

## Исследование закономерностей накопления и диффузии титана в кремнии при импульсно-периодической имплантации высокоинтенсивным пучком ионов

*А.И. Иванова\**, *О.С. Корнева*, *И.А. Божко*, *А.В. Гурулев*, *Д.Д. Зайцев*, *И. Мерзляков*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*

*\*bai@tpu.ru*

**Аннотация.** Методы модификации поверхностных и приповерхностных слоев материалов и покрытий ионными пучками находят применение во многих областях науки и техники. Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей накопления и диффузии титана в кремнии при импульсной имплантации высокоинтенсивным пучком ионов. Показана возможность ионного легирования кремния титаном в режиме синергии высокоинтенсивной имплантации ионов и энергетического воздействия пучка на глубинах, почти на 2 порядка превышающих проективный пробег ионов. Представлены результаты исследования микроструктуры ионно-легированных слоев методом просвечивающей электронной микроскопии.

**Ключевые слова:** кремний; титан; ионная имплантация; энергетическое воздействие; модификация поверхности; приповерхностные слои; диффузия атомов.

### 1. Введение

Ионная имплантация является важным инструментом для модификации поверхностей широкого круга материалов для значительного спектра применений в областях фундаментальных исследований и прикладных технологий [1–8]. Облучение высокоинтенсивными пучками ионов низкой энергии может быть использовано в качестве потенциального метода для создания глубоких ионно-легированных приповерхностных слоев по сравнению с традиционными методами имплантации. Этот метод основан на использовании ионных пучков высокой интенсивности с плотностями тока, достигающими нескольких десятков или даже сотен  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Такая высокая плотность тока приводит к радиационно-усиленной диффузии имплантируемых атомов и при одновременном повышении температуры облучаемого материала. Это обеспечивает формирование протяженных ионно-легированных слоев с толщиной от нескольких единиц до десятков и даже сотен  $\mu\text{m}$  [9, 10]. Метод высокоинтенсивной имплантации ионов сверхнизкой и низкой энергии имеет хорошие перспективы технологического использования применительно к формированию протяженных слоев, легированных ионами, имеющими малый радиус и обладающими высоким коэффициентом диффузии. Однако во многих практических применениях для формирования глубоких ионно-легированных слоев при высокоинтенсивной имплантации ионов требуется нагрев обрабатываемого изделия до температур, при которых наблюдается ухудшение микроструктуры. В этой связи, необходим другой подход, при котором приповерхностный слой обрабатываемого изделия будет ионно-модифицирован при облучении, а основная часть материала не подвергнется воздействию высоких температур. Такой метод можно реализовать за счет синергии высокоинтенсивной ионной имплантации, обеспечивающей ионное легирование металлов и сплавов на глубинах, на порядки превышающие проективные пробеги ионов за счет радиационно-усиленной диффузии атомов, и импульсно-периодического энергетического воздействия на приповерхностный слой, способствующего управляемому изменению структурно-фазового состояния ионно-легированных слоев с сохранением структуры и свойств матричного материала [11]. Для реализации метода высокоинтенсивной имплантации ионов с одновременным энергетическим воздействием на приповерхностный слой предполагается использовать импульсный или импульсно-периодический пучок субмиллисекундной длительности. Каждый импульсный ионный пучок обеспечивает нагрев облучаемой

поверхности до температур, способствующих радиационно-усиленной диффузии примеси. Такой импульсный нагрев приповерхностного слоя может быть осуществлен мощным пучком ионов субмиллисекундной длительности. Импульсный характер ионного пучка приводит к тому, что после быстрого нагрева приповерхностного слоя материала в течение импульса имеет место последующее быстрое охлаждение, благодаря отводу тепла внутрь облучаемого материала. Высокоскоростное охлаждение ионно-легируемого слоя обеспечивает улучшение микроструктуры поверхности образца.

В настоящей работе представлены результаты исследований высокоинтенсивной имплантации ионов титана в кремний при частотах импульсов ионного тока до 30 имп/с в условиях динамического перемещения облучаемых образцов относительно сфокусированного ионного пучка. Показана возможность ионного легирования кремния титаном в режиме синергии высокоинтенсивной имплантации ионов и энергетического воздействия пучка на глубинах, почти на 2 порядка превышающих проективный пробег ионов. Представлены результаты исследования микроструктуры ионно-легируемых слоев методом просвечивающей электронной микроскопии.

## **2. Экспериментальная установка и методы исследования**

Экспериментальное исследование проводилось на комплексной установке, оснащённой модифицированным ионным источником Радуга-5М, описанной в работе [12]. Вакуумно-дуговой испаритель генерировал плазму титана в непрерывном режиме при токе разряда от 130 до 170 А. Для экстракции ионов применялся одиночный сеточный электрод в виде части сферы радиусом 130 мм, с размером ячейки сетки  $1 \times 1 \text{ мм}^2$  и прозрачностью 64%. Для отсеки осаждения микрокапельной фракции вакуумно-дугового разряда при генерации титановой плазмы на облучаемую поверхность применялся дисковый электрод, расположенный по оси источника ионов. Генерация пучка осуществлялась в импульсно-периодическом режиме с помощью генератора импульсного напряжения с длительностью импульсов 450 мкс, с амплитудой потенциалов смещения от 30 до 35 кВ. В качестве образцов использовались кремниевые пластины размером  $20 \times 20 \text{ мм}^2$  и толщиной 380 мкм. Мишени были расположены в одном случае на стационарном, а в другом – на вращающемся подложкодержателе. Во втором случае модификация образцов осуществлялась при частоте вращения держателя 8.8 оборотов в минуту.

Исследования закономерностей изменения пространственного распределения титана в кремнии при синергии импульсно-периодической высокоинтенсивной имплантации и одновременного энергетического воздействия ионного пучка на поверхность проводились при частоте импульсов высоковольтного смещения до 30 имп/с. при времени облучения 60 мин. Толщины модифицированного слоя определялись как с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400 N, так и по данным рентгеноспектрального метода на энергодисперсионной приставке Bruker XFlash 4010 сканирующего электронного микроскопа. Электронно-микроскопические исследования образцов из кремния осуществлялись на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Фольга для ПЭМ-исследований изготавливалась по схеме «поперечное сечение» методом ионного травления пучком ионов аргона на установке ION-SLICER EV-09100IS.

## **3. Результаты исследования и обсуждение**

Исследования закономерностей изменения пространственного распределения титана в кремнии при синергии импульсно-периодической высокоинтенсивной имплантации и одновременного энергетического воздействия ионного пучка на поверхность первоначально проводились при размещении образца на стационарном держателе при частоте следования

импульсов до 4 имп/с. В работе [13] образец кремния облучали ионами титана в течение 60 мин в импульсно-периодическом режиме с длительностью импульсов 450 мкс, с амплитудой потенциалов смещения 30 кВ. Ток дугового разряда в данном эксперименте составлял 130 А. Исследования, выполненные с использованием просвечивающей электронной микроскопии, показали, что в этом режиме облучения концентрация титана в приповерхностном имплантированном слое толщиной около 6 мкм оказалась очень высокой. Это приводило к формированию протяженного приповерхностного слоя, содержащего около 60 ат.% титана и 40 ат.% кремния. Кроме того, в этом режиме (при низких частотах следования импульсов) происходил процесс осаждения покрытия титана на поверхность кремния, что приводило к нивелированию режима ионной имплантации. В свою очередь, увеличение частоты следования импульсов в экспериментах, когда образец располагался на стационарном держателе, приводило к перегреву образца до температур, которые способствовали деградации его свойств.

Для уменьшения вероятности импульсно-периодического расплавления приповерхностного слоя были проведены эксперименты при меньшей температуре прогрева всего образца. Это достигалось за счёт динамического перемещения образца, установленного на вращающемся держателе, относительно ионного пучка. Этот вариант обеспечивал уменьшение осаждения плазмы титана в промежутках между импульсами ионного пучка и возможность облучения при высоких частотах следования импульсов.

Первый образец из кремния, установленный на массивном вращающемся держателе, имплантировался ионами титана с импульсно-периодическим энергетическим воздействием в течение 35 мин, при ускоряющем напряжении 35 кВ, длительности импульса 450 мкс, частоте импульсов 25 имп/с. Плотность ионного тока в центре пучка составляла около  $1 \text{ А/см}^2$  при токе дугового разряда 130 А. Для более точного измерения профиля распределения титана по глубине использовалась методика анализа с помощью просвечивающего электронного микроскопа в отдельных точках, как показано на Рис. 1а. Соответствующее Рис. 1а распределение титана в кремнии показано на Рис. 1б.

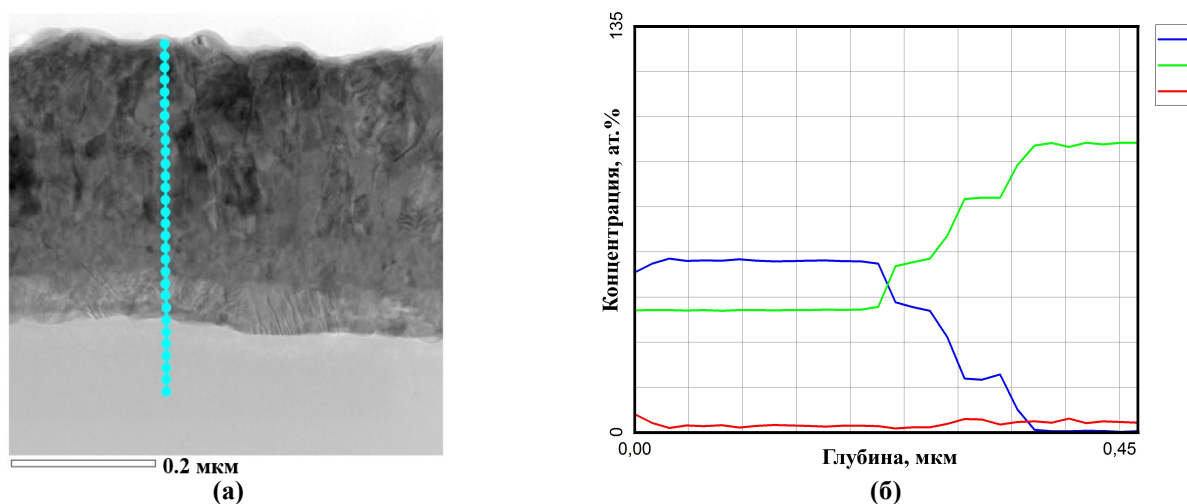


Рис. 1. Результаты исследования образца из кремния на просвечивающем электронном микроскопе. Время воздействия 35 мин.

Представленные результаты показывают, что толщина ионно-легированного слоя составляет около 400 нм. Анализ по точкам показывает ступенчатый характер распределения титана в кремнии на глубинах от 250 до 430 нм. Природа этого явления пока не понятна и требует дальнейшего исследования. Микрофотографии ионно-легированного слоя

демонстрируют формирование мелкозернистой кристаллической структуры с размером зерна около 200 нм.

В имплантированном слое по мере увеличения глубины в образце монокристаллического кремния происходит явное разделение примеси по концентрации. В модифицированном слое можно выделить три области, отличающихся содержанием имплантированных ионов титана: область I, наиболее приближенная к поверхности образца Si и простирающаяся на глубину до 0.2 мкм содержит около 57 ат.% Ti; область II, которая расположена в интервале глубин от 0.2 до 0.3 мкм, содержит около 40 ат.% Ti; и в завершении наблюдается область III, расположенная в интервале глубин от 0.3 до 0.35 мкм, которая содержит около 18 ат.% Ti.

На дифрактограммах образца были обнаружены дифракционные линии, характерные для силицидов титана  $Ti_5Si_3$  (пространственная группа  $P6_3/mcm$ ) и  $TiSi_2$ , а также рефлексы, указывающие на формирование твердого раствора Si на основе  $\alpha$ -Ti (пр. группа  $P6_3/mmc$ ). Количественный рентгенофазовый анализ позволил установить, что преобладающей фазой в образце является силицид титана  $Ti_5Si_3$ , объемная доля которого составляет 66.3 %. Кроме этого имплантированный слой в образце содержит 5.7 об.%  $TiSi_2$  и 28 об.% твердого раствора Si на основе  $\alpha$ -Ti. Формирование в имплантированном слое образца такого многообразия фаз обусловлено скачкообразным изменением содержания имплантируемых ионов титана по глубине модифицированного слоя образца кремния, что было установлено по результатам исследования элементного состава данного образца. Так, наличие на дифрактограмме кремниевого образца линий, характерных для твердого раствора Si на основе  $\alpha$ -титана, обусловлено тем, что при данном режиме ионной имплантации на поверхности монокристаллического кремния формируется модифицированный слой, содержащий около 57 ат.% Ti.

Однако с помощью проведенных электронно-микроскопических исследований было установлено, что формируемый ионно-легированный слой образца состоит из двух подслоев (область 1 и область 2) с явной границей раздела между ними. Данные области в имплантируемом слое образца отличаются не только концентрацией имплантируемых ионов титана, но имеют разный фазовый состав модифицированного слоя. Анализ микродифракционной картины показал, что в наиболее приближенной к поверхности исследуемого образца области 1 имплантированного слоя, где концентрация имплантируемых ионов титана достигает максимального значения, наблюдается формирование двух фаз, обогащенных титаном:  $Ti_5Si_3$  и  $\alpha$ -Ti. По мере удаления от поверхности имплантируемого образца в ионно-легированном слое вблизи границы раздела титан-кремний наблюдается формирование области 2, в которой концентрация титана снижается до 18 ат.% Ti (Рис. 2б). Анализ микродифракционной картины, полученной от данного участка, имплантированного слоя образца показала, что он состоит преимущественно из кристаллитов дисилицида титана  $TiSi_2$ , распределенных в матрице твердого раствора кремния на основе  $\alpha$ -титана. Размер формируемых кристаллитов дисилицида титана  $TiSi_2$  в данном случае составляет около 50 нм.

Увеличение времени ионной имплантации почти в 2 раза до 60 мин с сохранением параметров ионного пучка и энергетического воздействия привело к увеличению ионно-легированного слоя. Профиль распределения титана по глубине в отдельных точках представлен на Рис. 2а. Соответствующее Рис. 2а распределение титана в кремнии показано на Рис. 2б. Как следует из данных рисунка, глубина радиационно-усиленной диффузии титана в кремний увеличилась более чем в 2 раза и составила около 1 мкм. Распределение титана в слое достаточно однородное. Как и в случае облучения образца в течение 35 мин, после облучения образца в течение 60 мин микрофотографии поперечного шлифа

демонстрируют формирование ультрамелкозернистой структуры с размером зерна менее 200 нм. Данные элементного анализа показали, что на всей глубине концентрация титана находится в пределах 30–33 ат%.

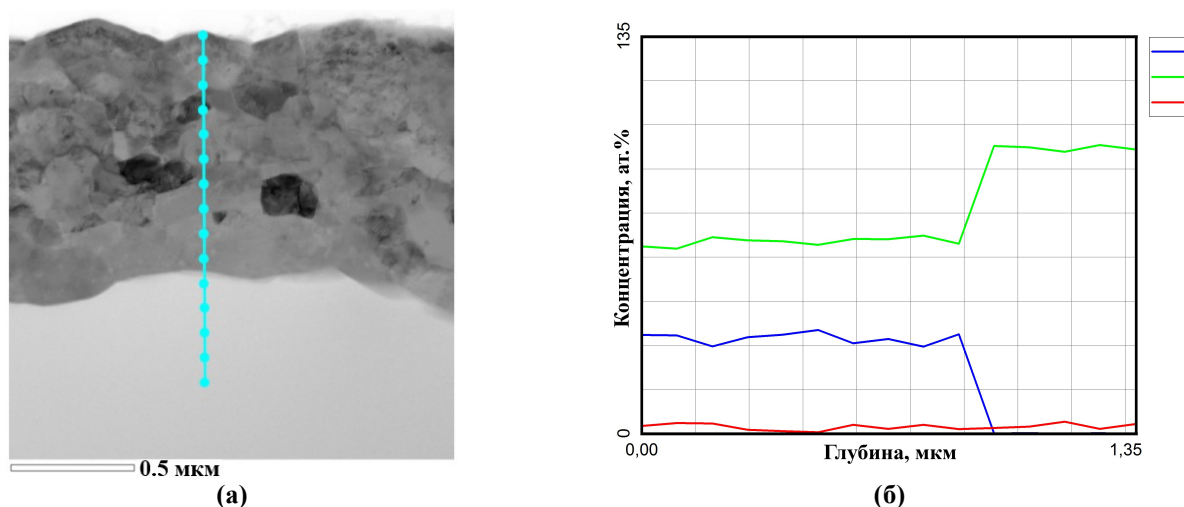


Рис. 2. Результаты исследования образца из кремния на просвечивающем электронном микроскопе. Время воздействия 60 мин.

Дифрактограммы для образца позволили установить, что все присутствующие дифракционные линии принадлежат фазе дисилицида титана  $\text{TiSi}_2$  с орторомбической элементарной ячейкой. Частицы фазы  $\text{TiSi}_2$ , сформированной в ходе имплантации ионов титана в поверхностные слои кремния, преимущественно локализовались вблизи поверхности имплантированного образца. Частицы формируемой фазы  $\text{TiSi}_2$  являлись нанодисперсными, размер которых составлял  $d \approx 25\text{--}30$  нм.

Увеличение тока дугового разряда до 160 А с увеличением средней энергии ионов до 70 кэВ при частоте импульсов 20 имп/с обеспечило еще больший рост толщины ионно-легированного слоя кремния титаном. Как и в предыдущих режимах имплантации, сформированный слой с толщиной, превышающей 1.5 мкм, обнаруживает ультрамелкозернистую структуру, которая отчетливо видна на рис. 3. Концентрация титана на глубине до 1.5 мкм достаточно однородная и составляет около 33 ат%.

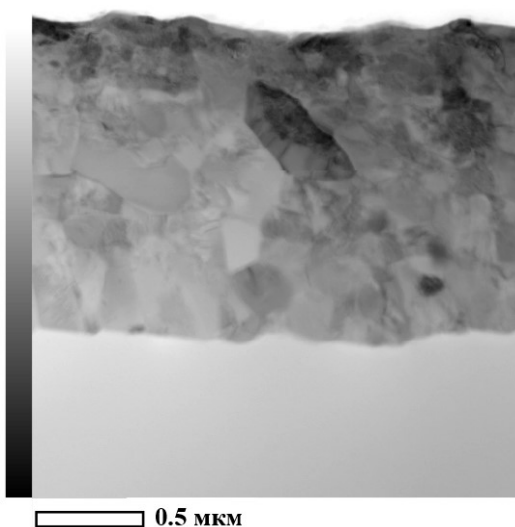


Рис. 3. Микрофотография поперечного шлифа имплантированного образца.

В ходе проведения исследований образца кремния обнаружено, что формируемый при данных условиях имплантированный слой, содержит единственную фазу дисилицида титана  $TiSi_2$ . Формируемый имплантированный слой в образце имеет явно выраженную зеренную структуру. Индицирование микродифракционной картины позволило установить, что имплантированный слой в образце состоит из субмикрорекристаллических зерен  $\alpha-Ti$ , в объеме которых формируются нанодисперсные частицы дисилицида титана  $TiSi_2$ .

#### 4. Заключение

Таким образом, комплекс проведенных исследований показал принципиальную возможность ионного легирования кремния на глубинах, почти на 2 порядка превышающих проективный пробег ионов, в условиях высокоинтенсивной имплантации ионов титана при плотностях тока в диапазоне от нескольких десятков до сотен  $mA/cm^2$  с одновременным импульсно-периодическим энергетическим воздействием пучка субмиллисекундной длительности с высокой плотностью мощности. Установлено, что сверхвысокодозовая имплантация ионов титана в условиях частичного прогрева всего образца ионным пучком и существенного импульсного нагрева поверхности в режиме вращающейся мишени обеспечивала диффузионное легирование кремния титаном в зависимости от времени облучения и плотности ионного тока от 0.4 мкм до более чем 1.5 мкм с образованием субмелкозернистых структур в ионно-легированном слое.

#### Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10061, <https://rscf.ru/project/22-79-10061/>.

#### 5. Список литературы

- [1] J.M. Poate, G. Foti, and D.C. Jacobson (Eds.), *Surface Modification and Alloying by Laser, Ion, and Electron Beams*, Berlin: Springer, 2013.
- [2] J.S. Williams and J.M. Poate (Eds.), *Ion Implantation and Beam Processing*, Orlando: Academic, 1984.
- [3] Yu.P. Sharkeev, N.V. Girsova, A.I. Ryabchikov, E.V. Kozlov, O.B. Perevalova, I.G. Brown, and X.Y. Yao, Dislocation structure in coarse-grained copper after ion implantation, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. **106**, 532, 1995, doi: 10.1016/0168-583X(96)80034-6
- [4] A.I. Ryabchikov, D.O. Sivin, O.S. Korneva, I.A. Bozhko, A.I. Ivanova, Modification of the microstructure and properties of martensitic steel during ultra-high dose high-intensity implantation of nitrogen ions, *Surf. Coat. Technol.*, vol. **388**, 125557, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125557
- [5] H. Mehrer, *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Berlin: Springer Science & Business Media, 2007.
- [6] W. Shockley, US Patent No. 2787564 (02 April 1957).
- [7] A. Anders, *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*, New York: John Wiley & Sons, 2000.
- [8] R. Wei, Low energy, high current density ion implantation of materials at elevated temperatures for tribological applications, *Surf. Coat. Technol.* vol. **83**, 218, 1996, doi: 10.1016/0257-8972(95)02828-5.
- [9] A.I. Ryabchikov, E.B. Kashkarov, N.S. Pushilina, M.S. Syrtanov, A.E. Shevelev, O.S. Korneva, A.N. Sutygina, A.M. Lider, High-intensity low energy titanium ion implantation into zirconium alloy, *Appl. Surf. Sci.*, vol. **439**, 106, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.01.021

- [10] A.I. Ryabchikov, E.B. Kashkarov, A.E. Shevelev, A. Obrosof, D.O. Sivin, Surface modification of Al by high-intensity low-energy Ti-ion implantation: Microstructure, mechanical and tribological properties, *Surf. Coat. Technol.*, vol. **372**, 1, 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.05.020
- [11] A.I. Ryabchikov, High-Intensity Implantation With an Ion Beam's Energy Impact on Materials, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. **49**, 2529, 2021, doi: 10.1109/TPS.2021.3073942.
- [12] A.I. Ryabchikov, D.O. Vakhrushev, S.V. Dektyarev, Features of the formation and diagnostics of powerful metal ion beams with submillisecond duration, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A*, vol. **1057**, 168711, 2023, doi: 10.1016/j.nima.2023.168711
- [13] A.V. Gurulev, A.I. Ivanova, D.O. Vakhrushev, O.S. Korneva, D.D. Efimov, A.A. Chernyshev, Modification of silicon under synergy of high-intensity implantation of titanium ions and energy influence of a high-power ion beam on a surface, *Materials. Technologies. Design*, vol. **6**, 91, 2024, doi: 10.54708/26587572\_2024\_611691