

ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ

УДК 537.311.33: 539.12.04

50 ЛЕТ ИССЛЕДОВАНИЙ В НИФТИ ННГУ В ОБЛАСТИ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

© 2010 г.

Д.И. Тетельбаум

Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

tetelbaum@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 20.05.2010

Освещены наиболее важные результаты фундаментальных исследований, выполненных с 1961 года в НИФТИ ННГУ в области ионной имплантации, и их связь с актуальными проблемами последнего десятилетия. На основе их обобщения сформулированы некоторые ранее не опубликованные положения.

Ключевые слова: ионная имплантация, фундаментальные исследования, обобщение результатов, связь с современными проблемами.

Введение

Юбилейная дата института практически совпадает с другой круглой датой – пятидесятилетием исследований, проводимых университетом в области ионной имплантации.

Существование в нашем университете школы в области ионной имплантации, в свое время возглавляемой д.ф.м.н (впоследствии член-корреспондентом РАН) П.В. Павловым, признано научной общественностью. Не случайно именно ННГУ им. Н.И. Лобачевского избран местом единственного в стране регулярного Всероссийского форума по физическим и физико-химическим основам ионной имплантации.

Ниже сделана попытка кратко осветить главные достижения школы в области фундаментальных исследований за прошедший полувековой период. При этом акцентируется связь полученных результатов с современными задачами, а на основе обобщения результатов сформулированы некоторые не публиковавшиеся в доступной литературе положения.

История возникновения исследований в области ионной имплантации в институте

Не так часто случается, что целое направление научных исследований в данном учреждении возникает одновременно и независимо от аналогичных исследований в других центрах.

Именно это произошло в нашем институте, где в середине прошлого века группа сотрудников начала заниматься ионной имплантацией.

В конце 50-х годов в ГИФТИ (ныне НИФТИ ННГУ) была организована лаборатория ядерной физики, возглавляемая тогдашним ректором университета В.И. Широковым. Лаборатория располагала ускорителем ионов на 200 кэВ, с помощью которого получали нейтроны из реакции $(d+d) \rightarrow n+p$. Обычно дейтериевой мишенью в этом случае служил тяжелый лед. Но В.И. Широков предложил формировать так называемые автомишени путем «вбивания» (сейчас мы бы сказали – имплантации, но тогда такого термина не существовало) в металлы ионов дейтерия, где они тормозились и накапливались, в результате чего выход реакции возрастал со временем. Вскоре, однако, стало ясно, что ионные пучки могут найти и более важное применение.

В то время начались широкие исследования в области полупроводниковой микроэлектроники, к которым подключился и наш институт. Тогда и возникла в коллективе идея внедрять ионы электрически активных примесей (доноров и акцепторов) в полупроводники. Было это в начале 1961 года, и в том же году лаборатория ядерной физики была преобразована в Лабораторию электроники твердого тела. Начались работы по конструированию и сборке двух установок для ионной имплантации, вошедших

в строй в 1964 году, практически одновременно с первым отечественным серийным имплантером, разработанным в ИАЭ им. И.В. Курчатова.

Первые работы нашей группы по внедрению ионов в полупроводники в открытой печати начали публиковаться с 1964 года. Годом ранее на физическом факультете была организована одноименная с лабораторией кафедра электроники твердого тела, возглавляемая П.В. Павловым (учеником выдающегося советского кристаллографа академика Н.В. Белова), который одновременно стал и научным руководителем лаборатории. С этого времени научная работа лаборатории проводилась совместно с коллективом кафедры.

Наши публикации по ионной имплантации были замечены и оценены зарубежными учеными, о чем свидетельствуют ссылки в монографиях [1, 2].

Основная тематика фундаментальных исследований коллектива связана с дефектообразованием при ионном облучении, структурно-фазовыми превращениями и с ионным синтезом. Но вместе с тем удалось внести определенный вклад и в центральную проблему ионной имплантации – ионное легирование полупроводников, а также в ряд смежных проблем.

Исследование свойств слоев кремния, легированных методом ионной имплантации

Бор, наряду с фосфором, – основная примесь в кремнии, используемая для создания *p-n* переходов и формирования структур интегральных схем на базе МДП-транзисторов. Нами были детально исследованы электрофизические свойства ионно-легированных бором областей в Si, определены энергетические уровни примеси, изучены распределения носителей заряда, найдены температурные режимы отжига, обеспечивающие электрическую активацию примеси. Впервые было обращено внимание на зависимость энергии ионизации примеси от степени легирования. Аналогичные исследования выполнены и для фосфора, причем рассмотрен мало исследованный в литературе случай облучения с подогревом, когда, как позднее выяснилось, отсутствует аморфизация. Этот случай представляет интерес для некоторых современных приложений «инженерии дефектов».

Вскоре публикации в мировой литературе по ионному легированию кремния элементами 3-ей и 5-ой групп стали весьма многочисленными, надо было находить свою «нишу» исследований, и мы занялись изучением поведения при-

месей, незаслуженно оставшихся как бы в тени, – щелочных элементов и азота. (Это, кстати, была основная тема работ тогда молодого специалиста, а впоследствии крупного ученого, ректора ННГУ А.Ф. Хохлова). Имплантация азота впоследствии стала широко применяться при создании структур «кремний на изоляторе», а также для синтеза диффузионных барьерных слоев. Нами было установлено парадоксальное явление – резкое повышение концентрации доноров при «горячей» имплантации азота в кремний, предварительно сильно легированный бором [3]: в этом случае концентрация доноров может быть доведена до рекордно высоких значений ($>10^{21}$ см³), на порядок превышающих концентрацию бора, что и сейчас представляет практический интерес.

Занимаясь «азотной» тематикой, мы обнаружили, что слои, содержащие мелкие доноры, формируются после отжига при облучении ионами инертных газов, и отнесли этот феномен к радиационной активации азота, исходно растворенного в кремнии. В настоящее время этот вопрос требует дополнительных исследований. Вопрос важен в связи с тем, что облучение ионами нелегирующих примесей применяется в технологии создания сверхмелких *p-n* переходов для предварительной аморфизации, а также в инженерии дефектов.

Результаты описанного цикла работ систематизированы в монографии [4], где приведены соответствующие ссылки.

Дефектообразование при ионной имплантации

Одна из ключевых проблем ионной имплантации – образование радиационных дефектов и их поведение при отжигах. Прежде всего, необходимо знать распределения дефектов, генерированных в каскадах атомных столкновений. Наиболее простой способ решения этой задачи – моделирование процессов атомных столкновений методом Монте-Карло. К началу наших работ была опубликована единственная статья (Оэна и Робинсона), где этот метод был реализован, но лишь для частного случая, когда учитываются только упругие столкновения. Между тем, в большинстве реальных случаев присутствуют как упругие, так и неупругие столкновения. Кроме того, в указанной работе расчет касается распределений внедренных ионов, а не генерируемых ими дефектов. Алгоритм Монте-Карло был нами разработан для общего случая и реализован для конкретных пар ион – твердое тело [5]. При этом впервые было показано, что

максимумы распределений дефектов и примеси не совпадают.

От этой «старой» работы можно перебросить мостик в сегодняшний день. В настоящее время актуальной задачей является исследование систем, содержащих нановключения металлов и полупроводников в диэлектрических матрицах. Одним из наиболее эффективных методов модификации свойств таких систем служит ионное облучение большими дозами, при которых происходит перемешивание атомов включения и матрицы. Компьютерное моделирование данного процесса потребует обобщения того алгоритма Монте-Карло, которое применялось в нашей работе, а впоследствии и в широко известной программе TRIM.

Программа Монте-Карло позволяет рассчитывать распределение и концентрации только первичных дефектов, т.е. без учета последующей их эволюции – диффузии, рекомбинации, объединения в комплексы. Между тем, именно эти процессы в конечном счете определяют нарушения кристаллической решетки в случае имплантации при комнатной или повышенной температуре. Нами была разработана диффузионно-коагуляционная модель накопления дефектов [6], позволившая объяснить важную закономерность – зависимость результирующей степени повреждений от плотности ионного тока. Была показана возможность влияния силовых полей – электрического и упругого на концентрацию и распределение устойчивых радиационных дефектов [7], выполнены соответствующие расчеты и поставлены эксперименты, подтвердившие наличие такой зависимости [8, 9]. В настоящее время, в связи с инженерией дефектов, эти работы, в которых предложен один из методов управления системой дефектов, вновь приобретают актуальность.

Из экспериментальных работ коллектива по накоплению радиационных дефектов при ионном облучении полупроводников особенно интересны исследования, выполненные с использованием разработанной методики регистрации характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого ионами в режиме каналирования [10–12]. Эта методика позволяет следить *in situ* за степенью радиационного повреждения. Неожиданно оказалось (на примере кристаллов InSb), что процесс накопления немонотонен и испытывает осцилляции. Такой результат показывает, что «жизнь» дефектов при ионной имплантации богаче, чем обычно принято считать, и этот вопрос требует дальнейших исследований. На это было обращено внимание в некоторых современных работах.

Другой цикл работ был связан с так называемым «свеллингом» или распуханием (П.В. Павлов, В.С. Туловчиков, Ю.А. Данилов) [13]. Оказалось, что для некоторых полупроводников (например, InSb) объем подвергнутых облучению слоев резко увеличивается вследствие образования пор. Авторы детально исследовали закономерности этого интересного явления. Оказалось, в частности, что масштаб свеллинга зависит от структурного совершенства исходного материала – чем меньше в нем исходных дефектов, тем сильнее свеллинг, так что измерение величины распухания может служить способом определения степени упорядоченности полупроводника и использоваться, например, для оценки качества обработки поверхности и для разбраковки пластин перед их запуском в производство приборов (типа фотоэлектронных линеек). Морфология и кристаллическая структура свеллинговых слоев на InSb были нами исследованы в электронном микроскопе [14]). Поскольку свеллинговый слой представляет собой фактически наноструктурированный материал («квантовая губка»), с точки зрения современного интереса к материалам подобного рода целесообразно было бы изучить детально оптические (в частности, люминесцентные) и электронные свойства: еще один мостик от прежних работ лаборатории к современности.

Аморфизация

Аморфизация полупроводников – одно из важнейших явлений при ионном облучении. К началу наших работ публикации по данному вопросу практически отсутствовали. В ранней работе [15] утверждалось об аморфизации кремния в условиях, при которых ее, согласно позднее установленным закономерностям, быть не должно. Таким образом, наша публикация 1964 года [16], где был сделан вывод об аморфизации Ge ионами средних энергий, была по существу первым достоверным сообщением об этом явлении. А прямое доказательство аморфизации германия было получено независимо нами [17] и Парсоном [18] в 1965 году. Вскоре нами впервые был расшифрован ближний порядок аморфизованного германия [19] и положено начало до сих пор не прекращающейся дискуссии о механизме аморфизации алмазоподобных полупроводников: является ли этот процесс фазовым переходом в твердотельном состоянии (как результат накопления дефектов, приводящего к энергетической выгоде превращения) или следствием локального плавления в

каскадах смещения с последующей быстрой закалкой. Несмотря на громадное число работ по этой проблеме (особенно богатую информацию дало моделирование методом молекулярной динамики), вопрос о механизме аморфизации еще не решен окончательно. Молекулярная динамика, при которой прослеживается движение атомов после сообщения одному из них некоторой заданной энергии, не вполне адекватна (во всяком случае, не всегда) реальной ситуации при ионном облучении по следующим причинам. Во-первых, в каскадах энергия сообщается (практически одновременно) многим близко расположенным атомам, и эта энергия – разная по величине для разных атомов, причем начальные условия зависят от массы и энергии налетающего иона. Во-вторых, молекулярная динамика не учитывает вторичные процессы, протекающие гораздо позже, чем заканчивается слежение за движением атомов при моделировании. В-третьих, вторичные процессы изменяют состояние кристалла, так что в процессе облучения налетающие ионы «видят» каждый раз новое состояние. Пространственные масштабы в обычных молекулярно-динамических расчетах недостаточно велики для корректного учета реальной ситуации. Все это требует иного подхода по сравнению с традиционной молекулярной динамикой.

Нами была предложена [20] «механическая» модель аморфизации, которая опирается на новые данные о существовании в аморфизованном кремнии «блоков» с размерами, существенно более крупными по сравнению с межатомными расстояниями. Согласно этой модели, под действием нескомпенсированных сил, связанных с флуктуацией в распределении радиационных дефектов (нанометрового масштаба), по мере накопления дефектов происходят повороты блоков, приводящие к аморфизации. С учетом того, что внутри блоков ближний порядок не идеален, данная модель приводит к модели аморфного состояния, являющейся комбинацией кристаллитной модели и модели непрерывной сетки, как крайних случаев. По нашему мнению, комбинированная модель более всего отвечает реальности, по крайней мере, для случая ионного облучения.

Нами была прослежена прямая связь между способностью алмазоподобных полупроводников к аморфизации и их механическими свойствами [21]. На первый взгляд, такая связь противоречит сказанному выше: казалось бы, чем больше модуль сдвига, тем сильнее кристалл должен «сопротивляться» повороту блоков и, следовательно, аморфизации. На самом деле

здесь нет противоречия: чем выше жесткость вещества с ковалентной связью, тем большая энергия в нем накапливается при одной и той же степени локальной деформации в области дефекта, и для создания термодинамического стимула перехода в аморфное состояние требуется меньшая концентрация запасенных дефектов.

Из экспериментальных работ нашей группы по проблеме аморфизации следует отметить определение критических доз аморфизации при ионном облучении алмазоподобных полупроводников в зависимости от массы ионов (при комнатной температуре), а также от плотности ионного тока и температуры [4, 9]. Наиболее интересной особенностью, отмеченной в этих работах, является обнаружение для легких ионов, помимо основного пика, расположенного вблизи максимума потерь энергии, второго пика в распределении радиационных повреждений – у самой поверхности, приводящего к образованию отдельного – поверхностного аморфного слоя в кремнии [22]. Это было первое (наряду с [23]) свидетельство существования данной особенности; позднее ее изучению было посвящено большое число работ.

Актуальность указанной закономерности возросла в последние годы в связи с исследованиями и разработками в области нанокристаллических материалов. Для них роль поверхностных явлений особенно велика ввиду большого отношения поверхности к объему кристаллита. Фактически приповерхностный слой, о котором идет речь в случае поверхностной аморфизации, может занимать весь объем нанокристалла. Это объясняет облегченную аморфизацию нанокристаллических полупроводников. Было бы интересно исследовать аморфизацию наноструктур (в том числе многослойных) в зависимости от их геометрических параметров. Как известно, аморфные кластеры обладают повышенной стойкостью к кристаллизации, что часто влияет неблагоприятно на их люминесцентные свойства. Поэтому важно выяснить минимальный размер нанокристаллита, при котором возможно сохранение в нем неаморфизованной зоны, служащей затравкой при твердотельной кристаллизации или играющей роль самостоятельной квантовой точки.

Структурно-фазовые превращения

Аморфизация – важный, но не единственный вид структурно-фазовых превращений при ионном облучении. Другие виды превращения – ионно-стимулированная кристаллизация аморфных полупроводников, полиморфные превра-

щения, ионный синтез. Все эти аспекты также исследованы в наших работах, часть из которых были пионерными.

Ионно-стимулированная кристаллизация

При исследовании дозовой зависимости кристалличности полупроводников, подвергаемых ионному облучению, мы обратили внимание на то, что не всегда аморфизация является конечным этапом превращений. Ранее группой Н.Н. Герасименко был установлен так называемый эффект «больших» доз в Si, когда при облучении ионами B^+ , P^+ , As^+ с ростом дозы кремний аморфизовался, но при дальнейшем возрастании дозы оказывался кристаллическим [24]. Мы детально изучили это явление [25] и выяснили, что эффект носит терморadiационный характер и обусловлен «химическим» влиянием примесей, уменьшающим энергии связи атомов. В последнее время аналогичный эффект привлекается для объяснения особенностей влияния ионного легирования донорами и акцепторами аморфных нанокластеров кремния.

Последовательность переходов структуры типа кристалл – аморфное состояние – кристалл с ростом дозы наблюдалась нами при ионном облучении не только кремния, но и других полупроводников, например, InSb [26]. Однако детальных исследований условий и механизмов такого рода переходов до сих пор не проводилось. Открытым остается вопрос – только ли при облучении ионами химически активных примесей наблюдается эффект больших доз? (В [26] переход аморфное состояние – кристалл наблюдался при облучении ионами инертного газа.)

Недавно нами установлено (по данным фотolumинесценции и электронографии) образование наноструктурированного состояния при облучении кремния большими дозами Ne^+ , в том числе на глубинах, существенно превышающих пробег ионов [27]. Этот результат возвращает нас к проблеме эффекта больших доз (а также к вопросу об эффекте дальнего действия, см. ниже). Актуальность подобных исследований возрастает в связи с новейшими практическими применениями инженерии дефектов, например, с задачей формирования центров дислокационной люминесценции в кремнии.

Полиморфные превращения

Ионная имплантация способна формировать состояния, далекие от равновесия. В связи с этим большой интерес представляет собой изучение возможности образования новых фаз, в том числе аллотропных модификаций, при ион-

ном облучении. Эти исследования нами проводились в двух направлениях: полиморфные превращения в пленках переходных металлов и образование «необычных» модификаций алмазоподобных полупроводников.

По первому направлению исследовалась структура пленок Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, Ta, W, подвергнутых облучению ионами Ag^+ , N^+ , C^+ с энергией 40 кэВ и дозами $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [9, 28]. Исходные пленки имели структуру, соответствующую массивным материалам (ГЦК, ГПУ или ОЦК), а в результате облучения, независимо от сорта иона, наблюдался переход в другую модификацию, обладающую одной из плотноупакованных решеток – ГЦК или ГПУ.

Так как вакуум при нанесении пленок и облучении был недостаточно высоким ($10^{-3} - 10^{-4} \text{ Па}$), нельзя полностью исключить, что превращения были связаны с наличием неконтролируемых примесей (O, C, N). Однако, анализ совокупности наших и литературных данных по структуре «примесных» фаз (карбидов, нитридов, оксикарбидов, оксинитридов, оксидов), по параметрам элементарных ячеек, термостойкости и некоторым свойствам облученных пленок (например, температуры Кюри пленок Ni), а в отдельных случаях и их примесного состава, привел к выводу о том, что наблюдаемые превращения можно рассматривать как полиморфные, стимулированные дефектообразованием. Роль примесных атомов при этом сводится к тому, что они, связываясь с дефектами в устойчивые комплексы, препятствуют их аннигиляции, во-вторых, закрепляют (делают более устойчивой) новую метастабильную фазу. Фактически образующиеся фазы можно рассматривать как концентрированные твердые растворы газообразующих примесей в плотноупакованных структурах (ГЦК и ГПУ) аллотропных модификаций соответствующих металлов. Движущей силой превращений являются сдвиговые механические напряжения, связанные с дефектами и примесями, которые к тому же, повышая свободную энергию твердого тела, создают термодинамический стимул для превращения. Если в алмазоподобных кристаллах, где сдвиговые деформации в масштабах, существенно превышающих наноразмеры, при комнатных (и более низких) температурах затруднены наличием ковалентных связей, и сброс избыточной энергии, обусловленной радиационными дефектами, сопровождается аморфизацией, то в более пластичных телах – металлах такой сброс приводит к взаимному сдвигу атомных плоскостей и формированию соответствующих плотноупакованных фаз.

Следует отметить, что к этим исследованиям целесообразно было бы вернуться на новом уровне, с использованием современного арсенала аналитических средств. Их актуальность связана, например, с проблемами создания таких тонкопленочных объектов, как спинтронные структуры, коррозионно-стойкие покрытия и др. (Например, при исследовании влияния ионного облучения на пленки переходных металлов (Fe, Co, Ni) нами был установлен интересный эффект продольного отрицательного магнитосопротивления [29], предположительно связанный с внесением протяженных дефектов.)

Формирование метастабильных фаз

Нами путем ионного облучения был впервые синтезирован ряд «экзотичных» фаз, образование которых обусловлено высокой степенью неравновесности состояния вещества в условиях ионного облучения. При облучении поликристаллических пленок InSb ионами Ne^+ (150 кэВ) расшифровка структуры ближнего порядка методом электронографии показала [30], что при дозе $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ происходит «нормальная» аморфизация, а при большей дозе ($8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) формируется аморфная фаза со структурой ближнего порядка типа NaCl. Такая структура образуется из стабильной (сфалеритной) фазы путем перехода атомов одного из компонентов в октаэдрические пустоты подрешетки другого компонента.

При высокотемпературном (500–700°C) облучении кремния ионами As^+ и V^+ обнаружено [31] образование новой – вюрцитоподобной фазы Si, о которой до этого упоминалось в [32] в связи с эффектом больших доз, и которая позднее была заново «открыта» другими авторами. Образование этой фазы может происходить по тому же механизму, что и выше указанные полиморфные превращения при облучении пленок переходных металлов, т.е. путем взаимных сдвигов плотноупакованных плоскостей, а также путем роста новой фазы на дефектах упаковки, служащих ее зародышами. Фазовому переходу при высоких температурах способствует повышение пластичности кремния, т.е. приближение его механических свойств к механическим свойствам металлов. В случае облучения более пластичного по сравнению с Si полупроводника InSb формирование вюрцитной (метастабильной) фазы наблюдалось нами [33] при облучении Ne^+ (180 кэВ) уже при комнатной температуре.

Новая модификация углерода – со структурой типа ГЦК наблюдалась нами [9, 34] при больших дозах облучения пленок графита ио-

нами Ar^+ , N^+ , Ne^+ . Эта модификация отличается относительно высоким удельным сопротивлением (на 1–2 порядка больше, чем у графита) и большей твердостью (до 8 единиц по шкале Мооса). Данная фаза может быть образована путем заполнения центра плоской гексагональной ячейки графитной сетки атомом углерода с последующим взаимным сдвигом плотноупакованных базисных плоскостей. Данная фаза отличается от широко известных теперь цепочечных (карбин) и молекулярных (фуллерены) фаз углерода, равно как от алмаза и лонсдейлита.

Ионный синтез

Синтез новых фаз при ионном облучении – наиболее практически важный вид ионно-стимулированных структурно-фазовых превращений. Так, синтез скрытых слоев SiO_2 путем имплантации кислорода в кремний – это способ создания структур «кремний на изоляторе», широко применяемый в современной микроэлектронике. Исторически первой работой, в которой такой синтез исследован, была работа нашей группы [35]. Позднее нами был выполнен большой цикл исследований по ионно-лучевому формированию слоев Si_3N_4 (см. например, [36]), которые все чаще применяются вместо оксидных слоев (наряду с оксинитридными) при создании указанных структур. В последнее время эти работы были продолжены на кафедре ЭТТ, и были найдены способы улучшения изолирующих свойств Si_3N_4 , а также синтезированы наноструктурные слои на основе пленок Si_3N_4 путем ионной имплантации Si^+ . Среди наиболее интересных результатов, полученных нами по ионному синтезу Si_3N_4 , следует отметить изучение ближнего порядка, установление локальной (дендритной) кристаллизации при отжиге [36], разработку П.В. Павловым структурной модели ионного синтеза Si_3N_4 (см. ниже). Практический интерес представляет синтез диэлектрических слоев при так называемых субстехиометрических дозах, когда концентрация имплантированных атомов N (без учета их перераспределения) недостаточна для образования фазы Si_3N_4 . Образование достаточно высокоомных слоев при этих дозах удешевило бы получение КНИ-структур. Обычно полагают, что при таких дозах в процессе отжига происходит «подтягивание» азота к области максимума распределения пробегов, и это приводит к формированию там стехиометрической фазы. Однако, всегда ли такая картина соответствует действительности? Исследуя электрические свойства ионно-синтезированных слоев [37], мы пришли к выводу о возможности обра-

зования при низких дозах субстехиометрической фазы Si_xN_y , представляющей фактически сильно легированный азотом аморфный кремний ($\alpha\text{-Si:N}$), сходный по свойствам с $\alpha\text{-Si:H}$.

Кроме SiO_2 и Si_3N_4 , нами впервые осуществлен синтез ряда соединений типа A_3B_5 и A_3B_4 путем имплантации ионов пятой и четвертой групп (B^+ , N^+ , P^+ , As^+ , C^+) в пленки алюминия [38]. При этом в случае имплантации четырех последних видов ионов структура синтезированных фаз соответствовала равновесным фазам (либо представляла собой аморфный аналог равновесной фазы), тогда как при имплантации B^+ имело место формирование «экзотичной» фазы AlB с решеткой типа NaCl . Как и в предыдущих случаях, формирование тех или иных фаз логично вписывается в концепцию структурного соответствия (см. ниже), а также подтверждает роль локальных упругих напряжений, вносимых как самой имплантируемой примесью, так и радиационными дефектами. С точки зрения современного интереса к наноструктурным объектам следует обратить внимание на факт резкого замедления роста включений широкозонного полупроводника AlN после формирования мелких кристаллитов новой фазы. Такие композиты (нанокластеры диэлектрика или полупроводника в металлической матрице) – антиподы интенсивно исследуемых композитов типа «нанокластер металла в диэлектрической матрице» – еще ждут исследования электронных свойств.

Получение слоев кристаллического и особенно нанокристаллического карбида кремния (SiC) в настоящее время вызывает повышенный интерес, в частности, с точки зрения оптических свойств этого широкозонного полупроводника. Наши работы по ионному синтезу SiC (к сожалению, опубликованные в малодоступном издании [39]), были одними из первых по ионному синтезу SiC . (Более полно эти результаты позднее изложены в докторской диссертации [9]). Данные электронографии и ИК-пропускания свидетельствуют о том, что при комнатной температуре облучения имплантация C^+ в Si формирует фазу $\alpha\text{-SiC}$ уже без отжига, а после отжига при 700°C и выше образуется кубический карбид кремния $\beta\text{-SiC}$. То, что формируется именно кубический SiC , а не более распространенная высокотемпературная фаза гексагонального $\alpha\text{-SiC}$, еще раз подтверждает изложенный далее принцип структурного соответствия. Для нанoeлектроники представляет интерес формирование путем ионной имплантации Si^+ нанокристаллов кремния внутри ионно-синтезированного слоя SiC . Поскольку ширина запрещенной

зоны Si меньше, чем SiC , кремниевые нанокристаллы должны обладать свойствами квантовых точек.

*Принцип структурного соответствия
при фазовых превращениях
в условиях ионного облучения*

Превращения в твердых телах при ионном облучении носят сильно неравновесный характер в силу генерации радиационных дефектов, большой амплитуды колебаний атомов в пиках смещения, локальных напряжений, генерации акустических и нелинейных волн и т.д. Это существенно ограничивает возможности применения классических теорий фазовых превращений, особенно при низких температурах (включая температуры, близкие к комнатным). Известную помощь в объяснении характера тех или иных превращений, а также в их прогнозировании может дать принцип структурного соответствия, сформулированный нами [9] на основе обобщения своих и литературных данных.

Частный вид данного принципа («правило приспособления») был предложен П.В. Павловым [40] на примере ионного синтеза Si_3N_4 . Им было показано, что конфигурация структурных составляющих $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (три тетраэдра SiN_4 , соединенные вершинами) образуется при имплантации азота в Si посредством относительно небольших поворотов тетраэдров, из которых построен кристалл кремния (с заменой азотом части атомов Si), т.е. новая фаза как бы приспосабливается к структуре материнской фазы.

Принцип структурного соответствия является обобщением правила приспособления и заключается в том, что из набора фаз, которые могут в принципе формироваться при ионной имплантации, преимущественно образуются те, структура которых получается из исходной путем относительно небольших перестроек (превращения первого рода), а также либо сопрягается с исходной фазой эпитаксиально (если речь идет о синтезе слоя), либо эндотаксиально – в случае образования кристаллитов новой фазы внутри слоя исходного вещества (превращения второго рода).

Превращения первого рода характерны для веществ с преимущественно ковалентной связью, например, ионный синтез SiO_2 , Si_3N_4 , SiC , тогда как превращения второго рода типичны для тел с высокой пластичностью (металлы, полупроводники при «горячей» имплантации и т.д.). Выше уже говорилось, что структурные переходы типа ОЦК–ГЦК, ОЦК–ГПУ, ГЦК–ГПУ и ГПУ–ГЦК при облучении пленок металлов могут реализоваться путем взаимного

скольжения плотноупакованных атомных плоскостей или таких же скольжений, но дополненных раздвижками плоскостей и небольшим изменением атомных конфигураций. Перестройки указанного типа могут объяснить и синтез фаз A_3B_5 при имплантации ионов пятой группы в алюминий, формирование метастабильной фазы AlB, структуры a-InSb типа NaCl, ГЦК-фазы углерода.

Важным фактором при ионно-лучевом формировании фаз являются также локальные механические напряжения, возникающие либо при самой имплантации, либо в процессе отжига. Так, примесь углерода при совместной имплантации Si^+ и C^+ с целью формирования наноструктурированной системы $SiO_2:Si:C$ способствует замедлению роста нанокристаллов Si. В подобных случаях локальные напряжения связаны с разницей в атомных радиусах атомов. Другим примером является локальная кристаллизация ионно-синтезированных слоев Si_3N_4 , предположительно обусловленная полями упругих напряжений вокруг дислокаций в подложке [36].

Эффект дальнего действия

Из эффектов, обнаруженных нами в процессе исследований по ионной имплантации, пожалуй, наибольший резонанс и не утихающие до сих пор дискуссии вызвал эффект дальнего действия. Специалисты в области ионной имплантации, как правило, придерживаются мнения, что имплантируемые ионы (если не считать диффузионной разгонки) и радиационные дефекты локализуются на глубинах порядка пробега ионов R_p , тогда как нами обнаружено, что при облучении металлических фольг с толщинами в несколько десятков мкм и пластин кремния с толщиной в сотни мкм изменения структуры, свойств, а иногда и химического состава обнаруживаются на стороне, противоположной облучаемой. Здесь мы не будем подробно обсуждать этот интереснейший эффект (см. например, [41, 42]). Заметим лишь, что его не следует смешивать с явлением, которое некоторые авторы тоже называют «эффектом дальнего действия», но которое обычно наблюдается лишь при больших дозах и/или при больших плотностях ионного тока, а также при импульсном облучении, когда существенную роль играют такие факторы, как сильный нагрев вещества и очень высокий уровень механических напряжений. Используемые авторами этих работ модели не применимы в нашем случае.

Позднее выяснилось, что изучаемый нами эффект дальнего действия имеет место не только

при ионном облучении, но и при других видах воздействия на поверхность твердого тела: при облучении электронами, фотонами, при интенсивном химическом травлении, ультразвуковом воздействии и др. Наиболее детально нами исследовано влияние светового облучения (см. [43] и ссылки там). При этом оказалось, что ключевую роль в закономерностях данного явления играет тонкая диэлектрическая пленка, например, естественный окисел на поверхности.

Найденные в случае облучения светом закономерности заставили вернуться к изучению эффекта дальнего действия при ионном облучении и выполнить некоторые дополнительные эксперименты, которые продемонстрировали удивительную аналогию между явлениями при этих двух видах воздействия, резко отличающихся энергией бомбардирующих частиц – порядка 10^5 эВ при ионном и порядка 1 эВ при световом облучении.

В настоящее время модели эффекта находятся еще в стадии формирования. Важно отметить, что ионное облучение вывело нас на новый широкий класс явлений в твердых телах, подвергаемых внешнему воздействию. Этот класс явлений, в последнее время заинтересовавший ряд групп ученых, заслуживает глубокого исследования. Данная область физики твердого тела, по-видимому, связанная с рассмотрением нелинейных колебаний цепочек атомов или их групп (так называемых «бризеров») и взаимодействия бризеров с дефектами, находится еще в начальной стадии развития. Но уже сейчас ясно, что она носит междисциплинарный характер, тесно соприкасаясь с некоторыми проблемами химии, биологии и, возможно, медицины.

Ионная имплантация и наноэлектроника

В последние годы исследования нашей группы в области ионной имплантации были направлены в основном на создание и исследование наноструктурированных слоев путем имплантации ионов кремния, а также углерода в оксидные материалы. (Этой теме посвящена отдельная публикация). Актуальность данных исследований обусловлена стремлением сохранить на новом этапе развития микроэлектроники – при переходе к нано- и оптоэлектронике – кремний и кремниевую технологию в качестве базовых. Ионная имплантация оказалась одним из наиболее эффективных способов создания кремниевых наноструктур. В работах, посвященных данной проблеме, мы во многом использовали тот багаж результатов, который был

нами накоплен ранее. Для нанокристаллических материалов физика ионной имплантации имеет свою специфику и требует более тонкого арсенала методов исследований, что открывает новое поле деятельности. Основное достижение коллектива в данной области – сравнение основных закономерностей формирования светолучающих нанокластеров кремния (и Si_xC_y) в разных оксидных матрицах. При этом использование единого подхода позволило исключить факторы, обусловленные различием методик. Выявлены возможности и ограничения способа управления люминесцентными свойствами структур путем ионного легирования донорными и акцепторными примесями, установлены факторы, влияющие на люминесценцию нанокристаллов и роль этих факторов в различных матрицах. В настоящее время возникла задача исследования процессов образования и свойств более сложных ионно-синтезированных наноструктур на базе оксидов, в которые будут инкорпорированы полупроводниковые, металлические нанокластеры и редкоземельные элементы (эрбий).

Заключение

В данном ретроспективном очерке развития исследований в НИФТИ ННГУ в области ионной имплантации мы постарались выделить наиболее важные, а также недостаточно освещенные ранее в литературе достижения за длительный период, показать актуальность ряда из них в современных условиях и указать нерешенные проблемы. Мы не касались прикладных исследований, что требует отдельного рассмотрения. В большинстве своем они базировались на изложенных здесь результатах.

В настоящее время проблема внедрения результатов исследований в отечественное производство ставится перед учеными страны все более остро. К сожалению, востребованность научных разработок в области ионной имплантации ограничена ситуацией, сложившейся в последние десятилетия в отечественной электронной промышленности. Однако можно надеяться, что в ближайшем будущем эта ситуация изменится в связи с вниманием, проявляемым к развитию в нашей стране нанотехнологий.

Усиление материально-технической базы института и присвоение университету ранга Национального исследовательского позволяет проводить исследования на более высоком, чем ранее, уровне, что ставит перед коллективом новые ответственные задачи. Сложившееся в

коллективе сочетание опытных кадров старшего поколения и молодежи создает предпосылки для успешного решения этих задач. Слабым местом пока является физически и морально изношенный парк имплантеров, обновление которого стало насущной проблемой.

Список литературы

1. Mayer J.W., Eriksson L., Davies J.A. Ion implantation in semiconductors Silicon and Germanium. N. Y. – L.: Academic Press, 1970. 300 p.
2. Ryssel H., Ruge I. // Ionenimplantation. Stuttgart: V.G. Teubner, 1978. 304 p.
3. Тетельбаум Д.И., Зорин Е.И., Лисенкова Н.В. // ФТП. 2004. Т. 38. В. 7. С. 808–810.
4. Зорин Е.И., Павлов П.В., Тетельбаум Д.И. // Ионное легирование полупроводников. М.: Энергия, 1975. 129 с.
5. Павлов П.В., Тетельбаум Д.И., Зорин Е.И. и др. // ФТТ. 1966. Т. 8. № 9. С. 2679–2687.
6. Морозов Н.П., Тетельбаум Д.И., Павлов П.В. и др. // ФТП. 1975. Т. 9. Вып. 12. С. 2292–2295.
7. Morozov N.P., Tetelbaum D.I. // Phys. Stat. Sol. (a). 1979. V. 51. № 2. P. 629–640.
8. А.с. 716443 СССР, МКИ² Н 01 L 21/265. Способ легирования полупроводников / Зорин Е.И., Морозов Н.П., Павлов П.В., Тетельбаум Д.И. №2463580/18-25; заявлено 18.03.77
9. Тетельбаум Д.И. Дис. «Вторичные процессы при ионной имплантации полупроводников» д-ра физ.-мат. наук. Новгород: ГГУ, 1987. 482 с.
10. Горшков О.Н., Тетельбаум Д.И. // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений». 1981. № 2. С. 120–122.
11. Горшков О.Н., Тетельбаум Д.И. // Тез. докл. 17 Всесоюз. совещ. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М.: МГУ, 1987 г. С. 104.
12. Анисимов С.И., Васильев В.К., Горшков О.Н. и др. // Труды 9 Всесоюз. совещ. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М.: МГУ, 1979. С. 192–194.
13. Павлов П.В., Данилов Ю.А., Туловчиков В.С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. С. 1111–1114.
14. Герасимов А.И., Михеева Е.В., Павлов П.В. и др. // Физика и химия обработки материалов. 1984. № 2. С. 49–54.
15. Gianola V.F. // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. № 8. P. 868–873.
16. Павлов П.В., Зорин Е.И., Тетельбаум Д.И. // ФТТ. 1964. Т. 6. № 11. С. 3222–3226.
17. Павлов П.В., Тетельбаум Д.И. и др. // Кристаллография. 1967. Т. 12. № 1. С. 155–157.
18. Parsons J.R. // Phil. Mag. 1965. V. 12. № 120. P. 1159–1178.
19. Павлов П.В., Тетельбаум Д.И. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 175. № 4. С. 823–825.
20. Тетельбаум Д.И., Менделева Ю.А. // ФТП. 2004. Т. 46. Вып. 11. С. 1960–1963.

21. Тетельбаум Д.И. // ФТП. 1983. Т. 17. Вып. 6. С. 1045–1048.
22. Gerasimov A.I., Zorin E.I., Pavlov P.V. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 1972. V. 12. № 2. P. 679–685.
23. Романов С.И., Смирнов Л.С. // ФТП. 1976. Т. 10. Вып. 5. С. 876–878.
24. Герасименко Н.И., Двуреченский А.В., Романов С.И. и др. // ФТП. 1972. Т. 6. Вып. 10. С. 1978–1981.
25. Тетельбаум Д.И., Герасимов А.И. // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 11. С. 1301–1303.
26. Семин Ю.А., Тетельбаум Д.И., Ткач Б.Я. // Труды 10 Всесоюзного совещания по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М.: МГУ. 1981. Ч. 2. С. 430–434.
27. Ежевский А.А., Тетельбаум Д.И., Михайлов А.Н. и др. // Известия академии инженерных наук им. А.М. Прохорова. Технология материалов и компонентов электронной техники. 2004. Т. 7. С. 17–27.
28. Павлов П.В., Зорин Е.И., Тетельбаум Д.И. // Международное рабочее совещание по ионному легированию полупроводников. Будапешт. 1976. С. 455–461.
29. Павлов П.В., Тетельбаум Д.И., Курильчик Е.В. и др. // Поверхность. 1987. В. 2. С. 105–108.
30. Герасимов А.И., Тетельбаум Д.И., Хозычева Н.Е. // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 4. С. 811–813.
31. Pavlov P.V., Zorin E.I., Tetelbaum D.I. et al. // IV International Confer. On Ion Implantation in Semiconductors and other Materials. 1977. Tokio. Ch. 7. P. 5–8.
32. Физические процессы в облученных полупроводниках / Под ред. Смирнова Л.С. Новосибирск: Наука, 1977. 296 с.
33. Герасимов А.И., Михеева Е.В., Павлов П.В. и др. // Физика и химия обработки материалов. 1984. № 2. С. 49–54.
34. Анисимов С.И., Сухоруков В.В., Тетельбаум Д.И. // Вопросы атомной науки и техники. Серия Физика радиационных повреждений. 1981. Вып. 4 (18). С. 76–77.
35. Павлов П.В., Шитова Э.В. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 172. № 3. С. 528–530.
36. Pavlov P.V., Kruze T.A., Tetelbaum D.I. et al. // Phys. Stat. Sol (a). 1976. V. 36. P. 81–88.
37. Крузе Т.А., Тетельбаум Д.И., Шитова Э.В. // Электронная техника. Сер. 2. 1981. № 1. С. 15–19.
38. Pavlov P.V., Zorin E.I., Tetelbaum D.I. et al. // Phys. Stat. Sol (a). 1973. V. 19. № 1. P. 373–378.
39. Павлов П.В., Зорин Е.И., Тетельбаум Д.И. // 4 Всесоюзное совещание по росту кристаллов. Ч. 1. Ереван. 1972. С. 76–78.
40. Павлов П.В. // Кристаллография. 1979. Т. 24. Вып. 3. С. 481–486.
41. Tetelbaum D.I., Kuril'chik E.V., Latisheva N.D. // Nucl. Instr. Meth. B. 1997. V. 127/128. P. 153–156.
42. Павлов П.В., Семин Ю.А., Скупов В.Д. и др. // ФТП. 1986. Т. 20. С. 503–507.
43. Тетельбаум Д.И., Курильчик Е.В., Менделева Ю.А. // Поверхность. 2009. № 3. С. 1–11.

**50 YEARS OF ION IMPLANTATION PHYSICS RESEARCH
AT THE PHYSICO-TECHNICAL RESEARCH INSTITUTE OF UNN**

D.I. Tetelbaum

The most important results of fundamental research carried out at the Physico-Technical Research Institute of UNN since 1961 in the field of ion implantation and their relation to topical problems of the last decade are reported. Based on the generalization of these results, some new conclusions are made and published for the first time.

Keywords: ion implantation, fundamental research, generalization of results, relation to current problems.