции используют боровскую аппроксимацию поля Томаса — Ферми в виде экспоненциально затухающей функции:

$$V(r) = \frac{Ze^2}{r} \exp(-cr/a), \quad (7.27)$$

где c — эмпирическая константа порядка единицы; $a = 0,8853Z^{1/3}a_0$; $a_0 = 0,0529$ нм — боровский радиус.

В приближении Борна для дифференциального сечения рассеяния на угол θ с учетом (7.27) получаем

$$\frac{d\sigma_n(\theta)}{d\Omega} = \frac{Z^2e^4}{16E_1^2} \frac{1}{[\sin^2(\theta/2) + (\theta_0/2)^2]^2}. \quad (7.28)$$

Добавочное слагаемое в знаменателе ограничивает значение сечения, когда $\theta \rightarrow 0$ и определяется из условия

$$\theta_0 \approx \lambda c / (2\pi a) = 0,1165Z^{1/3} / \sqrt{E_1}, \quad (7.29)$$

где λ — длина волны де Бройля для электрона; E_1 выражено в кэВ. При достаточно больших углах рассеяния

($\theta \gg \theta_0$) вторым слагаемым в знаменателе формулы (7.28) можно пренебречь, что вновь приводит к формуле Резерфорда. Таким образом, в выбранном приближении получаем простую и удобную форму для дифференциального сечения упругого рассеяния, применимую для любых значений Z , если только они не очень малы.

Формулу (7.28) можно уточнить с тем, чтобы учесть вклад в угловое рассеяние не только упругих, но и неупругих соударений. Для этого в первом приближении достаточно заменить Z^2 на $Z(Z+1)$:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = 1,294 \cdot 10^{-21} \frac{Z(Z+1)}{E_1^2} \frac{1}{[\sin^2(\theta/2) + 3,4 \cdot 10^{-3} Z^{2/3}/E_1]^2} \cdot \quad (7.30)$$

Здесь сечение рассеяния выражено в см^2 , а E_1 — в кэВ.

Полное сечение рассеяния σ_n получается после интегрирования $d\sigma(\theta)$ по всем возможным углам рассеяния:

$$\sigma_n = \frac{\pi Z(Z+1)e^4}{E_1^2} \frac{1}{\theta_0^2(1 + \theta_0^2/4)} \cdot \quad (7.31)$$

Для достаточно больших энергий ($E_1 \gg 3,4 \cdot 10^{-3} Z^{2/3}$ кэВ) выражение в скобках в знаменателе формулы (7.31) близко к единице, и с учетом (7.29), (7.26) и (7.27) получаем

$$\sigma_n = 4\pi a^2 E_{\text{гр}}/E_1 = 4,792 \cdot 10^{-18} Z^{1/3} (Z+1)/E_1. \quad (7.32)$$

Таким образом, полное сечение углового рассеяния обратно пропорционально энергии электронов и возрастает с увеличением атомного номера вещества. Так как борновское приближение справедливо только при $E_1 \gg E_{\text{гр}}$, то из (7.32), в частности, следует, что квантовое сечение рассеяния гораздо меньше геометрического сечения сферического рассеивающего центра с радиусом a .

Формула (7.28) позволяет оценить и вероятность рассеяния на угол, больший любого заданного угла θ_n . Относительная доля электронов, испытавших такое рассеяние, уменьшается с ростом E_1 и θ_n . Например, при $E_1 = 20$ кэВ и $\theta_n = 90^\circ$ эта доля составляет всего 0,09% для алюминия и 0,3% для золота. Таким образом, однократное рассеяние на большие углы играет основную роль только при достаточно малых энергиях и больших Z . Отклонения на углы, превышающие 10° , происходят гораздо чаще. При той же энергии $E_1 = 20$ кэВ их доля для Al равна 10%, а для Au — 28%.

Множественное рассеяние. При любом подходе к задаче рассеяния электронов в веществе необходимо учитывать, что электрон может рассеиваться более одного раза. Если представить каждый атом в виде сферы с поперечным сечением σ_n и считать, что сечения отдельных

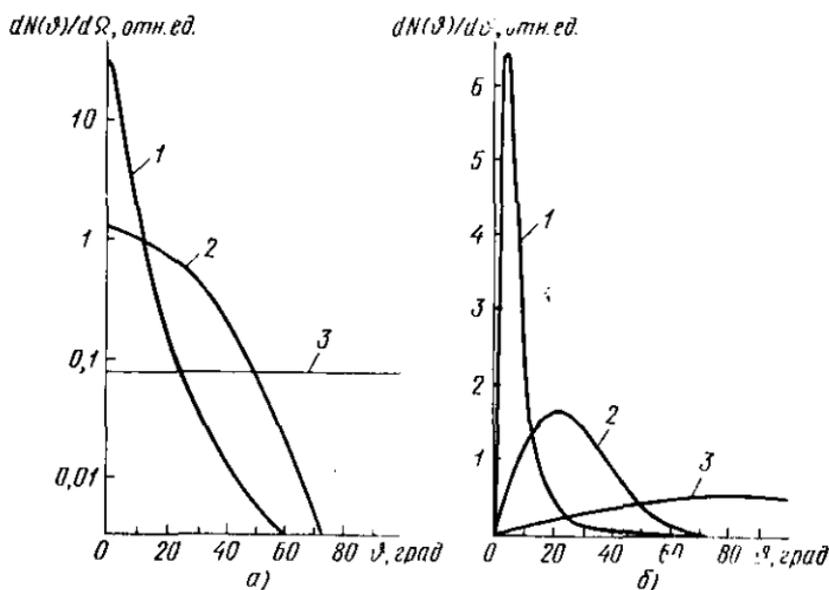


Рис. 7.3. Вероятности рассеяния электронов в элемент телесного угла (а) и отклонения на угол θ (б):

1 — однократное рассеяние; 2 — множественное рассеяние; 3 — диффузное рассеяние

атомов не перекрываются, то длина свободного пробега электрона между двумя последовательными актами рассеяния на произвольный угол

$$\Lambda_e = 1/(\sigma_n N) = A/(\sigma_n g N_A), \quad (7.33)$$

где N — концентрация рассеивающих центров.

Согласно (7.32), если Λ_e выразить в нм, а E_1 в кэВ, то

$$\Lambda_e = 3,464AE/[Z^{1/3}(Z+1)g]. \quad (7.34)$$

В реальных твердых телах сечения σ_n отдельных атомов перекрываются друг с другом, поэтому в слое толщиной Λ_e рассеиваются не все электроны, а лишь некоторая их часть. Обычно считают, что, в среднем число нерассеянных электронов уменьшается с толщиной как $\exp(-x/\Lambda_e)$. Отношение $x/\Lambda_e = t$ характеризует крат-

ность рассеяния, т. е. среднее число соударений, испытываемых электроном в слое толщиной x . В каждом таком соударении, согласно (7.30), наиболее вероятно отклонение на сравнительно небольшие углы. Однако суммарный угол рассеяния после нескольких последовательных столкновений может быть гораздо больше, что приводит к уширению углового распределения электронного пучка с ростом x . Например, при $m=20$ распределение $dN(0)/d\Omega$ описывается не формулой (7.30), а близко к гауссову, т. е. $dN(\theta)/d\Omega \sim \exp(-\theta^2/\theta_{\text{ср}}^2)$, где $\theta_{\text{ср}} \sim 30^\circ$. Дальнейшее возрастание m приводит к тому, что электроны полностью «забывают» о первоначальном направлении движения, и их распределение по углам приближается к изотропному. В этом случае движение электронов подчиняется обычным уравнениям диффузии. Из-за увеличения частоты упругих столкновений и среднего угла отклонения с ростом Z диффузионное распределение в тяжелых веществах устанавливается, при прочих равных условиях, на меньшей глубине, чем в легких.

На рис. 7.3, а представлены угловые распределения $dN/d\Omega$ для электронов, рассеянных в данном направлении θ в пределах малого телесного угла $d\Omega$. Проинтегрировав их по всем возможным азимутам рассеяния, можно оценить полное количество рассеянных на угол θ электронов $dN/d\theta = 2\pi \sin \theta dN/d\Omega$ (рис. 7.3, б). Видно, что с ростом числа соударений и средний, и наиболее вероятный углы рассеяния увеличиваются. Все зависимости нормированы на полное число рассеянных частиц, т. е. площадь под каждой из них на рис. 7.3, б для интервала $0 \leq \theta \leq \pi$ равна единице.

Глубина проникновения электронов. Рассмотрим теперь, как описанные закономерности углового рассеяния электронов влияют на глубину их проникновения в вещество.

Траектории электронов в образце можно приближенно представить в виде ряда прямолинейных отрезков, число которых определяется полным количеством актов рассеяния. Вероятность $p(\theta, E)$ рассеяния на угол θ при прохождении пути Δl из формулы (7.25) определяется как

$$p(\theta, E) = N_A e^4 Z^2 g \Delta l / [16 A E^2 \sin^4(\theta/2)]. \quad (7.35)$$

На этом же пути электрон с учетом (7.1) потеряет относительную долю энергии

$$\Delta E/E = \frac{2\pi N_A e^4 Z g \Delta l}{A E^2} \ln\left(\frac{bE}{\bar{f}}\right). \quad (7.36)$$

Тогда для вероятности углового рассеяния в расчете на единицу относительных энергетических потерь получаем

$$\frac{p(\theta, E)}{\Delta E/E} = \frac{1}{32\pi} \frac{Z}{\sin^4(\theta/2) \ln(bE/\hat{I})} \quad (7.37)$$

Для данного угла рассеяния и энергии электронов эта вероятность возрастает с ростом Z . В результате, по мере увеличения Z , траектории электронов содержат все возрастающее число прямолинейных отрезков. В то же время для данного вещества рассматриваемая вероятность почти не зависит от энергии E (изменяется по логарифмическому закону).

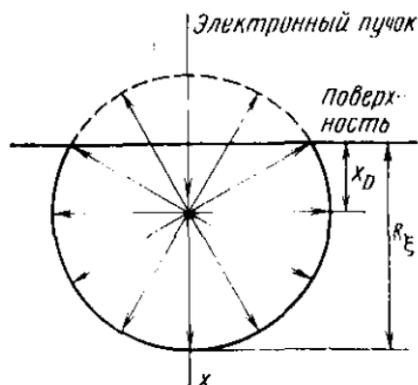


Рис. 7.4. Сфера рассеяния и поглощения электронов согласно диффузионной модели

Если предположить, что и форма статистически типичной траектории электронов не зависит от начальной энергии, то глубина проникновения R_x будет изменяться с энергией так же, как и траекторный пробег R_ϵ , причем коэффициент пропорциональности между ними является функцией

$$R_x = f(Z) R_\epsilon \quad (7.38)$$

Действительно, как показывает опыт, зависимость средней глубины проникновения электронов от энергии (в логарифмическом масштабе) идет почти параллельно рассчитанной по формуле Бете зависимости траекторного пробега (см. рис. 7.2, а). Зависимость $r_x(\epsilon)$ в соответствии с (7.38) уже не является универсальной: при данной ϵ глубина проникновения r_x уменьшается с ростом Z . Напротив, при переходе от безразмерных координат к физическим предсказываемое теорией возрастание пробега для тяжелых веществ почти полностью компенсируется за счет увеличения роли углового рассеяния, и зависимость $gR_x = f(E_1)$ мало отличается для разных веществ (см. рис. 7.2, б).

Диффузионная модель проникновения электронов в массивные образцы. Для описания движения электронов в полубесконечном твердом теле можно использовать сравнительно простую модель (модель Арчарда), согласно которой электроны сначала, не рассеиваясь, проходят

некоторый путь x_D , а затем изотропно рассеиваются во все стороны (рис. 7.4). Траекторные пробеги R_ξ для всех электронов считаются одинаковыми и рассчитываются по формуле Бете. Тогда поглощение электронного пучка, диаметр которого много меньше R_ξ , происходит внутри сферы радиусом $(R_\xi - x_D)$ с центром на глубине x_D . Часть этой сферы, выступающая над поверхностью образца, соответствует обратно рассеянными электронам, которые вышли в вакуум. Относительная площадь поверхности такого сферического сегмента определяет долю этих электронов, т. е. коэффициент неупругого отражения

$$\eta = \frac{2\pi (R_\xi - x_D)(R_\xi - 2x_D)}{4\pi (R_\xi - x_D)^2} = \frac{1}{2} \frac{1 - 2x_D/R_\xi}{1 - x_D/R_\xi}. \quad (7.39)$$

Таким образом, если из теоретических оценок или из эксперимента известна величина η , то можно оценить x_D по формуле

$$x_D/R_\xi = (1 - 2\eta)/(2 - 2\eta). \quad (7.40)$$

Модель Арчарда позволяет сравнительно легко вычислить путь l , пройденный электроном до любой точки образца внутри сферы. Зная этот путь, можно по формуле (7.12) определить энергию $E(l)$ электрона в этой точке, а по (7.11) — удельные потери энергии dE/dl . Это в свою очередь дает возможность рассчитать пространственное распределение мощности, переданной твердому телу первичными электронами. Полученные таким способом результаты, однако, не согласуются с опытными данными, так как модель Арчарда не настолько близка к реальной физической картине, чтобы служить надежной основой для количественных расчетов. Тем не менее оказалось, что при всей своей простоте диффузионная модель правильно отражает многие качественные закономерности явления и дает удовлетворительную количественную оценку размеров зоны воздействия остро сфокусированных электронных пучков.

Метод Монте-Карло. В этом методе траектории отдельных электронов моделируют на вычислительной машине, в которую закладывают данные о закономерностях индивидуальных актов рассеяния. В идеальном варианте метода производится поэтапный, от соударения к соударению, расчет всей траектории электрона в веществе до полной его остановки. Расстояние, пройденное электроном между двумя последовательными актами рассеяния, а также потерю энергии и угол рассеяния в каждом из

них рассчитывают на основе выбранных законов взаимодействия с помощью вероятностных функций. Многократное повторение этой процедуры позволяет получить статистический набор траекторий, выборка из которого дает, в принципе, всю необходимую информацию о пространственном и энергетическом распределении электронов в образце. Для того чтобы статистическая ошибка не превышала 1%, необходимо рассчитать не менее 5000 траекторий.

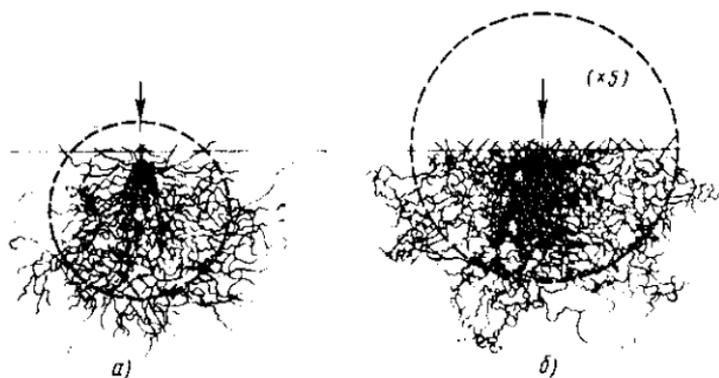


Рис. 7.5. Траектории электронов в алюминии (а) и золоте (б) при $E_1 = 29$ кэВ, рассчитанные методом Монте-Карло:

пунктиром показаны сферы рассеяния, предсказываемые диффузионной моделью

На практике количество вычислений при описанном строгом моделировании оказывается непомерно большим. Чтобы сократить время расчета, обычно опускают полное описание истории частиц и прибегают к различным упрощениям. Чаще всего траекторию электрона разбивают на отдельные равные шаги, а для расчета потерь энергии на единицу длины используют приближение непрерывного торможения. Для учета углового рассеяния предполагают, что на каждом шаге электрон изменяет направление движения только один раз, причем это происходит на произвольном отрезке шага, длина которого определяется по таблице случайных чисел. Угол рассеяния возрастает при увеличении длины этого отрезка и вычисляется на основе полученной из опыта или из теории многократного рассеяния функции углового распределения электронов, прошедших различный путь в веществе.

Результаты расчетов методом Монте-Карло, как правило, достаточно хорошо воспроизводят общий характер

рассеяния электронов в массивных мишенях (рис. 7.5). Видно, что большинство траекторий действительно заканчивается внутри диффузионных сфер. Заметная часть траекторий, однако, выходит за пределы этих сфер вследствие разброса по траекторным пробегам, не учитываемого диффузионной моделью.

Метод Монте-Карло является в настоящее время одним из наиболее точных теоретических методов, хотя даже самые большие современные ЭВМ не позволяют смоделировать весь процесс рассеяния достаточно строго. По этой причине приходится использовать непрерывную математическую функцию для описания потерь энергии электронами при движении в веществе, тогда как в действительности вследствие дискретного характера неупругих соударений электроны, прошедшие одинаковый путь, теряют различную энергию. Учет этого эффекта может существенно видоизменить распределение потерь энергии электронов по глубине.

Для усовершенствования схемы расчета в методе Монте-Карло и повышения его точности пытаются использовать более реалистические значения потенциалов атомного поля $V(r)$ и соответственно более точные выражения для сечений рассеяния, а также вводят поправки на разброс энергетических потерь. Каждое такое уточнение существенно усложняет расчеты и увеличивает объем вычислений. Тем не менее применение современных ЭВМ делает метод Монте-Карло вполне конкурентноспособным при решении многих практических задач.

Решение уравнения переноса для электронов. Движение электронов с высокой энергией в твердотельных мишенях можно описать уравнением переноса Больцмана. Смысл такого подхода состоит в том, чтобы вместо расчета траекторий движения отдельных частиц, как это делается в методе Монте-Карло, ввести функцию их распределения по координатам и скоростям $f(r, v, t)$. Эта функция характеризует вероятность того, что в момент времени t частица находится в элементе объема размером $dr = dx dy dz$ на расстоянии r от начала координат и имеет вектор скорости, лежащий в пределах от v до $v + dv$ (т. е. в интервале изменения проекций скорости от v_x до $v_x + dv_x$, от v_y до $dv_y + dv_y$ и от v_z до $v_z + dv_z$).

В приближении непрерывного торможения между путем l , пройденным электроном в веществе, и его скоростью существует взаимно однозначное соответствие. Это позволяет преобразовать функцию распределения к виду

$f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, l)$. Здесь $\mathbf{u} = \mathbf{v}/v$ — единичный вектор в направлении движения, а абсолютное значение скорости и время определяются пройденным путем l .

Для нахождения функции распределения необходимо решить транспортное уравнение Больцмана, которое при отсутствии в образце электрических и магнитных полей имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, l) = -\mathbf{u} \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, l) + N \int [f(\mathbf{r}, \mathbf{u}', l) - f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, l)] \frac{d\sigma(\alpha, v)}{d\Omega} \sin \alpha d\alpha d\beta. \quad (7.41)$$

Здесь N — концентрация рассеивающих центров; \mathbf{u}' — некоторое направление движения, составляющее угол α с направлением \mathbf{u} ; $d\sigma(\alpha, v)/d\Omega$ — дифференциальное сечение рассеяния электрона со скоростью v на угол α ; $d\Omega = \sin \alpha d\alpha d\beta$ — элемент телесного угла; β — азимутальный угол в сферических координатах.

В левой части выражения (7.41) стоит полная скорость изменения числа частиц, находящихся в выбранный момент в точке \mathbf{r} и имеющих направление движения \mathbf{u} , так как, согласно сказанному выше, дифференцирование по l эквивалентно дифференцированию по времени. Первый член в правой части уравнения описывает процесс ухода электронов из рассматриваемой точки в результате направленного движения. Второе слагаемое — это интеграл столкновений, учитывающий изменение направления движения при упругих и неупругих соударениях. Каждое такое соударение рассматривается как точечное взаимодействие, при котором мгновенно меняется направление движения частицы, а ее положение в пространстве остается неизменным. Первое слагаемое под интегралом описывает те электроны, которые при рассеянии в точке \mathbf{r} изменили первоначальное направление движения \mathbf{u}' на \mathbf{u} . Вторым подынтегральным членом учитывают уменьшение в результате рассеяния числа частиц, движущихся в направлении \mathbf{u} .

Транспортное уравнение (7.41) является очень сложным интегро-дифференциальным уравнением, при решении которого необходимо учитывать семь независимых переменных. В общем виде эта задача пока не решена. Для ее упрощения вводят различные приближения, наиболее распространенным из которых является так называемое малоугловое приближение, в котором не учитывают отклонения на большие углы.

В этом приближении вектор $\Delta \mathbf{u} = \mathbf{u}' - \mathbf{u}$ считают малым, поэтому подынтегральную функцию $f(\mathbf{r}, \mathbf{u}', l)$ раскладывают в ряд Тэйлора по $\Delta \mathbf{u}$. Кроме того, вместо пространственного распределения электронов рассматривают лишь распределение их по глубине x под поверхностью образца. Это сокращает число независимых переменных от семи до трех, т. е. вместо $f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, l)$ вводят $f(x, \theta, l)$, где θ — угол между направлением движения и осью x . В результате упрощений получается уравнение, которое можно решать численными методами. Такие расчеты были проделаны для различных конкретных задач, причем наблюдалось удовлетворительное согласие полученных результатов с экспериментальными данными и с результатами расчетов по методу Монте-Карло. Это свидетельствует о том, что учет только малоуглового рассеяния при решении транспортного уравнения не приводит к значительным ошибкам.

Более точным и в то же время не слишком трудоемким является подход, в котором на различных участках траектории электронов используют разные приближения. Обычно считают, что при малых l угловое распределение электронов определяется сечением однократного рассеяния. На следующем участке пути, где преобладает многократное рассеяние, расчет ведут в малоугловом приближении. Наконец, при достаточно больших l для описания движения электронов используют уравнение диффузии. Подобная схема существенно упрощает все вычисления. Тем не менее и в этом случае необходимое машинное время не меньше, чем в методе Монте-Карло.

Разработаны и другие способы приближенного численного решения транспортного уравнения, основанные, в частности, на вычислении пространственных моментов функции распределения. Подобный подход (хотя и к другой задаче) был достаточно подробно рассмотрен в гл. 2. Отметим, что с точки зрения сложности расчетов этот метод также трудоемок, как и рассмотренные ранее.

Точность результатов, полученных на основе транспортного уравнения, как и в методе Монте-Карло, ограничена из-за использования закона непрерывного торможения и весьма приближенных выражений для сечений рассеяния. Кроме того, этими методами нельзя получить аналитическое выражение для исследованных закономерностей. При расчете на ЭВМ получают только числовой результат, сопоставление которого с опытными данными позволяет, в лучшем случае, оценить справедливость ис-

ходных предпосылок, тогда как вся физика процесса «остается в машине». Поэтому при любом изменении условий электронного облучения (материала мишени, энергии электронов, угла их падения и т. п.) все расчеты необходимо проводить заново.

Несомненно, что по мере разработки более совершенных моделей движения электронов в веществе будет по-

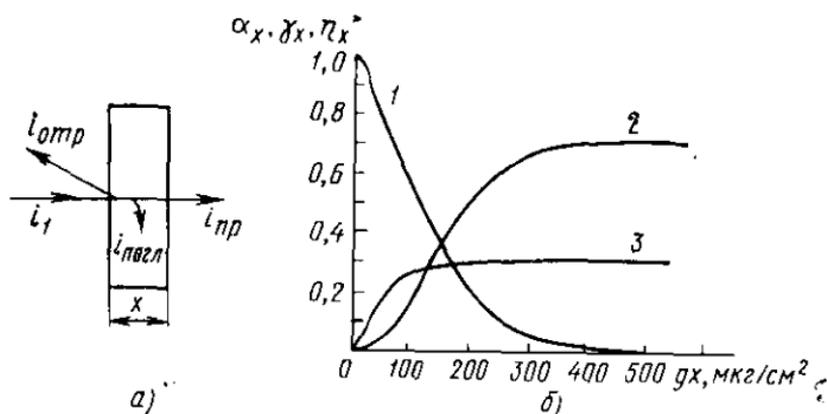


Рис. 7.6. Схема метода прострела тонких пленок (а) и зависимости от массовой толщины gR_x пленок меди при $E_1 = 10$ кэВ коэффициентов (б):

1 — прохождения γ_x ; 2 — поглощения α_x ; 3 — обратного рассеяния π_x

вышаться точность рассматриваемых численных методов и расширяться круг изучаемых с их помощью закономерностей различных электронно-лучевых процессов. Возможно, со временем отсутствие аналитических выражений перестанет считаться недостатком, так как гораздо удобнее будет работать с таблицами и графиками, содержащими результаты численных расчетов на все случаи жизни. Пока, однако, для рядовых расчетов желательно иметь достаточно простые формулы, в которых фигурировало бы небольшое количество задаваемых параметров. Во многих случаях такие формулы удается получить, если наряду с предсказаниями теории использовать и закономерности, определенные опытным путем.

§ 7.3. Экспериментальные закономерности поглощения электронов веществом

Глубина проникновения электронов. Большинство экспериментальных данных о пробегах электронов в веществе получено методом прострела тонких свободных

(не имеющих подложки) пленок. Облучая пленку толщины x электронами с заданной начальной энергией E_1 и измеряя токи i_1 первичных, $i_{отр}$ отраженных от пленки, $i_{пр}$ прошедших и $i_{погл}$ поглощенных электронов, определяют коэффициенты обратного рассеяния $\eta_x = i_{отр}/i_1$, поглощения $\alpha_x = i_{погл}/i_1$ и прохождения $\gamma_x = i_{пр}/i_1$ (рис. 7.6). Очевидно, $\alpha_x + \gamma_x + \eta_x = 1$.

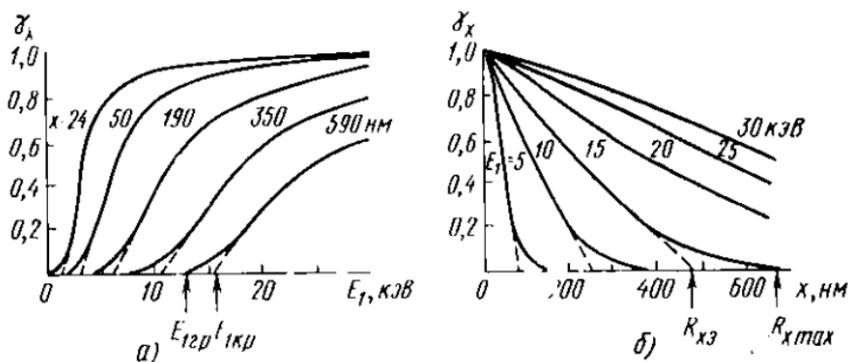


Рис. 7.7. Зависимости коэффициента прохождения от энергии электронов (а) и от толщины пленок (б) для меди

Основными экспериментальными характеристиками, используемыми для оценки пробега электронов, являются кривые проникаемости $\gamma_x(E_1)$ для пленок различной толщины (рис. 7.7, а) и построенные на их основе кривые ослабления $\gamma_x(x)$ при различных энергиях E_1 (рис. 7.7, б). По этим зависимостям определяют параметры, характеризующие глубину проникновения электронов, которые можно вводить несколькими различными способами. Рассмотрим некоторые из них.

На рис. 7.7, а для каждой толщины пленки можно определить *граничную энергию прострела* $E_{1гр}$, при которой появляется ток прошедших электронов. Толщина пленки в этом случае соответствует максимальному пробегу в данном веществе электронов с энергией $E_{1гр}$. Максимальный пробег $R_{x\max}$ можно определить и из рис. 7.7, б как толщину, при которой γ_x уменьшается до нуля. Однако так как обе зависимости $\gamma_x(E_1)$ и $\gamma_x(x)$ плавно приближаются к оси абсцисс, измеренное значение $R_{x\max}$ в значительной мере определяется чувствительностью прибора, регистрирующего ток прошедших электронов. Фактически $R_{x\max}$ соответствует такой толщине пленки, при которой γ_x уменьшается не до нуля, а до некоторого значения $\gamma_{x\min}$, определяемого условиями эксперимента.

В связи с этим для более однозначной оценки глубины проникновения обычно проводят экстраполяцию линейных участков экспериментальных зависимостей до пересечения с осью абсцисс. Для кривых проникаемости это дает значение критической энергии $E_{1\text{кр}}$ протрелла плен-

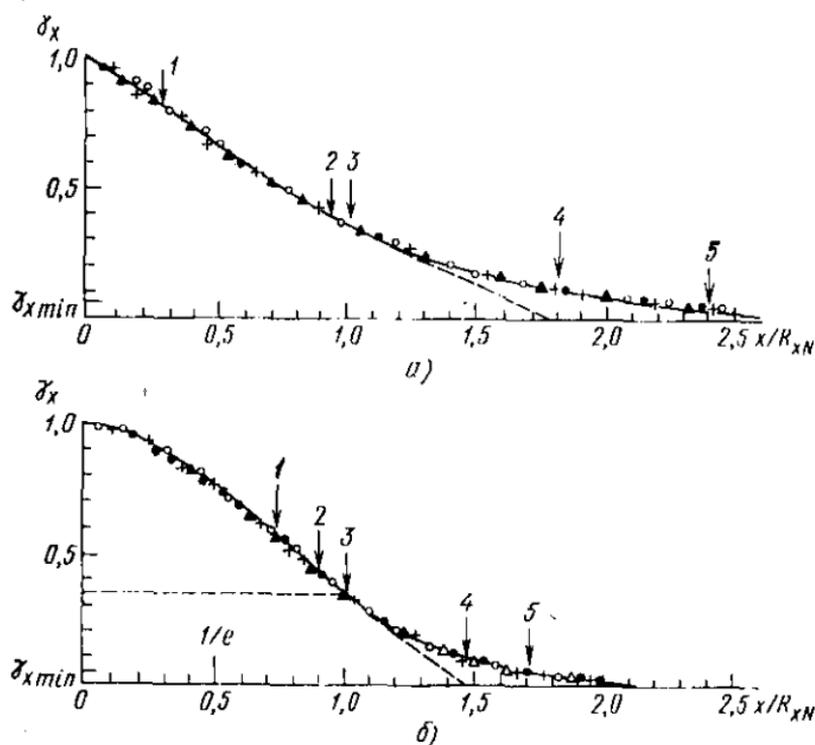


Рис. 7.8. Результаты нормировки экспериментальных данных по прохождению электронов с различной энергией (в диапазоне от 10 до 100 кэВ) через пленки золота (а) и алюминия (б) разной толщины:

пробеги, измеренные в единицах нормального пробега R_{xN} : 1 — наиболее вероятный; 2 — средний; 3 — нормальный; 4 — экстраполированный; 5 — максимальный; сплошные линии — расчет по формуле (7.42) при $P=1,25$ (а) и 2,1 (б)

ки, толщина которой определяет так называемый практический пробег $R_{x\text{пр}}$ электронов. Подобная экстраполяция кривых ослабления дает возможность получить величину, которую называют экстраполированным пробегом $R_{x\text{э}}$. Практический и экстраполированный пробеги отличаются друг от друга, хотя и не очень существенно. Кроме того, при такой обработке результатов эксперимента существует известная неодно-

значность в определении пробега, так как на зависимостях не всегда можно выделить явно выраженные линейные участки.

Более корректный способ экспериментального определения глубины проникновения основан на анализе формы кривых ослабления.

Опыт показывает, что эти зависимости, снятые для данного вещества при разных энергиях, можно совместить друг с другом, если для каждой из них

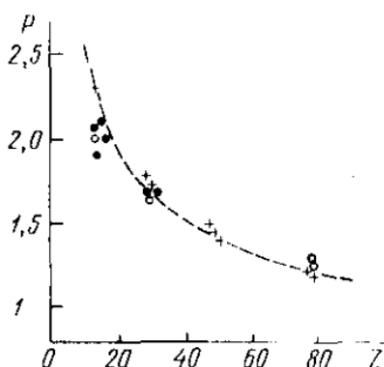


Рис. 7.9. Зависимость параметра P от атомного номера для E_i :

• — 4—30 кэВ; ○ — 35—70 кэВ;
+ — 50—240 кэВ; пунктир соответствует расчету по формуле (7.43)

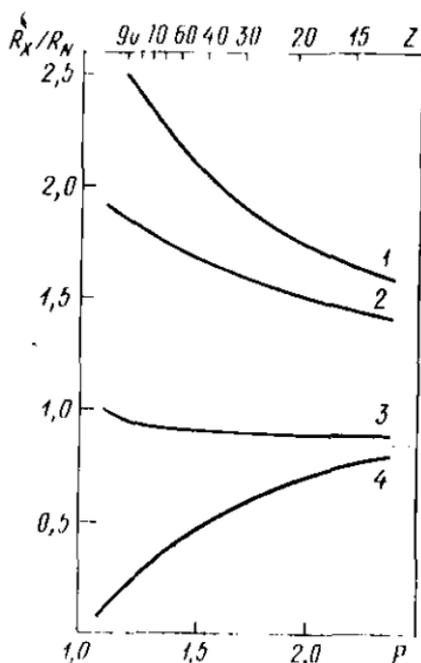


Рис. 7.10. Рассчитанные по формулам (7.44)—(7.47) зависимости от параметра P нормированных пробегов:

1 — максимального; 2 — экстраполированного; 3 — среднего; 4 — наиболее вероятного

подобрать необходимый масштаб по оси абсцисс x/R_{xN} . Нормировочный коэффициент R_{xN} называется нормальным пробегом и соответствует такой толщине пленки, при которой коэффициент прохождения падает до значения $\gamma_x = 0,368$, т. е. в e раз. Примеры полученных таким способом универсальных кривых зависимостей ослабления $\gamma_x(x/R_{xN})$ для алюминия и золота приведены на рис. 7.8.

Ход нормированных кривых зависимостей ослабления достаточно хорошо аппроксимируется эмпирической формулой

$$\gamma_x = \exp\{- (x/R_{xN})^P\}, \quad (7.42)$$

где R_{xN} зависит от вещества мишени и от энергии электронов, а показатель степени P уменьшается с ростом атомного номера Z и не зависит от E_1 (рис. 7.9). По экспериментальным данным для пяти веществ в диапазоне энергий E_1 от 50 до 240 кэВ было получено, что

$$P = 3,7 \sqrt{Z/A} (\lg Z)^{-1}. \quad (7.43)$$

Максимальный пробег, согласно (7.42), вычисляется как

$$R_{x\max} = [\ln(1/\gamma_{x\min})]^{1/P} R_{xN}. \quad (7.44)$$

Экстраполированный пробег зависит от способа экстраполяции. Если определить $R_{x\text{э}}$ как координату точки пересечения с осью абсцисс касательной, проведенной к кривой ослабления в точке $x=R_{xN}$, то

$$R_{x\text{э}} = (P+1) R_{xN}/P. \quad (7.45)$$

Можно ввести еще величины: наиболее вероятный пробег R_{xw} , соответствующий положению максимума функции $d\gamma_x/dx = f(x)$:

$$R_{xw} = [(P-1)/P]^{1/P} R_{xN} \quad (7.46)$$

и средний пробег $R_{x\text{ср}}$, вычисляемый по обычному способу усреднения

$$R_{x\text{ср}} = \int_0^{\infty} x \frac{d\gamma_x}{dx} dx \Big/ \int_0^{\infty} \frac{d\gamma_x}{dx} = \Gamma\left(\frac{P+1}{P}\right) R_{xN}. \quad (7.47)$$

Здесь $\Gamma[(P+1)/P]$ — гамма-функция, значения которой протабулированы.

Таким образом, все перечисленные параметры линейно связаны с нормальным пробегом, причем коэффициенты пропорциональности определяются только значением P . Соотношение между различными пробегами зависит от материала мишени (рис. 7.10), так как форма кривых ослабления существенно изменяется с ростом атомного номера вещества (см. рис. 7.8, а и 7.8, б).

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по исследованию зависимости пробегов электронов от их энергии для различных веществ в диапазоне изменения E_1 от 0,5 до 1000 кэВ. Не останавливаясь подробно на анализе полученных резуль-

татов*), отметим, что во всех случаях в соответствии с предсказаниями теории [см. формулу (7.10)] зависимость пробег — энергия удовлетворительно аппроксимируется степенной функцией вида

$$Z g R_x / A = k E_1^n. \quad (7.48)$$

Здесь и далее будем выражать gR_x в мкг/см², а энергию — в кэВ. Параметры k и n зависят от материала мишени и

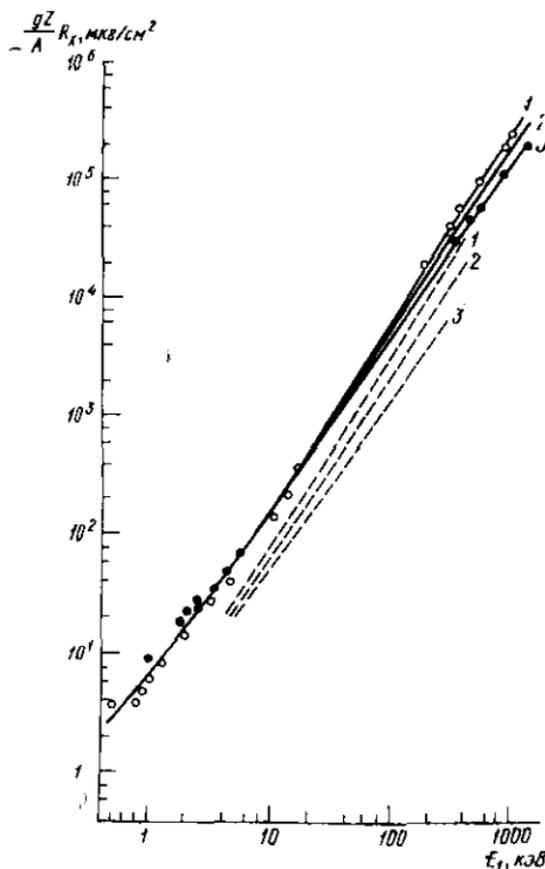


Рис. 7.11. Зависимости максимального пробега $R_{x \max}$ от энергии электронов для алюминия (1), меди (2) и золота (3):

сплошные линии получены расчетом по формуле (7.50); точки — результаты эксперимента; пунктирные линии — экспериментальные зависимости нормального пробега $R_{xN}(E_1)$ в тех же веществах

выбранного диапазона энергий, а также от того, какой тип пробега рассматривается. Так как большинство из пробегов (7.44) — (7.47) можно выразить через нормальный пробег, то в первую очередь остановимся на зависимости $R_{xN}(E_1)$.

Согласно экспериментальным данным значения gR_{xN} для разных элементов близки друг к другу, если энергия

*) Обзор экспериментальных работ по определению пробегов электронов можно найти в [3].

первичных электронов не превышает 30—40 кэВ. Показатель степени n для большинства веществ также одинаков и равен 1,55. Однако при повышении E_1 постоянные n и k начинают зависеть от материала мишени, причем в диапазоне энергий 50—240 кэВ справедливы следующие эмпирические соотношения:

$$n = 2,44 \sqrt{Z/A} \text{ и } k = 3,33 Z/A. \quad (7.49)$$

Экспериментальная зависимость $gR_{xN}(E_1)$ для трех различных материалов показана на рис. 7.11. Энергети-

Таблица 7.2

Параметры	Диапазон энергий, кэВ			
	0,5—2	1—5	5—10	10—30
k_{\max}	6,7	6,5	5,0	3,55
n	1,25	1,33	1,5	1,65

ческие зависимости остальных пробегов: среднего, максимального, экстраполированного — аналогичны (см. рис. 7.2).

То, что выражения (7.10) и (7.48) имеют одинаковый вид, подтверждает существование непосредственной связи между глубиной проникновения и рассчитанным по формуле Бете траекторным пробегом R_{ξ} , которая следует из формулы (7.38). Так как коэффициент пропорциональности между R_x и R_{ξ} определяется процессами рассеяния электронов в веществе, то можно попытаться выразить его через какие-либо экспериментальные характеристики рассеяния. Было предложено использовать для этой цели коэффициент η неупругого отражения электронов, значения которого известны для большого числа веществ в широком диапазоне энергий. Анализ экспериментального материала показывает, что в случае максимального пробега независимо от материала мишени и энергии электронов справедлива приближенная формула

$$R_{x\max} = R_{\xi}(0,95 - 1,1\eta). \quad (7.50)$$

Как видно из рис. 7.11, это выражение достаточно хорошо согласуется с опытными данными в широком диапазоне энергий. В отличие от траекторного пробега

$R_{x\max}$, выраженный в единицах массовой толщины, практически одинаков для всех веществ при $0,5 < E_1 < 30$ кэВ. В этом случае расчет энергетической зависимости $R_{x\max}$ по (7.50) с точностью до нескольких процентов вновь приводит к формуле (7.48). Значения параметров n и k для этого диапазона энергий приведены в табл. 7.2.

При $E_1 > 20$ кэВ коэффициенты n и k не зависят от E_1 , однако начинает проявляться их зависимость от атомного номера вещества (табл. 7.3).

Таблица 7.3

Параметры	Z		
	10	40	80
k_{\max}	4,45	4,7	5,0
n	1,60	1,57	1,52

Помимо максимальной глубины проникновения для описания закономерностей прохождения электронов через вещество необходимо знать их распределение по пробегаем. Для этого достаточно продифференцировать по x зависимость коэффициента поглощения α_x от толщины. Такое распределение, однако, относится только к тонким свободным пленкам и не учитывает того, что в массивных твердых телах электроны, прошедшие слой толщиной x , могут снова вернуться в него, отразившись от нижележащих слоев. Фактически в массивных образцах часть электронов многократно пересекает воображаемую границу на глубине x в результате поочередного неупругого отражения от слоев, расположенных по обе стороны от этой границы. Если просуммировать соответствующий бесконечный ряд, то можно получить следующее выражение, связывающее коэффициенты поглощения в массивном образце α_M и свободной пленке α_x :

$$\alpha_M(x) = (1 - \eta_M) \{ 1 - \gamma_x(x) / [1 - \eta_M \eta_x(x)] \}, \quad (7.51)$$

где η_M — коэффициент обратного рассеяния в массивном образце.

Зависимость $\alpha_M = f(x)$ можно получить и непосредственно из эксперимента, если изучать закономерности прохождения электронов через свободные пленки, помещенные в непосредственной близости от массивного об-

разца из того же материала. Как и следовало ожидать, из расчетов и экспериментов видно, что в массивных образцах максимум на зависимости $d\alpha_M/dx=f(x)$ сдвинут к поверхности по сравнению со свободными пленками, причем этот сдвиг зависит от рассеивающей способности вещества, т. е. от его атомного номера.

С точки зрения практики наибольший интерес представляет распределение по глубине поглощаемой веще-

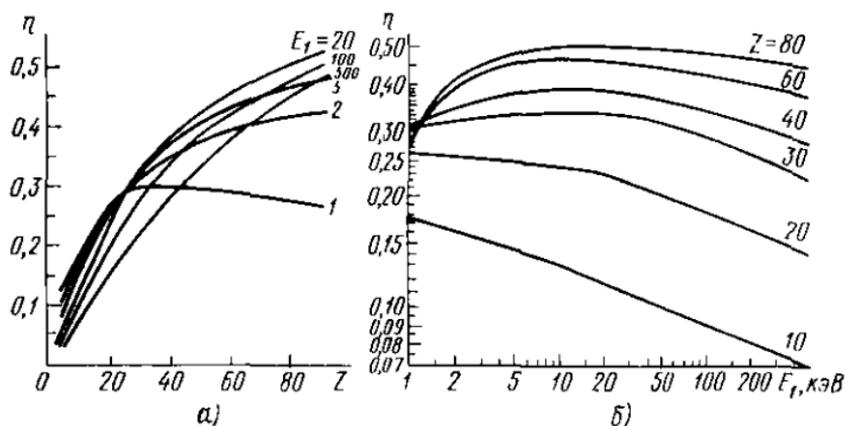


Рис. 7.12. Зависимости коэффициента обратного рассеяния η от атомного номера (а) и от энергии электронов (б), полученные интерполяцией экспериментальных результатов разных авторов

ством энергии пучка. Однако прежде чем перейти к анализу этого распределения, необходимо рассмотреть основные закономерности обратного рассеяния электронов.

Обратное рассеяние электронов. Основной экспериментальной характеристикой обратного рассеяния электронов является уже неоднократно встречавшийся коэффициент обратного рассеяния η , который часто называют также коэффициентом неупругого отражения электронов (КНОЭ). По определению, η есть доля электронов первичного пучка, покинувших пределы образца в результате рассеяния на достаточно большие углы. КНОЭ является интегральной характеристикой, т. е. учитывает все обратно рассеянные электроны независимо от их энергии и угла вылета. К этой группе принято относить все электроны, вышедшие из мишени с энергией E_2 от 50 эВ до E_1 . Такой выбор границы $E_2 = 50$ эВ, разделяющей истинно вторичные и неупруго отраженные электроны, является условным и сделан глав-

ным образом для того, чтобы сравнивать и использовать результаты, полученные различными авторами.

По многочисленным экспериментальным данным при постоянной энергии первичных электронов $E > 1$ кэВ коэффициент обратного рассеяния монотонно возрастает с атомным номером в результате увеличения рассеивающей способности вещества (рис. 7.12, а). В диапазоне энергий 0,5—100 кэВ зависимость $\eta(Z)$ имеет характерный излом при $Z \approx 25 \div 30$.

Зависимость $\eta(E_1)$ различна для легких и тяжелых элементов (рис. 7.12, б), однако в диапазоне энергий от 2 до 50 кэВ КНОЭ для всех веществ (за исключением самых легких) почти не меняется с ростом E_1 . Поэтому на практике часто пренебрегают влиянием E_1 на значения η по сравнению со значительно более сильным влиянием Z , хотя, как видно из рис. 7.12, б, в ряде случаев подобный подход может привести к существенным ошибкам.

Измерения η для свободных пленок различной толщины показали, что основная часть обратно рассеянных электронов выходит со сравнительно небольшой глубины и для пленок, толщина которых составляет лишь 30% эффективной глубины проникновения электронов в мишень, значения η близки к полученным для массивных образцов (см. рис. 7.6).

Значения КНОЭ зависят также от угла падения θ первичного пучка на поверхность образца, если, конечно, эта поверхность достаточно гладкая (рис. 7.13). Причиной этого является уменьшение глубины проникновения первичных электронов при наклонном падении. В результате обратное рассеяние электронов происходит в среднем, ближе к поверхности, чем при $\theta = 0$, что облегчает их выход в вакуум. Кроме того, чем больше θ , тем меньше предельный угол, на который должен отклониться первичный электрон для того, чтобы получить возможность выйти в вакуум в результате однократного рассеяния. Изменение η с углом падения можно описать эмпирической формулой

$$\eta = \eta_{\max} \exp(-\beta \cos \theta), \quad (7.52)$$

где η_{\max} и β — константы, зависящие от материала мишени и энергии электронов.

Если известно значение коэффициента обратного рассеяния, то существенно легче предсказать закономерности многих электронно-лучевых процессов. Это связано,

во-первых, с тем, что довольно часто удается выразить через η основные характеристики процесса, такие, например, как размер зоны воздействия электронного пучка (7.40), соотношение между максимальным и траекторным пробегом электронов (7.50) и т. д. Во-вторых, обратно рассеянные электроны дважды пересекают при-

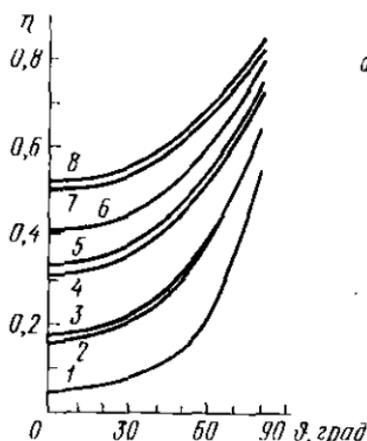


Рис. 7.13. Экспериментальная зависимость коэффициента обратного рассеяния η от угла падения электронов ϕ , отсчитываемого от нормали к поверхности, для различных элементов при $E_1 = 25$ кэВ:

значения параметра β : 1 — 3,0 (Be); 2 — 1,8 (Al); 3 — 1,7 (Si); 4 — 1,1 (Cu); 5 — 1,0 (Ge); 6 — 0,8 (Ag); 7 — 0,6 (Au); 8 — 0,57 (U); $\eta_{\max} = 0,9$

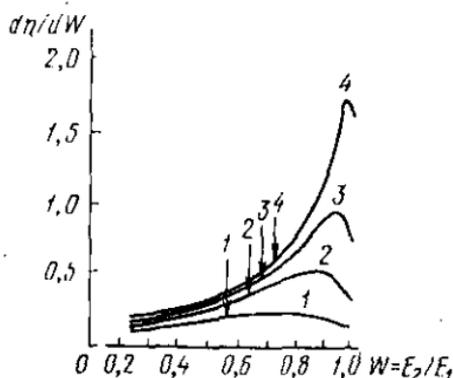


Рис. 7.14. Нормированные энергетические спектры обратно отраженных электронов для различных элементов в диапазоне $E_1 = 20 \div 40$ кэВ. Стрелками указаны средние значения уносимой отраженными электронами энергии:

1 — Al; 2 — Cu; 3 — Ag; 4 — Pt

поверхностную область образца, передавая в процессе торможения в ней часть энергии электронам и атомам вещества. Поэтому эффективность протекания различных технологических процессов в указанной области повышается с ростом η . Наконец, покинувшие образец обратно рассеянные электроны уносят с собой часть начальной энергии. В результате доля энергии первичного пучка, выделившаяся в образце, т. е. к.п.д. электронно-лучевой установки, тем меньше, чем выше значение η .

Для оценки последнего фактора помимо η необходимо знать распределение по энергиям $d\eta/dE_2$ обратно рассеянных электронов (рис. 7.14). В случае тяжелых эле-

ментов в распределении имеется резко выраженный пик в области высоких энергий, который обусловлен электронами, испытавшими упругое рассеяние на большие углы вблизи поверхности. Наоборот, электроны, обратно рассеянные легкими элементами, выходят с большей глубины и теряют значительную часть начальной энергии. Если нормировать энергетические спектры, т. е. откладывать по оси абсцисс относительную энергию $W = E_2/E_1$, как это сделано на рис. 7.14, то в диапазоне E_1 , представляющем интерес для технологии, $d\eta/dW$ почти не зависит от E_1 . Для вычисления доли энергии W_η , которая уносится обратно рассеянными электронами, надо проинтегрировать величину $E_2 d\eta/dE$ в пределах от 50 эВ до E_1 . Учитывая, что обычно $E_1 \gg 50$ эВ, можно в безразмерных координатах $W = E_2/E_1$ проводить интегрирование от 0 до 1. Тогда

$$W_\eta = \int_0^1 (W d\eta/dW) dW = \eta W_{cp}. \quad (7.53)$$

Из опытных данных и теоретического рассмотрения следует, что в первом, довольно грубом, приближении можно считать среднюю энергию W_{cp} , уносимую каждым обратно рассеянным электроном, одинаковой для всех веществ. Обычно принимают $W_{cp} = 0,5$. Более детальный анализ спектров (рис. 7.14) предсказывает некоторое возрастание W_{cp} с ростом Z , которое можно описать эмпирическим соотношением

$$w_{cp} = E_{2cp}/E_1 = 0,5 + 0,4\eta. \quad (7.54)$$

Таким образом, с ростом Z значения W_{cp} изменяются от 0,5 в самых легких веществах до 0,7 в самых тяжелых.

С учетом сказанного к.п.д. электронно-лучевой установки, очевидно, равен $(1 - W_\eta) = 1 - \eta W_{cp}$ и при $E_1 = 20 \div 50$ кэВ уменьшается от 97% для графита до 64% для свинца.

В заключение отметим, что числовые значения η с трудом поддаются теоретическому предсказанию ввиду большой сложности процессов рассеяния. Поэтому для практических расчетов предпочтительнее использовать рассмотренные ранее и приведенные на рис. 7.12—7.14 экспериментальные результаты. При отсутствии данных для выбранного вещества можно провести интерполяцию зависимости $\eta(Z)$ по формуле

$$\eta = (\ln Z/6) - a. \quad (7.55)$$

Оценку постоянной a в (7.55) производят по имеющимся экспериментальным значениям η для элементов, наиболее близких по атомному номеру к изучаемому, в предположении, что $\eta(Z)$ плавно изменяется между этими значениями. Результаты таких вычислений при $E_1 = -20$ кэВ для сорока с лишним элементов приведены в табл. 7.4.

Таблица 7.4

Атомный номер	Элемент	A	Z/A	\hat{I} , кэВ	g , г/см ³	$a = bE_1/\hat{I}$ при $E_1 = -1$ кэВ	R_E (нм)		η при $E_1 = -20$ кэВ
							r_E	$\frac{1}{K}$	
3	Li	6,94	0,432	0,073	0,534	15,97	2,165	0,031	
4	Be	9,01	0,444	0,097	1,84	12,02	1,080	0,043	
5	B	10,81	0,462	0,122	2,34*	9,556	1,291	0,054	
6	C	12,01	0,500	0,146	2,25*	7,985	1,776	0,066*	
11	Na	22,99	0,478	0,126	0,971	9,252	3,206	0,136	
12	Mg	24,31	0,494	0,133	1,741	8,766	1,928	0,150	
13	Al	26,98	0,482	0,142	2,70	8,210	1,452	0,164**	
14	Si	28,09	0,498	0,154	2,35*	7,571	1,900	0,176**	
15	P	30,97	0,484	0,166	2,34	7,023	2,281	0,189	
16	S	32,06	0,499	0,180	1,92*	6,477	3,170	0,201	
19	K	39,10	0,486	0,224	0,85	5,205	11,38	0,233	
20	Ca	40,08	0,499	0,239	1,55	4,878	6,922	0,243	
21	Sc	44,96	0,467	0,255	2,5	4,572	5,221	0,253	
22	Ti	47,90	0,459	0,270	4,5	4,318	3,308	0,263**	
23	V	50,95	0,451	0,286	5,96	4,076	2,852	0,273	
24	Cr	52,00	0,462	0,301	7,1	3,873	2,589	0,282**	
25	Mn	54,94	0,455	0,316	7,42	3,689	2,772	0,291	
26	Fe	55,85	0,466	0,332	7,87	3,512	2,817	0,300**	
27	Co	58,93	0,458	0,347	8,71	3,360	2,829	0,309	
28	Ni	58,71	0,477	0,362	8,6—8,9	3,220	2,943	0,317	
29	Cu	63,55	0,456	0,377	8,93	3,092	3,272	0,325**	
30	Zn	65,37	0,459	0,392	6,92	2,974	4,535	0,332**	
31	Ga	69,72	0,445	0,407	6,09	2,864	5,729	0,339	
32	Ge	72,59	0,441	0,422	5,46	2,763	6,933	0,345**	
34	Se	78,96	0,431	0,451	4,8*	2,585	9,216	0,355	
37	Rb	85,47	0,433	0,495	12,1	2,355	4,334	0,370	
38	Sr	87,62	0,434	0,510	2,54	2,286	22,12	0,375	
40	Zr	91,22	0,439	0,538	6,44	2,167	9,597	0,384	
41	Nb	92,91	0,441	0,553	8,4	2,108	7,738	0,388	
42	Mo	95,94	0,438	0,567	9,01	2,056	7,636	0,392**	
46	Pd	106,4	0,432	0,623	12,16	1,871	6,926	0,408	
47	Ag	107,8	0,436	0,637	10,4— 10,6	1,830	8,338	0,412**	
49	In	114,8	0,427	0,665	7,28	1,753	13,33	0,419	
50	Sn	118,7	0,421	0,679	7,29	1,717	14,08	0,423	
51	Sb	121,8	0,419	0,692	6,22*	1,685	11,22	0,426	
52	Te	127,6	0,408	0,706	6,02*	1,651	19,02	0,430	

Атомный номер	Элемент	A	Z/A	\hat{T} , кэВ	ρ , г/см ³	$\sigma = -bE_1 \hat{T}$ при $E_1 = -1$ кэВ	R_E (нм)	η при $E_1 = -20$ кэВ
							$\frac{r}{\epsilon} = \frac{1}{K}$	
55	Cs	132,9	0,414	0,747	1,87	1,561	67,45	0,439
56	Ba	137,3	0,408	0,761	3,76	1,532	35,20	0,443
73	Ta	180,9	0,403	0,991	16,6	1,176	13,76	0,490
74	W	183,9	0,403	1,004	18,6	1,161	12,44	0,492**
75	Re	186,2	0,403	1,017	19,1	1,146	11,72	0,495
76	Os	190,2	0,400	1,031	20,5	1,131	11,07	0,498
77	Ir	192,2	0,401	1,044	22,42	1,117	11,36	0,501
78	Pt	195,1	0,400	1,057	21,37	1,103	12,25	0,504**
79	Au	197,0	0,401	1,071	19,3	1,088	13,89	0,507**
82	Pb	207,2	0,396	1,111	11,34	1,049	25,76	0,512
83	Bi	209,0	0,397	1,124	9,75	1,037	30,59	0,513
92	U	238,0	0,387	1,244	18,7	0,937	20,04	0,523**

* — Плотность указана для аморфного состояния.

** — Экспериментальные значения, измеренные с точностью 0,5%.

Удельные потери энергии. При электронном облучении в отличие от случая атомных частиц первичные электроны, попавшие в вещество, становятся неотличимыми от электронов твердого тела, и говорить об их распределении по глубине столь же бессмысленно, как пытаться отыскать в стакане воды попавшие туда ее капли. На первый план здесь выступают не сами первичные частицы, а та энергия, которую они передают облучаемому веществу. Как уже отмечалось, пространственное распределение поглощенной веществом энергии пока не удается описать с помощью достаточно простых теоретических методов. Поэтому для расчета различных практических характеристик в первую очередь необходимы экспериментальные данные о функции распределения удельных потерь энергии по толщине образца $G(x) = -dE/dx$ [или $G(gx) = -dE/d(gx)$]. Такие данные можно получить либо из энергетических спектров электронов, прошедших сквозь тонкие свободные пленки, либо методом так называемого меченного слоя, расположенного на известной глубине в изучаемом материале. В последнем случае тем или иным способом (например, по изменению радиационной проводимости слоя) непосредственно оценивается поглощенная на заданной глубине доля энергии первичного пучка.

Примеры экспериментально измеренных распределений удельных потерь энергии приведены на рис. 7.15, а, б. Характерной особенностью распределения является наличие расположенного в приповерхностной области максимума, положение которого смещается в глубь образца с возрастанием E_1 . Отметим, что этот максимум обусловлен угловым рассеянием электронов, так как по закону Бете (7.1) удельные потери энергии должны монотонно возрастать по мере торможения электронов.

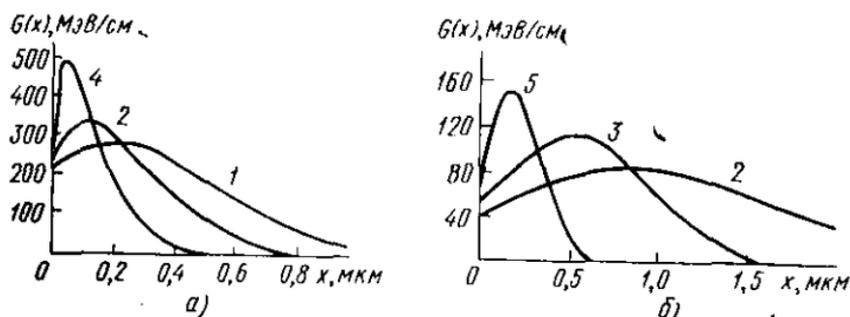


Рис. 7.15. Экспериментальное распределение поглощенной энергии по глубине в меди (а) и в алюминии (б) при E_1 , кэВ:
1 — 20; 2 — 15; 3 — 12; 4 — 10; 5 — 6

Ввиду большой сложности экспериментальных методов изучения $G(x)$ к настоящему времени получены сравнительно немногочисленные опытные данные, которые охватывают узкий круг материалов и ограниченный диапазон энергий. Это не позволяет пока получить надежной экспериментальной зависимости параметров, определяющих форму распределения $G(x)$, от атомного номера, энергии электронов (особенно при $E_1 < 20$ кэВ) и других факторов.

Один из возможных способов преодоления указанной трудности заключается в том, чтобы получать недостающую информацию с помощью машинных экспериментов. На рис. 7.16 в качестве примера приведены результаты расчета методом Монте-Карло распределения поглощенной энергии в свободных пленках углерода и золота постепенно возрастающей толщины. Для достаточно тонких пленок, угловое рассеяние в которых мало, удельные потери практически не отличаются от предсказываемых на основании закона Бете. При возрастании толщины пленки увеличивается вероятность многократного рассеяния в ней первичных электронов, все большая часть ко-

торых испытывает обратное рассеяние. Это приводит к росту удельных потерь в приповерхностной области и появлению максимума на зависимости $G(x)$, который

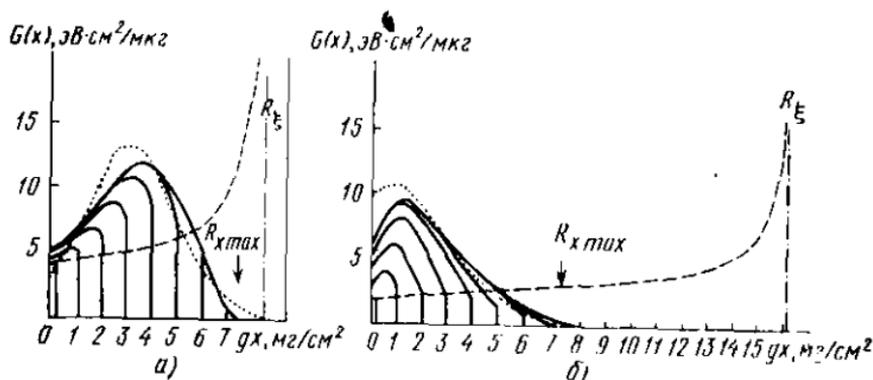


Рис. 7.16. Результаты расчета пространственного распределения поглощенной энергии в углероде (а) и золоте (б) при $E_1 = 60$ кэВ, полученные:

— методом Монте-Карло для тонких свободных пленок различной толщины; — из закона Бете (7.1); — для массивных образцов по формуле (7.56)

смещается в глубь образца по мере увеличения толщины пленки. При таких толщинах, когда электроны уже не «простреливают» пленку насквозь, в ней устанавливается распределение $G(x)$, характерное для массивной мишени. Из рис. 7.16 видно, в частности, что различие между максимальным $R_{x\max}$ и траекторным R_ϵ пробегами в соответствии с (7.50) в тяжелом веществе с высокой рассеивающей способностью гораздо больше, чем в легком. В то же время максимальная глубина проникновения, измеренная в единицах массовой толщины, в обоих материалах различается мало.

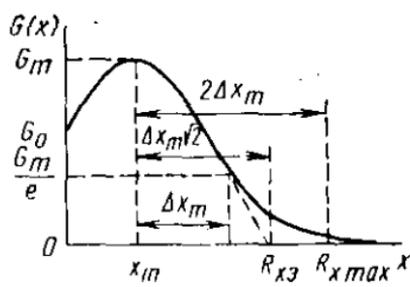


Рис. 7.17. К эмпирическому описанию формы $G(x)$

Таким образом, метод Монте-Карло дает возможность приближенно оценить $G(x)$, однако трудоемкость этого метода ограничивает возможности его применения в повседневной практике.

Один из наиболее удачных методов аналитической аппроксимации $G(x)$ был предложен В. В. Макаровым.

В нем для описания распределения удельных потерь энергии по глубине использована функция Гаусса

$$G(x) = G_m \exp[-(x - x_m)^2 / \Delta x_m^2] = G_m \exp[-(x / \Delta x_m - \kappa)^2]. \quad (7.56)$$

Здесь $\kappa = x_m / \Delta x_m$ характеризует относительное положение максимума распределения, а Δx_m — его полуширину (рис. 7.17). На основе анализа экспериментального материала удалось показать, что независимо от атомного номера вещества и энергии электронов E_1 можно определить параметры κ , Δx_m и G_m распределения (7.56), если известны всего две экспериментальные характеристики: максимальная глубина проникновения электронов $R_{x\max}$ и коэффициент обратного рассеяния η . Связь κ и Δx_m с $R_{x\max}$ и η описывается следующими эмпирическими соотношениями:

$$\kappa = x_m / \Delta x_m = 0,16\eta^{-0,65}; \quad (7.57)$$

$$\Delta x_m = (R_{x\max} - x_m) / 2 = R_{x\max} / (2 + \kappa). \quad (7.58)$$

Величину G_m находят из условия равенства площади под кривой G_x и энергии, поглощенной в мишени:

$$\int_0^{\infty} G(x) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \Delta x_m G_m (1 + \operatorname{erf} \kappa) = E_1 (1 - W_\eta), \quad (7.59)$$

где $\operatorname{erf} \kappa = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\kappa} e^{-t^2} dt$ — функция ошибок, а доля

энергии W_η , уносимая обратно рассеянными электронами, определяется только значением η (7.54). Из (7.59)

$$G_m = 2E_1 (1 - 0,5\eta - 0,4\eta^2) [\sqrt{\pi} \Delta x_m (1 + \operatorname{erf} \kappa)]^{-1}. \quad (7.60)$$

Так как пробеги электронов $R_{x\max}$ и коэффициенты η , а также их зависимость от E_1 для многих материалов известны или могут быть оценены с достаточной степенью точности, то с помощью формул (7.56) — (7.60) можно рассчитать $G(x)$ практически для любых веществ в широком диапазоне энергий. Только для самых легких элементов (при $\kappa > 1$, т. е. $\eta < 0,06$), когда реальная зависимость $G(x)$ становится существенно несимметричной, аппроксимация ее гауссовой функцией может привести к ошибкам, особенно заметным для приповерхностной области.

Из сравнения результатов, полученных по рассмотренной методике и методом Монте-Карло (см. рис. 7.16), видно, что существует удовлетворительное согласие как по виду зависимости $G(x)$, так и по абсолютному значению удельных потерь энергии. Расчет $G(x)$ по форму-

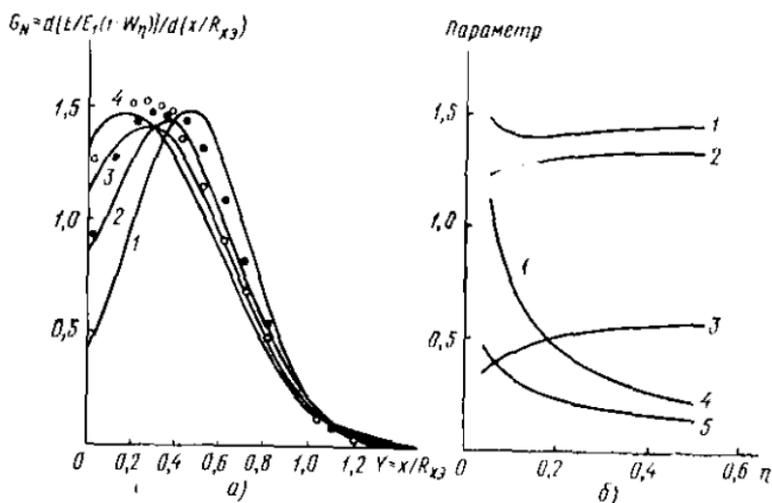


Рис. 7.18. Нормированное распределение удельных потерь энергии по глубине (а):

сплошные линии — расчет по формуле (7.63) для η : 1 — 0,05; 2 — 0,1; 3 — 0,2; 4 — 0,5; точки — эксперимент: • — Al при $E_1 = 6 + 30$ кэВ; ○ — Si при $E_1 = 10 + 20$ кэВ,

и зависимость параметров нормированного распределения от η (б):

1 — G_{Nm} ; 2 — $R_{x \max}/R_{x0}$; 3 — $\Delta x/R_{x0}$; 4 — κ ; 5 — x_m/R_{x0}

ле (7.56) хорошо согласуется и с имеющимися опытными данными, особенно если использовать не теоретические, а экспериментальные значения η и $R_{x \max}$. Если в опытах определяют экстраполированный пробег, то, как видно из рис. 7.18, можно вычислить $R_{x \max}$ из соотношения

$$R_{x \max} = R_{x0} (2 + \kappa) (\sqrt{2} + \kappa)^{-1}. \quad (7.61)$$

Распределение $G(x)$ удобно нормировать на поглощенную в веществе энергию и на экстраполированный пробег:

$$G_N(Y) = G_{Nm} \exp[-(Y/\Delta Y_m - \kappa)^2], \quad (7.62)$$

где $Y = x/R_{x0}$ и $G_N(Y) = -d[E/(1-W_\eta)E_1]/d(x/R_{x0})$, так как при этом параметры, определяющие вид функции $G_N(Y)$, зависят только от коэффициента η :

$$x = Y/\Delta Y_m = 0,16\eta^{-0,65}; \Delta Y_m = 1/(\sqrt{2} + x);$$

$$G_{Nm} = 2(\sqrt{1+x})[\sqrt{\pi}(1 + \operatorname{erf} x)]^{-1}. \quad (7.63)$$

Так как η слабо зависит от энергии электронов, $G_N(Y)$ для данного вещества в широком диапазоне E_1 практически постоянна. Более того, с ростом η , как видно из рис. 7.18, максимум распределения смещается к поверхности, однако его полуширина возрастает. Поэтому в области $Y > 0,3$ нормированные зависимости идут близко друг к другу для различных веществ, что подтверждается также приведенными на рисунке опытными данными.

Рассмотренный подход, хотя и является эмпирическим, имеет определенное физическое обоснование. Действительно, и положение максимума $G(x)$, и соотношение между $R_{x\max}$ и R_E , и коэффициент η определяются одними и теми же процессами углового рассеяния электронов в веществе и в силу этого должны быть связаны друг с другом. Формулы (7.50) и (7.57), (7.58) являются просто аналитической аппроксимацией указанной связи.

Довольно широкое распространение получил и другой эмпирический способ аналитического описания зависимости $G_N(Y)$, в котором используют аппроксимацию этой функции полиномом третьей степени по Y , коэффициенты которого определяются методами итераций и наименьших квадратов на основании экспериментально измеренного распределения $G(x)$ при различных E_1 . Такой полином более точно описывает ход зависимости, чем (7.62) (особенно в приповерхностной области), однако этот метод нельзя использовать, если отсутствуют опытные данные о $G(x)$ для выбранного вещества.

До сих пор рассматривалась одномерная задача, т. е. распределение удельных потерь энергии по глубине. Это правомерно в тех случаях, когда поперечный размер d пучка электронов заметно превосходит глубину их проникновения $R_{x\max}$. В ряде электронно-лучевых установок, однако, используют остро сфокусированные потоки электронов и это условие не выполняется. Разрешение таких установок зависит от размеров зоны поглощения энергии, которую в приближении $d \ll R_{x\max}$ можно, как и в диффузионной модели (см. рис. 7.4), представить в виде сферы с центром на глубине x_m , плотность энергии в ко-

торой падает при удалении от центра по закону Гаусса

$$G(x, y, z) = G_m \exp\{-[(x-x_m)^2 + y^2 + z^2] \Delta x_m^{-2}\}, \quad (7.64)$$

где оси y и z направлены вдоль поверхности из точки попадания пучка. Из условия нормировки, аналогичного (7.59), (7.60), плотность энергии в центре сферы

$$G_m = 2E_1 (1 - 0,5\eta - 0,4\eta^2) (\Delta x_m \sqrt{\pi})^{-3} (1 + \text{erf } \kappa)^{-1}. \quad (7.65)$$

Параметры x_m и Δx_m совпадают с использованными ранее для одномерного распределения, т. е. задаются формулами (7.57—7.58). Расчет по описанной методике приводит к значительно лучшему согласию с опытом, чем в случае рассмотренной ранее диффузионной модели.

Многокомпонентные мишени. Приведенные экспериментальные и теоретические данные о поглощении электронов относятся к простым веществам, состоящим из атомов только одного сорта. На практике, однако, часто важно знать пробег и тормозную способность более сложных объектов: химических соединений, сплавов, твердых растворов и т. д.

Один из возможных подходов к решению этой задачи заключается в том, чтобы найти эквивалентную однокомпонентную мишень, торможение и рассеяние электронов в которой происходило бы так же, как и в реальном образце более сложного состава. Рассмотрим, как это можно сделать.

Пусть имеется мишень из N элементов с атомными весами A_1, A_2, \dots, A_N , атомными номерами Z_1, Z_2, \dots, Z_N , средними энергиями возбуждения $\hat{I}_1, \hat{I}_2, \dots, \hat{I}_N$ и весовыми концентрациями c_1, c_2, \dots, c_N , причем $\sum_{i=1}^N c_i = 1$. Если

считать, что акты рассеяния на атомах различного сорта происходят независимо друг от друга, то, по аналогии с (7.1), закон торможения электронов в такой мишени:

$$\frac{dE}{dl} = -2\pi N_A g e^4 \frac{1}{E} \sum_{i=1}^N \left(\frac{c_i Z_i}{A_i} \right) \ln \left(\frac{bE}{\hat{I}_i} \right). \quad (7.66)$$

Введем эффективный атомный номер

$$\frac{Z_{1\text{эф}}}{M} = \sum_{i=1}^N Z_i \frac{c_i}{A_i}, \quad \text{где } M = \sum_{i=1}^N a_i A_i, \quad (7.67)$$

a_i — атомная концентрация элемента.

и эффективную среднюю энергию возбуждения

$$\left(\frac{\hat{I}_1}{\hat{I}_{\text{эф}}}\right)^{Z_{1\text{эф}}/M} = \prod_{i=1}^N \left(\frac{b\hat{I}_1}{I_i}\right)^{c_i \frac{Z_i}{A_i}}, \text{ т. е. } \ln \frac{\hat{I}_1}{\hat{I}_{\text{эф}}} = \frac{M}{Z_{1\text{эф}}} \times \\ \times \sum_{i=1}^N \frac{c_i Z_i}{A_i} \ln \frac{b\hat{I}_1}{I_i}. \quad (7.68)$$

Подставляя (7.68) в (7.66), получаем с учетом (7.67)

$$\frac{dE}{dI} = -\frac{2\pi N_A g e^4 Z_{1\text{эф}}}{ME} \ln \frac{E}{I_{\text{эф}}}. \quad (7.69)$$

Перейдем к безразмерным энергии ϵ' и пути ξ' :

$$\epsilon' = E/I_{\text{эф}}; \quad \xi' = 2\pi N_A g e^4 Z_{1\text{эф}} I_{\text{эф}}^2 / M = K'l. \quad (7.70)$$

Тогда

$$d\epsilon'/d\xi' = -\ln \epsilon'/\epsilon'. \quad (7.71)$$

Это выражение не отличается по виду от (7.4), полученного для чистых элементов. Поэтому остаются в силе все сделанные ранее выводы.

По известному значению траекторного пробега можно оценить максимальную глубину проникновения электронов R_{max} , воспользовавшись, например, формулой (7.50). Для этого, однако, необходимо знать коэффициент обратного рассеяния рассматриваемой мишени. Если он не известен из опыта, можно попытаться оценить его по известным значениям коэффициентов η_i каждой из компонент, считая, что в первом приближении

$$\eta = \sum_{i=1}^N c_i \eta_i. \quad (7.72)$$

Близкая к линейной зависимость коэффициента обратного рассеяния от весовой концентрации компонентов действительно наблюдалась экспериментально для сплавов медь — золото при $E_1 = 30$ кэВ. При меньших энергиях, однако, значение η существенно превышало среднее, рассчитанное по (7.72). Это означает, что тяжелый элемент при $E_1 < 20$ кэВ дает более существенный вклад в обратное рассеяние, чем можно ожидать, исходя из его весовой концентрации.

Для элементов с малыми и средними Z формула (7.72), по-видимому, справедлива. Это подтверждается

и расчетами по методу Монте-Карло для сплавов медь — алюминий при $E_1 = 10$ и 30 кэВ и для сплавов медь — углерод при $E_1 = 10$ кэВ.

Другая возможность оценки η заключается в том, чтобы приписать многокомпонентной мишени некоторое эффективное значение атомного номера и затем использовать известную из опыта зависимость $\eta(Z)$ для простых веществ, приведенную, например, на рис. 7.12. Чаще всего в качестве эффективного атомного номера используют значение $Z_{1\text{эф}}$, определяемое формулой (7.67), однако если $N > 2$ и атомные номера Z_i компонентов существенно различаются, такой подход может привести к заметным ошибкам. Было показано, что хорошее согласие с экспериментом получается, если рассчитывать эффективный атомный номер сложной мишени по эмпирической формуле

$$Z_{\text{эф}} = Z_{2\text{эф}} \left(1 - 0,1 \ln \frac{Z_{2\text{эф}}}{Z_{1\text{эф}}} \right), \quad (7.73)$$

где
$$Z_{2\text{эф}} = \left[\frac{\sum_{i=1}^N \frac{c_i}{A_i} (Z_i + 1) Z_i}{\sum_{i=1}^N \frac{c_i}{A_i} Z_i} \right] - 1.$$

Отметим в заключение, что и максимальную глубину проникновения можно оценивать на основании известных данных для чистых элементов, так как $gR_{x\text{max}}$ мало различается для различных веществ при $E_1 = \text{const}$.

Расчет пространственного распределения поглощенной в образце энергии проводится точно таким же способом, как и для чистых элементов по известным значениям $R_{x\text{max}}$ и η .

Таким образом, современное состояние теории движения ускоренных электронов в веществе не позволяет пока количественно описывать основные закономерности поглощения электронов с достаточной точностью, однако использование накопленного экспериментального материала и простых эмпирических соотношений в большинстве случаев дает возможность проводить расчет необходимых характеристик. Совершенствование теории и дальнейшие экспериментальные исследования, несомненно, расширят круг поддающихся расчету параметров электронно-лучевых процессов и повысят точность таких расчетов.

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

При взаимодействии электронного пучка с веществом кинетическая энергия электронов превращается в другие виды энергии. Это позволяет использовать электронный луч в технологических процессах в качестве энергоносителя, который воздействует на обрабатываемый материал. Чаще всего для обработки используют различные тепловые эффекты, сопровождающие электронную бомбардировку. В этом случае, как правило, необходимо нагреть облучаемый участок до очень высоких температур, что возможно только при достаточно большой удельной мощности пучка (рис. 8.1). Однако желаемый

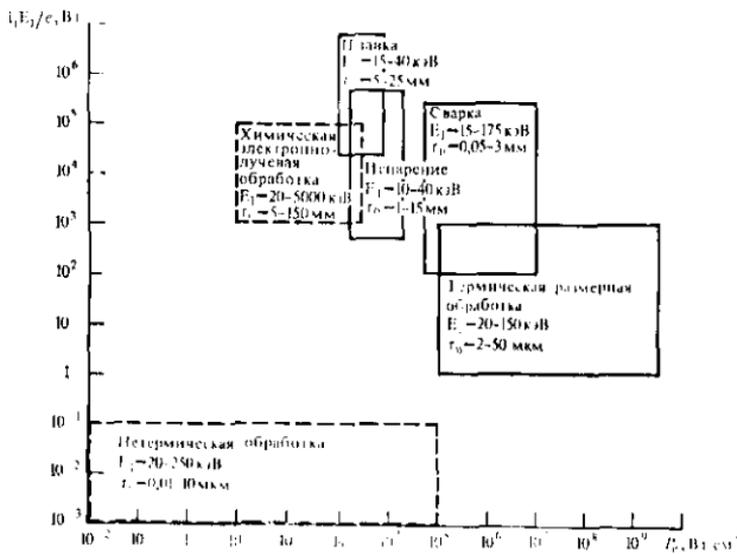


Рис. 8.1. Диапазоны мощности и удельной мощности пучка, используемых в основных процессах электронно-лучевой технологии:

r_0 — радиус электронного пучка; E_1 — энергия электронов

технологический эффект можно получить и при меньших плотностях мощности, если создать условия для протекания электронно-стимулированных химических реакций, в которых электронный луч играет роль катализатора. Кроме того, для нетермической обработки можно использовать и ряд других эффектов, вызванных электронной бомбардировкой — образование радиационных дефектов,

зарядку поверхности диэлектриков, перестройку типа связей и пр.

Рассмотрим закономерности основных явлений, применяемых в различных способах электронно-лучевой обработки, и оценим их технологические возможности.

§ 8.1. Тепловое воздействие электронного пучка

Нагрев образца. Большая часть поглощенной веществом энергии первичного пучка переходит в теплоту, т. е. приводит к повышению температуры образца. Пока нагрев не сопровождается изменением агрегатного состояния вещества, закономерности проникновения электронов в образец при удельной мощности пучка до 10^4 — 10^5 Вт/см² остаются такими же, как и в случае маломощных потоков. С учетом этого для описания пространственного распределения выделяемой в образце тепловой мощности можно использовать полученные ранее в гл. 7 аналитические выражения.

Рассмотрим электронный пучок осесимметричной формы с гауссовым распределением плотности тока j по радиусу:

$$j(r) = j_m \exp(-r^2/r_0^2) \text{ и } j_m = i_1/(\pi r_0^2), \quad (8.1)$$

где i_1 — ток первичных электронов; r — расстояние от центра пучка в плоскости поверхности; r_0 — параметр, характеризующий поперечные размеры пучка.

Если $r_0 \gg R_{x\max}$, то из (8.1) с учетом (7.56) можно получить выражение для пространственного распределения поглощенной в единице объема мощности

$$P(r, x)_0 = P_m \exp[-r^2/r_0^2 - (x - x_m)^2/\Delta x_m^2], \quad (8.2)$$

где

$$P_m = 2(1 - W_\eta) P_e / (\Delta x_m \sqrt{\pi} [1 + \operatorname{erf}(x_m/\Delta x_m)]);$$

$$P_e = i_1 E_1 / (e \pi r_0^2)$$

остальные обозначения те же, что и в формуле (7.56).

В другом крайнем случае при $r_0 \ll R_{x\max}$ с учетом (8.1) и (7.64) имеем:

$$P(r, x) = P_m \exp\{-[(x - x_m)^2 + r^2]/\Delta x_m^2\} \quad (8.3)$$

и

$$P_m = 2(1 - W_\eta) r_0^2 P_e / (\Delta x_m^3 \sqrt{\pi} [1 + \operatorname{erf}(x_m/\Delta x_m)])^{-1}.$$

На рис. 8.2 построено семейство зависимостей $P(r, x)/P_m = \text{const}$ для железа, рассчитанное по уравнениям (8.2) и (8.3). Видно, что в обоих случаях максимум поглощаемой мощности находится на оси пучка, но не на поверхности мишени, а под ней, причем его относительное положение $\Delta x_m/R_{x \max}$ мало меняется при возрастании

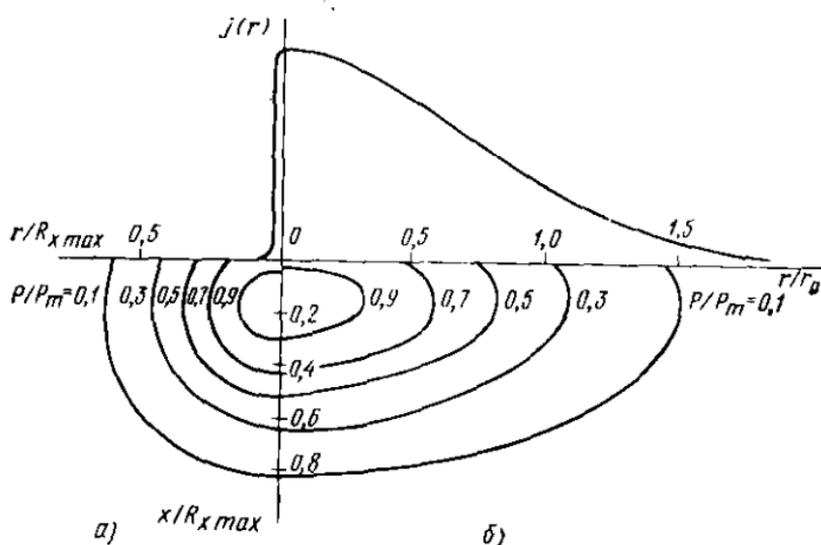


Рис. 8.2. Пространственное распределение относительной плотности поглощаемой мощности для железа, рассчитанное по формуле (8.3) для $r_0 \ll R_{x \max}$ при $E_1 = 100$ кэВ (а) и по формуле (8.2) для $r_0 \gg R_{x \max}$ при $E_1 = 20$ кэВ (б): нормировка по оси абсцисс различна для узкого и широкого пучков

тании энергии от 20 до 100 кэВ. Так как глубина проникновения электронов увеличивается с энергией быстрее, чем по линейному закону, то максимальная поглощаемая удельная мощность P_m падает при возрастании E_1 , несмотря на то, что удельная мощность пучка P_e при этом растет.

Распределение температуры T в облучаемом образце в любой момент времени t можно найти, решая неоднородное уравнение теплопроводности

$$\nabla^2 T - \frac{cg}{\lambda_T} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{P(x, r, t)}{\lambda_T}, \quad (8.4)$$

где λ_T — теплопроводность материала; c — его теплоемкость; g — плотность. Это уравнение необходимо решать в каждом конкретном случае, определив вид $P(x, r, t)$ и

задав условия на границах образца и в начальный момент времени. Обычно такие расчеты проводят на ЭВМ.

Рассмотрим простейший случай. Пусть имеется точечный источник, время воздействия которого очень мало и который порождает температурное поле в бесконечной однородной среде:

$$P(x, r, t) = E_0 \delta(x) \delta(r) \delta(t). \quad (8.5)$$

Здесь E_0 — энергия, выделяемая в точке $x=0, r=0$ в момент времени $t=0$. Решение уравнения (8.4) в этом случае имеет вид

$$T(r', t) = E_0 [gc(4\pi\sigma_T t)^{3/2}]^{-1} \exp[-r'^2/(4\sigma_T t)], \quad (8.6)$$

где r' — расстояние от рассматриваемой точки до точечного источника; $\sigma_T = \lambda_T / (gc)$ — температуропроводность материала. На рис. 8.3 показано соответствующее этому решению «расплывание» температурного профиля во времени. Скорость расплывания, согласно (8.6), можно оценить с помощью характерного времени τ , по истечении которого температурный профиль расширится до некоторого заданного значения r' . В качестве последнего выберем значение $R_{x\max}$:

$$\tau = R_{x\max}^2 / (4\sigma_T). \quad (3.7)$$

Если представить выделяющуюся при облучении образца мощность $P(x, r, t)$ в виде совокупности точечных источников, распределенных в пространстве и во времени, то, производя наложение температурных полей каждого из них, можно получить решение уравнения (8.4). Это позволяет предсказать некоторые общие закономерности изменения T на основании анализа (8.6). Действительно, если при $t=0$

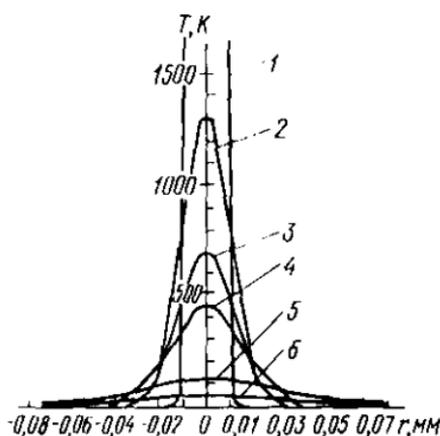


Рис. 8.3. Распределение температуры в бесконечно протяженном однородном железном образце после мгновенного воздействия точечного источника подводимой энергии $E_0 = 10^{-3}$ Дж в моменты времени t , мкс:
 1 — 1; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20; 5 — 50; 6 — 100

включен электронный пучок с постоянной во времени удельной мощностью, то пока выполняется неравенство $t \ll \tau$, теплота не успевает отводиться от места выделения и нагрев образца происходит почти адиабатически. В таких условиях распределение температуры $T(x, r)/T_{\max}$ приблизительно соответствует распределению выделяемой мощности $P(x, r)/P_m$ (см. рис. 8.2), причем, как следует из (8.4), в каждой точке образца при $t \ll \tau$ температура линейно возрастает со временем:

$$T(x, r) = T_0 + P(x, r)t/(\bar{g}\bar{c}). \quad (8.8)$$

Здесь T_0 — начальная температура, $\bar{g} = \frac{1}{T_1 - T_0} \int_{T_0}^{T_1} g(T) dT$

и $\bar{c} = \frac{1}{T_1 - T_0} \int_{T_0}^{T_1} c(T) dT$ — усредненные по диапазону

температур значения плотности и теплоемкости.

Если при облучении происходят фазовые превращения, не сопровождающиеся потерями энергии и вещества, то до окончания фазового перехода T не меняется, а после его окончания

$$T(x, r, t) = T_0 + P(x, r)t/(\bar{g}\bar{c}) - (\Sigma Q_i)/\bar{c}, \quad (8.9)$$

где ΣQ_i — сумма скрытых теплот всех фазовых переходов, происходящих в интервале температур от T_0 до T .

Для оценки пределов применимости формул (8.8) и (8.9) на рис. 8.4 построена зависимость $\tau(\sigma_T)$ при различных $R_{x\max}$.

С ростом продолжительности облучения температурное поле начинает «расплываться» за счет теплопроводности и при $t \gg \tau$ возрастание T в области максимума выделения мощности замедляется:

$$T_{\max}(t) = P_m t^n / (\bar{g}\bar{c}) + T_0, \quad (8.10)$$

где $n < 1$.

Наконец, при $t \gg \tau$ температура достигает конечного, установившегося значения, а ее пространственное распределение в бесконечном однородном теле на достаточном удалении от зоны воздействия пучка можно описать уравнением

$$T(r) \approx [r_0^2 / (2r)] (P_e / \lambda_T). \quad (8.11)$$

Теперь температурное поле занимает гораздо большее пространство, чем при квазиadiaбатическом нагреве. Если тело имеет конечные размеры, то установившееся распределение температуры зависит от геометрии граничных поверхностей и условий теплообмена на них и для его нахождения необходимо строгое решение уравнения (8.4).

«Кинжальное» проплавление. Начиная с некоторой удельной мощности первичного пучка $P_e \sim 10^6$ Вт/см², скорость выделения тепловой энергии все больше превышает скорость ее отвода за счет теплопроводности, теплового излучения и испарения с поверхности, что приводит к возрастанию температуры облучаемого участка. В результате свойства материала меняются и при расчетах уже нельзя использовать закономерности, установленные для маломощных потоков. В этом случае процесс проникновения электронов в образец имеет характерные особенности:

1) максимальная глубина проникновения электронов зависит от удельной мощности пучка и от времени облучения. Эта глубина может в тысячи раз превышать траекторный пробег, рассчитанный по формуле Бете (7.1);

2) плотность вещества в зоне обработки меньше, чем вне ее, а сама зона имеет не сферическую, а «кинжальную» (коническую) форму, сильно вытянутую в направлении первичного пучка. Для неоднородных по толщине образцов в пределах этой зоны происходит полное перемешивание материала. Если P_e достигнет некоторого экстремального значения, то в месте попадания пучка может образоваться сквозное отверстие с очень высоким отношением глубины к ширине;

3) при облучении листовых материалов толщиной до нескольких сантиметров через несколько микросекунд

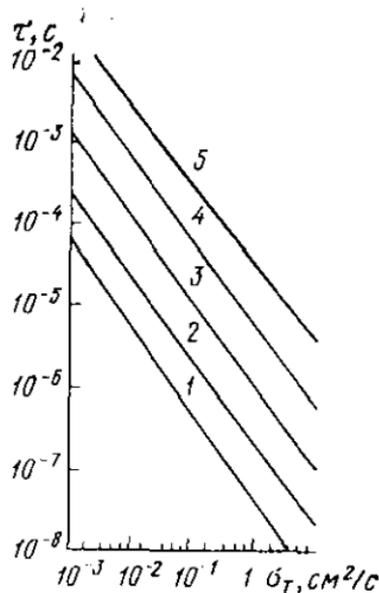


Рис. 8.4. Зависимость постоянной времени распыления температурного фронта от температуропроводности для $R_{x, \max}$, мкм:

1 — 5; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 50; 5 — 100

после включения пучка с обратной стороны листа появляется ток прошедших электронов («сквозной ток»), который пульсирует около среднего значения и периодически спадает до нуля. Энергия электронов на выходе из образца почти не отличается от начальной даже тогда, когда сквозное отверстие не образуется и лист после обработки остается вакуумно-плотным.

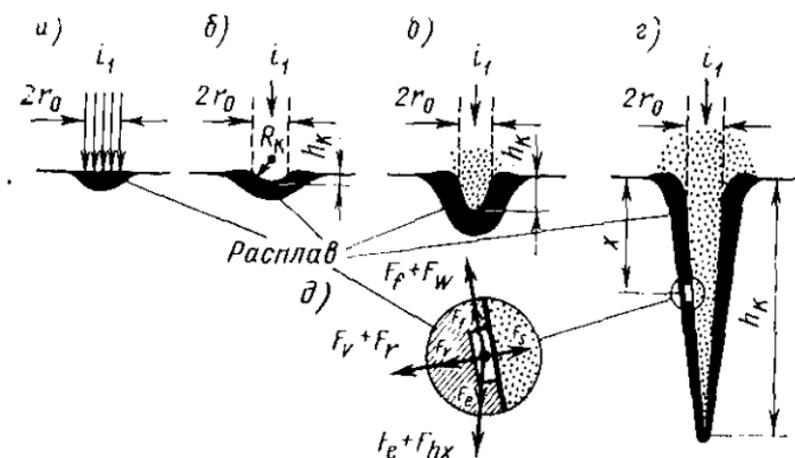


Рис. 8.5. Образование парового капилляра при повышении мощности первичного пучка, бомбардирующего поверхность стального изделия (а — г), и силы, действующие на элемент поверхности жидкой стенки капилляра (д):

а — $T=1900$ К; б — $T=2200$ К; в — $T=2600$ К; г — $T=3800$ К

Для объяснения этих закономерностей рассмотрим подробнее, что происходит в зоне взаимодействия по мере повышения удельной мощности пучка. При достаточно высоких P_e температура в зоне выделения максимальной мощности повышается до температуры плавления и в приповерхностной области начинает образовываться ванночка расплава (рис. 8.5, а). На поверхность расплава при этом действуют различные силы, одни из которых стремятся прогнуть ее и вытеснить расплав из кратера, а другие, напротив, препятствуют этому и стремятся выровнять поверхность. К первому типу сил относится давление электронного пучка F_e и реактивное давление («отдача») испаряющихся с поверхности атомов F_r . Противодействие этим силам оказывают сила поверхностного натяжения F_s и гидростатическое давление столба расплава, вытесненного из кратера, F_h .

Давление электронного пучка

$$F_e = j_1 m_e v_e / e = 1,06 \cdot 10^{-3} P_e / \sqrt{E_1}, \quad (8.12)$$

где e , m_e и v_e — заряд, масса и скорость электронов соответственно; P_e выражено в Вт/см²; E_1 — в кВ, а F_e — в Па. Реактивное давление

$$F_r = q_{\text{исп}} \bar{v}_A = 2 p_s j \pi. \quad (8.13)$$

Здесь $q_{\text{исп}}$ — скорость испарения, т. е. масса вещества, испаряющегося с единицы поверхности в единицу времени; \bar{v}_A — средняя тепловая скорость испаряющихся атомов; p_s — упругость паров материала при температуре расплава. Поскольку p_s экспоненциально возрастает с ростом T , то F_r зависит от P_e значительно сильнее, чем F_e .

При сравнительно малых P_e суммарное давление $F_e + F_r < F_s$ и заметного искривления поверхности расплава не происходит. С ростом удельной мощности, однако, F_s оказывается недостаточной для того, чтобы удержать поверхность, и начинается образование кратера (рис. 8.5, б). Форма кратера (глубина h_k и радиус R_k) определяется балансом действующих сил:

$$F_e + F_r = F_s + F_h, \quad (8.14)$$

где $F_s = 2\sigma_s/R_k$; $F_h = \gamma_m h_k$; σ_s — коэффициент поверхностного натяжения расплава; γ_m — его удельный вес.

Из приведенных выражений следует, что по мере увеличения мощности пучка кратер должен углубляться, а радиус его кривизны — уменьшаться. При $h_k \geq 2r_0$, $R_k = r_0$, и изменение кривизны поверхности прекращается (рис. 8.5, в). Поэтому возрастанию давления $F_e + F_r$ теперь противостоит только увеличение F_h , и углубление кратера происходит быстрее. В результате в образце образуется капилляр с жидкими стенками (рис. 8.5, г), форма которого определяется совокупностью всех сил, действующих на каждый элемент поверхности расплава (рис. 8.5, д). В этом случае к уже известным силам добавляется целый ряд новых. Так, под действием потока пара, направленного к устью капилляра, на поверхности расплава возникают тангенциальные силы трения F_f в том же направлении. Кроме того, при $h_k \gg r_0$ скорость объемного парообразования значительно превышает скорость удаления пара через входное отверстие. В капилляре при этом устанавливается давление пара F_v , близкое по значению к p_s и способствующее удержанию жидких стенок в вертикальном положении. Наконец, не-

обходимо учитывать подъемную силу F_w , обусловленную градиентом температур в расплаве.

Равновесие столь большого количества сил, зависящих от самых различных параметров, вряд ли может быть достаточно устойчивым. Действительно, опыт показывает, что геометрия парового капилляра и окружающего его расплава испытывает быстрые и сильные периодические и статистические колебания. При этом капилляр на части своей длины может закрываться и образовываться вновь, чем и объясняются колебания сквозного тока.

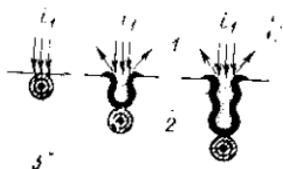


Рис. 8.6. Механизм образования парового капилляра для веществ с малой плотностью при большой энергии электронов:

1 — поток пара; 2 — расплав; 3 — максимум поглощения энергии

Для легких веществ и больших энергий E_1 , когда зона максимального выделения тепловой энергии расположена достаточно глубоко под поверхностью образца, интенсивное объемное парообразование может привести к вспучиванию вышележащего слоя и образованию пузырей. В результате последовательно плавятся все более глубокие слои материала,

и он вытесняется вверх, как это показано на рис. 8.6.

При дальнейшем повышении P_e нагрев материала, согласно (8.8), происходит очень быстро. Из-за высокой скорости нагрева испарение материала, которое начинается в области максимального выделения энергии, происходит практически мгновенно и сопровождается взрывообразным вскипанием вещества. Давление пара возрастает при этом настолько резко, что происходит выброс из зоны обработки скопившихся под поверхностью паров вместе с окружающим расплавом. Кроме того, в образце возникает ударная волна, давление на фронте которой достигает $\sim 10^5$ атм. Такие взрывы повторяются периодически и волна все глубже и глубже проникает внутрь образца. В результате возможно образование сквозного канала с оплавленными стенками. В хрупких материалах ударные волны могут вызывать значительные механические напряжения вокруг обрабатываемой зоны, которые часто приводят к появлению трещин.

Наконец, если еще больше увеличивать мощность пучка, при экстремально больших значениях P_e скорость нагрева становится настолько большой, что расплавившийся материал полностью испаряется еще до того, как

он сможет быть выброшен взрывом из зоны обработки. Время пребывания вещества в расплавленном состоянии не превышает в этом случае долей микросекунды. Такая форма удаления материала называется квазисублимацией, по аналогии с сублимацией — процессом, при котором вещество полностью переходит в пар, минуя жидкую фазу.

В заключение отметим, что образование парового капилляра и сопровождающие его явления радикально изменяют пространственное распределение поглощенной в образце мощности. Провести точный расчет этого распределения пока не удастся, поэтому ограничимся перечислением основных факторов, определяющих вид $P(x, r)$ при высокой удельной мощности первичного пучка:

1) при наличии парового капилляра электроны из центральной области пучка проходят основную часть пути в паре, т. е. в среде с малой плотностью $g \sim 10^{-5} \div 10^{-4}$ г/см³. Это приводит к уменьшению удельных потерь энергии и возрастанию глубины проникновения электронов;

2) основная тепловая нагрузка приходится на дно капилляра, на которое к тому же попадает и значительная часть отраженных от стенок канала первичных электронов из периферийной области пучка. Кроме того, ионизация частиц пара электронами часто приводит к фокусировке пучка вследствие компенсации его пространственного заряда положительными ионами. Именно это обычно считается причиной «кинжальной» формы канала;

3) при глубине канала $h_k \gg (2 \div 5)r_0$ практически все обратно рассеянные электроны поглощаются его стенками и доля уносимой из образца энергии $W_{\eta} \rightarrow 0$. Тепловая нагрузка на стенки канала возрастает и за счет первичных электронов, испытавших в капилляре рассеяние на частицах пара.

§ 8.2. Электронно-лучевая плавка (ЭЛП)

Промышленное применение ЭЛП стимулировалось потребностью новых отраслей техники в особо чистых материалах и в материалах, сохраняющих свою прочность при высоких температурах или обладающих повышенной химической стойкостью. Обычно для изготовления и очистки таких материалов применяют плавку в вакууме или в атмосфере защитных газов. Герметизация плавильной печи затрудняет подвод тепловой энергии к

расплавляемому материалу. Для этой цели применяют либо индукционный СВЧ-нагрев, либо электрическую дугу, либо электронный пучок. При первом способе материал находится в непр

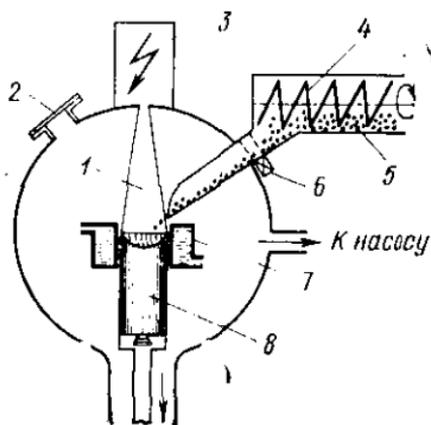


Рис. 8.7. Схема осуществления электронно-лучевой плавки:

1 — пучок электронов; 2 — окно; 3 — шишка; 4 — шишка; 5 — шихта; 6 — затвор; 7 — кристаллизатор; 8 — слиток

водящем керамическом тигле, поэтому при высоких температурах возможны реакции между расплавом и керамикой. В двух последних методах такие реакции не протекают благодаря применению водоохлаждаемых металлических тиглей — кристаллизаторов. Однако при дуговой вакуумной плавке все же возможно загрязнение расплава материалом электрода и, кроме того, в этом методе трудно регулировать выделяемую в кристаллизаторе мощность.

Таким образом, наиболее перспективным видом вакуумной плавки является ЭЛП, которую в настоящее время широко применяют при производстве особо чистых сталей, а также в металлургии титана и других тугоплавких и химически активных материалов. Для того чтобы представить масштабы промышленных электронных плавильных печей, достаточно сказать, что многие из них имеют мощность свыше 200 кВт и позволяют получать слитки длиной в несколько метров и весом до нескольких тонн.

Способы ЭЛП. На рис. 8.7 приведена одна из типичных схем осуществления ЭЛП (плавка в жидкой ванне). Здесь сыпучий материал непрерывно подается в кристаллизатор и плавится там под действием электронной бомбардировки. Подвижное дно кристаллизатора и устройство для непрерывного вытягивания затвердевшего слитка обеспечивают постоянство уровня расплава. Вакуум в плавильной камере обычно поддерживается на уровне 10^{-3} — 1 Па.

Описанный способ не является оптимальным, так как в расплав поступает неочищенный и холодный материал, в результате чего процесс рафинирования затягивается. Поэтому значительно чаще применяют капельный

переплав, когда материал расплавляется пучком еще в устройстве ввода и в виде капель стекает в кристаллизатор, где происходит его окончательная очистка и образование слитка. Переплавляемый материал обычно имеет вид штабиков или прутков. Штабики можно пода-

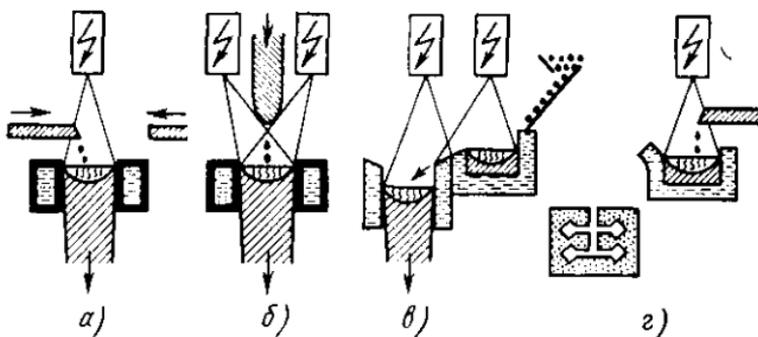


Рис. 8.8. Схемы осуществления электронно-лучевых переплава и литья

вать под электронный пучок либо горизонтально (рис. 8.8, а), либо вертикально (рис. 8.8, б) через специальные шлюзовые камеры. Для сыпучих материалов переплав, аналогичный капельному, осуществляют с помощью промежуточного литейного тигля, из которого очищенный расплав непрерывно поступает в кристаллизатор (рис. 8.8, в). При замене кристаллизатора на охлаждаемые прокатные валки такой способ позволяет получать тонкие фольги. Возможна и периодическая разливка расплава из литейного тигля в специальные формы для изготовления литых изделий (рис. 8.8, г).

Баланс мощности и к.п.д. При плавке, как и при любом электронно-лучевом процессе, из всей мощности электронного пучка в теплоту преобразуется лишь ее некоторая часть W_0 , которая называется электронным к.п.д. Потери при переносе мощности складываются из потерь на обратное рассеяние электронов *) W_n и потерь W_i на ионизацию газов и паров на пути от пушки к ванне: $W_0 = 1 - W_n - W_i$. При достаточно хорошем вакууме значение W_i в основном обусловлено потерями на возбуждение плазменных колебаний в созданном электронным пучком облаке пара у поверхности расплава. По оценкам при давлении пара 1—10 Па и протяженности плазмы не менее 20 см эти потери составляют 20—

*) Относительная мощность W во всех случаях нормирована на полную мощность первичного пучка.

30%. При 0,1 Па они уменьшаются до 1—2% и их можно не учитывать.

Если пренебречь потерями теплоты в заготовке, то при капельном переплаве подведенная тепловая мощность W_0 расходуется на нагрев и плавление материала, а также на тепловые потери в ванне W_W за счет теплопроводности, испарения и теплового излучения. Тепловые потери пропорциональны площади зеркала ванны, а полезные затраты теплоты $W_0 - W_W$ определяются выбранной скоростью плавки, т. е. массой, переплавляемой в единицу времени. Если подводимую мощность изменять пропорционально площади ванны, то и скорость плавки будет меняться пропорционально этой площади.

Тепловой к.п.д. η_T показывает, какая часть подведенной теплоты затрачивается полезно: $\eta_T = (W_0 - W_W) / W_0 = 1 - W_W / W_0$. Полный к.п.д. установки $\eta_T W_0 = W_0 - W_W = 1 - W_\eta - W_i - W_W$. Расчеты и опыт показывают, что для таких материалов, как никель, железо, медь и другие, полный к.п.д. плавки составляет 10—30%. С ростом температуры плавления к.п.д. резко падает и для тугоплавких металлов (Ta, Nb, Mo, W) потери теплоты превышают 95—98%. Однако тугоплавкие металлы все же переплавляют в электронно-лучевых печах, так как это обеспечивает высокое качество слитков.

Преимущества метода. При электронно-лучевой плавке на всех стадиях процесса сведена к минимуму возможность загрязнения материала посторонними примесями. Кроме того, наличие высокого вакуума создает благоприятные возможности для удаления имеющихся в материале примесей. За счет управления мощностью пучка возможен ряд вариантов плавки, которые трудно или невозможно провести другими методами вакуумной металлургии. Сравнительно легко, в частности, в течение любого требуемого времени поддерживать расплав при температуре, значительно превышающей температуру плавления. Это способствует более полной очистке материала и, кроме того, создает условия для протекания различных физико-химических процессов, которые не идут при более низких температурах.

§ 8.3. Электронно-лучевое испарение (ЭЛИ)

В традиционных способах испарения материалов тепловая энергия подводится к испаряемой поверхности через стенку тигля и сам материал. Метод ЭЛИ позво-

ляет проводить прямой нагрев поверхности, что дает возможность применять водоохлаждаемые тигли и таким образом исключать взаимодействие испаряемого материала со стенками тигля. В настоящее время ЭЛИ заметно потеснило другие способы термического испарения и широко применяется для решения самых разнообразных задач — от производства тонкопленочных элементов в микроэлектронике до промышленной металлизации бумаги и антикоррозионной защиты стальных лент.

Способ испарения. Принцип ЭЛИ поясняется рис.

8.9. Поверхность испаряемого материала, помещенного в водоохлаждаемый тигель, разогревается электронным пучком до такой температуры, когда она становится источником пара. В потоке этого пара помещают подложку, на которую производят напыление. Испаритель оборудован средствами измерения и контроля, необходимыми для управления параметрами пучка в ходе испарения. Предусмотрен также ряд вспомогательных устройств: подогреватель подложки, заслонка для перекрытия потока пара, загрузочное приспособление для подачи материала в тигель и т. п.

Независимо от мощности установки в диапазоне от 3 до 250 кВт для испарения применяют пучки с удельной мощностью 10^4 — 10^5 Вт/см², так как при $P_e > 10^5$ Вт/см² у многих материалов начинается недопустимое разбрызгивание расплава. Чтобы катод не попадал под прямой поток пара, а сама пушка не затеняла рабочее пространство над тиглем, как правило, используют электромагнитное отклонение пучка.

Так как водоохлаждаемый тигель практически не реагирует с испаряемым веществом, то из одного и того же тигля можно испарять различные материалы. Для получения многослойных покрытий используют несколько тиглей, которые поочередно подвергают воздействию электронного пучка по заданной программе. При высоких скоростях испарения и большом расходе материала

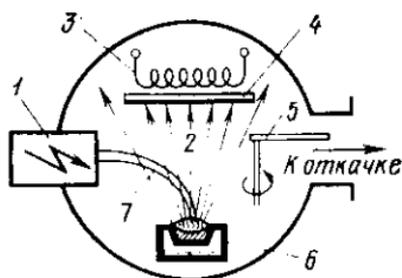


Рис. 8.9. Схема осуществления электронно-лучевого испарения:

1 — пушка; 2 — поток пара; 3 — подогреватель; 4 — подложка; 5 — заслонка; 6 — тигель; 7 — пучок электронов

необходимо непрерывно пополнять его запасы в тигле.

Для получения особо чистых пленок при ЭЛИ возможен бестигельный вариант испарителя.

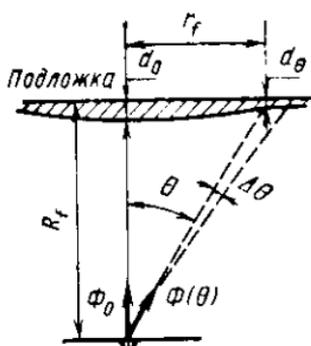


Рис. 8.10. К определению толщины слоя по угловому распределению плотности потока пара

В простейшем случае материал можно испарять из жидкой лунки на поверхности массивного слитка. Для сублимирующихся материалов в качестве испарителя обычно используют заготовку в виде стержня или штабика, непрерывно перемещающегося под пучком. Наконец, если не требуются высокие скорости испарения, возможно нанесение покрытия из капли расплава, висящей на торце облучаемого электронами штабика.

Ожидаемое распределение толщины наносимой пленки вдоль ее поверхности можно оценить, если известно пространственное распределение плотности потока пара, исходящего из испарителя. Для точечного испарителя распределение плотности пара по углам вылета изотропно: $\Phi(\theta) = \text{const}$. Такое приближение, однако, справедливо только при бестигельном испарении из расплавленной капли. Большой интерес представляет характер распределения $\Phi(\theta)$ для пара, выпускаемого плоским элементом поверхности, которое, как известно, подчиняется закону $\Phi(\theta) = \Phi_0 \cos \theta$ (θ — угол, отсчитываемый от нормали к поверхности). Однако и это приближение не всегда отражает реальную картину, так как при используемых удельных мощностях P_e поверхность расплава редко остается плоской. Обычно под действием пучка на поверхности образуется кратер, глубина которого увеличивается с ростом P_e . В результате диаграмма направленности потока пара сужается и, как показывает опыт, при $\theta < 30^\circ$ может быть приближенно описана выражением $\Phi(\theta) = \Phi_0 (\cos \theta)^m$, где $m > 1$ и возрастает с ростом P_e .

Если на расстоянии R_f от источника параллельно его поверхности поместить плоскую подложку (рис. 8.10), то зная $\Phi(\theta)$, можно рассчитать толщину наносимого слоя в любой выбранной точке. Действительно, в плоскости подложки плотность потока пара, убывающая при удалении от испарителя обратно пропорционально квадрату расстояния, составляет $\Phi(\theta) \cos^2 \theta / R_f^2$. Так как этот

поток падает на подложку под углом θ , то на расстоянии r_f от нормали к испарителю толщина пленки

$$d_\theta = d_0 \frac{\Phi(\theta)}{\Phi_0} \cos^3 \theta = d_0 (\cos \theta)^{m+3} = \frac{d_0}{[1 + (r_f/R_f)^2]^{(m+3)/2}} \quad (8.15)$$

Здесь d_θ и d_0 — толщина пленки при $\theta = \arctg(r_f/R_f)$ и при $\theta=0$ соответственно. Согласно (8.15) относительное изменение толщины вдоль слоя тем больше, чем больше показатель степени m (а следовательно, и удельная мощность P_e):

$$\Delta d_\theta/d_0 = (m+3) \operatorname{tg} \theta \Delta \theta. \quad (8.16)$$

При заданных требованиях к однородности толщины слоя формула (8.16) определяет максимально допустимый угловой размер подложки θ_{\max} . Если ввести коэффициент использования материала f_m , равный той части общей массы испаренного материала, которая достигла подложки, то для точечного испарителя

$$\begin{aligned} f_m &= \int_0^{\theta_{\max}} \Phi(\theta) 2\pi \sin \theta d\theta \bigg/ \int_0^{\pi/2} \Phi(\theta) 2\pi \sin \theta d\theta \\ &= 1 - (\cos \theta_{\max})^{m+1}. \end{aligned} \quad (8.17)$$

Если задать $\Delta d/d = 5\%$, то даже при $m=1$ максимальный угол, согласно (8.16), не должен превышать $6,5^\circ$. Тогда из (8.17) имеем $f_m = 1,3\%$. Таким образом, в случае точечного испарителя трудно обеспечить удовлетворительную равномерность слоя на достаточно большой поверхности и, кроме того, коэффициент использования материала мал.

Чтобы получать при термическом испарении однородные по толщине пленки большой площади, можно использовать, например, развертку электронного пучка по поверхности широкого тигля или непрерывно перемещать подложку относительно испарителя.

Нанесение покрытий из сплавов и химических соединений. Масса материала, испаряемая в единицу времени с поверхности S_1 :

$$G_{\text{исп}} = \alpha q_{\text{исп}} S_1. \quad (8.18)$$

Здесь α — коэффициент, учитывающий обратное осаждение части испаренного материала в результате рассеяния на приповерхностном облаке пара; $q_{\text{исп}}$ — скорость испарения, которая для вещества с атомным весом A подчиняется уравнению Лэнгмюра

$$q_{\text{исп}} = 4,4 \cdot 10^{-4} \sqrt{A/T} p_s, \quad (8.19)$$

где $q_{исп}$ выражено в $г \cdot см^{-2} \cdot с^{-1}$; $p_s = K_1 \exp(-K_2/T)$ — упругость пара материала при температуре T , Па. Коэффи-

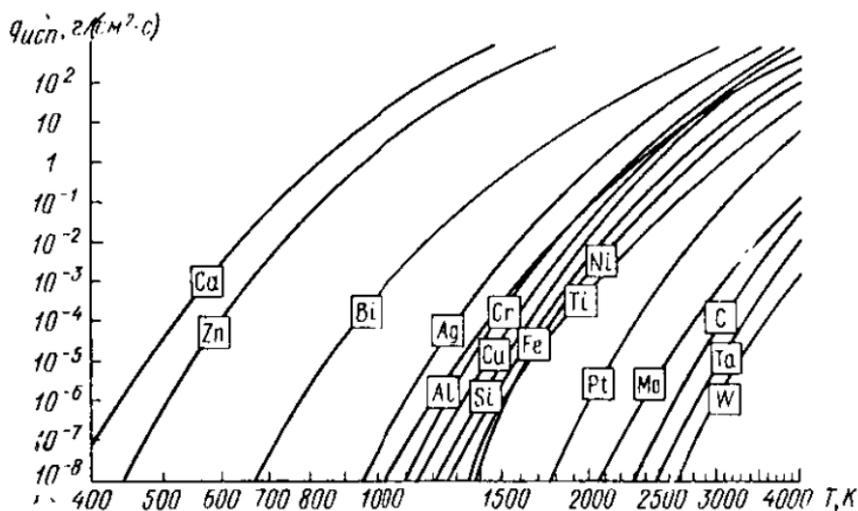


Рис. 8.11. Зависимость скорости испарения различных материалов от температуры

циенты K_1 и K_2 зависят от материала, поэтому при одной и той же температуре скорости испарения различных веществ могут очень сильно отличаться (рис. 8.11). Это существенно затрудняет термическое получение покрытий сложного состава, в которых необходимо выдерживать заданное соотношение между различными компонентами.

Подобные слои можно наносить из многотигельного испарителя, в котором компоненты испаряются порознь (каждая из своего тигля), а конденсируются на подложке совместно. Для получения покрытий с неизменным составом в этом случае, однако, требуется чрезвычайно высокая точность регулировки температуры. Например, при нанесении никелевых сплавов изменение T всего на 10° приводит к изменению содержания Ni в покрытии на 10%. Поэтому гораздо чаще на практике используется схема ЭЛИ с одним тиглем, содержащим все необходимые материалы.

Оценим соотношение, которое должно быть между компонентами в тигле для того, чтобы получить требуемый состав покрытия. В общем случае скорость испарения i -го компонента из смеси или сплава связана с парциальным давлением его паров у поверхности p_i соотно-

шением (8.19), причем $p_i = \gamma_i p_{si} c_i / A_i$ (здесь p_{si} и A_i — упругость паров и их атомный вес соответственно; c_i — весовая концентрация компонента; γ_i — коэффициент активности, учитывающий возможность взаимодействия между различными компонентами в расплаве). Для двухкомпонентных сплавов, например,

$$q_{исп1}/q_{исп2} = \sqrt{A_2/A_1} \gamma_1 p_{s1} c_1 / (\gamma_2 p_{s2} c_2) = \alpha_{12} c_1 / c_2, \quad (8.20)$$

где $\alpha_{12} = \gamma_1 p_{s1} \sqrt{A_2} / (\gamma_2 p_{s2} \sqrt{A_1})$ — коэффициент испарения сплава. Если считать, что состав пленки такой же, как и состав пара, то для содержания компонентов в пленке c_{f1} и c_{f2} с учетом (8.20) и соотношений $c_1 + c_2 = 1$ и $c_{f1} + c_{f2} = 1$ получаем

$$c_{f1} = \alpha_{12} c_1 [1 - c_1 (1 - \alpha_{12})]^{-1} \text{ и } c_{f2} = c_2 [c_2 + (1 - c_2) \alpha_{12}]^{-1}. \quad (8.21)$$

При $\alpha_{12} = 1$ состав источника пара и пленки одинаков. На практике в большинстве случаев $\alpha_{12} \neq 1$ и в ходе испарения материал в тигле обедняется одним из компонентов.

Чтобы состав пленки при этом не менялся, необходимо производить непрерывную «подпитку» тигля, причем скорость поступления каждой компоненты должна быть равна скорости ее расхода за счет испарения. Поскольку $q_{исп1} \sim c_{f1}$, это требование означает, что «подпитывающий» материал должен иметь такой же точно состав, как и тот, который нужно получить в пленке. Обычно в тигель сначала загружают материал такого состава и в ходе испарения добавляют его с требуемой скоростью. Существенную роль здесь начинает играть время переходного процесса, необходимого для того, чтобы концентрации компонентов изменились от начальных значений до значений, определяемых формулой (8.21). В течение этого времени состав расплава отличается от требуемого и непрерывно изменяется. Поэтому на время переходного процесса подложка должна быть прикрыта заслонкой.

В заключение отметим, что для приготовления пленок химических соединений помимо описанных способов используется реакционное нанесение, при котором в процессе испарения и конденсации материала происходит его химическое взаимодействие с введенным в объем газообразным реагентом. Этот процесс во многом аналогичен рассмотренному ранее реактивному распылению (см. гл. 6).

Баланс мощности и к.п.д. Как и в случае плавки, при ЭЛИ электронный к.п.д. определяется потерями при переносе мощности, которые в электронно-лучевых испарителях могут быть весьма значительными ввиду сравнительно высокого давления пара. Тепловой к.п.д., как и раньше, зависит от того, какая часть перешедшей в теплоту мощности тратится полезно, т. е. в случае ЭЛИ идет на нагрев испаряемого материала, его плавление и испарение.

Для испарителей средней мощности с небольшим тиглем, который хорошо отводит теплоту, тепловой к.п.д. не превышает обычно нескольких процентов. Кроме того, в таких устройствах трудно регулировать скорость испарения, так как возможны неконтролируемые изменения теплового контакта капли расплава с тиглем и, как следствие, заметные колебания температуры расплава при постоянной подводимой мощности. Поэтому использовать небольшие водоохлаждаемые тигли имеет смысл лишь тогда, когда затраты энергии не играют существенной роли и требования к постоянству скорости испарения невелики.

В испарителях большой мощности проблема экономии энергии становится весьма актуальной. Поэтому в этих случаях обычно используют режимы с высокой температурой поверхности испарения (так как скорость испарения растет с повышением температуры гораздо быстрее, чем тепловые потери). Тепловой к.п.д. в таких устройствах может быть близок к 100%. Полный к.п.д. установки при этом увеличивается не столь заметно, так как с ростом скорости испарения возрастает и доля мощности, теряемой в облаке пара. Кроме того, при его расчете необходимо учитывать и коэффициент использования материала, который обычно существенно меньше единицы.

§ 8.4. Электронно-лучевая сварка (ЭЛС)

«Кинжальное» проплавление при электронном облучении дает возможность сваривать различные материалы. От традиционных способов сварки с оплавлением электронно-лучевая сварка отличается в первую очередь тем, что позволяет получать очень высокие локальные плотности тепловой энергии при сравнительно малом общем тепловложении. Это существенно расширяет возможность использования сварных соединений при изго-

товлении изделий из самых различных материалов, в том числе и таких, которые не поддаются сварке иными способами. Области применения современной ЭЛС чрезвычайно разнообразны — от сварки корпусов ракет и подводных лодок [19] до крепления контактов в транзисторах и микросхемах.

Способы сварки. При ЭЛС электронный пучок, перемещаясь вдоль поверхности детали с заданной скоростью $v_{св}$, непрерывно локально проплавляет материал. Застывая, расплав образует сварной шов, соединяющий примыкающие друг к другу участки деталей. Этот шов обычно характеризуется глубиной h_s и шириной b_s . По отношению h_s/b_s , которое может превышать 20:1, ЭЛС намного превосходит традиционные способы, что, в частности, позволяет получать принципиально новые типы сварных соединений. Примером могут служить так называемые «электрозаклепки», т. е. сквозной провар через листовый материал, который используется в Г-образных соединениях и при заварке диафрагм в цилиндрические трубы.

Параметры шва зависят от режима облучения и скорости сварки. Как показывает опыт, $h_s = K P_e^{n_1} E_1^{n_2} v_{св}^{-n_3}$ причем все коэффициенты зависят от свойств материала. Чаще всего $n_1 \approx 1$, $n_2 \leq 0,5$ и $n_3 = 0,2 \div 0,6$. Видно, что если увеличивать E_1 при постоянных P_e и $v_{св}$, то глубина шва возрастет, хотя объем расплавленного материала останется при этом практически неизменным. При этом, очевидно, должна уменьшиться ширина шва, т. е. h_s/b_s будет возрастать с увеличением энергии быстрее, чем h_s (приблизительно как $E_1^{2n_2}$).

Существенное влияние на глубину проплавления оказывает также положение фокальной плоскости пучка по отношению к поверхности детали. Чтобы получить максимальное значение h_s , необходимо сфокусировать пучок внутри образца на глубине $(0,5 \div 0,7) h_s$. Кроме того, следует применять длиннофокусные пучки с достаточно малой апертурой.

При прецизионной сварке необходимо с точностью не хуже 0,1 мм выставлять положение рабочего пучка на поверхности. Обычные способы установки пучка, основанные на визуальном наблюдении его следа на пробной детали, дают удовлетворительные результаты только при сварке больших партий одинаковых изделий. В остальных случаях приходится использовать специальные способы (как правило, автоматические) для поиска шва в

ходе самой сварки. Наиболее совершенным способом является развертка рабочего пучка в телевизионный растр по поверхности (при уменьшенной мощности пучка или при достаточно высокой скорости развертки) и использование для «прицеливания» изображения окрестностей шва в отраженных электронах.

В существующих электронно-лучевых сварочных установках и устройствах используют пучки с удельной мощностью 10^5 — 10^7 Вт/см² при диаметре пятна от 0,1 мм до нескольких миллиметров и общей мощности пушки от 1 до 100 кВт.

Чтобы в полной мере использовать преимущества ЭЛС (в частности, очень высокую производительность), следует стремиться к уменьшению затрат времени на вспомогательные операции, такие, как загрузка и выгрузка деталей, их перемещение, откачка рабочего объема и т. п. При сварке деталей сравнительно небольших размеров можно, например, вводить их либо через специальные шлюзовые камеры, либо с помощью магазинных загрузочных устройств без разгерметизации установки. Часто применяют также «нулевые камеры», которые охватывают деталь достаточно плотно и оставляют для откачки лишь небольшой объем в несколько кубических дециметров.

При сварке крупногабаритных изделий, например при прокладке трубопроводов, при сварке корпусов реакторов и других, вакуум обычно создают лишь в сравнительно небольшом объеме вблизи шва. Этого добиваются, применяя специальные передвижные камеры, подсоединяемые к поверхности детали с помощью прижимных уплотнений и состоящие из нескольких секций с дифференциальной откачкой. Другая возможность заключается в том, чтобы вести сварку в промежуточном вакууме, получить который даже в большом объеме можно без труда. При этом отсек, в котором находится электронная пушка, отделяют от рабочей камеры перегородкой с небольшим отверстием для вывода луча и откачивают до давления $\sim 10^{-3}$ Па, достаточного для нормального формирования луча. В отсеке с обрабатываемым крупногабаритным изделием вакуум может быть на несколько порядков ниже. Этот способ применим лишь в тех случаях, когда не требуется получать высокие значения h_s/b_s , так как в результате рассеяния на атомах газа сечение электронного пучка увеличивается, а удельная мощность в нем падает. Для оценки доли электронного

пучка i/i_1 , не испытывавшей углового рассеяния на пути l в газе при давлении p , можно воспользоваться эмпирическим соотношением $i/i_1 = \exp(-\beta pl)$. Коэффициент β , выраженный в $1/(\text{Па} \cdot \text{см})$, для воздуха равен $3 \cdot 10^{-2}/E_1$, а для произвольного газа — $2 \cdot 10^{-3} Z^{1/3} (Z+1)/E_1$ (где E_1 выражена в кэВ). Из этой формулы видно, что при типичном режиме сварки (например, при $E_1 = 60$ кэВ и $l = 50$ см) заметное рассеяние начинается при давлении ~ 5 Па, а при $p > 50 \div 100$ Па пучок размывается настолько, что сварка невозможна. С другой стороны, при $E_1 = 150 \div 200$ кэВ даже при атмосферном давлении пучок может сохранять достаточную для сварки удельную мощность на расстоянии в несколько сантиметров, особенно в легком газе. Поэтому в тех случаях, когда в первую очередь желательно иметь высокую скорость сварки, а значения h_s/b_s могут быть невелики, целесообразно использовать ЭЛС с выводом луча в атмосферу через малое отверстие в камере при непрерывном обдуве места сварки легким инертным газом.

В заключение отметим, что весьма перспективно применение ЭЛС в космосе благодаря наличию там естественного вакуума, а также вследствие высокого к.п.д. процесса.

Баланс мощности и к.п.д. Как было отмечено, при проникновении первичных электронов в паровой капилляр резко уменьшаются потери на обратное рассеяние. Если сварку проводят в высоком вакууме, то потери мощности на ионизацию газа тоже незначительны. Кроме того, при сварке тепловые потери за счет теплопроводности и излучения невелики вследствие квазиadiaбатического характера нагрева и небольшой площади расплава у поверхности образца. Испарение части материала из парового капилляра также не сопровождается заметными потерями теплоты, так как, согласно оценкам, за время сварки испаряется не более 1% всей массы расплавленного материала. Все эти факторы обуславливают высокий к.п.д. ЭЛС.

Из других видов сварки с ЭЛС может конкурировать по скорости обработки и значению h_s/b_s только сварка с помощью лазера. Однако невысокий энергетический к.п.д. лазеров, большие потери на отражение света и трудности в управлении световым пучком делают невыгодным применение мощных лазерных сварочных устройств.

§ 8.5. Термическая электронно-лучевая обработка

К термической электронно-лучевой обработке относится группа способов микрообработки, при которых в результате локального нагрева, плавления или испарения материала происходит перестройка структуры или изменение формы облучаемого участка. Среди этих способов наибольшее распространение получила размерная обработка, в которой электронный луч используется в качестве режущего инструмента, основанная на уносе материала из зоны действия пучка. Примерами такой обработки могут служить получение отверстий или пазов с заданным профилем, бесконтактная резка дефицитных и труднообрабатываемых материалов, фрезерование, полировка и т. п. Главная особенность электронно-лучевой обработки заключается в том, что ее ход и результаты определяются не механическими свойствами материала, как при традиционных способах, а его теплофизическими свойствами. Это изменяет характер обработки, а иногда (например, для хрупких, пластичных и твердых материалов) расширяет ее технологические возможности.

Размерная обработка массивных образцов. В основе термической обработки лежат процессы уноса материала в результате испарения, взрывообразного выброса расплава или квазисублимации. Вместе с тем для обработки материалов, обладающих специфическими свойствами (сублимирующихся, разлагающихся при нагреве и т. п.), можно использовать их непосредственный переход из твердой фазы в газообразную или удаление продуктов их разложения при последующем травлении в агрессивной среде. Достаточно широко применяют также способы обработки, основанные на тепловых превращениях при кратковременном локальном перегреве и последующем быстром остывании облученного участка. Короткое время пребывания материала в нагретом состоянии способствует существенному изменению микроструктуры обрабатываемой области (например, уменьшению размеров зерен, отжигу дефектов, разрушению сегрегаций и т. п.) и часто сопровождается появлением у материала нужных физико-химических свойств.

Все процессы, лежащие в основе различных методов термообработки, интенсивно протекают лишь при нагреве до температур, превышающих некоторое пороговое значение. Поэтому геометрия обработки определяется, в основном, той граничной поверхностью в объеме образца,

на которой достигнута пороговая температура. Чтобы локализовать эту область, необходимо свести к минимуму распространение теплоты за ее пределы, т. е. обеспечить малую продолжительность воздействия электронного пучка в каждой точке. Для этого часто используют импульсный режим облучения, длительность импульса в котором гораздо меньше постоянной времени τ , определяемой формулой (8.7). Можно также непрерывно перемещать пучок вдоль поверхности по заданному контуру обработки с достаточно большой скоростью $v \gg r_0/\tau$.

Большое число поддающихся управлению и программированию параметров электронной бомбардировки (ток, энергия, длительность импульса, скорость отклонения и т. п.) предоставляют широкую свободу для изменения факторов, определяющих результаты обработки. При этом, однако, необходимо добиваться очень высокой точности и воспроизводимости режима облучения. Поэтому в электронно-лучевых установках предусматривается периодическая проверка настройки пучка и качества обработки растровыми методами. Современное состояние технических средств позволяет получать при термической размерной обработке поверхности шероховатостью около 5 мкм и допусками на размеры ± 5 мкм.

Размерная обработка тонких слоев. Для многих отраслей промышленности и в первую очередь для микроэлектроники особый интерес представляет возможность размерной обработки пленок и покрытий, толщина которых d_f не превышает 10—100 нм. Задачей такой обработки является селективное удаление определенных участков пленки без заметного повреждения подложки. Добиться этого не так просто, так как даже при использовании минимально возможных для размерной обработки ускоряющих напряжений (20—50 кВ) глубина проникновения электронов $R_{x\max}$ значительно превосходит толщину пленки и основная часть тепловой мощности выделяется именно в подложке. В условиях квазиadiaбатического нагрева при $d_f \ll R_{x\max}$, т. е. при $x/R_{x\max} \approx 0$, согласно (8.8), температура облучаемого участка пленки

$$T_f|_{x/R_{x\max} \approx 0} = C_m T_m / C_f|_{x/R_{x\max} \approx 0}. \quad (8.22)$$

Здесь C_f и C_m — теплоемкости материалов пленки и подложки соответственно; T_m — температура поверхности в отсутствие пленки. В практически интересном случае использования металлических пленок, нанесенных на керамические или стеклянные подложки, C_m , как правило,

существенно выше, чем C_f . Согласно (8.22), это позволяет обрабатывать даже пленки, содержащие более тугоплавкий материал, чем подложка.

Рассмотрим, что происходит на поверхности пленочной системы при увеличении удельной мощности электронного пучка. До тех пор пока эта мощность не превышает некоторого предела, нагрев образца еще не сопровождается уносом материала и может приводить лишь к различным фазовым переходам в пленке или подложке. При дальнейшем росте температуры материал пленки начинает плавиться. Если расплав плохо смачивает подложку, он начинает растекаться под действием сил поверхностного натяжения, собираясь в капли по краям обнажающихся участков подложки. Этот эффект можно использовать для размерной обработки, однако качество такой обработки будет не высоким из-за паростов застывшего расплава на поверхности. Если еще больше увеличить подводимую энергию, то испарение расплавленного материала будет происходить еще до того, как он успеет собраться в капли, что предпочтительнее для размерной обработки, поскольку дальнейшее повышение мощности сопровождается испарением материала подложки.

Как и при обработке массивных материалов, для выполнения условия квазиadiaбатичности нагрева используют либо импульсный режим, либо быстрое перемещение луча вдоль поверхности по заданному рисунку. Последний способ применяется гораздо чаще, так как им можно обрабатывать большие участки поверхности с высокой скоростью. Размер полей отклонения лучка в установках, предназначенных для обработки пленок, значительно больше обычного и может достигать десятков см². Для оперативного контроля за ходом обработки в таких установках можно использовать не только растровые методы, но и контроль изменения свойств пленки (например, ее проводимости) в процессе облучения. Мощность установок в большинстве случаев не превышает 100 Вт. Основная область применения электронно-лучевой размерной обработки тонких пленок — микроэлектроника (например, массовое производство пленочных резисторных сеток на стеклянной подложке).

§ 8.6. Нетермическая электронно-лучевая обработка (ЭЛО)

Так как ускоренные электроны даже при низких температурах стимулируют протекание в веществе различ-

ных физико-химических реакций, их можно использовать для избирательного изменения свойств приповерхностной области образца, в том числе и для создания или разрушения тонких слоев на его поверхности. Явления, лежащие в основе петиермической ЭЛО, подразделяются на три основные группы: протекание химических реакций в результате ионизации и возбуждения атомов вещества; образование радиационных дефектов при упругом соударении электронов с атомами кристаллического материала; зарядка поверхности диэлектриков с высокими изолирующими свойствами. Наибольшее распространение получили методы, основанные на явлениях первой группы.

Механизм электронно-стимулированных химических реакций. Основным типом химических реакций, протекающих при электронной бомбардировке, является разложение (диссоциация) химических соединений в результате возбуждения или ионизации.

Рассмотрим этот процесс подробнее на примере некоторого произвольного соединения XY. Силы взаимодействия между компонентами X и Y зависят от разделяющего их расстояния r и от природы частиц. Условием устойчивости любого соединения, будь то молекула или твердое тело, является наличие минимума потенциальной энергии $V(r)$ взаимодействия компонентов (рис. 8.12). При низких температурах большая часть молекул соединения находится в основном состоянии с энергией E_0 . Диапазон допустимых расстояний между X и Y в условиях равновесия ограничивается значениями $r_2 > r > r_1$. Вероятность того, что между X и Y будет расстояние r из этого диапазона, определяется квадратом модуля волновой функции $\Psi(r)$.

Пусть под действием электронной бомбардировки происходит ионизация или возбуждение одной из компонент: $Y \rightarrow Y^*$. Это должно привести к изменению энергии

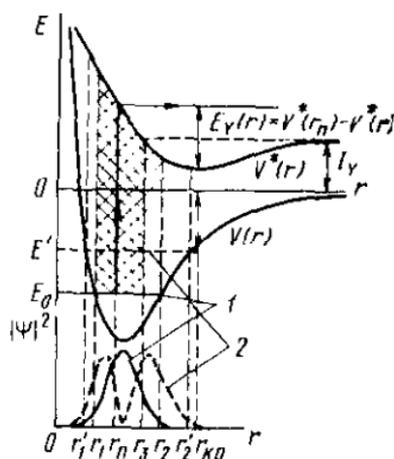


Рис. 8.12. Энергетическая диаграмма переходов при разложении соединения XY электронным пучком:

1 — основное состояние; 2 — колебательный уровень

взаимодействия, которая для возбужденной молекулы XU^* будет описываться новой функцией $V_0(r)$. Очевидно, что при $r \rightarrow \infty$, когда взаимодействия между компонентами нет, $V^*(r) - V(r) = I_Y$ [I_Y — энергия, затрачиваемая на ионизацию (возбуждение) изолированной компоненты Y]. Согласно принципу Франка — Кондона, за время электронного перехода расстояние между соседними атомами и их относительные скорости не успевают заметно измениться. Это означает, что переход молекулы XU из состояния $V(r)$ в состояние $V^*(r)$ под действием электронной бомбардировки будет происходить при $r = \text{const}$ (по вертикальным линиям на рис. 8.12). Подобный переход возможен только в пределах заштрихованной на рисунке области $r_2 > r > r_1$, которая называется зоной Франка — Кондона.

Реакция разложения соединения на компоненты будет протекать не всегда, а лишь в том случае, если в результате электронного возбуждения возрастет относительная роль сил отталкивания, т. е. если минимум $V^*(r)$ окажется смещен относительно $V(r)$ в область больших r . При этом значительная часть конечных состояний в области Франка — Кондона попадет на участок $V^*(r)$, где преобладают силы отталкивания. Под действием этих сил возбужденная компонента Y^* начнет удаляться от X . Если переход произошел при таком расстоянии r_n , что $V^*(r_n) \geq V^*(\infty)$, то Y^* может преодолеть силы притяжения и выйти из соединения с кинетической энергией $E_Y(\infty) = V^*(r_n) - V^*(\infty)$. Область $r_3 > r > r_1$, удовлетворяющая условию $E_Y(\infty) \geq 0$, отмечена на рис. 8.12 двойной штриховкой. При переходе вне этой области Y^* захватывается на один из колебательных уровней системы XU^* , и после релаксации молекула возвращается в основное состояние, т. е. диссоциации не происходит.

До сих пор не учитывалось, что снятие возбуждения компоненты Y^* может произойти, когда она еще остается в зоне действия сил притяжения между X и Y . Такой процесс не препятствует диссоциации соединения только в том случае, если Y^* успела набрать до нейтрализации кинетическую энергию $E_Y = V^*(r_n) - V^*(r)$, достаточную для выхода в вакуум из соединения XU , т. е. если $E_Y(r) + V(r) \geq 0$. Это условие определяет критическое расстояние $r_{кр}$, на которое должна удалиться компонента Y^* до снятия возбуждения для того, чтобы диссоциация соединения стала возможной.

Для проведения количественных оценок на основании

изложенной модели необходимо знать $V(r)$ и $V^*(r)$, а также вероятность возбуждения компоненты Y электронным ударом и вероятность ее последующей нейтрализации. Эту задачу пока не удастся решить, так как силы притяжения и отталкивания для различных типов связи изучены еще недостаточно. Кроме того, при электронном облучении происходят переходы не в одно, а в несколько возбужденных состояний, в том числе и в состояния антисвязи, не имеющие минимума $V^*(r)$. Таким образом, процесс диссоциации гораздо сложнее, чем это следует из рассмотренной упрощенной модели. Тем не менее эта модель позволяет сделать определенные выводы об основных закономерностях явления. Ясно, в частности, что такие реакции имеют энергетический порог, т. е. могут протекать лишь в том случае, когда энергия первичных электронов $E_1 \geq I_Y - E_0$. Скорость реакции определяется распределением по энергиям первичных электронов в зоне протекания реакции и энергетической зависимостью сечения возбуждения компоненты Y . Оба эти фактора в большинстве случаев можно оценить на основании опытных данных.

Реакции описанного типа не требуют теплового возбуждения, однако их скорость может зависеть от температуры, поскольку при этом меняется заселенность колебательных уровней и ширина области Франка — Кондона. Температура, кроме того, определяет энергетическое распределение электронов в X и Y и поэтому может влиять на вероятность снятия возбуждения, если нейтрализация Y^* происходит в результате тушельного обмена электронами между X и Y .

Проведенный анализ применим к достаточно широкому кругу явлений, сопровождающих электронную бомбардировку, так как вид соединения XU не был конкретизирован. Перечислим некоторые из возможных вариантов, представляющих наибольший практический интерес:

1) XU — адсорбированная молекула, в результате разложения которой можно избирательно удалить с поверхности одну из компонент;

2) XU — адсорбированная молекула, один из продуктов разложения которой химически реагирует с подложкой;

3) X — твердое тело, Y — адсорбируемая частица, удаляемая с поверхности при облучении (электронно-стимулированная десорбция);

4) X — твердое тело, Y — атом в узле кристалличес-

кой решетки, переходящий в результате реакции в междоузлие или в вакуум;

5) XY — органическая молекула, расщепление которой под электронным пучком вызывает цепную реакцию полимеризации. Хотя здесь исходной была реакция диссоциации, в результате облучения могут образоваться более крупные молекулы.

Существует два основных направления применения электронно-стимулированных реакций в технологических целях. В одном из них разлагаемое вещество непрерывно поступает на облучаемую электронами подложку из паровой или газовой фазы, а результатом реакции является либо рост на поверхности тонкой пленки одного из продуктов разложения, либо химическое взаимодействие подложки с адсорбатом. В другом, при обработке массивных образцов или предварительно нанесенных на подложку тонких пленок, используют образование скрытых или явных изменений структуры материала под электронным пучком. Здесь для достижения желаемого технологического эффекта часто приходится сочетать электронное облучение с последующей специальной обработкой поверхности — *проявлением*.

Реакции в адсорбированных слоях. Если рабочее вещество непрерывно поступает на поверхность из газовой фазы или из специального молекулярного источника и разлагается там под действием электронной бомбардировки, то в простейшем случае скорости изменения поверхностной концентрации вступивших N_1 и не вступивших N_0 в реакцию молекул соединения будут определяться уравнениями

$$dN_1/dt = N_0 \sigma_p j_1 / e \quad \text{и} \quad dN_0/dt = n_0 - N_0 / \tau_0 - dN_1/dt. \quad (8.23)$$

Здесь σ_p — сечение реакции, зависящее от свойств соединения и энергии электронов; j_1 — плотность тока первичных электронов; n_0 — число молекул, поступающих на единицу площади поверхности в единицу времени. Среднее время τ_0 , в течение которого непрореагировавшие молекулы находятся на поверхности до испарения, зависит от температуры подложки и от концентрации N_0 этих молекул. Испарение вступивших в реакцию молекул считается пренебрежимо малым и в (8.23) не учитывается.

Проинтегрируем систему (8.23) в двух крайних случаях — малых и больших потоках n_0 . Если поток n_0 настолько мал, что в любой момент времени концентрация непрореагировавших молекул значительно меньше их

концентрации N_{0m} в заполненном монослое, то, пренебрегая взаимодействием между соседними молекулами и считая τ_0 не зависящим от N_0 , получаем решение (8.23) в виде

$$N_0(t) = n_0 \tau_1 [1 - \exp(-t/\tau_1)] + N_{0N} \exp(-t/\tau_1). \quad (8.24)$$

Здесь введено обозначение $1/\tau_1 = 1/\tau_0 + \sigma_p j_1/e$, а N_{0N} — начальная концентрация молекул в момент включения электронного пучка при $t=0$.

Через промежуток времени $t \gg \tau_1$ установится некоторая равновесная концентрация $N_{0p} = n_0 \tau_1 \ll N_{0m}$, и реакция будет протекать с постоянной скоростью

$$dN_1/dt = N_{0p} \sigma_p j_1/e = n_0 \sigma_p \tau_0 j_1 [e + \sigma_p \tau_0 j_1]^{-1}. \quad (8.25)$$

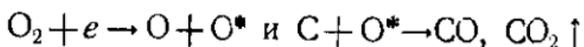
В общем случае эта скорость зависит от всех параметров процесса (E_1, j_1, T, n_0). Однако если реакцию проводят при достаточно низких температурах и высоких плотностях тока так, что $\sigma_p \tau_0 j_1/e \gg 1$, то скорость протекания реакции определяется только скоростью поступления адсорбата. В силу исходного предположения о малости n_0 скорость обработки в этом случае не очень высока.

Другой крайний случай соответствует высоким плотностям потока n_0 , достаточным для создания покрытия, более толстого, чем монослой. Если предположить, что образование второго адсорбированного слоя маловероятно из-за резкого уменьшения энергии связи молекул с поверхностью, то $N_0 = N_{0m} = \text{const}(t)$, скорость реакции определяется согласно (8.23) только режимом облучения и не зависит от n_0 и T :

$$dN_1/dt = N_{0m} \sigma_p j_1/e \text{ при } n_0 \tau_1 \gg N_{0m}. \quad (8.26)$$

Таким образом, скоростью обработки можно управлять, изменяя либо скорость поступления адсорбата, либо энергию и плотность тока первичных электронов. Несмотря на простоту, изложенная модель достаточно хорошо описывает реальную ситуацию, за исключением тех случаев, когда возможно добавочное поступление молекул в зону облучения за счет диффузии по поверхности. Этот эффект может повышать скорость реакции на несколько порядков по сравнению с получаемыми из формулы (8.25) значениями.

Примером применения реакций, происходящих в адсорбированных слоях, является сверление отверстий в алмазе при облучении его электронами в присутствии кислорода:



Основная область применения электронно-стимулированных реакций в адсорбированных слоях, однако, связана не с размерной обработкой, а с избирательным нанесением на поверхность тонких пленок самых различных (в том числе и тугоплавких) веществ. Например, Sn, Zn, Pb, W, Mo, Re, Pt можно получить при разложении соответствующих металлоорганических соединений или карбониллов $\text{Me}_m(\text{CO})_n$; пленки кремния и SiO_2 получают из кремнийорганических соединений и т. п.

Преимущества этой технологии состоят в том, что можно не применять маски при получении требуемой конфигурации пленок и управлять ходом процесса электрическими методами, которые обеспечивают высокую воспроизводимость результатов и могут быть полностью автоматизированы.

Обработка предварительно нанесенных покрытий или массивных образцов. В этом случае нет ни поступления адсорбата на поверхность, ни заметного испарения непрореагировавшего материала: $n=0$, $\tau_0 \rightarrow \infty$. Тогда по формуле (8.23) можно найти общее число не вступивших в реакцию молекул. Оно экспоненциально уменьшается в ходе облучения с постоянной времени, равной $e/(\sigma_p j_1)$. При продолжительности обработки $t_w = 5e/(\sigma_p j_1)$ свыше 99% облучаемого материала вступит в реакцию. Если считать это хорошим результатом, то необходимая доза облучения (предельная, или «критическая», доза), очевидно, равна $\Phi_m = j_1 t_w = 5e/\sigma_p$. Чувствительность материала к электронной бомбардировке S_R определяется как величина, обратная этой дозе, $S_R = 1/\Phi_m$.

В качестве примера можно привести электронно-стимулированное травление диэлектриков типа SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Si_3N_4 и других, которое применяется в микроэлектронике для получения в диэлектрических пленках микрокон требуемого профиля. Сущность метода заключается в том, что при облучении пленок диэлектриков электронами с $E_1 = 1 \div 15$ кэВ, начиная с доз ~ 1 Кл/см², структура вещества в результате перестройки типа связей меняется настолько, что его объем в зоне обработки уменьшается на несколько процентов, а скорость последующего химического травления возрастает в 3—4 раза.

Полимеризация органических молекул. При электронной бомбардировке многоатомных органических молекул образуются свободные радикалы M_1^{\cdot} , представля-

ющие собой либо осколки молекул ($1 < i < N$), либо молекулы, находящиеся в возбужденном состоянии ($i = N$). Радикалы обладают свободной валентностью и, как правило, высокой химической активностью, благодаря чему легко вступают во взаимодействие с насыщенными молекулами: $M_N \cdot + M_M = M_{M+N} \cdot$. Эта реакция не сопровождается исчезновением свободной валентности и носит поэтому цепной характер. В результате молекулы мономера M_1 объединяются в непрерывно растущие молекулярные цепи, и в предельном случае может образоваться одна гигантская молекула, занимающая весь объем, подвергнутый электронной бомбардировке.

Оценим скорость протекания подобных реакций. Общая поверхностная концентрация всех радикалов $\sum_i N_i$ определяется не только стартовой реакцией их образования под пучком, но и реакцией обрыва цепей в результате встречи двух радикалов: $M_M \cdot + M_N \cdot = M_{M+N}$. Так как радикалы могут образоваться не только из мономера, но и из более крупных молекул, то начиная с момента, когда органические молекулы занимают всю поверхность,

$$\sum_i \frac{dN_i}{dt} = K_s \left(N_{0m} - \sum_i N_i \right) j_1 - K_f \sum_{i,j} N_i N_j. \quad (8.27)$$

Здесь K_s и K_f — константы реакций старта и обрыва цепей соответственно. При установившемся течении реакции $\sum dN_i/dt = 0$, и если $\sum_i N_i \ll N_{0m}$, то, согласно

$$(8.27), \text{ получаем } \sum_i N_i = \sqrt{K_s j_1 / K_f}. \text{ По закону дейст-}$$

вующих масс общая скорость реакции v_p пропорциональна концентрациям реагирующих компонентов:

$$v_p = K_p N_0 \sum_i N_i = K_p \sqrt{K_s j_1 / K_f} N_0, \quad (8.28)$$

где K_p — постоянная реакции полимеризации; N_0 — поверхностная концентрация мономера. По мере развития полимеризации подвижность молекул полимера уменьшается (эффект геля), что затрудняет ход реакции обрыва цепей. В результате общая скорость реакции и средняя длина цепей возрастают. Выбирая мономеры с

высокими значениями K_p , малыми K_f и быстрым гелированием, можно таким образом ускорить процесс получения длинных молекулярных цепей.

Если реакцию полимеризации используют для получения тонких полимерных пленок, то электронно-лучевая обработка проводится при непрерывном поступлении мономера на поверхность. Скорость роста таких пленок (8.28) пропорциональна величине N_0 , которая по-прежнему определяется уравнением (8.23).

Другой способ обработки заключается в облучении предварительно нанесенных покрытий или массивных изделий из органических материалов. В частности, электронной обработкой массивных образцов в промышленности улучшают свойства различных полимерных материалов. Это происходит за счет удлинения молекулярных цепей или замещения одних радикальных групп другими. Кроме того, к процессам такого рода относятся отверждение различных лаков и смол, вулканизация каучука и резины, стерилизация медикаментов и пищевых продуктов, а также создание защитных покрытий из облученных полимерных пленок. Наиболее известным представителем последнего метода является электронно-лучевая литография.

Электронно-лучевая литография. При изготовлении микросхем уже сейчас часто требуется обеспечить линейные размеры элементов порядка одного 1 мкм, а межэлектродные расстояния довести до десятков нанометров. Количество элементов на одной подложке может при этом достигать сотен тысяч и даже миллионов. Очевидно, что для изготовления столь малых элементов нужны инструменты с характерным размером, не превышающим долей микрометра, и, следовательно, применение традиционных способов обработки полностью исключается. Единственным подходящим инструментом может служить лишь электромагнитное или корпускулярное излучение с $\lambda < 1$ мкм.

Если сфокусировать такое излучение и направить его на выбранный участок микросхемы, то в ряде случаев можно получить требуемое изменение свойств облучаемого участка. Примерами могут служить методы ионной имплантации, ионного травления, электронно-лучевой термообработки и др. Однако эти лучевые методы еще не в состоянии обеспечить выполнение всех технологических операций, применяемых в микроэлектронике. Поэтому технологический процесс проводят обычно в две

стадии. На первой из них на поверхности подложки с помощью лучевых методов создают защитный шаблон (маску), а на второй традиционным способом осуществляют нужную операцию (например, диффузию, травление и т. п.) на не защищенных маской участках.

Первоначально для создания масок использовалось электромагнитное излучение (метод фотолитографии). Однако пространственное разрешение светооптических объективов ограничено дифракционными эффектами и уже не достаточно для производства современных микроминиатюрных элементов. Поэтому в настоящее время светооптические системы все чаще заменяют на электронно-оптические, в которых благодаря малой де-бройлевской длине волны ускоренных электронов можно получить электронные пучки с диаметром 0,2—0,4 нм.

Принцип электронно-лучевой литографии основан на изменении средней длины молекулярных цепей в полимерных лаковых пленках при облучении электронами. Эта длина в свою очередь определяет поведение лака в растворителе во время процесса проявления скрытого изображения, созданного электронным лучом. В общем случае, чем длиннее полимерные цепи, тем меньше скорость растворения материала. При работе с *позитивным резистом*, облучение которого приводит к расщеплению полимерных молекул и уменьшению их средней длины, в ходе проявления удаляются обработанные участки пленки. В случае *негативных лаков*, напротив, при проявлении удаляется только не облучавшийся слой, а обработанные участки, средняя длина молекулярных цепей в которых возросла в результате электронно-стимулированной полимеризации, остаются на подложке. После проявления образец подвергают химическому травлению, чтобы перенести полученный в нем рисунок на основной маскирующий слой.

При выборе материала резиста следует учитывать не только его чувствительность к облучению, но и характеристики растворения при проявлении, поскольку конечной целью литографического процесса является не полнота перестройки структуры материала в зоне облучения, а качество полученного защитного рельефа. Поэтому на практике стремятся подобрать такие режимы обработки, чтобы обеспечить наибольшее различие между скоростями растворения облученного v_s и необлученного v_0 участков.

Зависимость скорости растворения от дозы облучения

электронами называется характеристической кривой резиста. На ней можно выделить три участка. До тех пор пока доза не превышает некоторого порогового значения $\Phi_{пор}$, скорость растворения не изменяется и остается равной v_0 . При $\Phi = \Phi_{пор}$ пленка позитивного резиста начинает растворяться, а в пленке негативного резиста начинает образовываться нерастворимый слой. Дальнейший рост дозы сопровождается возрастанием различия в скоростях растворения облученного и необлученного участков. Наконец, если доза облучения превышает критическое значение Φ_m , при котором происходит практически полная полимеризация или деструкция материала, скорость растворения перестает изменяться и выходит на насыщение при $v = v_s$. Величина, обратная критической дозе, характеризует эффективность воздействия электронного пучка на полимер и называется чувствительностью резиста к облучению. Чувствительность зависит от энергии электронов и от свойств резистивного материала, которые принято оценивать по значению химического выхода μ_c , численно равного количеству образующихся или разрываемых химических связей на каждые 100 эВ поглощенной энергии. Зная μ_c и средние удельные потери энергии электронов в слое dE_1/dx (в эВ/см), можно оценить чувствительность S_R (в см²/Кл) по приближенной формуле

$$S_R = 1/\Phi_m \simeq \mu_c (dE_1/dx) Mn / (100egN_A), \quad (8.29)$$

где e — заряд электрона, Кл; N_A — число Авогадро; g — плотность резиста, г/см³; M — молекулярный вес и n — коэффициент, учитывающий тип реакции: $n=2$ при полимеризации и $n=1$ при разложении. Обычно чувствительность электронно-резистивных материалов лежит в пределах от 0,01 до 0,5 см²/мкКл при $E_1 = 10 \div 30$ кэВ.

Еще одной важной характеристикой литографического процесса является разрешающая способность резистивной маски, т. е. способность резиста точно передавать размеры малых элементов изображения. Для измерения разрешающей способности чаще всего используют число линий литографического рельефа, которые можно разместить на 1 мм изображения при расстоянии между линиями, равном их ширине. Для светооптических систем, применяемых в обычной фотолитографии, предельная разрешающая способность не превышает 500 лин/мм.

В электронно-лучевой литографии химические изменения в пленке, вызванные электронным лучом, локали-

зовапы в той же области, где происходит основное поглощение энергии первичных электронов. Поэтому возможность уменьшения ширины линий рисунка, наносимого на лаковую пленку, ограничивается не минимально достижимым диаметром электронного пучка, а поперечными размерами указанной области, зависящими от рассеивающей способности пленки и подложки. На эти размеры существенное влияние оказывают толщина пленки резиста, материал и проводимость маскирующего слоя, энергия электронов и ряд других факторов. Оптимизация перечисленных параметров в каждом конкретном случае проводится, как правило, методами автоматизированного математического моделирования с использованием необходимых опытных данных или расчетов зоны воздействия луча по методу Монте-Карло.

Разрешение электронной литографии зависит не только от пространственного распределения поглощенной энергии, но и от условий проявления, в частности от коэффициента контрастности $\gamma_k = \Phi_{\text{пор}}/\Phi_m$. В идеальном проявителе со скачкообразной характеристикой растворяющей способности $\gamma_k = 1$, поэтому профиль канала в маске должен совпадать с одной из поверхностей равной поглощенной удельной мощности (см. например, рис. 8.1), так как эти поверхности соответствуют равной степени перестройки молекул резиста. В реальном случае, однако, для электронных резистов $\gamma_k \ll 1$ (обычно $\gamma_k = 0,04 \div 0,07$), поэтому профиль канала размывается и уже не соответствует распределению поглощенной в слое мощности. Добавочное размывание контура рисунка при проявлении возможно из-за различного времени контакта растворителя и лака в нижней и верхней частях маски. В результате ширина канала у наружной поверхности получается больше, чем у подложки, и образуется так называемый краевой клин.

Наконец, ухудшение разрешающей способности может быть связано с процессом переноса полученного в резисте изображения на маскирующий слой: травление этого слоя сквозь окна в резисте идет не только в глубину пленки, но и под край литографического рельефа. Для устранения этого эффекта необходимо отказаться от «мокрой» технологии и применять, например, ионно-плазменное травление, при котором распыление материала подложки происходит только в области, свободной от пленки резиста.

В настоящее время в установках электронной лито-

графии удается получить при диаметре зонда на поверхности резиста около 3 нм ширину линии 8—10 нм, что соответствует разрешению 50 000 лин/мм (на два порядка лучше, чем в светооптических методах). Преимуществом электронно-оптических систем перед оптическими является и большая глубина резкости, составляющая ввиду малой угловой расходимости пучка не менее 10—20 мкм. Это, по крайней мере, на порядок превышает глубину резкости обычных объективов. Кроме того, электронная оптика имеет большие размеры рабочего поля обработки (в реальных электронных системах с разрешением порядка 10 нм это поле составляет не менее 2×2 мм, а лучшие оптические объективы с разрешением 1 мкм имеют рабочее поле не более 1×1 мм).

Одно из направлений дальнейшего совершенствования метода связано с использованием для создания скрытых изображений в резисте ионных пучков. Ионная микролитография обладает более высокой, чем электронная, производительностью и разрешающей способностью, так как ионы значительно эффективнее тормозятся веществом и чувствительность резиста, а также коэффициент контрастности в этом случае гораздо выше.

Способы обработки. Нетермическая электронно-лучевая обработка применяется, как правило, для формирования скрытых или явных структур, состоящих из точечных, линейных и плоскостных элементов. Эти элементы требуется облучить электронами, причем доза облучения определяется конкретной технологической задачей. Возможны различные способы такой обработки. В наиболее распространенном из них каждый элемент разбивается на отдельные точки, которые обрабатываются поочередно (зондовая техника обработки). В растровом варианте этого способа электронный пучок непрерывно пробегает строчка за строчкой все поле обработки, но отпирается лишь в необходимых местах в соответствии с заданной программой. Это приводит к непроизводительным затратам времени, которые тем больше, чем меньше отношение числа обрабатываемых точек структуры к общему числу точек всего поля раstra. Для сокращения затрат времени применяют программируемую точечную обработку, при которой пучок проводится только по подлежащим обработке участкам. В зависимости от требуемой однородности выполнения линейных и плоскостных элементов расстояние между соседними точками должно при этом лежать в

пределах одного-двух радиусов пучка. Суммарное время такой обработки зависит от продолжительности облучения каждой точки. Для того чтобы при электронной бомбардировке образовалась явная структура (например, при нанесении тонких пленок), обычно требуется доза 10^{-1} — 1 Кл/см², поэтому при плотности тока в зонде 1 — 100 А/см² обработка одной точки занимает 10^{-3} — 1 с. При использовании электроно-резистивной техники с последующим проявлением скрытого изображения можно достичь значительно более высоких скоростей, так как критические дозы в этом случае составляют всего 10 — 100 мкКл/см².

Продолжительность обработки находится в прямой зависимости от разрешающей способности, так как для уменьшения диаметра электронного луча приходится уменьшать плотность тока в нем.

Контролируемое перемещение луча по полю обработки облегчает решение одной из наиболее сложных задач электронной литографии — проблемы точного совмещения генерируемого рисунка с предыдущим изображением. С этой целью в зондовой методике обычно используют сигнал электронов, обратно отраженных от специальных маркерных знаков, нанесенных на поверхность подложки.

Недостатком зондового способа является то, что суммарное время обработки возрастает пропорционально количеству подлежащих облучению точек изображения, что ограничивает допустимые размеры обрабатываемой поверхности. Представьте, например, сколько времени вам понадобится, чтобы набрать ведро песка, собирая его по песчинке. Прделав соответствующие расчеты, вы скорее всего возьмете лопату и за один или два приема наполните ведро. Так и при электроно-лучевой обработке возможно не поочередное, а одновременное облучение всех точек изображения (или крупных его элементов). Такой способ получил название техники целых изображений.

Изображение на облучаемой поверхности можно получать электроно-оптическим уменьшением просветов в соответствующих шаблонах, однако ввиду сложности их изготовления этот способ применим лишь для простых структур.

Более универсальный метод заключается в нанесении требуемого рисунка на тыльную сторону полупрозрачного фотокатода достаточно больших размеров. При рав-

номерном освещении такой катод эмиттирует электроны только с участков поверхности, не затененных рисунком, а электронно-оптическая система формирует на резисте изображение катода в нужном масштабе. При изображении диаметром 50 мм число точек изображения $\sim 10^{11}$, т. е. на три порядка больше, чем в зондовой технике. Разрешающая способность таких систем лучше, чем 1 мкм, при глубине резкости 25 мкм, а общее время экспонирования составляет всего несколько секунд.

Такие характеристики не может обеспечить ни одна светооптическая система, однако и этот метод имеет недостатки, основным из которых является сложность совмещения предварительно нанесенного рисунка с последующими. Кроме того, при оценке времени обработки следует учитывать, что достижимая плотность тока в технике изображений составляет 10—100 мкА/см², т. е. в 10^5 — 10^7 раз меньше, чем в обычном зонде. Поэтому такая техника дает выигрыш в скорости по сравнению с зондовой только в том случае, если число обрабатываемых точек не меньше 10^7 .

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Баращенко В. С.* Новые профессии тяжелых ионов. — М.: Атомиздат, 1977 (5) ^{*)}.
2. *Башенко В. В.* Электронно-лучевые установки. — Л.: Машиностроение, 1972 (8).
3. *Бронштейн И. М., Фрайман Б. С.* Вторичная электронная эмиссия. — М.: Наука, 1969 (7).
4. *Буренков А. Ф., Комаров Ф. Ф., Кумахов М. А., Темкин М. М.* Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей. — Минск: Изд-во БГУ, 1980 (2).
5. *Винецкий В. Л., Холодарь Г. А.* Радиационная физика полупроводников. — Киев: Наукова думка, 1979 (3, 4).
6. *Вишняков Б. А., Осипов К. А.* Электронно-лучевой метод получения тонких пленок из химических соединений. — М.: Наука, 1970 (8).
- 7. *Данилин Б. С., Киреев В. Ю.* Ионное травление микроструктур. — М.: Советское радио, 1979 (6).
- 8. *Данилин Б. С.* Получение тонкопленочных элементов микросхем. — М.: Энергия, 1977 (6).
9. *Зорин Е. И., Павлов П. В., Тетельбаум Д. И.* Ионное легирование полупроводников. — М.: Энергия, 1975 (2, 3, 4).
10. *Кумахов М. А., Комаров Ф. Ф.* Энергетические потери и пробег ионов в твердых телах. — Минск: Изд-во БГУ, 1979 (2).
- 11. *Лейман К.* Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов. — М.: Атомиздат, 1979 (2, 3, 6).
- ✓ 12. *Мейер Дж., Эрикссон Л., Дэвис Дж.* Ионное легирование полупроводников; Пер. с англ. — М.: Мир, 1973 (2, 3, 4).
13. *Мотт Н., Месси Г.* Теория атомных столкновений; Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1951 (7).
- ✓ 14. *Технология ионного легирования/Под ред. С. Намба; Пер. с японск. — М.: Советское радио, 1974 (4).*
15. *Плешивцев Н. В.* Катодное распыление. — М.: Атомиздат, 1968 (6).
- 16. *Праньявичюс Л., Дудонис Ю.* Модификация свойств твердых тел ионными пучками. — Вильнюс: Мокслас, 1980 (5, 6).
17. *Физические процессы в облученных полупроводниках/Под ред. Л. С. Смирнова. — Новосибирск: Наука, 1977 (3, 4).*
18. *Вопросы радиационной технологии полупроводников/Под ред. Л. С. Смирнова. — Новосибирск: Наука, 1980 (3, 4, 5).*
19. *Шиллер Э., Гайзиг У., Панцер З.* Электронно-лучевая технология; Пер. с нем. — М.: Энергия, 1980 (8).
20. *Шульман А. Р., Фридрихов С. А.* Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела. — М.: Наука, 1977 (7).

^{*)} В скобках указаны номера глав, к которым относится данное рекомендуемое издание.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие (3).

Введение (5).

Глава 1. Основные явления при взаимодействии ускоренных электронов и ионов с твердым телом (7). § 1.1. Процессы, происходящие при бомбардировке вещества электронами, и возможности их использования в технологии (7). § 1.2. Основные процессы, происходящие при бомбардировке вещества ионами, возможности их использования в технологии (23)

Глава 2. Движение ускоренных ионов в веществе (36). § 2.1. Торможение и рассеяние ионов (36). § 2.2. Пробеги ионов в твердом теле и их распределение (53). § 2.3. Взаимодействие ионов с монокристаллами. Каналирование (72)

Глава 3. Образование радиационных дефектов при облучении ионами (87). § 3.1. Типы дефектов. Генерация дефектов (87). § 3.2. Вторичные процессы при образовании дефектов (97). § 3.3. Отжиг радиационных дефектов (114).

Глава 4. Изменение электрических свойств твердых тел в результате ионной бомбардировки. Ионная имплантация в полупроводники (117). § 4.1. Влияние ионного облучения на проводимость металлов (118). § 4.2. Ионное легирование полупроводников и изменение их электрических свойств при облучении (119). § 4.3. Активизация проводимости в имплантированных слоях кремния и арсенида галлия термическим отжигом (132). § 4.4. Результаты экспериментального исследования распределений по глубине имплантированной примеси и свободных носителей заряда (139). § 4.5. Импульсный отжиг имплантированных слоев (143). § 4.6. Некоторые примеры использования имплантации для создания полупроводниковых структур (149). § 4.7. Конструктивные особенности оборудования для изготовления *p-n*-структур ионной имплантацией. Ограничения в применении метода ионной имплантации (151). § 4.8. Радиационно-стимулированная диффузия (153).

Глава 5. Модификация свойств твердых тел ионной бомбардировкой (161). § 5.1. Изменение элементного состава при больших дозах облучения (162). § 5.2. Структурные превращения при ионной бомбардировке (168). § 5.3. Ионный синтез. Ионная металлургия. Ионная эпитаксия (172). § 5.4. Оптические свойства (177). § 5.5. Магнитные свойства (185). § 5.6. Химические свойства (187). § 5.7. Механические свойства (190). § 5.8. Фазовые переходы (202). § 5.9. Взаимодействие атомных частиц с облученными материалами, эмиссионные явления (205).

Глава 6. Распыление твердых тел ионами (209). § 6.1. Основные закономерности и механизм распыления (210). § 6.2. Удаление тонких слоев ионным травлением (219). § 6.3. Получение пленок (228). § 6.4. Аппаратура (235).

Глава 7. Движение ускоренных электронов в веществе (238). § 7.1. Тормозная способность вещества и пробег электронов (239). § 7.2. Угловое рассеяние и пространственное распределение электронов (244). § 7.3. Экспериментальные закономерности поглощения электронов веществом (258).

Глава 8. Основы электронно-лучевой обработки материалов (280). § 8.1. Тепловое воздействие электронного пучка (281). § 8.2. Электронно-лучевая плавка (ЭЛП) (289). § 8.3. Электронно-лучевое испарение (ЭЛИ) (292). § 8.4. Электронно-лучевая сварка (ЭЛС) (298). § 8.5. Термическая электронно-лучевая обработка (302). § 8.6. Петерическая электронно-лучевая обработка (ЭЛО) (304).