

01;02;05;11

Перенос атомов и изменение состава поверхности в процессе имплантации ионов в многокомпонентные материалы

© В.В. Кучинский

Научно-исследовательское предприятие гиперзвуковых систем,
196066 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 4 ноября 1995 г. В окончательной редакции 3 апреля 1996 г.)

Получена нестационарная система уравнений, описывающая динамику распределений концентраций компонентов многокомпонентного материала с учетом имплантации, распыления, внешнего напыления и диффузии, сформулированы граничные условия и даны приближенные решения, позволяющие проанализировать влияние различных факторов на формирование концентрации в приповерхностных слоях.

Введение

Ионное распыление и имплантация занимают существенное место среди методов модификации поверхности. Поток имплантируемых ионов распыляет поверхность материала и вызывает дополнительные диффузионные процессы в его объеме. Распыление может носить селективный характер, что приведет к дополнительно изменению приповерхностной концентрации компонентов, а диффузионные процессы могут распространить влияние этих изменений на значительную глубину. Целью данной работы являются построение и решение системы нестационарных уравнений переноса атомов, описывающих поведение во времени и пространстве концентраций атомов компонентов сложного материала, образующегося в процессе имплантации, распыления и внешнего напыления.

Физическая модель

Рассмотрим одномерную модель многокомпонентного твердого тела. Отсчет глубины ξ будем вести в единицах расстояния между атомами h : $\xi = x/h$, причем $\xi = 0$ соответствует первому атомному слою, постоянно изменяющему свое положение в пространстве за счет процесса распыления (рис. 1). Концентрацию атомов k -го компонента на глубине ξ в момент времени t ($t = 0$ соответствует моменту включения имплантирующего пучка) обозначим через $\rho_k(\xi, t)$.

Распределение имплантированных частиц по глубине ξ характеризуется функцией распределения $w(\xi)$. Величина $w(\xi)d\xi$ есть вероятность того, что частица останавливается на глубине ξ в слое вещества толщиной $d\xi$. Распределение $w(\xi)$ удовлетворяет естественному условию нормировки

$$\int_0^{\infty} w(\xi)d\xi = 1. \quad (1)$$

Для конкретных расчетов можно использовать гауссовскую форму распределения $w(\xi)$ [1].

Для простоты рассмотрения все диффузионные процессы (включая вклад процессов радиационно-стимулированной диффузии) будем описывать единым коэффициентом взаимной диффузии D . Имея в виду использование имплантации одновременно с процессом напыления, введем поток (в единицу времени на единицу поверхности) напыляемых частиц $(J_k)_H$, считая при этом, что любой напыляемый компонент будет попадать только в первый поверхностный слой с $\xi = 0$.

Приповерхностная область, из которой распыляются атомы, на несколько порядков меньше области, затрагиваемой имплантацией, поэтому в данной работе используется приближение поверхностного распыления. В этом случае селективный коэффициент распыления $Y_k(t)$ компонента с номером k пропорционален поверхностной концентрации компонента

$$Y_k(t) = y_k \rho_k(0, t). \quad (2)$$

Если принять во внимание естественное начальное условие

$$\rho_k(\xi, 0) = \rho_{0k} \quad (3)$$

(в начальный момент времени компоненты равномерно распределены по глубине и их концентрация ρ определяется исходным составом материала), то $Y_k(0) = y_k \rho_{0k}$, откуда $y_k = Y_k(0)/\rho_{0k}$. Величина y_k есть селективный коэффициент распыления k -го компонента в начальный момент времени, приведенный к 100% содержания компонента в материале.

Интенсивность имплантирующего пучка удобнее всего характеризовать отношением $Z_1 = J_1/J$ потока проникших в твердое тело частиц J_1 к распыляемому потоку J (номер $k = 1$ присвоен имплантируемому компоненту; если распыление происходит только самими распыляющимися атомами, то величина $1 - Z_1$ есть коэффициент отражения).

Наиболее существенное влияние на распределение компонентов в процессе имплантации оказывает тот способ, которым имплантируемый компонент занимает место в твердом теле. Если он помещается между атомами основного материала (рис. 1, а), то расстояние от поверхности для атомов компонентов основного

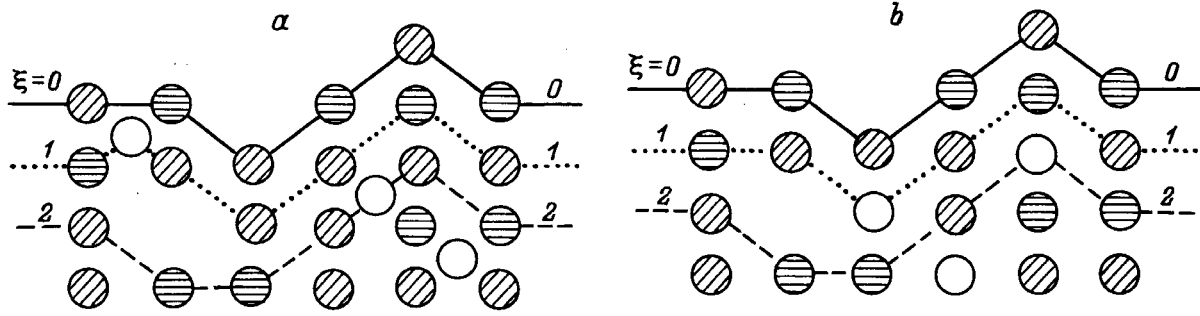


Рис. 1. К выбору системы координат. Имплантированные атомы показаны светлыми кружками; *a* — имплантация ”легких” ионов; *b* — имплантация ”тяжелых” ионов.

материала не изменяется (такой случай будем условно называть имплантацией легких ионов). Если же пришедший за счет имплантации атом встает на место атомов основного компонента, вытесняя их в нижележащий слой (рис. 1, *b*), то имплантация начинает существенно сказываться на распределении концентраций основных компонентов. Этот вариант будем называть имплантацией тяжелых ионов. Возможно, что в реальных ситуациях предложенные два варианта являются ”оценкой сверху” и ”оценкой снизу”. Ниже подробно рассматриваются вопросы, связанные с имплантацией тяжелых ионов; в конце работы кратко приведены аналогичные формулы для случая имплантации легких ионов.

Система уравнений переноса атомов и граничные условия

Метод вывода системы уравнений переноса атомов аналогичен описанному в работах [2,3]. Нестационарная система уравнений, описывающая поведение концентраций $\rho_k(\xi, t)$ компонентов атомов многокомпонентного материала, образующегося в процессе имплантации тяжелых ионов (и напыления любого из компонентов), имеет вид

$$\frac{1}{Jh^2} \frac{\partial \rho_k(\xi, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ \left[\frac{D}{Jh^4} + \alpha_1(\xi) \right] \frac{\partial \rho_k(\xi, t)}{\partial \xi} + [X(t) + Z_1] \rho_k(\xi, t) + Z_1 [\delta_{1k} - \rho_k(\xi, t)] Q(\xi) \right\},$$

$$k = 1, 2, \dots, N, \quad (4)$$

где N — полное число всех компонентов, включая имплантируемые и напыляемые; δ_{ik} — символ Кронекера; $\alpha_1(\xi) = Z_1 Q(\xi)$,

$$Q(\xi) = \int_0^\xi w(\xi') d\xi', \quad \sum_{k=1}^N \rho_k(\xi, t) = \sum_{k=1}^N \rho_{0k} = 1. \quad (5)$$

Через $X(t)$ обозначен суммарный эффективный коэффициент распыления

$$X(t) = \sum_{k=1}^N [y_k \rho_k(0, t) - \psi_k] - Z_1, \quad (6)$$

где $\psi_k = (J_k)_H/J$ — относительный поток напыляемых атомов k -го компонента.

При характерных для реальных условий параметрах $\alpha_1(\xi) \ll D/(Jh^4)$, поэтому в дальнейшем будем считать $\alpha_1 = 0$. Граничное условие, отражающее закон сохранения суммарного потока частиц, выводится тем же методом, что в работах [2,3], и имеет вид

$$\frac{1}{Jh^2} \int_0^\infty \frac{\partial \rho_k(\xi, t)}{\partial t} d\xi = \rho_{0k} X(t) - y_k \rho_k(0, t) + \psi_k + \delta_{1k} Z_1. \quad (7)$$

Второе граничное условие очевидно

$$\rho_k(\xi, t) \rightarrow \rho_{0k} \text{ при } \xi \rightarrow \infty \quad (8)$$

— на бесконечной глубине материал сохраняет исходный состав.

Для гауссовского распределения имплантируемых частиц

$$w(\xi) = \frac{\sqrt{2} \exp[-(\xi - \xi_0)^2 h^2 / (2\Delta w^2)]}{\sqrt{\pi}(1+c)(\Delta w/h)} = \frac{2\beta \exp[-\beta^2(\xi - \xi_0)^2]}{\sqrt{\pi}(1+c)},$$

$$Q(\xi) = [\operatorname{erf}(\beta(\xi - \xi_0)) + c] / (1+c),$$

$$c = \operatorname{erf}(\beta\xi_0), \quad (9)$$

где параметр β связан с полушириной гауссовского распределения Δw : $\beta = h/(\sqrt{2}\Delta w)$, ξ_0 — центр гауссовского распределения, выраженный в единицах расстояния между атомами.

Стационарный режим переноса атомов при имплантации тяжелых ионов

Если за достаточно большое время возможно установление стационарного режима переноса атомов, так что все $\partial \rho_k(\xi, t) / \partial t = 0$, то система уравнений (4) переходит в систему линейных уравнений для стационарных распределений концентраций $\tilde{\rho}_k(\xi)$ (все величины, относящиеся к стационарному режиму, отмечаются знаком "тильда")

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\rho}_k(\xi)}{d\xi} + \frac{Jh^4}{D} \{ \tilde{X} + Z_1 [1 - Q(\xi)] \} \tilde{\rho}_k(\xi) \\ = \frac{Jh^4}{D} \{ \rho_{0k} \tilde{X} + \delta_{1k} Z_1 [1 - Q(\xi)] \}, \end{aligned} \quad (10)$$

где значение стационарного суммарного эффективного коэффициента вычисляется из граничного условия (7) при $\partial \rho_k(\xi, t) / \partial t = 0$;

$$\tilde{X} = \left[1 - (Z_1/y_1) - \sum_{k=1}^N (\psi_k/y_k) \right] / \left[\sum_{k=1}^N (\rho_{0k}/y_k) \right]. \quad (11)$$

Используя это равенство и определение (6), получим формулы для значений концентрации атомов на поверхности в стационарном режиме

$$\tilde{\rho}_k(0) = (\rho_{0k} \tilde{X} + \psi_k + Z_1 \delta_{1k}) / y_k, \quad (12)$$

что дает удобное граничное условие для получения решения системы уравнений (10).

Напомним, что стационарные селективные коэффициенты распыления находятся в соответствии с (2) по формуле $\tilde{Y}_k = y_k \tilde{\rho}_k(0)$. Если имплантируемых частиц нет в исходном материале ($\rho_{01} = 0$) и отсутствует их напыление извне ($\psi_k = 0$), то из (12) следует естественное равенство $Y_1 J = J$ — в стационарном режиме поток распыляемых частиц равен потоку имплантации. Очевидное неравенство $\tilde{\rho}_1(0) \leq 1$ вместе с формулой (12) определяет значения параметров, при которых возможно установление стационарного режима.

Решение уравнения (10) с граничным условием (12) при гауссовском распределении (9) имеет вид

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_k(\xi) = \delta_{1k} + [\tilde{\rho}_k(0) - \delta_{1k}] \cdot \exp[\Phi(0) - \Phi(\xi)] \\ + (\rho_{0k} - \delta_{1k}) \cdot \Omega(\xi), \end{aligned} \quad (13)$$

где интеграл $\Omega(\xi)$ не зависит от номера компонента

$$\Omega(\xi) = (\tilde{X} J h^4 / D) \int_0^\xi \exp[\Phi(\xi')] d\xi',$$

$$\begin{aligned} \Phi(\xi) = \frac{Jh^4}{D} \left\{ (\xi - \xi_0) \tilde{X} + \frac{Z_1}{(1+c)} \left[(\xi - \xi_0) \right. \right. \\ \left. \left. \times \operatorname{erfc}(\beta(\xi - \xi_0)) - \frac{\exp(-\beta^2(\xi - \xi_0)^2)}{\beta\sqrt{\pi}} \right] \right\}. \end{aligned}$$

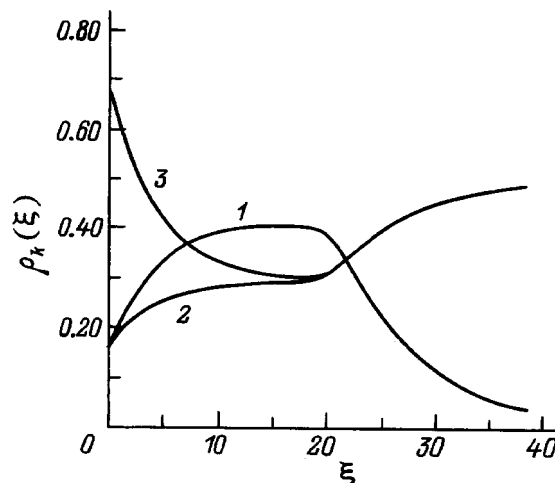


Рис. 2. Стационарное распределение концентраций атомов трехкомпонентного материала, образовавшегося в результате имплантации. Цифры — номера компонентов k : 1 — концентрация имплантированных атомов ($\rho_{01} = 0$); 2 — концентрация легкораспыляемого компонента исходного двухкомпонентного материала ($\rho_{02} = 0.5$); 3 — концентрация труднораспыляемого компонента ($\rho_{03} = 0.5$). ($y_1 = 6, y_2 = 4, y_3 = 1, z_1 = 0.95, \xi_0 = 20$).

Характерное стационарное распределение концентраций трехкомпонентного материала приведено на рис. 2. Коэффициент y_1 выбирается наибольшим ($y_1 > y_k, k \neq 1$), что достаточно обоснованно, если принять во внимание большие коэффициенты самораспыления. При распылении тяжелых ионов появление имплантационного максимума приводит к достаточно сложной зависимости в распределении концентраций компонентов исходного материала.

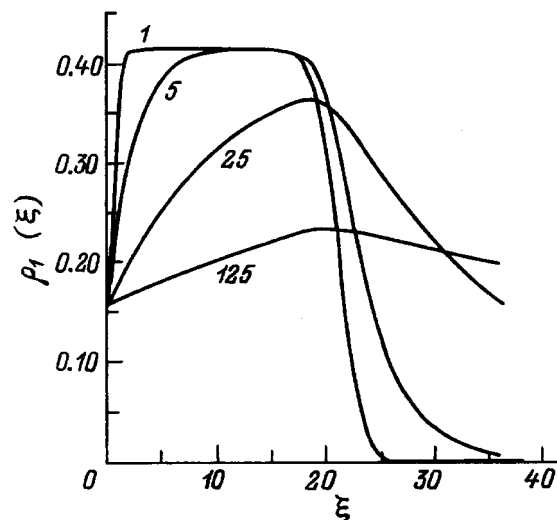


Рис. 3. Зависимость стационарного распределения концентрации имплантированного компонента от диффузии. Цифры — значения параметра $D/(Jh^4)$; $y_1 = 6, y_2 = 4, y_3 = 1, Z_1 = 0.95, \xi = 20$.

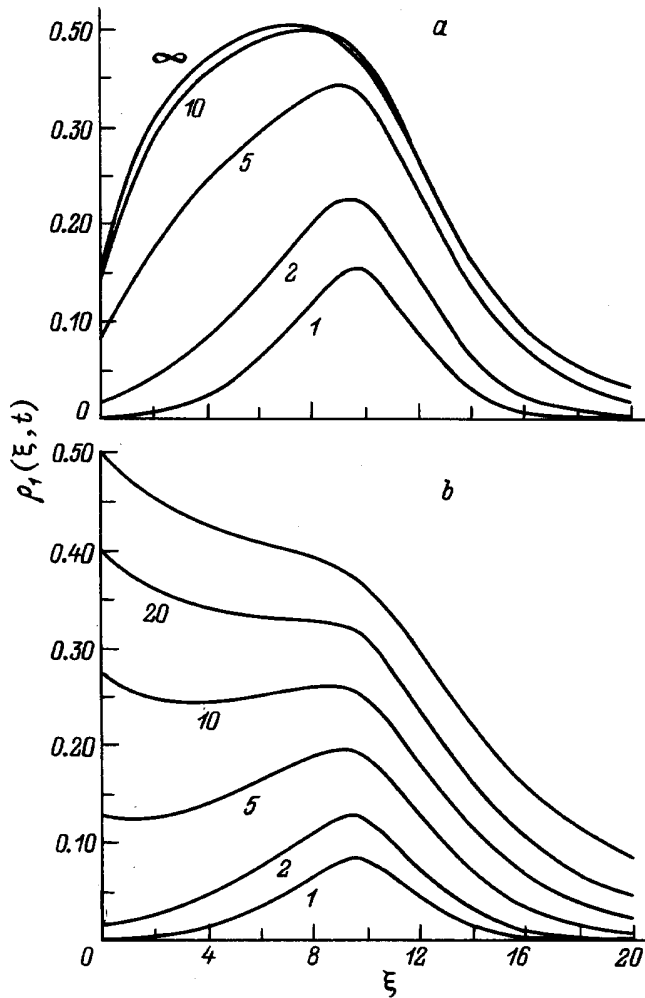


Рис. 4. Изменение во времени распределения концентрации имплантированного компонента. Цифры — значения параметра Jh^2t ; *a* — имплантированный компонент является легкораспыляемым ($y_1 = 6$; $y_2 = 4$; $y_3 = 1$, $Z_1 = 0.95$; $\xi_0 = 10$); *b* — имплантированный компонент является труднораспыляемым ($y_1 = 1$; $y_2 = 4$; $y_3 = 1$; $Z_1 = 0.5$; $\xi_0 = 10$).

Наибольший интерес представляет влияние коэффициента диффузии на стационарное распределение концентрации имплантируемого компонента (рис. 3). Совместное действие процесса имплантации и распыления стремится сформировать "плоское" распределение, начиная от поверхности до области $\xi \leq \xi_0$, а усиление диффузии старается нарушить эту тенденцию, формируя более плавное распределение, понижая высоту имплантированного максимума и возвращая его положение к центру гауссовского распределения ξ_0 . Изменение параметра Z_1 количественно меняет высоту максимума, незначительно меняет качественную картину и пропорциональное изменение коэффициентов распыления y_k . Однако если имплантируемый элемент оказывается трудно распыляемым (верхняя кривая на рис. 4, *b*), то картина стационарного распределения концентрации резко меняется.

Нестационарный режим работы переноса атомов при имплантации тяжелых ионов

Аналитическое решение нестационарной системы уравнений (4) в общем случае получить достаточно сложно. На рис. 4 приведены результаты численного решения этих уравнений. В начальные моменты времени на формирование концентрации мало влияют процессы распыления и диффузии — распределение атомов полностью определяется параметрами гауссовского пучка имплантируемых частиц. Постепенно максимум распределения имплантируемых частиц начинает смещаться к поверхности (это смещение подтверждает и эксперимент; например, рис. 5).

Относительная независимость решения от диффузии позволяет получить приближенные аналитические формулы, описывающие поведение нестационарных решений $\rho_k(\xi, t)$ при малых дозах $Jt \lesssim 2/h^2$ и $D \lesssim Jh^4$. Для гауссовского вида функции $w(\xi)$ и $\psi_k = 0$

$$\rho_k(\xi, t) \approx \rho_{0k} + (\delta_{1k} - \rho_{0k}) \left(1 - e^{-t/t_0}\right) \times Z_1 G / \left\{4X(0) \left[F + (1-F)e^{-t/t_0}\right]\right\}, \quad (14)$$

где $G = \exp[-\beta^2(\xi - \xi_0)^2]$, $F = (1 - \sqrt{1-G})/2$ при $\xi < \xi_0$, $F = (1 + \sqrt{1-G})/2$ при $\xi > \xi_0$, $t_0 = \sqrt{\pi}(1+c)/[8X(0)Jh^2\beta]$.

Величина максимума распределения концентрации (14) имплантируемого компонента $\rho_1(\xi_{\max}, t)$ и его по-

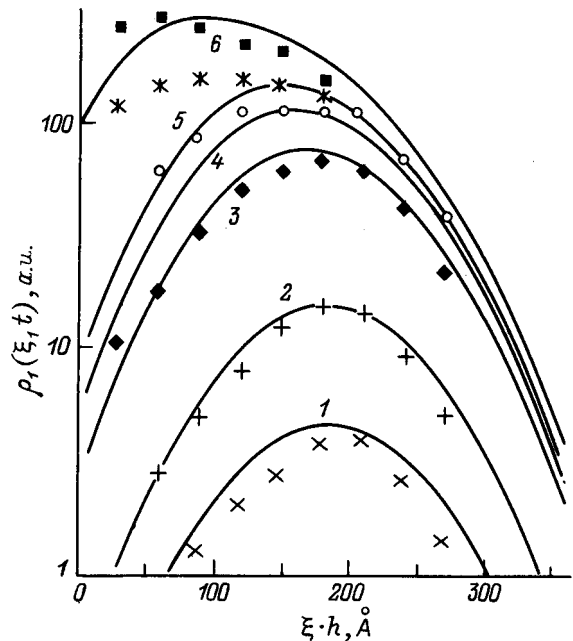


Рис. 5. Распределение концентрации свинца, имплантированного в кремний с энергией 20 кэВ. Дозы, ион/см²: 1 — $3 \cdot 10^{14}$, 2 — $1 \cdot 10^{15}$, 3 — $5 \cdot 10^{15}$, 4 — $7.5 \cdot 10^{15}$, 5 — $1 \cdot 10^{16}$, 6 — $2.5 \cdot 10^{16}$. Точки — экспериментальные данные [4], кривые — результаты расчета по формуле (14).

ложение ξ_{\max} при $Jt \lesssim 2/h^2$ и $D \lesssim Jh^4$ даются приближенными формулами

$$\rho_1(\xi_{\max}, t) \approx Z_1 \text{th}(\tau) / X(0),$$

$$\xi_{\max} \approx \xi_0 - \sqrt{2 \ln[\text{ch}(\tau)]} / \beta, \quad \tau = t / (4t_0). \quad (15)$$

Выводы

Имплантация тяжелых ионов может формировать достаточно сложное распределение компонентов многокомпонентного материала. При малой полуширине имплантирующего пучка и малой диффузии в стационарном режиме может быть сформировано распределение концентрации ступенчатого типа (рис. 3). В зависимости от соотношения коэффициентов распыления имплантируемых атомов и атомов основного материала могут формироваться различные профили концентраций всех компонентов. Роль диффузии в начальные моменты времени незначительна и распределение концентраций полностью определяются параметрами имплантирующего пучка (что позволяет рассчитать $\rho_k(\xi, t)$ по достаточно простым формулам).

Сравнение результатов расчета по формуле (14) с экспериментальными результатами работы [4] дано на рис. 5. Входные данные для расчета взяты из [4–6]. Кривые, полученные численным решением уравнений (4), не приведены; они отличаются в этом случае от приближенных кривых примерно на толщину линии.

В работе получена нестационарная система уравнений, описывающая динамику распределений концентраций компонентов материала с учетом имплантации, распыления, внешнего напыления и диффузии, сформулированы граничные условия и даны приближенные решения, позволяющие проанализировать влияние различных факторов на формирование концентрации в приповерхностных слоях.

Приложение. Имплантация легких ионов

Все уравнения, не переформулированные ниже, справедливы и для имплантации легких ионов. Для краткости $\psi_1 = 0$. Нестационарная система уравнений (4) для легких ионов имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{Jh^2} \frac{\partial \rho_k(\xi, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ \frac{D}{Jh^4} \frac{\partial \rho_k(\xi, t)}{\partial \xi} \right. \\ \left. + [X(t) + Z_1 - (1 - \delta_{1k})y_k \rho_k(0, t)] \rho_k(\xi, t) \right. \\ \left. + Z_1 \delta_{1k} [1 - \rho_k(\xi, t)] Q(\xi) \right\}, \\ k = 1, 2, \dots, N. \quad (4') \end{aligned}$$

Суммирование во втором равенстве (5) надо начинать с номера 2. Граничное условие (7) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{Jh^2} \int_0^\infty \frac{\partial \rho_k(\xi, t)}{\partial t} d\xi = [X(t) - (1 - \delta_{1k})y_k \rho_k(0, t)] \rho_{0k} \\ - y_k \rho_k(0, t) + \psi_k + \delta_{1k} Z_1. \quad (7') \end{aligned}$$

Стационарное уравнение (10) для имплантируемого компонента ($k = 1$) сохраняет свой вид, однако для легких ионов в нем по-другому вычисляются \tilde{X} и $\tilde{\rho}_k(0)$ (вместо формул (11) и (12))

$$\tilde{X} = \left[1 - \sum_{k=2}^N (\psi_k / y_k) \right] / \left[(1 - \delta_{1k} \rho_{01}) \sum_{k=2}^N (\rho_{0k} / y_k) \right], \quad (11')$$

$$\tilde{\rho}_k(0) = \{ [1 - (1 - \delta_{1k}) \rho_{0k}] \rho_{0k} \tilde{X} + \psi_k + Z_1 \delta_{1k} \} / y_k. \quad (12')$$

С этими значениями X и $\rho(0)$ равенство (13) при $k = 1$ дает стационарное распределение концентрации имплантируемого компонента. Для $k \neq 1$ стационарные уравнения и их решения даны в работах [2,3]

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_k(\xi) = \rho_{0k} + [\tilde{\rho}_k(0) - \rho_{0k}] \exp(-Jh^4 \tilde{X} \xi / D), \\ k = 2, 3, \dots, N. \quad (13') \end{aligned}$$

Приближенные формулы (14), (15) для расчета нестационарных решений для имплантируемых ($k = 1$) легких и тяжелых ионов одинаковы; для остальных компонентов нестационарные решения даны в работах [2,3].

Список литературы

- [1] Ремизович В.С., Розогкин Д.Б., Рязанов М.И. Флуктуации пробегов заряженных частиц. М.: Энергоатомиздат, 1988. 240 с.
- [2] Кучинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 7. С. 1382–1387.
- [3] Жиглинский А.Г., Кучинский В.В. Массоперенос при взаимодействии плазмы с поверхностью. М.: Энергоатомиздат, 1991. 208 с.
- [4] Williams J. // Phys. Lett. 1975. Vol. 51A. P. 85–87.
- [5] Кучинский В.В., Фафурина Э.Н. // Справочник констант элементарных процессов с участием атомов, ионов, электронов, фотонов. СПб., 1994. С. 235–275.
- [6] Андерсен Х., Бай Х. // Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Под ред. Р. Берриша. М.: Мир, 1984. С. 194–288.