

На правах рукописи



**Чесноков Юрий Михайлович**

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СВЕРХТОНКИХ СЛОЯХ  
МАТЕРИАЛОВ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ НА ОСНОВЕ  $\text{HfO}_2$  И Si,  
ИМПЛАНТИРОВАННОГО  $\text{He}^+$**

1.3.8. – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва 2024

Работа выполнена в лаборатории электронной микроскопии Курчатовского комплекса НБИКС-природоподобных технологий Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»)

Научный руководитель: **Васильев Александр Леонидович**  
кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ресурсного центра зондовой и электронной микроскопии Курчатовского комплекса НБИКС-технологий НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва.

Официальные оппоненты: **Брунков Павел Николаевич**  
доктор физико-математических наук, заместитель директора по научной работе «Физико-технического института имени А.Ф. Иоффе» РАН, г. Санкт-Петербург;

**Боргардт Николай Иванович**  
доктор физико-математических наук, профессор, директор Института физики и прикладной математики Национального исследовательского университета «Московский институт электронной техники», г. Москва г. Зеленоград.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», г. Москва.

Защита состоится 17 октября 2024 г., начало в 15:00, на заседании диссертационного совета 02.1.003.01 на базе НИЦ «Курчатовский институт» по адресу: 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» и на сайте [www.nrcki.ru](http://www.nrcki.ru).

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 02.1.003.01  
доктор физико-математических наук



В.А. Демин

## **Общая характеристика работы**

### **Актуальность темы**

С уменьшением размеров полупроводниковых устройств и ростом количества компонентов в интегральных схемах даже незначительные изменения структуры материалов могут существенно повлиять на рабочие характеристики. В процессе формирования элементы полупроводниковых устройств подвергаются множеству различных воздействий, таких как термический отжиг и имплантация различных ионов, которые могут приводить к фазовым превращениям и изменению микроструктуры. Перед интеграцией новых материалов в технологический процесс проводится исследование тонких слоев или многослойных структур, сформированных на монокристаллической Si подложке. Для исследования используется комплекс комплементарных методов, в том числе просвечивающая электронная микроскопия. Методы просвечивающей электронной микроскопии обладают рядом преимуществ, в первую очередь наиболее высоким среди всех остальных методов пространственным разрешением, позволяющим одновременно получать прямые изображения с атомным разрешением и аналитическую информацию о распределении и валентности химических элементов. В ряде задач только методы электронной микроскопии позволяют однозначно определять морфологию и микроструктуру ультратонких слоев, главным образом такие особенности, как дефекты кристаллической решетки, нанокристаллиты и наноразмерные поры.

В приложении к задаче уменьшения размеров транзисторов типа металл-диэлектрик-полупроводник (МДП-транзистор) решаются несколько задач, направленных на его отдельные элементы – области затвора, стока и истока, канала, подложки. Для уменьшения токов утечки через затвор был произведен переход с диоксида кремния на материалы с высокой

диэлектрической проницаемостью из оксидов металлов, например Hf и Zr. Однако такие материалы легко кристаллизуются во время термических обработок, что вызывает дополнительные токи утечек по границам зерен. По этой причине решаются задачи по подавлению кристаллизации или уменьшения токов по границам зерен. В последнее время HfO<sub>2</sub> привлекает дополнительное внимание наличием резистивного переключения, что позволяет использовать его в качестве материала мемристора. Таким образом, важно контролировать микроструктуру ультратонкого слоя HfO<sub>2</sub> на всех технологических этапах, связанных с температурными воздействиями.

Одновременно, для стока и истока требуется увеличивать кривизну профиля примесей в сильнолегированных областях Si. Однако эффект каналирования при ионной имплантации легирующих элементов приводит к уширению профиля распределения. Каналирование подавляется предварительной аморфизацией тонкого слоя Si подложки посредством имплантации различных ионов. Данный процесс приводит к нежелательному частичному распылению слоя и формированию радиационных дефектов. Таким образом, важно исследовать возможность аморфизации Si посредством имплантации легких ионов с низкой энергией для уменьшения данных негативных эффектов.

Использование тонкого слоя SiGe позволяет повысить подвижность носителей заряда в канале за счет формирования напряженного Si. Эта технология требует использования слоя SiGe без механических напряжений, возникающих из-за рассогласования параметров решетки SiGe и Si. Напряжение снимается за счет формирования дислокаций несоответствия и наноразмерных пор, чего можно добиться, например, имплантацией H<sup>+</sup> или He<sup>+</sup>. По этой причине важно исследовать влияние имплантации ионов H<sup>+</sup> или He<sup>+</sup> с низкой энергией и последующего отжига на дефекты и поры в Si подложке. Помимо этого, предполагается, что формирование наноразмерных пор может повысить радиационную стойкость устройств с подложкой

кремний на сапфире. Под действием ионизирующего излучения происходит генерация электрон-дырочных пар и накопление заряда вблизи канала транзистора влияет на его работу. Поры могут являться дополнительными центрами рекомбинации электро-дырочных пар. Для связи микроструктуры и физических свойств необходимо развивать методики для исследования и анализа трехмерной организации пористого пространства.

В представленной диссертационной работе приводятся результаты исследования микроструктуры и фазовых превращений во время отжига в материалах нанoeлектроники: тонких пленок  $\text{HfO}_2$ , ультратонких имплантированных ионами  $\text{He}^+$  слоев  $\text{Si}$  и структур кремний-на-сапфире методами электронной микроскопии.

**Целью исследований** является определение фазовых превращений и микроструктуры перспективных материалов современной нанoeлектроники: ультратонких слоев  $\text{HfO}_2$  после формирования методом атомно-слоевого осаждения (АСО) до и после отжига, монокристаллического  $\text{Si}$ , имплантированного ионами  $\text{He}^+$  и структур кремний-на-сапфире методами электронной микроскопии, микроанализа и электронной дифракции. Определение связи структурных параметров с электрофизическими свойствами, описание механизмов формирования сверхтонких слоев.

В работе решались следующие **задачи**:

1. Определение влияния температуры формирования тонких слоев  $\text{HfO}_2$  при атомно-слоевом осаждении до и после отжига на процесс кристаллизации. Количественные оценки концентрации и морфологических параметров кристаллических зародышей в тонких слоях  $\text{HfO}_2$  в зависимости от условий формирования. Определение связи ВАХ с реальной структурой систем  $\text{HfO}_2/\text{Si}$ .
2. Определение зависимости микроструктуры ультратонких слоев монокристаллического  $\text{Si}$  от энергии и дозы плазменно-иммерсионной

имплантации ионами  $\text{He}^+$  до и после термических воздействий. Численная оценка параметров аморфных слоев и пористого пространства. Описание процессов аморфизации и порообразования при облучении Si ионами  $\text{He}^+$ .

3. Определение влияния лучевой ионной имплантации  $\text{He}^+$  и последующего отжига на фазовые превращения и микроструктуру систем кремний-на-сапфире. Исследование влияния дозы ионов и параметров отжига на формирование пористого слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и дефектообразование в слоях Si.
4. Разработка методов просвечивающей электронной микроскопии для численной оценки параметров микроструктуры нанопористых материалов.

### **Научная новизна**

1. Впервые показано, как концентрация кристаллитов в АСО  $\text{HfO}_2$  слое до отжига влияет на размеры зерен в слое после отжига. Определено, что увеличение температуры подложки во время формирования слоя вызывает увеличение числа кристаллических зародышей, что приводит к уменьшению размера зерен в поликристаллическом слое. Определено влияние отжига на ВАК характеристики слоя.
2. Впервые показано, что плазменно-иммерсионная имплантация ионов  $\text{He}^+$  с энергией 1-5 кэВ в монокристаллический Si не вызывает формирования захороненного слоя аморфного Si, а аморфный слой формируется на поверхности. Показано, при каких условиях плазменно-иммерсионной имплантации ионов  $\text{He}^+$  формируется аморфный слой от 2 до 30 нм.

3. Впервые методы электронной томографии и реконструкции были использованы для количественного анализа пористого пространства в аморфном и кристаллическом нанопористом Si, сформированном плазменно-иммерсионной имплантацией ионов  $\text{He}^+$  с дозой выше  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Показано влияние отжига на изменение распределения размера пор в аморфном и кристаллическом слоях.
4. Впервые показано, что имплантация ионов  $\text{He}^+$  и последующий отжиг в структурах кремний на сапфире позволяет сформировать в сапфире захороненный пористый слой, оставляя слой Si без изменений. Численно оценено, как изменения дозы ионов и температуры отжига меняют морфологические характеристики пористого слоя.

**Практическая значимость работы.** Полученные результаты исследования позволяют оценить влияние параметров формирования и термической обработки на фазовые превращения и структурные свойства материалов нанoeлектроники (слоев подзатворного диэлектрика, аморфизованных областей стока и истока, тонких нанопористых слоев кремния и сапфира), а также провести корреляцию структурных свойств с электрофизическими параметрами. Представленные в работе результаты важны для понимания физических процессов, происходящих в тонких слоях материалов, используемых в нанoeлектронике, для решения технологических задач по созданию новых и совершенствованию существующих приборов. Разработаны методики количественных оценок особенностей морфологии тонких слоев (в том числе наноразмерных пор) методами просвечивающей электронной микроскопии. Такие методики могут дополнительно пригодиться и для проведения фундаментальных исследований; например,

таким способом автором были исследованы наноразмерные включения в природных алмазах.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Влияние температуры подложки и последующего отжига на микроструктуру ультратонких слоев  $\text{HfO}_2$ , сформированных методом плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения. Зависимость концентрации кристаллических зародышей от температуры подложки во время осаждения.
2. Зависимость морфологических параметров аморфного слоя в приповерхностных слоях Si при плазменно-иммерсионной ионной имплантации от дозы и энергии  $\text{He}^+$ .
3. Формирование пор в Si, подвергнутому плазменно-иммерсионной имплантации  $\text{He}^+$  с дозой более  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Формирование пор сопровождается процессами аморфизации. Определение параметров пор и структуры окружающей поры матрицы при различных энергиях имплантации. Эволюция пористого аморфного и кристаллического Si во время отжига.
4. Адаптация метода электронной томографии для трехмерной реконструкции и определения численных параметров наноразмерных пористых слоев Si и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
5. Результаты исследования влияния дозы имплантированных ионов и параметров отжига на морфологию и количественные характеристики нанопористого захороненного слоя в структуре кремний на сапфире.



### **Апробация результатов работы**

Основные результаты настоящей работы докладывались на следующих всероссийских и международных конференциях:

«XXIV Российская Конференция по Электронной Микроскопии, Черноголовка, 29 мая - 1 июня 2012 г.», «XXVI Российская Конференция по Электронной Микроскопии, Черноголовка, 2 июня - 6 июня 2014 г.», «XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел, Черноголовка, 1-5 июня 2015 г.», «XXVI Российская конференция по электронной микроскопии РКЭМ-2016 г. Москва Зеленоград, 30 мая – 3 июня 2016 г.», «Первый Российский кристаллографический конгресс (РКК-2016), Москва 21-26 ноября 2016 г.», «XXVII Российская конференция по электронной микроскопии, Черноголовка, 26-30 августа 2018 г.».

### **Публикации**

Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 10 статьях в рецензируемых научных журналах и 7 тезисах докладов в трудах российских и международных конференций. Две статьи опубликованы в международных журналах из первого квартиля, что говорит о высоком уровне работ. В трех статьях автор диссертации является первым автором, подтверждая высокий вклад в планирование и проведение экспериментов, анализа результатов и написания основного текста.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 164 страниц с 66 рисунками и 11 таблицами. Список литературы содержит 175 наименований.

### **Личный вклад соискателя**

Автор производил подготовку образцов и исследования методами

электронной микроскопии, а также последующую обработку и интерпретацию полученных данных, включая данные электронной томографии. Получение экспериментальных данных ПЭМ высокого разрешения в различных режимах, электронной томографии, дифракционных картин, спектров для микроанализа, а также подготовка образцов методом фокусированного ионного пучка и другими методами, были проведены автором. Полученные данные были обработаны автором с помощью специализированного программного обеспечения. Исследования проводились в ресурсном центре электронной и зондовой микроскопии НИЦ "Курчатовский институт". Автором были подготовлены к публикации статьи и тезисы докладов на конференциях. В исследованиях, проведенных в соавторстве, автор принимал активное участие в планировании экспериментов, обсуждении результатов и подготовке публикаций.

### **Основное содержание работы**

**Во введении** описана актуальность темы, научная новизна, основные результаты работы.

**В первой главе** приведен обзор научной литературы по тематике исследованных в настоящей работе материалов. В разделе 1.1 приведен обзор тонких диэлектрических пленок на основе  $\text{HfO}_2$ . Рассмотрены необходимость использования материалов с высокой диэлектрической проницаемостью (high-k) в качестве подзатворного диэлектрика вместо  $\text{SiO}_2$ . Описана методика формирования ультратонких пленок методами атомно-слоевого осаждения. Проводится обзор влияния различных факторов, таких как состав прекурсоров, температура осаждения, толщина пленки, воздействие температурного отжига на микроструктуру и электрические свойства ультратонких high-k пленок. Приведен обзор исследований  $\text{HfO}_2$  ультратонких пленок методами электронной микроскопии и комплементарными методами.

В разделе 1.2 приведен обзор влияния имплантации ионов  $\text{He}^+$  на микроструктуру Si и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В начале рассматривается применение методов имплантации легких ионов. Рассмотрены теоретические модели взаимодействия ускоренных ионов с твердым веществом, описывающие образование дефектов и эффект перехода из кристаллического в аморфное состояние. Превышение порога растворимости внедренных элементов может приводить к разделению фаз. В случае имплантации легких ионов может наблюдаться формирование наноразмерных пор, заполненных газом при высоком давлении. Рассматриваются теоретические модели формирования и эволюции наноразмерных пор во время термического отжига. Приведен обзор исследований влияния имплантации  $\text{He}^+$  на изменение микроструктуры Si и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  методами электронной микроскопии и комплементарными методами.

В разделе 1.3 описаны методы исследования микроструктуры материалов. Рассматриваются способы приготовления ламелей, прозрачных для электронов, для исследования образцов методами просвечивающей электронной микроскопии. Описаны устройство микроскопа и принципы формирования изображений высокого разрешения, а также методы микроанализа и томографии.

**Во второй главе** приведено детальное описание всех исследуемых образцов, методы их получения и методы исследования, спецификация использованного оборудования и программного обеспечения для обработки экспериментальных данных.

Тонкие пленки  $\text{HfO}_2$  были сформированы на поверхности монокристаллического Si методом атомно-слоевого осаждения. Имплантация ионов  $\text{He}^+$  в монокристаллический Si производилась методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации. Имплантация ионов  $\text{He}^+$  в структуры кремний-на-сапфире производилась методом лучевой имплантации ионов.

Прозрачные ламели из образцов были приготовлены методом ионного травления; для создания поперечного сечения образцов использовалось ионное травление сфокусированным ионным пучком в дулучевой системе HeliosNanoLab 600i. ПЭМ исследования были выполнены на микроскопе FEI Titan 80-300. Изображения формировались методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРПЭМ), просвечивающей электронной микроскопии с фильтрацией по энергии (ЭФПЭМ), просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), дифракции электронов от выделенной области; микроанализ элементного состава производился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и спектроскопии характеристической потери энергии электронов (СХПЭЭ).

**Третья глава** посвящена исследованию тонких пленок  $\text{HfO}_2$  на монокристаллической Si подложке. В этой главе приведены результаты анализа микроструктуры осажденных и отожженных ПСАСО  $\text{HfO}_2$  пленок с помощью ВРПЭМ, дифракции электронов, темнопольного ПЭМ, высокоуглового ПРЭМ и СХПЭЭ. Результаты исследования микроструктуры сравнивались с кривыми вольт-амперной характеристики.

Экспериментально показано, что осажденные пленки преимущественно аморфные с небольшой фракцией нанокристаллов, как продемонстрировано на рис.1а-в. Фурье-анализ ВРПЭМ изображений показал принадлежность структуры нанокристаллов  $\text{HfO}_2$  к моноклинной сингонии.

Концентрация нанокристаллов в пленках исследовалась методом темнопольного ПЭМ в режиме полого конуса. Обнаружено, что увеличение температуры осаждения приводит к увеличению концентрации нанокристаллов; увеличение концентрации согласуется с уравнением Аррениуса, описывающим скорость спонтанного образования кристаллических зародышей в зависимости от температуры. Определенная энергия активации  $E_a$  зарождения нанокристаллов оказалась равна  $28 \pm 3$  кДж/моль. Размер нанокристаллов не зависит от температуры осаждения.

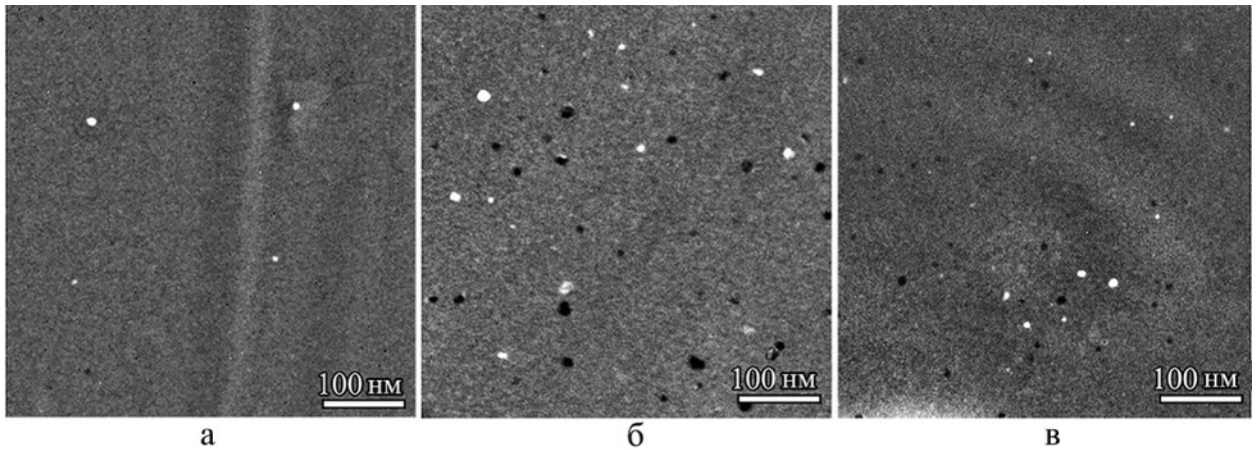


Рисунок 1. Темнопольные ПЭМ изображения в плане пленок  $\text{HfO}_2$ , осажденных при температуре а)  $150^\circ\text{C}$ , б)  $250^\circ\text{C}$ , в)  $300^\circ\text{C}$ .

Последующий отжиг приводит к латеральному росту нанокристаллов. Термическая обработка пленок, осажденных при температуре  $250^\circ\text{C}$  и  $300^\circ\text{C}$ , приводит к тому, что пленка становится полностью поликристаллической. Оценка концентрации кристаллических зерен в поликристаллической пленке показывает, что во время отжига новые нанокристаллы не возникали.

Структура поликристаллических пленок исследовалась методом дифракции электронов от выделенной области. Исследования показали, что во всех исследованных образцах структура  $\text{HfO}_2$  принадлежит только к моноклинной сингонии.

С помощью метода темнопольной ПРЭМ, обладающей Z-контрастом, для всех отожженных пленок было показано наличие 1-2 нм областей с пониженной интенсивностью (рис.2а). Результаты СХПЭЭ продемонстрировали повышенное содержание углерода в этих областях (рис.2 б).

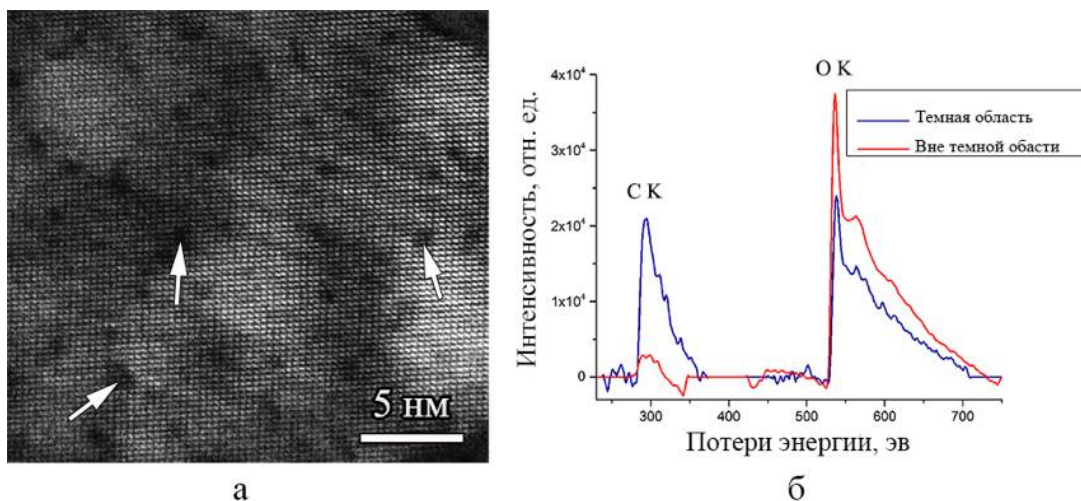


Рисунок 2. а) темнопольное ПРЭМ изображение пленки  $\text{HfO}_2$  после отжига при температуре  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , б) СХПЭЭ спектры от темной и регулярной области.

Отжиг ( $950\text{ }^\circ\text{C}$ ) пленки, осажденной при температуре  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , привел к полной кристаллизации, а концентрация нанокристаллов увеличилась. Отжиг при  $425\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к формированию дендритоподобных кристаллических кластеров, окруженных аморфной матрицей. Токи утечки после термического отжига возросли, что может быть объяснено кристаллизацией пленки. Однако, перераспределение примесей углерода и увеличение толщины слоя  $\text{SiO}_x$  также могли повлиять на значение тока утечки.

**Четвертая глава** посвящена исследованию влияния имплантации ионов  $\text{He}^+$  и последующего термического отжига на микроструктуру монокристаллического Si. Для определения микроструктуры были приготовлены поперечные сечения образцов. Исследования проводились методом ВРПЭМ, обеспечивающим прямое изображение кристаллической решетки, как показано на рис.3. Для определения толщины поверхностного слоя  $\text{SiO}_x$  использовался метод энергетической фильтрации ПЭМ, позволяющий определять в образце участки генерации плазмонов в  $\text{SiO}_x$  во время облучения электронным пучком. Высокая доза имплантации легких ионов может приводить к образованию наноразмерных пор-пузырей. Для

увеличения контраста на границах пор использовался светлопольный ПЭМ в режиме дефокусировки объективной линзы.

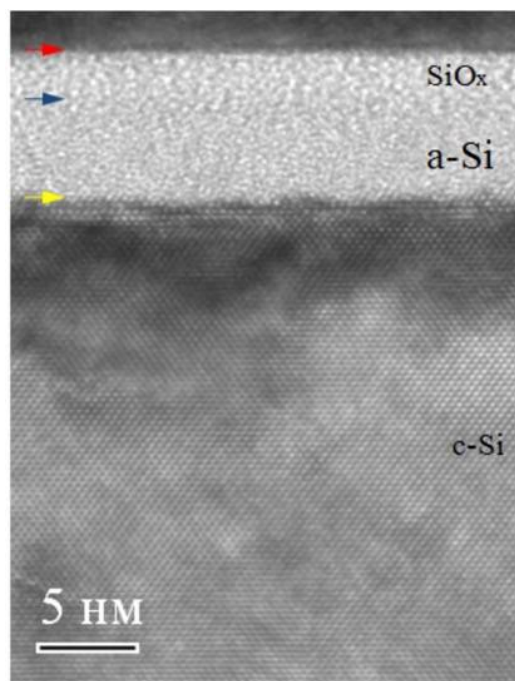


Рисунок 3. ВР ПЭМ изображение поперечного среза монокристаллического Si, подвергнутого имплантации 2 кэВ ионами He<sup>+</sup> с дозой  $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

Экспериментально показано, что во время имплантации He<sup>+</sup> в монокристаллический Si наблюдается планарный рост аморфного слоя от границы с естественным окислом SiO<sub>x</sub>. Аморфизация наблюдалась в случае энергии ионов >1 кэВ.

Увеличение энергии приводит к увеличению толщины аморфного слоя. В области с максимальной концентрацией вакансий захороненный аморфный слой не формируется.

Поры (гелиевые пузырьки) формируются при дозе  $> 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Поры формируются как в аморфном, так и в кристаллическом слое. Увеличение дозы приводит к увеличению размера пор в аморфном слое.

Для определения объемной концентрации пор и избегания наложения отдельных пор на микроскопических изображениях, применялся метод электронной томографии с получением наклонной серии ПЭМ изображений в режиме дефокусировки с последующей трехмерной реконструкцией, как



показано на рис.4.

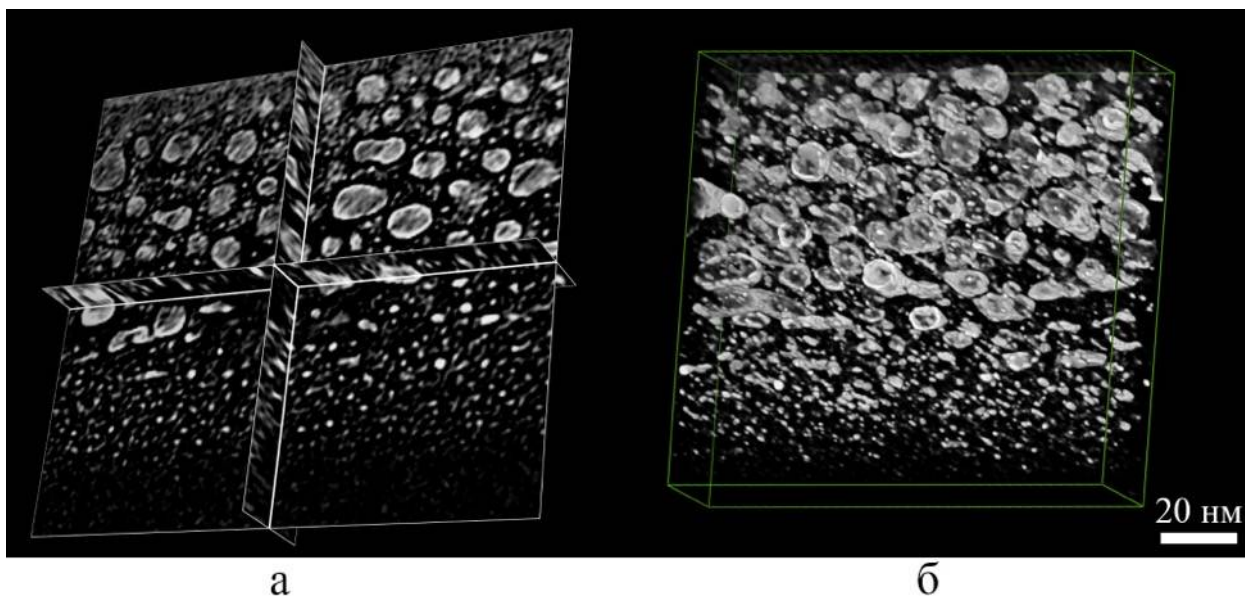


Рисунок 4. Результат трехмерной реконструкции пористых слоев Si: а) срезы томограммы в трех взаимно перпендикулярных направлениях, б) проекция томограммы.

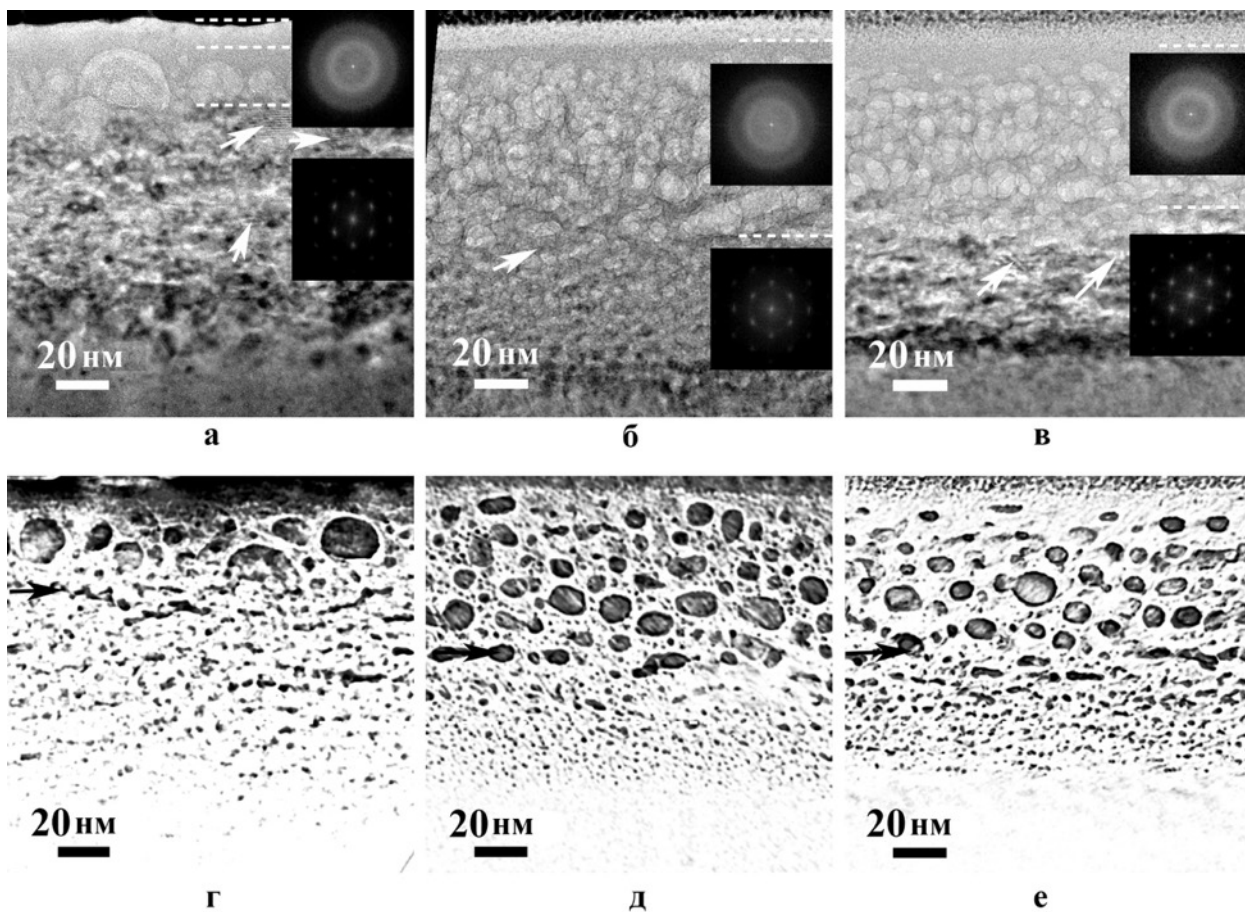




Рисунок 5. Светлопольные ПЭМ изображения в поперечного сечения Si а) непосредственно после имплантации 5 кэВ ионов  $\text{He}^+$  с дозой  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , б) после 30 минут отжига при температуре 580 °С, в) после 30 минут отжига при температуре 800 °С; г-е) соответствующие срезы томограмм в том же масштабе. Пунктирные линии указывают границы  $\alpha\text{-Si}$ ; стрелки указывают на Муаровый узор от нанокристаллов.

Экспериментально показано (рис.5), что отжиг при температуре 580°С и 800°С на протяжении 30 минут вызывает увеличение толщины пористого аморфного слоя. Оценка пористости материала показывает, что максимальная пористость достигает 30 % в аморфном слое Si при облучении  $\text{He}^+$  с дозой  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ .

**Пятая глава** посвящена исследованию влияния имплантации ионов  $\text{He}^+$  и последующего термического отжига на микроструктуру КНС. Известно, что имплантация  $\text{He}^+$  может приводить к формированию наноразмерных пор, которые могут являться центрами захвата и рекомбинации носителей заряда. Поэтому, для всех образцов были исследованы параметры пористого слоя, такие как положение, распределение размеров, концентрация, объемная доля пор и совокупная площадь поверхности пор. Также исследовано влияние имплантации и последующего отжига на интерфейс  $\text{Si}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

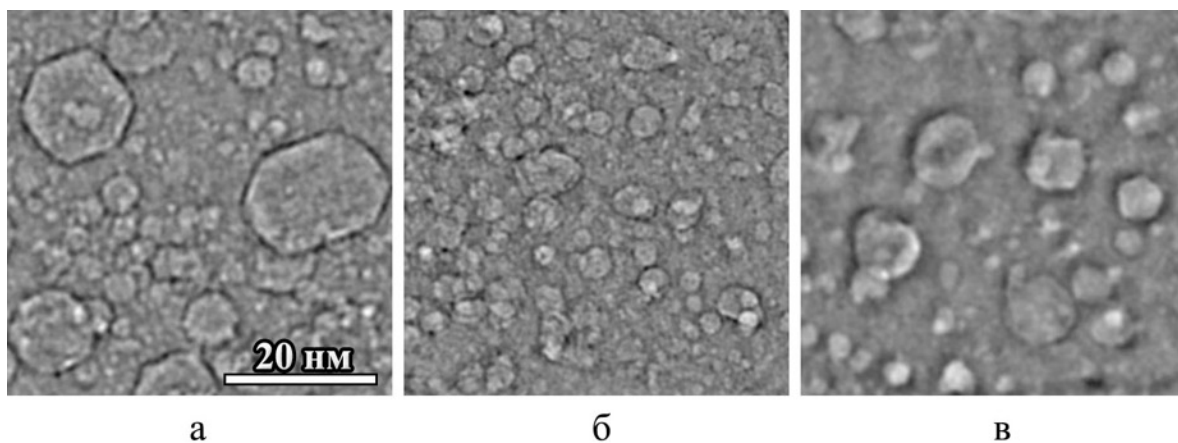


Рисунок 6. Светлопольные ПЭМ-изображения, полученные в режиме дефокусировки, пористого слоя  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в КНС-структурах, подвергнутых а) имплантации 75 кэВ ионов He<sup>+</sup> с дозой  $3,5 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> и отжигу при температуре 1000 °С, б) имплантации 70 кэВ ионов He<sup>+</sup> с дозой  $4 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> и отжигу при температуре 800 °С, в) имплантации 75 кэВ ионов He<sup>+</sup> с дозой  $1,5 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> и отжигу при температуре 1000 °С.

Исследования методами ПЭМ (рис. 6) продемонстрировали, что имплантация ионов He<sup>+</sup> с энергиями 70-75 кэВ и интервале доз  $1,5-4 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> в сапфировую подложку КНС-структур и последующий отжиг в диапазоне 850-1000°С приводят к образованию дефектного слоя, содержащего наноразмерные поры вблизи поверхности подложки. При этом, непосредственно после имплантации поры не наблюдаются.

В слое Si во всех образцах поры отсутствовали. Максимальные концентрации и объемные доли пор обнаружен вблизи пика концентрации имплантированных ионов He<sup>+</sup> на глубине около 150 нм от границы раздела Si/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Максимальная наблюдаемая объемная доля пор равна 4%. Основная часть пор представляет собой сфероиды диаметром 2-5 нм, более крупные поры фасетированы.

### **Основные результаты работы**

1. Экспериментально показано, что ультратонкий слой HfO<sub>2</sub> после осаждения методом АСО представляет собой аморфно-

- нанокристаллический композит с включениями моноклинной модификации  $\text{HfO}_2$ . Концентрация нанокристаллитов экспоненциально возрастает с увеличением температуры осаждения. Определенная экспериментально зависимость концентрации нанокристаллитов от температуры согласуются с уравнением Аррениуса.
2. После отжига ( $425\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 минут или быстрого термического отжига  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , 4с) слой  $\text{HfO}_2$  трансформируется в поликристаллический с моноклинной структурой. При отжиге происходит латеральный рост нанокристаллитов, сформированных во время осаждения слоя (без формирование новых центров кристаллизации).
  3. Проведено сравнение структурных данных с ВАХ; обнаружено, что на величину токов утечки влияет а) кристаллизация, б) увеличение толщины слоя  $\text{SiO}_x$  на границе раздела  $\text{HfO}_2/\text{Si}$ , и с) формирование кластеров углерода.
  4. Плазменно-иммерсионная имплантация  $\text{He}^+$  в монокристаллический  $\text{Si}$  вызывает планарный рост аморфного слоя от границы с естественным окислом  $\text{SiO}_x$ , а не формирование захороненных аморфных слоев. Аморфизация наблюдается при облучении ионами с энергией не менее 1 кэВ. Определены толщины аморфных слоев для различных энергий ионов и доз облучения (толщина 2-30 нм, энергия 1-5 кэВ, доза  $5 \times 10^{15}$  -  $5 \times 10^{17}\text{ см}^{-2}$ ).
  5. В кремнии, имплантированном  $\text{He}^+$  с дозой более  $5 \times 10^{16}\text{ см}^{-2}$ , образуются 1-25 нм нанопоры, как в аморфном, так и в кристаллическом слое. Увеличение дозы приводит значительному увеличению размеров пор в аморфном слое за счет процесса слияния. Отжиг (при температуре  $580\text{ }^\circ\text{C}$  и  $800\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 мин) вызывает увеличение толщины пористого аморфного слоя. Разработка метода трехмерной реконструкции нанопористых материалов позволила определить численные параметры пор и пористого пространства.

6. Имплантация ионов  $\text{He}^+$  в структуры кремний-на-сапфире и последующий отжиг приводят к формированию в приграничных слоях сапфира пор диаметром 2-18 нм (с объемной долей до 4% и максимальной удельной площадью поверхности  $30 \text{ м}^2/\text{см}^3$ ). Увеличение объемной доли пор пропорционально дозе имплантируемых ионов.

**Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях**

**Статьи**

- [A1] **Chesnokov Y.M.** Microstructure and electrical properties of thin  $\text{HfO}_2$  deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition / **Chesnokov Y. M.**, Miakonkikh A. V., Rogozhin A. E., Rudenko K. V., Vasiliev A. L. // Journal of Materials Science – 2018. – Т. 53 – С.7214.
- [A2] **Chesnokov Y.M.** The microstructure of Si surface layers after  $\text{He}^+$  and  $\text{Ar}^+$  plasma immersion ion implantation / **Chesnokov Y.M.**, Vasiliev A.L., Lukichev V.F. and Rudenko K.V. // Journal of Physics: Conference Series – 2013. – Т. 471 – С. 012049.
- [A3] **Чесноков Ю.М.** Исследование микроструктуры слоев кремния на сапфире после имплантации  $\text{He}^+$  и последующей термообработки / **Чесноков Ю.М.**, Александров П.А., Белова Н.Е., Шемардов С.Г., Васильев А.Л. // Кристаллография – 2017. – Т. 62– № 4– С. 613-617.
- [A4] Ломов А.А. Особенности структурных искажений имплантированных  $\text{He}^+$  приповерхностных слоев Si(001) по данным рентгеновской рефлектометрии / Ломов А.А., Мяконьких А.В., Руденко К.В., **Чесноков Ю.М.** // Кристаллография – 2014. – Т. 59– № 3 – С.374.
- [A5] Ломов А.А. Комплементарные исследования внутренних пористых слоев кремния, образованных при высокодозной имплантации ионов гелия / Ломов А. А., Мяконьких А. В., **Чесноков Ю. М.**, Шемухин А. А., Орешко А. П. // Кристаллография – 2017. – Т. 62 – № 2– С. 196-201.

[A6] Ломов А.А. Гелиевые пузыри в слоях Si(001) после высокодозовой имплантации и термического отжига / Мяконьких А.В., **Чесноков Ю.М.** // Микроэлектроника – 2018. – Т. 47 – № 3– С. 187-197.

[A7] Lomov A. The microstructure of Si surface layers after plasma-immersion He<sup>+</sup> ion implantation and subsequent thermal annealing / Lomov A., Shcherbachev K., Kiselev D., **Chesnokov Y.** // Journal of applied crystallography – 2017. – Т. 50 – № 1– С. 539-546.

[A8] Ломов А.А. Дозовая зависимость формирования нанокристаллов в имплантированных гелием слоях кремния / Ломов А.А., Мяконьких А.В., **Чесноков Ю.М.**, Денисов В.В., Кириченко А.Н., Денисов В.Н. // Письма в журнал технической физики – 2018. – Т. 44 – № 7 – С. 39-46.

[A9] Lomov A.A. Structural evolution of thermal annealed Si(001) surface layers fabricated by plasma immersion He<sup>+</sup> implantation / Lomov A.A., Miakonkikh A.V., Shcherbachev K.D., Kiselev D.A., **Chesnokov Y.M.** // Nuclear instruments and methods in physics research section B: beam interactions with materials and atoms – 2018. – Т. 431– С. 38-46.

[A10] Ломов А.А. Формирование гелиевых пузырей в приповерхностных слоях кремния плазменно-иммерсионной ионной имплантацией / Ломов А.А., **Чесноков Ю.М.**, Орешко А. П. // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2017. – Т. 6– С. 68-73.

### **Тезисы докладов**

[B1] **Чесноков Ю.М.** Исследования микроструктуры ультратонких слоев high-k диэлектриков на основе HfO<sub>2</sub> методами просвечивающей растровой электронной микроскопии / **Чесноков Ю.М.**, Васильев А.Л., Руденко К.В., Мяконьких А.В. // XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел,

Черноголовка, 1-5 июня 2015 г.

[B2] **Чесноков Ю.М.** Исследование микроструктуры тонких пленок  $\text{HfO}_2$ , выращенных методом плазменно стимулированного атомно-слоевого осаждения / **Чесноков Ю.М.**, Мяконьких А.В., Рогожин А.Е., Руденко К.В., Васильев А.Л. // XXVII Российская конференция по электронной микроскопии, Черноголовка, 26-30 августа 2018 г.

[B3] **Чесноков Ю.М.** Исследование микроструктуры приповерхностных слоев Si после ионной имплантации  $\text{Ar}^+$  и  $\text{He}^+$  / **Чесноков Ю.М.**, Васильев А.Л., Лукичев В.Ф., Руденко К.В. // XXIV Российская Конференция по Электронной Микроскопии, Черноголовка, 29 мая - 1 июня 2012 г.

[B4] **Чесноков Ю.М.** Исследование микроструктуры приповерхностных слоев Si после ионной имплантации  $\text{He}^+$  и последующего отжига / **Чесноков Ю.М.**, Васильев А.Л., Лукичев, Руденко К.В. // XXVI Российская Конференция по Электронной Микроскопии, Черноголовка, 2 июня - 6 июня 2014 г.

[B5] Lomov A.A. Evolution of structural properties of Si(001) subsurface layer containing He bubbles by low-temperature annealing / Lomov A.A., Miakonkikh A.V., Shcherbachev K.D., Kiselev D.A., **Chesnokov Y.M.** // International conference on micro- and nanoelectronics - 2016, ICMNE 2016 Звенигород, 3-7 октября 2016 г.

[B6] **Чесноков Ю.М.** Исследования гетероструктур кремний-на-сапфире после ионной имплантации  $\text{He}^+$  и отжига / **Чесноков Ю.М.**, Александров П.А., Белова Н.Е., Шемардов С.Г., Васильев А.Л. // XXVI Российская конференция по электронной микроскопии РКЭМ-2016 г. Москва, Зеленоград, 30 мая – 3 июня 2016 г.

[B7] **Chesnokov Y.M.** The microstructure of Si surface layers after  $\text{He}^+$  and  $\text{Ar}^+$  plasma immersion ion implantation / **Chesnokov Y.M.**, Vasiliev A.L., Lukichev V.F. and Rudenko K.V. // 18th Microscopy of Semiconducting Materials Conference (MSM XVIII), г. Оксфорд, 7-11 апреля 2013 г.