

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР "КУРЧАТОВСКИЙ
ИНСТИТУТ"



На правах рукописи

Чесноков Юрий Михайлович

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СВЕРХТОНКИХ СЛОЯХ
МАТЕРИАЛОВ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ НА ОСНОВЕ HfO_2 И Si ,
ИМПЛАНТИРОВАННОГО He^+

Специальность 1.3.8. – физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

к. ф-м.н. доцент Васильев А.Л.

Москва 2021

Содержание

Введение.....	5
Глава 1. Обзор литературы	15
1.1.1 Подзатворный диэлектрик.....	15
1.1.2 Материалы для диэлектрика затвора.....	16
1.1.3 Температура кристаллизации.....	16
1.1.4 Качество и стабильность интерфейса	17
1.1.5 Значение диэлектрической проницаемости, ширина запрещенной зоны и выравнивание зон	18
1.1.6 <i>high-k</i> диэлектрики	18
1.1.7 Обзор исследования материалов на основе Hf.....	19
1.1.8 Принципы атомно-слоевого осаждения.....	21
1.1.9 Влияние температуры на кристалличность АСО слоев	22
1.1.10 Влияние примесей	23
1.1.11 Влияние плазмы в ПАСО	24
1.1.12 Влияние толщины слоя.....	24
1.1.13 Размер зерен в АСО слоях.....	25
1.1.14 Схемы начального роста кристаллических зерен в АСО слоях	25
1.1.15 Структура АСО слоев HfO ₂	27
1.1.16 Влияние примеси С на кристаллическую структуру слоев HfO ₂ после отжига	
1.2 Имплантация He ⁺	34
1.2.1 Применение имплантация He ⁺ в Si	34
1.2.2 Кремний на сапфире	36
1.2.3 Радиационные дефекты	40
1.2.4 Имплантация легких ионов с низкой энергией в Si при комнатной температуре	44
1.2.5 Порообразование	45
1.2.6 Миграция и слияние.....	48
1.2.7 Переконденсация.....	49
1.2.8 ПЭМ исследования влияния имплантация ионов He ⁺ на микроструктуру	50

1.2.8.1	Аморфизация Si	50
1.2.8.2	Поры в аморфном и кристаллическом Si	52
1.2.8.3	Эволюция пор в кристаллическом Si	53
1.2.8.4	Обзор исследований микроструктуры монокристаллического Si после плазменно-иммерсионной имплантации He ⁺	56
1.2.8.5	Влияние имплантации ионов He ⁺ в α-Al ₂ O ₃	59
1.3	Моделирование взаимодействия ионов с мишенью	61
1.4	Подготовка образцов для исследования методами электронной микроскопии	61
1.4.1.	Подготовка образцов ионным травлением	63
1.4.2	Фокусированный ионный пучок ФИП.....	64
1.5	Просвечивающая электронная микроскопия.....	66
1.5.1	Взаимодействие электронов с веществом.....	66
1.5.2	Устройство просвечивающего электронного микроскопа.....	68
1.5.3	Формирование ПЭМ изображения	69
1.5.4	Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения.....	71
1.5.5	Визуализация пор в ПЭМ	74
1.5.6	Просвечивающая растровая электронная микроскопия	74
1.3.11	Микроанализ.....	75
1.3.12	Томография	78
Глава 2. Описание образцов и методов исследования		80
2.1	Образцы: 1 серия: HfO ₂	80
2.2	2 серия: имплантация He ⁺ в Si.....	81
2.3	3 серия: имплантация He ⁺ в KHC.....	82
2.4	Электронная микроскопия: методики эксперимента и оборудование	83
2.5	Программы для обработки экспериментальных данных	84
Глава 3. Исследование микроструктуры тонких пленок HfO₂ на подложке Si		86
3.1	Микроструктура пленок после осаждения	86
3.2	Микроструктура пленок после термического отжига	92
3.3	Сопоставление структурных данных с электрическими свойствами	103

3.4 Выводы к главе	105
Глава 4. Влияние имплантации ионов He^+ и последующего термического отжига на изменение микроструктуры монокристаллического Si	106
4.1 Влияние имплантации при комнатной температуре на изменение микроструктуры монокристаллического Si.....	106
4.2 Влияние температурного отжига на изменение микроструктуры имплантированных слоев Si	118
4.3 Формирование нанокристаллов на границе a-Si/c-Si	131
4.4 Выводы к главе	136
Глава 5. Исследование микроструктуры слоев кремния на сапфире после имплантации He^+ и последующей термообработки	138
5.1 Введение	138
5.2 Результаты исследований методами ПЭМ	138
5.3 Выводы к главе	147
Заключение	148
Список литературы	150

Введение

С уменьшением размеров полупроводниковых устройств и ростом количества компонентов в интегральных схемах возникает ряд проблем, связанных с: а) увеличением тока утечки, б) паразитной емкостью, в) уменьшением подвижности электронов в канале, г) увеличением длины межсоединений при одновременном уменьшении их геометрических размеров, д) задачей создания узких сверхтонких сильнолегированных областей истока и стока. Для решения этих проблем активно ведется поиск новых материалов для замены традиционных.

В процессе формирования элементы полупроводниковых устройств подвергаются множеству физических (например, термический отжиг) и химических воздействий, которые могут приводить к фазовым превращениям и изменению их микроструктуры. В данный момент элементы устройств настолько малы, что даже незначительные изменения микроструктуры могут существенно повлиять на рабочие характеристики. По этой причине необходимо применять комплексные методы исследования для контроля электрофизических характеристик и микроструктуры с точностью до одного монослоя. Перед интеграцией новых материалов в технологический процесс проводится исследование тонких слоев или многослойных структур, сформированных на монокристаллической кремниевой подложке. Для исследования микроструктуры применяются рентгеновские методы – рентгеновская дифрактометрия, рентгеновская рефлектометрия, рентгеновская спектроскопия; зондовые методы – атомно-силовая микроскопия, сканирующая туннельная микроскопия; методы электронной микроскопии – растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, просвечивающая растровая электронная микроскопия, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ и спектроскопия потерь энергии электронов, дифракция быстрых электронов, а также масс-спектрометрия вторичных ионов, рамановская спектроскопия, спектроскопия Резерфордовского обратного рассеяния, эллипсометрия, измерение вольт-амперных характеристик и др.

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.

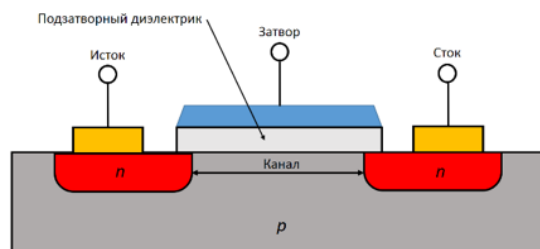


Рис.1.1. Схема МДП-транзистора.

На рис.1.1 представлено схематическое изображение транзистора типа металл-диэлектрик-полупроводник (МДП-транзистор). В приложении к задаче уменьшения размеров транзисторов типа металл-диэлектрик-полупроводник (МДП-транзистор) необходимо решить несколько задач. Первая задача, возникающая из-за резкого возрастания токов утечки между затвором и каналом при уменьшении толщины слоя подзатворного диэлектрика, связана с заменой материала. В настоящее время в качестве подзатворного диэлектрика используются оксиды металлов, как материалы с высокой диэлектрической проницаемостью. Однако такие материалы легко кристаллизуются во время термических обработок, что вызывает дополнительные токи утечек по границам зерен. Для подавления кристаллизации возможно легирование материала Si и N. Другой путь решения задачи - поиски способа уменьшения токов по границам зерен.

Вторая задача связана с необходимостью создания узких сильнолегированных областей истока и стока. Однако эффект каналирования при ионной имплантации легирующих элементов приводит к уширению профиля распределения. Для подавления этого эффекта производится предварительная аморфизация тонкого слоя подложки имплантацией ионов Si или инертных газов, однако данный процесс приводит к частичному распылению слоя и формированию радиационных дефектов, что негативно влияет на характеристики транзистора.

Третья задача связана с возможностью интеграции на одном чипе массива МДП-транзисторов и оптических компонентов, что требует создания оптико-электронных преобразователей. Однако кремний не является прямозонным полупроводником, из-за чего не обладает необходимыми фотолюминесцентными свойствами. В тоже время такими свойствами обладает пористый кремний, содержащий наноразмерные кристаллиты. Поэтому формирование тонких слоев пористого кремния посредством имплантации ионов легких элементов вызывает повышенный интерес. Кроме этого, пористый кремний может найти применение в изготовлении солнечных батарей.

Дополнительной задачей является повышение радиационной стойкости элементов микроэлектроники. Под действием ионизирующего излучения происходит генерация электрон-дырочных пар. Накопление заряда вблизи транзистора влияет на его работу. Одним из решений проблемы может быть формирование дополнительных центров рекомбинации электро-дырочных пар в виде нанопористого слоя для повышения радиационной стойкости.

В представленной диссертационной работе приводятся результаты исследования фазовых превращений и микроструктуры перспективных материалов современной микроэлектроники: тонких пленок HfO_2 непосредственно после формирования и после различных отжигов, монокристаллического Si , имплантированного ионами He^+ и структур кремний-на-сапфире методами электронной микроскопии, а также сравнение структурных и электрофизических данных.

Целью данной работы являлось определение фазовых превращений и микроструктуры перспективных материалов современной наноэлектроники: ультратонких слоев HfO_2 после формирования методом атомно-слоевого осаждения (АСО) до и после отжига, монокристаллического Si, имплантированного ионами 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 HfO_2 при атомно-слоевом осаждении до и после отжига на процесс кристаллизации. Количественные оценки концентрации и морфологических параметров кристаллических зародышей в тонких слоях HfO_2 в зависимости от условий формирования. Определение связи ВАХ с реальной структурой систем HfO_2/Si .
2. Определение зависимости микроструктуры ультратонких слоев монокристаллического Si от энергии и дозы плазменно-иммерсионной имплантации ионами He^+ до и после термических воздействий. Численная оценка параметров аморфных слоев и пористого пространства. Описание процессов аморфизации и порообразования при облучении Si ионами He^+ .
3. Определение влияния лучевой ионной имплантации He^+ и последующего отжига на фазовые превращения и микроструктуру систем кремний-на-сапфире. Исследование влияния дозы ионов и параметров отжига на формирование пористого слоя Al_2O_3 и дефектообразование в слоях Si.
4. Разработка методов просвечивающей электронной микроскопии для численной оценки параметров микроструктуры нанопористых материалов.

Новизна

1. Впервые показано, как концентрация кристаллитов в АСО HfO₂ 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 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 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 He⁺ с дозой выше 5x10¹⁶ см⁻². Показано влияние отжига на изменение распределения размера пор в аморфном и кристаллическом слоях.
4. Впервые показано, что имплантация ионов 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 ценность

Полученные результаты исследования позволяют оценить влияние параметров формирования и термической обработки на фазовые превращения и структурные свойства материалов наноэлектроники (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 нанопор) методами просвечивающей электронной микроскопии.

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

1. Влияние температуры подложки и последующего отжига на микроструктуру ультратонких слоев 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 He^+ .
3. Формирование пор в Si, подвергнутому плазменно-иммерсионной имплантации 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 Al_2O_3 .
5. Результаты исследования влияния дозы имплантированных ионов и параметров отжига на морфологию и количественные характеристики нанопористого захороненного слоя в структуре кремний на сапфире.

Личный вклад автора

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.

Апробация результатов работы

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

«XXIV Российская Конференция по Электронной Микроскопии, Черногловка, 29 мая - 1 июня 2012 г.», «XXVI Российская Конференция по Электронной Микроскопии, Черногловка, 2 июня - 6 июня 2014 г.», «XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел, Черногловка, 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, Черногловка, 26-30 августа 2018 г.», «18th Microscopy of Semiconducting Materials Conference (MSM XVIII)» г. Оксфорд, 7-11 апреля 2013г., «International conference on micro- and nanoelectronics - 2016, ICMNE» г. Звенигород, 3-7 октября 2016 г.

Публикации по теме диссертации

Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 10 статьях в рецензируемых научных журналах и 7 тезисах докладов в трудах российских и международных конференций.

Статьи:

Chesnokov Yu. M. Microstructure and electrical properties of thin HfO₂ deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition / **Chesnokov Yu. M.**, Miakonkikh A. V., Rogozhin A. E., Rudenko K. V., Vasiliev A. L. // Journal of Materials Science – 2018 - Т. 53 - № 10 - С. 7214

Чесноков Ю.М. Исследование микроструктуры слоев кремния на сапфире после имплантации 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.

Chesnokov Y.M. The microstructure of Si surface layers after He⁺ and 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.

Ломов А.А. Особенности структурных искажений имплантированных 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. 374-380.

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.

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

Lomov A.A. The microstructure of Si surface layers after plasma-immersion He⁺

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.

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.

Lomov A.A. Structural evolution of thermal annealed Si(001) surface layers fabricated by plasma immersion He⁺ 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.

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:

Чесноков Ю.М. Исследование микроструктуры приповерхностных слоев Si после ионной имплантации Ar⁺ и 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.

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

Чесноков Ю.М. Исследование микроструктуры приповерхностных слоев Si после ионной имплантации He⁺ и последующего отжига / **Чесноков Ю.М.**,

Васильев А.Л., Лукичев В.Ф., Руденко К.В. // XXVI Российская Конференция по Электронной Микроскопии, Черногловка, 2 июня - 6 июня 2014 г.

Чесноков Ю.М. Исследования микроструктуры ультратонких слоев high-k диэлектриков на основе HfO_2 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, Черногловка, 1-5 июня 2015 г.

Чесноков Ю.М. Исследования гетероструктур кремний-на-сапфире после ионной имплантации 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. Зеленоград, 30 мая – 3 июня 2016 г.

Чесноков Ю.М. Исследование микроструктуры тонких пленок 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, Черногловка, 26-30 августа 2018 г.

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, 03-07 октября 2016 г.

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.

Глава 1. Обзор литературы

1.1.1 Подзатворный диэлектрик

Для увеличения быстродействия транзистора необходимо увеличение плотности заряда в инверсионном слое канала, что требует увеличения электрического поля и, соответственно, емкости подзатворного диэлектрика. Таким образом, необходимо либо уменьшение толщины диэлектрика, либо увеличение значения диэлектрической проницаемости.

Уменьшение размеров элементов приводит росту токов утечки затвор-канал. Ток утечки возникает за счет механизма прямого туннелирования электронов из зоны проводимости или валентной зоны кремния непосредственно в затвор. Этот ток пропорционален вероятности туннелирования через потенциальный барьер, имеющий вид трапеции:

$$J = A \exp\left(\frac{-B(1-(1-V_{\text{ox}}/\Phi_b)^{3/2})}{E_{\text{ox}}}\right), \quad (1.1)$$

$$A = \frac{q^3 E_{\text{ox}}^2}{16\pi^2 \hbar \Phi_b}, \quad (1.2)$$

$$B = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2mq} \Phi_b^{3/2}}{\hbar}, \quad (1.3)$$

где J – величина туннельного тока, V_{ox} – приложенное напряжение, Φ_b – высота потенциального барьера, E_{ox} – электрическое поле,

q – заряд электрона, \hbar – постоянная Планка, m – масса электрона [1].

Величина токов утечки растет экспоненциально с уменьшением толщины подзатворного диэлектрика, и поэтому, часто используется упрощенное эмпирическое выражение:

$$J \sim \exp\left(-\frac{d_{\text{ox}}}{\lambda}\right) \quad (1.4)$$

где d_{ox} – толщина оксидного слоя; значение λ оказывается около 1 \AA для SiO_2 . Примеси и дефекты в слое подзатворного диэлектрика значительно увеличивают вероятность туннелирования и токи утечек, соответственно. При уменьшении толщины подзатворного диэлектрика на $2\text{-}2,5 \text{ \AA}$ токи утечки

возрастают в десять раз и использование толщины менее 10 Å приводит к слишком большим утечкам и не является целесообразным [2].

Использование диэлектриков с диэлектрической проницаемостью выше, чем у SiO₂ (~3,9), позволяет увеличить толщину и, соответственно, уменьшить туннельные токи утечки. Для таких материалов используется термин «*high-k* диэлектрик». Для описания характеристик затвора используется параметр «эквивалентная толщина окисла» (equivalent oxide thickness, EOT) – толщина SiO₂, которая имела бы вольт-амперную характеристику, как у другого диэлектрика:

$$EOT = d_{high-k} \frac{\epsilon_{SiO_2}}{\epsilon_{high-k}}, \quad (1.5)$$

где d_{high-k} – толщина диэлектрика, ϵ_{SiO_2} – значение диэлектрической проницаемости SiO₂, ϵ_{high-k} – проницаемость диэлектрика [3]. Таким образом, использование *high-k* диэлектриков позволяет значительно уменьшить параметр EOT и увеличить ток исток-сток для увеличения быстродействия транзистора.

1.1.2 Материалы для диэлектрика затвора

Для совместимости с Si подложкой существует множество критериев, которые следует учитывать при формировании *high-k* диэлектриков [4]. Основные критерии:

1. Хорошая термическая стабильность при прямом контакте с Si каналом.
2. Совместимость с высокотемпературной обработкой (~1000 °C).
3. Смещение зон по отношению к зонам Si более, чем на 1 эВ.
4. Хороший электрический контакт с Si.
5. Малая плотность объемных электрически активных дефектов.

1.1.3 Температура кристаллизации.

Из-за хорошего диффузионного барьера и отсутствия кристаллических зерен аморфные материалы предпочтительнее кристаллических для использования в качестве подзатворных диэлектриков. Границы зерен в кристаллических пленках часто могут являться путями диффузии легирующих примесей и участками электрического пробоя. В отличие от SiO₂, *high-k* оксиды обычно имеют низкую температуру кристаллизации и могут кристаллизоваться при быстром термическом отжиге (англ. rapid thermal annealing, RTA), что приводит к невоспроизводимым электрическим

характеристикам. Кроме того, ток утечки имеет тенденцию увеличиваться вместе с увеличением границ зерен кристаллических пленок. К сожалению, большинство *high-k* материалов могут образовывать поликристаллическую фазу в условиях невысокой температуры отжига из-за их низкой температуры кристаллизации [5, 6]. Таким образом, актуальную задачу представляет повышение температуры кристаллизации *high-k* диэлектриков.

1.1.4 Качество и стабильность контакта

Качество интерфейса потенциального *high-k* диэлектрика затвора с каналом Si, определяющее контактные свойства, должно быть максимально приближенным к SiO₂. Для затвора с SiO₂ плотность состояний интерфейса составляет $D_{it} \sim 2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}$. В тоже время для большинства *high-k* материалов наблюдается $D_{it} \sim 10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}$. Также, *high-k* материалы демонстрируют существенное значение напряжения плоских зон $V_{FB} > 300 \text{ мВ}$, которое необходимо подать на затвор, чтобы скомпенсировать влияние случайных зарядов в интерфейсе и сделать зоны плоскими. Это приводит к ухудшению подвижности носителей в канале.

Таким образом, для оптимизации электрофизических свойств интерфейса Si/*high-k* диэлектрик затвора важно определить связь электрофизических свойств с его структурой.

Между *high-k* диэлектриком и Si каналом можно формировать несколько монослоев материала, содержащего Si-O. Этот слой должен обладать преимуществами интерфейса SiO₂, обеспечивая при этом более высокое значение *k* для этого тонкого слоя. Стекло затвора может включать градиенты состава различных элементов, например N, во всем диэлектрическом слое.

Затвор с *high-k* диэлектриком должен быть термически стабильным и не реагировать с подложкой Si или с электродом затвора в процессах технологических отжигов. В области интерфейса не должно быть механических напряжений, которые могут приводить к формированию дислокаций и точечных дефектов, что, безусловно, вызывает деградацию свойств интерфейса. Аморфная структура диэлектрика должна сохраняться в процессе формирования устройства и в течение срока его жизни. Кроме того, диэлектрик должен характеризоваться малым коэффициентом диффузии ионов, чтобы исключить легирование транзисторного канала посторонними элементами.

1.1.5 Значение диэлектрической проницаемости, ширина запрещенной зоны и выравнивание зон

В КМОП-устройствах (комплементарная структура металл-оксид-полупроводник) значение диэлектрической проницаемости ϵ подзатворного диэлектрика должно быть большим, чем у SiO_2 , равное 3,9. Однако, диэлектрики с очень высоким значением ϵ также не подходят, так как необходимая толщина диэлектрика будет превышать размер канала транзистора. Как следствие, поле от затвора до истока и стока может уменьшить управление канала затвором и увеличить эффект короткого канала [7]. Таким образом, предпочтительнее использовать диэлектрики с ϵ ниже 25.

Большинство опубликованных данных о значениях ϵ основано на измерениях материалов, имеющих большой объем, а не для ультратонких пленок. В толстых и ультратонких пленках значения ϵ могут отличаться и необходимо проведение более аккуратных измерений электрофизических параметров ультратонких пленок.

Существуют оксиды с чрезвычайно большим значением ϵ , но большинство из них при этом обладает малой шириной запрещенной зоны. Материалы диэлектрика должны обладать смещением зоны более 1 эВ для валентной зоны и зоны проводимости по отношению к Si для ограничения туннелирования и, соответственно, токов утечки. [8, 9] Фактически, смещение зоны проводимости меньше, чем смещение валентной зоны, что предполагает, что оксиды с шириной запрещенной зоны больше 5,7 эВ могут использоваться в качестве диэлектриков затвора. Для оксидов с малой шириной запрещенной зоны либо смещение зоны проводимости, либо смещение валентной зоны, может быть меньше 1 эВ, что ограничивает выбор таких материалов.

1.1.6 *High-k* диэлектрики.

Первоначально на роль нового диэлектрика затвора предлагались Ta_2O_5 , TiO_2 , SrTiO_3 и аморфный Al_2O_3 [10-13]. Однако, все вышеперечисленные материалы, за исключением Al_2O_3 , оказались не стабильны при непосредственном контакте с Si. Наблюдалась межфазная реакция Ta_2O_5 и TiO_2 с Si. Для этих материалов нужен дополнительный барьерный слой, что усложняет процесс производства и ограничивает масштабируемость. В то же

время, при использовании Al_2O_3 возможно формирование структурно совершенного интерфейса с Si, материал остается аморфным во время отжига при высокой температуре, однако имеет достаточно низкое значение ϵ , что ограничивает его использование [10].

В последнее время основными кандидатами на роль нового диэлектрика затвора считаются материалы на основе оксидов Hf и Zr из-за достаточно высокого значения коэффициента диэлектрической проницаемости ($\epsilon > 15$) и термодинамической стабильности при контакте с Si [14]. При этом, HfO_2 более стабилен при контакте с Si, чем ZrO_2 . Кроме того, HfO_2 совместим с затвором из поликремния. Из-за этих свойств тонкие пленки на основе Hf широко изучались в последние годы в качестве кандидатов для материала диэлектрика затвора нового поколения.

Недостаток HfO_2 заключается в том, что, как и большинство других пленок из оксидов металлов, этот материал кристаллизуется при температуре около 400°C . Кристаллизация происходит либо во время осаждения пленки, либо во время термической обработки, что приводит к увеличению тока утечки и создает пути диффузии легирующих примесей вдоль границ кристаллических зерен и может вызвать электрический пробой [5, 6]. Однако выяснилось, что включение в состав HfO_2 дополнительных элементов, например N, Si, Al, Ta и La, позволяет повысить температуру кристаллизации [15-17].

1.1.7 Обзор исследования материалов на основе Hf.

HfO_2 , HfO_xN_y , а также силикаты или алюминаты Hf, могут являться альтернативой SiO_2 в кремниевых КМОП-устройствах. Как отмечалось выше, HfO_2 стабилен при контакте с Si. Основные свойства HfO_2 : значение диэлектрической проницаемости от 16 до 45, широкая запрещенная зона 5,68 эВ, показатель преломления 2,1 и плотность $9,68 \text{ г/см}^3$ [18]. Стабильная кристаллическая фаза HfO_2 имеет моноклинную сингонию с параметрами элементарной ячейки $a = 5.118\text{\AA}$, $b = 5.169\text{\AA}$ и $c = 5.297\text{\AA}$ [19].

Структура	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки	Значение диэлектрической проницаемости ϵ
Аморфная	-		~16-19
Кубическая	$Fm\bar{3}m$	$a = 5,08 \text{ \AA}$	~29
Тетрагональная	$P42/nmc$	$a = 5,155 \text{ \AA}$ $b = 5,285 \text{ \AA}$	~45
Моноклинная	$P21/c$	$a = 5,118 \text{ \AA}$ $b = 5,169 \text{ \AA}$ $c = 5,297 \text{ \AA}$ $\gamma = 99,18^\circ$	~ 20-25

Таблица 1.1. Параметры различных элементарных ячеек HfO_2 .

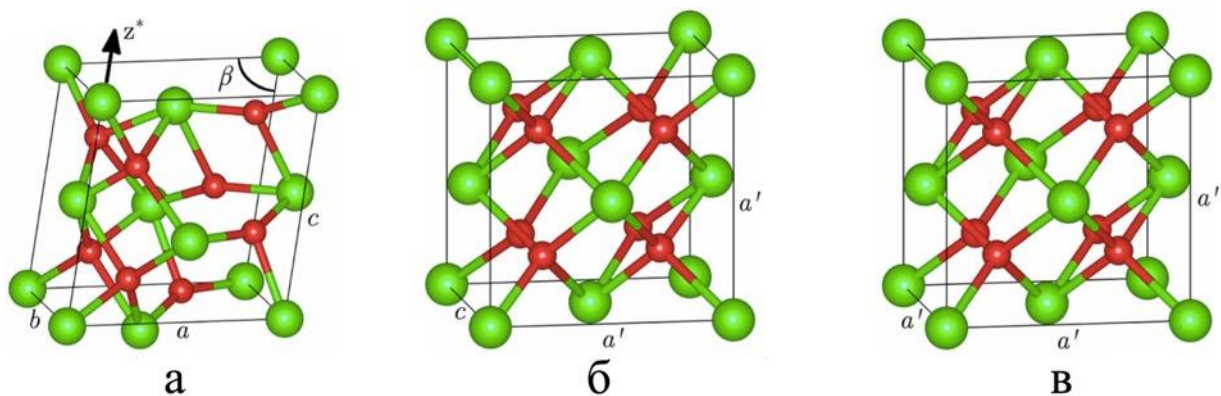


Рис.1.2. Схематическое изображение элементарных ячеек а) моноклинной, б) тетрагональной, в) кубической [19].

Существует несколько полиморфных модификаций HfO_2 , различающихся моноклинной, тетрагональной и кубической кристаллической решеткой (рис. 1.2) [20, 21]. Параметры решеток указаны в табл.1.1. Недопированная ромбическая фаза существует только при высоком давлении >2 ГПа. При комнатной температуре стабильной является моноклинная фаза. Тетрагональная фаза является стабильной в диапазоне температур от $1720 \text{ }^\circ\text{C}$ до $2600 \text{ }^\circ\text{C}$. Кубическая фаза стабильна в диапазоне температур от $2600 \text{ }^\circ\text{C}$ до $2800 \text{ }^\circ\text{C}$, выше которой происходит плавление.

Некоторые допирующие элементы позволяют стабилизировать метастабильные кристаллические фазы. Такие элементы можно условно

разделить на два типа: «тип 1» позволяет стабилизировать тетрагональную фазу, а «тип 2» позволяет стабилизировать кубическую фазу [22]. Главную роль играет ионный радиус допирующего элемента по отношению к ионному радиусу Hf. Меньший ионный радиус у таких элементов, как Si, Ge, Sn, P, Al и Ti, делает энергетически приоритетной тетрагональную фазу. Лантаноиды, к примеру, Ce, Dy, Er, Gd, а также Y и Sc, обладающие большим ионным радиусом, стабилизируют кубическую фазу.

1.1.8 Принципы атомно-слоевого осаждения

В представленной работе исследовались тонкие пленки HfO₂, выращенные атомно-слоевым осаждением, поэтому коротко рассмотрим основные принципиальные характеристики этого метода. Атомно-слоевое осаждение (АСО) представляет собой метод химического осаждения из паровой фазы, который опирается на насыщающие последовательные химические реакции между газом и твердым телом. В одном цикле последовательно участвуют как минимум два компонента, именуемых прекурсорами.

Один цикл АСО состоит из четырех этапов. На первом этапе происходит химическая реакция между газом и твердым веществом, то есть реакция хемосорбции. Газовой компонентой служит первый прекурсор (прекурсор А), как правило, металлический реагент. На втором этапе производится очистка камеры реактора от непрореагировавшего прекурсора и газообразных продуктов реакции. На третьем этапе происходит реакция со вторым газообразным прекурсором (прекурсор Б), обычно неметаллическим реагентом. После чего на четвертом этапе заново производится очистка камеры реактора.

Существенными особенностями процессов АСО, требуемыми для получения однородной тонкой пленки на подложках большой площади, являются необратимые и насыщающие реакции. Используемые необратимые и насыщающие реакции замещения приводят к одинаковому количеству материала, адсорбированного на разных участках поверхности, независимо от доступного количества прекурсора, времени реакции и времени очистки камеры реактора. Парциальные давления прекурсоров также не влияют на количество материала, адсорбированного за один цикл АСО. Такой

автоматический контроль количества осажденного материала является ключевой особенностью АСО [23].

Другой ключевой особенностью процессов АСО является их слабая температурная зависимость. Процессы химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) в целом сильно зависят от температуры, и, как правило, скорость роста описывается уравнением Аррениуса, при котором скорость роста экспоненциально возрастает с увеличением температуры осаждения. В случае АСО количество вещества, осаждаемое за цикл, зависит от прекурсоров, субстрата, температуры. Скорость роста пленки характеризуется толщиной материала, осажденного за один цикл. Рост за цикл, в зависимости от используемых прекурсоров, может как увеличиваться, так и уменьшаться с увеличением температуры осаждения.

1.1.9 Кристалличность АСО слоев.

Влияние температуры.

Температура влияет на кристалличность всех твердых неорганических материалов, поскольку они подвергаются фазовому переходу от аморфной к кристаллической фазе или от одной кристаллической фазы к другой при характерных температурах. В общем, температуры фазового перехода должны быть аналогичными для материалов, осажденных разными методами, такими как АСО, ХОГФ и физического осаждения из газовой фазы (ФОГФ).

В дополнение к изменениям кристалличности слоя, другие изменения происходят во время АСО с увеличением температуры обработки, так как скорость кинетики реакции и массового переноса возрастает.

Содержание примесей в пленках зависит от температуры осаждения [24]. В основном, содержание примесей уменьшается с повышением температуры. Однако, если под действием высокой температуры происходит декомпозиция реагентов, с увеличением температуры увеличивается содержание примесей. Выбор температуры процесса определяет выбор доступных реагентов, поскольку не все комбинации реагентов хорошо работают при всех температурах, что влияет на увеличение содержания примеси. Таким образом, влияние температуры на кристалличность в большинстве случаев не может быть полностью отделено от влияния на другие факторы.

Аморфные АСО слои могут кристаллизоваться под действием отжига. Температура кристаллизации зависит от толщины слоя и продолжительности отжига: чем дольше время отжига и толще слой, тем ниже температура кристаллизации. В случае, когда растёт кристаллический слой, температура роста должна быть равна или немного ниже температуры, при которой происходит кристаллизация толстого слоя под действием отжига.

Температура кристаллизации значительно отличается у различных материалов. Так, при АСО Al_2O_3 формируются, как правило, аморфные слои [25-27]. При АСО ZnO формируются кристаллические слои; причем, изменения температуры процесса не влияют на кристалличность или кристаллическую фазу [28, 29]. Кристалличность слоев TiN также зависит от температуры: при температуре около $200\text{ }^{\circ}C$ формируется аморфная фаза, а при температуре около $400\text{ }^{\circ}C$ – кристаллическая. Однако, для разных температур процесса использовались разные прекурсоры. Прекурсор, используемый при низкой температуре, всегда дает больше углеродных примесей, которые подавляют кристаллизацию [30]. Как оказалось, именно углеродные примеси, а не низкая температура процесса, приводят к формированию аморфной фазы.

Еще одним примером материала, для которого температура АСО процесса влияет на кристаллическую фазу, является ZnS [12]. Все ZnS слои являются кристаллическими. Кубическая фаза наблюдается при относительно низкой температуре (менее $350^{\circ}C$), смесь кубической и гексогональной фазы при средней температуре ($350^{\circ}C$ - $425^{\circ}C$), и гексагональная фаза при высокой температуре (более $425^{\circ}C$). Переход от доминирования кубической к гексагональной фазе происходит около $400\text{ }^{\circ}C$ [31, 32]. Температура АСО процесса также влияет на размер зерен: чем выше температура, тем больше размеры зерна.

1.1.10 Влияние примесей.

Примеси являются важным фактором, влияющим на кристалличность слоев. Влияние примесей взаимосвязано с другими параметрами АСО: прекурсорами, температурой, использованием плазмы. Детальное исследование влияния примесей на кристалличность проводилось для TiN ; исследование проводилось для различных прекурсоров (на основе

галогенидов и алкиламидов) и для различных примесей (Cl, S, H) [33]. Выяснилось, что примеси S подавляют кристаллизацию значительно больше, чем Cl и H. 7 ат. % Cl и 16 ат. % H позволяют формировать кристаллические TiN пленки, в то время как несколько процентов S приводили к формированию полностью аморфных слоев.

1.1.11 Влияние плазмы в АСО.

Процесс АСО, в котором используется плазма, называется плазменно-стимулированным атомно-слоевым осаждением (ПАСО). Использование плазмы в ПАСО приносит дополнительную энергию поверхностным процессам. Дополнительная энергия может быть обеспечена электронами, ионами и фотонами, поступающими из плазмы; их количество зависит от параметров плазмы и рабочего давления. ПАСО используется вместо АСО для использования новых реакций, которые не могут происходить для выбранных прекурсоров в безплазменном АСО. Так же ПАСО используют для снижения температуры процессов, которые идут при высоких температурах. Слои, выращенные ПАСО, содержат меньше примесей, чем выращенные АСО при той же температуре. Таким образом, использование ПАСО позволяет снизить концентрацию примесей. Кроме этого, ПАСО позволяет осаждать слои из чистых металлов, таких как Ag, Ti и Al. Для ПАСО и АСО процессов, проводимых при одинаковой температуре и схожих прекурсорах, ПАСО приводит к осаждению слоев с меньшей концентрацией примесей, в результате чего слой может кристаллизоваться. Дополнительная энергия из плазмы также приводит к повышению локальной температуры и, таким образом, вызывает кристаллизацию. В некоторых случаях ПАСО приводит к формированию кристаллического слоя, а АСО к аморфному слою [33], однако, в некоторых случаях использование плазмы не влияет на кристалличность слоя [34-36]. Конфигурация плазмы также может влиять на кристалличность слоя, так в случае прямого воздействия (direct) плазмы формировались кристаллические слои, а в случае непрямого (remote) воздействия плазмы - аморфные [37].

1.1.12 Влияние толщины слоя.

Еще один параметр, влияющий на кристаллические свойства АСО слоя – это его толщина. Тонкие слои некоторых материалов могут быть аморфными

и становится кристаллическими при достижении определенной критической толщины. Последняя может зависеть от прекурсоров, температуры, и от типа подложки [38]. Причем, увеличение температуры процесса уменьшает критическую толщину слоя. Увеличение толщины также может вызывать трансформацию одной кристаллической фазы в другую. Соотношение поверхностной и объемной свободной энергии определяет наиболее выгодную кристаллическую фазу для конкретной толщины слоя.

1.1.13 Размер зерен в АСО слоях.

В большинстве кристаллических АСО слоев латеральные размеры зерен не превышают толщину слоя. Например, в слоях ZnO, TiN и ZnS наблюдаются столбчатые зерна, а ширина столбцов меньше толщины [39-41]. Однако, имеются случаи, когда латеральный размер зерен поликристаллических слоев превышает среднюю толщину слоя в несколько раз. Большой размер зерен объясняется поверхностной диффузией [42]. Похожая микроструктура слоев TiO₂ объясняется кристаллизацией изначально аморфного слоя во время последующего роста [43, 44].

1.1.14 Схемы начального роста кристаллических зерен в АСО слоях.

Представленные в литературе по АСО механизмы роста кристаллических зерен можно разделить на 3 типа, изображенные на рис.1.3. Механизм 1: рост кристаллических зерен на поверхности кристаллических зародышей, самопроизвольный рост отсутствует. Механизм 2: рост кристаллических зерен за счет кристаллизации на поверхности кристаллических зародышей, встроенных в аморфный слой, и последовательная кристаллизация аморфных областей рядом с зернами. Механизм 3: рост слоя непосредственно в виде кристаллической фазы, начиная с отдельных кристаллических зародышей. В зависимости от механизма различаются размеры кристаллических зерен и соотношение аморфной и кристаллической фазы. Структура нового осажденного АСО слоя наследует структуру пленки: осаждение на аморфную пленку приводит к увеличению ее толщины, а осаждение на поверхность кристаллического зерна приводит к увеличению толщины этого зерна. Во время осаждения могут спонтанно образовываться кристаллические зародыши.

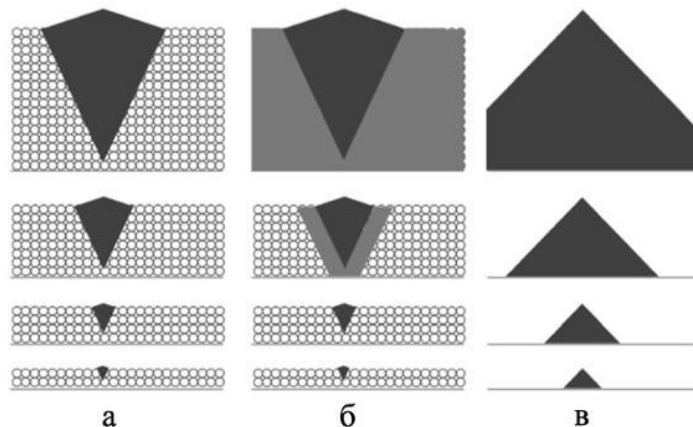


Рис.1.3. Механизмы роста кристаллических зерен в аморфном слое: а) рост кристаллических зерен из исходных кристаллических зародышей при осаждении материала; б) кристаллизации аморфных областей рядом с кристаллическими зернами, в) – островковый рост кристаллических зерен.

В случае схемы 1 (рис.1.3а), предложенной Хаусманном и Гордоном [44], во время АСО процесса происходит рост аморфного слоя, в которой случайным образом формируются кристаллические зародыши. Кристаллические зерна растут при дальнейшем осаждении материала на этих зародышах. Материал, осажденный на поверхность кристаллического зародыша, наследует кристаллическую структуру, а осажденный на аморфную поверхность – аморфную. Размер полученных кристаллических зерен увеличивается с увеличением толщины слоя, пока соседние кристаллы не соприкоснутся. Таким образом, латеральный размер кристаллических зерен должен превышать толщину слоя. Слой оказывается преимущественно аморфным рядом с подложкой. Кристаллическость слоя должна увеличиваться с ростом толщины слоя. Так как рост слоя происходит на всей поверхности (а не островками), зависимость толщины слоя от количества циклов линейная.

Схема 2 (рис.1.3б) является дополнением схемы 1, которое заключается в кристаллизации аморфных областей рядом с кристаллическими зернами. Эта схема, предложенная Пурунен [43], хорошо согласуется с экспериментальными результатами роста TiO_2 [45, 46]. Кристаллиты TiO_2 с латеральным размером больше микрона наблюдались в слоях, толщина которых составляла десятки нанометров [43].

Схема 3 (рис.1.3в) описывает островковый рост [47, 48]. На поверхности подложки в случайных местах начинают формироваться кристаллические

зародыши. Во время АСО процесса происходит рост кристаллических зерен. На начальном этапе только часть подложки оказывается занята островками. По мере роста кристаллических зерен, соседние зерна начинают соприкасаться, в результате чего формируется сплошной слой. Полученный АСО слой характеризуется большой шероховатостью, а максимальная толщина слоя значительно превышает среднюю толщину.

1.1.15 Структура АСО слоев HfO_2

Структурные исследования 50 нм АСО слоев HfO_2 (прекурсоры ТЕМА-Нf (тетракис(этилметиламид)гафния $\text{Hf}(\text{NCH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_4$) и H_2O , температура осаждения 50 - 350°C) после осаждения исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) в работе Хаусманна и др. [44]. Планарные высокоразрешающие (ВР) ПЭМ изображения показали присутствие моноклинных кристаллических зерен сферической формы в аморфной матрице. Размер зерен не превышал толщину слоя, а средний диаметр составлял примерно половину толщины слоя. В кристаллической области увеличение толщины слоя за один цикл АСО немного выше, чем в аморфной, и, таким образом, АСМ позволил определить наличие кристаллических зерен в 50-100 нм слоях за счет изменения рельефа. Плотность кристаллических зерен экспоненциально возрастала с увеличением температуры осаждения, что соответствует поведению, описываемому уравнением Аррениуса

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1.6)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура, E_a – энергия активации, необходимая для фазового перехода. Таким образом, можно определить энергию активации зародышеобразования для данного АСО-процесса. Определенная энергия активации равна 38 кДж/моль или примерно 0,4 эВ.

Аналогичная зависимость плотности зародышей от температуры роста наблюдалась Фудзи для 4 нм слоев, сформированных методом ХОГФ [49]. Скорость травления аморфного HfO_2 кислотой HF значительно выше кристаллического, это позволило наблюдать кристаллические зерна методом АСМ в таких ультратонких пленках после травления. Энергия активации, определенная в этой работе, оказалась равна 0,9 эВ - значительно выше

значения, представленного в работе Хаусманна. Средний диаметр кристаллических зерен составил около 7 нм и, как оказалось, не зависел от температуры осаждения. Зерна в слоях, осажденных при температуре 500 и 550 °С, характеризуются моноклинной сингонией.

Митчел и др. методами ПЭМ и ВР ПЭМ исследовал 100 нм слои HfO_2 , сформированные АСО (прекурсоры HfCl_4 и H_2O , температура осаждения от 226 до 750°С) [45]. Для обнаружения кристаллических зерен в планарных сечениях образца использовалась методика темнопольного ПЭМ с динамическим вращением пучка (англ. hollow cone TEM). В этом режиме аморфные области характеризуются равномерным серым фоном, а кристаллические зерна проявляют, в зависимости от ориентации, светлый или темный контраст. Средний размер зерен составил около 50 нм, однако наблюдались и довольно сравнительно небольшие зерна диаметром около 10 нм. Изучение поперечных сечений структур показало, что зерна обладают конической формой, уширяясь к поверхности слоя, а толщина слоя в этой области значительно превышает толщину в аморфных областях. Кристаллические зерна в слое, осажденном при температуре 226 °С, соответствовали кубической фазе. Однако, нагревание до 550 °С приводило к трансформации из кубической фазы в моноклинную, а температура выше 585°С приводила к быстрой кристаллизации всего объема слоя. Слои, выращенные при температуре выше 300 °С, проявляли поликристаллическую микроструктуру, принадлежащую к моноклинной сингонии. Промежуточный слой SiO_2 между подложкой Si и пленкой HfO_2 отсутствовал в образцах, где HfO_2 осаждалась при температуре 300 – 450 °С, и возникал в образцах с температурой осаждения 226-300 °С и выше 450 °С.

Бора и др. исследовали зависимость микроструктуры 2 нм слоев HfO_2 , сформированных методом АСО, от толщины промежуточного слоя SiO_2 на монокристаллической Si подложке [50]. Пленки оставались аморфными при нагреве до 600 °С. ВР ПЭМ исследования показали, что после отжига при температуре 800 °С пленки HfO_2 - поликристаллические с размером зерен около 5 нм и ромбической кристаллической структурой. Образцы с тонким промежуточным слоем SiO_2 толщиной 1 нм характеризовались наличием текстуры слоя, однако при возрастании толщины промежуточного слоя до 100

нм текстура пропадала. Такое поведение объяснялось частичной кристаллизацией SiO_2 во время отжига.

Кристаллизация слоя HfO_2 может происходить непосредственно во время роста пленки. Креммер и др. методами ПЭМ и рентгеновской дифракции исследовал микроструктуру АСО слоев HfO_2 (прекурсоры HfCl_4 и H_2O , температура осаждения 300°C) толщиной от 5 до 20 нм [51]. Темнопольное ПЭМ исследование планарного сечения образца продемонстрировало малую плотность кристаллических зерен в аморфной матрице в образце с толщиной пленки 5 нм. Плотность кристаллических зерен значительно возрастает в пленках толщиной 10 нм, а при увеличении толщины до 20 нм пленки полностью поликристаллические, структура представляет собой смесь ромбической и моноклинной фаз.

Зерна с тетрагональной структурой наблюдались в АСО пленках HfO_2 (прекурсоры ТЕМА-Нf и H_2O , температура осаждения 250°C) после отжига при температуре 400°C в течение 30 мин. Для исследования использовались методы ПЭМ и дифракции электронов от выделенной области для планарного сечения образца. В слоях толщиной 5 нм кристаллические зерна отсутствовали, 12 нм составляли 5-10 об. %, а при толщине 20 нм - 20-30 об. %. Зерна имели сферическую форму и тетрагональную структуру. Размеры зерен не превышали толщину слоя и увеличивались с увеличением толщины.

После отжига, при котором слой полностью кристаллизуется, наблюдаются два различных типа морфологии пленок. В первом случае латеральные размеры кристаллических зерен сопоставимы с толщиной слоя, а во втором значительно превышают толщину.

Размеры зерен в поликристаллических слоях исследовались методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) Парком и Кимом [52]. Слои толщиной 10 – 30 нм сформированные методом АСО (прекурсоры ТЕМА-Нf и O_3 , температура осаждения 280°C) оказались аморфными, после отжига при температуре 500°C структура трансформировалась в моноклинную [53]. Методом РЭМ было установлено, что после отжига размеры зерен не превышают толщину слоя, а средний диаметр вдвое меньше толщины слоя.

Пленки HfO_2 , осажденные методом АСО при температуре от 200 до 280°C (прекурсоры ТЕМА-Нf и O_3) толщиной 9 нм, после отжига в течении 30 с в атмосфере N_2 при температуре 650°C полностью кристаллизовались [54].

Исследования методом РЭМ показали увеличение среднего диаметра зерен при увеличении температуры осаждения. Средний диаметр находился в диапазоне $\times(1-2)$ значений толщины слоя. Автором высказывалось предположение, что меньший размер зерен при низкой температуре осаждения вызван большей концентрацией углерода, который может препятствовать слиянию островков при росте слоя или росту зерен во время отжига.

При использовании металлоорганических прекурсоров, таких как ТЕМА-Nf, в зависимости от температуры осаждения и второго прекурсора, в слое наблюдаются примесные атомы С с различной концентрацией.

Микроструктура пленок HfO_2 толщиной 13 нм (ТЕМА-Nf и O_3 или O_2 , температура осаждения 280 °С) после отжига длительностью в 1 мин в атмосфере N_2 при температуре 550 °С исследовалась Чо и др. [55]. Рентгенодифракционный анализ пленок показал, что прекурсор O_2 способствует формированию тетрагональной фазы, а O_3 - только моноклинной фазы. ПЭМ исследования указывают на то, что использование прекурсора O_2 приводит к формированию зерен диаметром 5-10 нм зерна, а прекурсора O_3 - 30-40 нм (латеральный размер). Применение прекурсора O_3 в слое приводит к уменьшению концентрации примесных атомов С, которые стабилизируют тетрагональную фазу. Предполагается, что оставшиеся на поверхности связи С-О предотвращают агломерацию наноразмерных доменов, что приводит к уменьшению размеров зерен. Тетрагональная фаза стабилизируется из-за наличия С в О-вакансиях.

Концентрация примесных атомов С зависит от температуры осаждения. Юнг исследовал 10 нм АСО слои (ТЕМА-Nf и O_3 , температура осаждения в диапазоне 160-360°С) после 30 с отжига в атмосфере N_2 при температуре 550 и 600°С[56]. Отжиг при 550°С привел к кристаллизации только слоев, осажденных при температуре выше 280°С; для них наблюдалась моноклинная структура. Отжиг при температуре 600°С приводил к полной кристаллизации пленок. Структура слоев, осажденных при температуре 240°С и выше оказалась моноклинной, а 200°С и ниже - тетрагональной. Таким образом, температура кристаллизации уменьшается с увеличением температуры осаждения. Оже-спектроскопия показала, что слои, осажденные при

температуре 200 °С, содержат 15 ат % С, а при температуре 280 °С только 1 ат. % С.

При этом отмечается, что токи утечки после кристаллизации возрастают, вне зависимости от температуры осаждения. Значение диэлектрической проницаемости $\epsilon=17$ до и после кристаллизации слоя, осажденного при температуре 280 °С; для слоя, осажденного при температуре 200 °С, до отжига $\epsilon=14$, а после отжига $\epsilon=21$.

Примеси Cl не подавляют кристаллизацию, поэтому, при использовании прекурсора HfCl_4 , после отжига тонких слоев часто наблюдаются зерна с латеральным размером 50-200 нм.

Макларен детально исследовал поликристаллические слои HfO_2 толщиной 4 нм выращенных методом АСО (прекурсоры HfCl_4 и H_2O , температура 300 °С) и подвергнутые отжигу при температуре 500 °С [57]. На подложке Si(100) заранее был сформирован 1 нм слой SiO_2 . Для исследований микроструктуры методами электронной микроскопии были приготовлены планарные сечения образцов, которые исследовались в режиме темного поля и дифракцией электронов от выделенной области. Латеральный размер зерен составил около 100 нм, также наблюдалась заметная текстура 110 (внеплоскостная текстура; вдоль Si(100)). В зернах часто наблюдались двойники с плоскостями двойникования параллельными (110) и (001). Небольшая доля зерен находится предположительно в метастабильном состоянии, с тетрагональной кристаллической решеткой. Предполагалось, что первоначально пленка могла кристаллизоваться в тетрагональную, ромбическую или кубическую фазу, с последующей трансформацией в моноклинную при отжиге. Трансформация в моноклинную фазу может приводить к двойникованию, минимизирующему деформацию сдвига. Множественное двойникование параллельно плоскостям (110) и (001) позволяет уравнивать общую деформацию формы. Формирование небольших объемов метастабильной фазы может значительно повлиять на использование АСО слоя в качестве *high-k* диэлектрика, поскольку коэффициент ϵ у тетрагональной фазы в разы больше, чем у моноклинной фазы ($\epsilon = 45$ и 20, соответственно). Это может приводить к нежелательной неоднородности электрического поля в канале МОП-транзистора.

In-situ исследование кристалличности слоев во время отжига описано в работе Кима [58]. Слои толщиной 3 нм, сформированные АСО (прекурсоры HfCl_4 и H_2O , температура 300 °С), отжигались при температуре 520°С. Для определения объемной доли кристаллической фазы были приготовлены планарные сечения образца, ПЭМ исследования проводились в темнопольном режиме. Полная кристаллизация пленки произошла через 2 часа отжига. Доля кристаллитов в зависимости от времени отжига хорошо согласуется с моделью Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова:

$$F = 1 - \exp(-(kt)^n), \quad (1.7)$$

где k и n независимые от времени параметры, а t – время отжига. Для тонких пленок параметр n принимает значения от 2 до 3. Если новые зародыши не появляются во время отжига, то $n=2$, а если во время отжига происходит появление новых зародышей с постоянной скоростью нуклеации, то $n=3$.

Значение n оказалось равно 2,2, что означает, что кристаллизация происходила из-за увеличения размеров фиксированного числа зародышей или во время отжига произошло резкое уменьшение скорости нуклеации. Таким образом, в процессе отжига не появлялись новые кристаллические зародыши.

Методами ПЭМ и дифракции электронов исследовались 3 нм АСО слои (прекурсоры HfCl_4 и H_2O , температура осаждения 300°С) после 30 минут отжига в N_2 при температуре 450-900 °С [59]. ПЭМ планарного сечения образцов до отжига показал, что в аморфной матрице формируется небольшое число наноразмерных зерен. Кристаллизация происходила при температуре отжига в 500°С, с формированием моноклинной фазы. Отжиг при температуре 600-700 °С приводил к формированию смеси моноклинной и тетрагональной фазы. Темнопольные и светлопольные ПЭМ изображения планарного сечения образца после отжига показывают поликристаллическую микроструктуру, состоящую из кластеров зерен размером меньше 10 нм, разделенных малоугловыми границами. Двойникование, характерное для моноклинной фазы, также наблюдалось в зернах слоя. Кластеры, размером в несколько десятков нм, разделены высокоугловыми границами. Светлопольные ПЭМ изображения образцов, после отжига выше 700°С, показывают наличие характерного светлого контраста на высокоугловых границах зерен. Такой контраст возникает из-за локального уменьшения толщины слоя на границах

зерен (англ. thermal grooving), образуя канавку, что уменьшает поверхностную энергию вдоль границ зерен. Отжиг при 900 °С вызывает увеличение толщины промежуточного слоя SiO₂ на 25%. По мнению авторов работы, увеличение толщины происходит из-за примесей O₂ в атмосфере N₂. Предполагается, что диффузия O происходит вдоль границ зерен, а уменьшение толщины на границе зерен способствует увеличению диффузии O к границе раздела.

МакКена и др. исследовали влияние глубины канавок на токи утечки в слоях, толщиной 5 нм, сформированных АСО (после отжига при температуре 1000°С) методом АСМ с проводящим зондом [60]. Топографические исследования показали, что средний размер зерен составляет ~15 нм, на границах зерен также наблюдались канавки шириной до 4 нм и глубиной до 1 нм. Наблюдалась корреляция между топографическими изображениями и картами токов утечки (зонд в проводящем режиме). Также присутствовали области вдоль границ зерен, где ток значительно выше, что указывает на пробой. Похожие исследования проводились Шубахаром [61] и Берсукером [62]. Ими предположено, что значения тока возрастает посредством туннелирования через ловушки, которыми являются кислородные вакансии на границах зерен.

Таким образом, как указывалось выше, кристаллическая структура, размер и форма зерен в аморфной матрице зависят от многих факторов: температуры осаждения, используемых прекурсоров, толщины слоя. В тонких пленках разными авторами наблюдались моноклинная, ромбическая, тетрагональная или кубическая фаза в аморфной матрице. Тонкие слои HfO₂ осаждаются методом АСО при температуре 100-350 °С. При использовании маталоорганических прекурсоров, таких как ТЕМА-Hf, после осаждения пленки главным образом аморфные, с включениями нанокристаллитов. Объемная фракция нанокристаллитов растет с увеличением толщины слоя; если подавляющая объемная фракция пленки является аморфной, то присутствующие нанокристаллиты не различимы методом рентгеновской дифракции. В большинстве работ размеры нанокристаллитов не превышали толщину слоя, а концентрация росла при увеличении температуры осаждения. В основном наблюдались нанокристаллиты с моноклинной решеткой, в которых могут присутствовать дефекты двойникования. Слои становятся поликристаллическими после термического отжига при температуре 400-600 °С. Свойства кристаллических слоев зависят от параметров отжига и условий осаждения пленок. Примеси углерода могут значительно подавлять процесс

кристаллизации во время отжига. В большинстве исследований приводятся данные ВР ПЭМ исследований поперечных сечений слоев HfO_2 на монокристаллической подложке Si и порошковой рентгеновской дифракции. В литературе отсутствует детальное описание влияния концентрации нанокристаллитов в аморфном слое на микроструктуру и электрофизические свойства данных слоев после отжига, а данные о кинетике кристаллизации в ультратонких слоях очень разрозненные.

1.2 Имплантация He^+

1.2.1 Применение имплантация He^+ в Si

Ионная инженерия - обработка ионами высоких и низких энергий - широко используется для модификации физико-химических свойств кремния и других полупроводников [63]. Одним из разработанных методов является модификация кристаллического субстрата путем имплантации легирующих примесей выше предела их растворимости [64]. Использование имплантации ионов He^+ и H^+ с высокой дозой приводит к образованию кремниевого слоя, содержащего нанопоры, заполненного газом [65]. Этот процесс успешно используется в технологии Smart-cut для структур кремний на изоляторе [66], для гетерирования полупроводниковых подложек (для уменьшения влияния примесей атомов металлов на электрические свойства) [67-69] и для релаксации механических напряжений в SiGe/Si гетероструктурах [70, 71]. Также гетероструктуры кремния демонстрируют фотоэлектрические свойства [72].

Другим преимуществом обработки полупроводниковых подложек ионами является возможность формирования аморфизированных и аморфных поверхностных слоев [73], которые широко используются в технологии оптоэлектронных и фотоэлектрических приборов [72].

Для создания современных МОП-транзисторов сверхбольших интегральных схем толщина легированного слоя Si не должна превышать 10-15 нм. Наибольшее затруднение возникает при легировании p-типа, где у В нет альтернативы из-за высокого порога растворимости в Si. Однако атомы В, имплантированные в Si, подвержены эффекту каналирования, уменьшающего значение градиента профиля концентрации. Для предотвращения этого эффекта возможна предварительная аморфизация приповерхностного слоя Si. Обычные пре-аморфизирующие имплантаты (РАI) представляют собой ионы

Si^+ или ионы инертных газов, такие как Ar^+ . Использование тяжелых ионов и высоких доз PAI приводит к распылению поверхности вместе с аморфизацией Si. Распыление является паразитным эффектом, так как даже небольшое распыление значительно влияет на характеристики ультратонких элементов [74]. Поэтому процессы PAI Si легкими ионами, особенно He^+ , представляют большой интерес [75, 76]. Механизмы аморфизации и распыления твердых частиц ионами высоких энергий различны для тяжелых и легких ионов [77]. Различие микроструктуры слоев может вызвать особенности в процессах диффузии и электрической активации легирующей примеси во время процесса быстрого термического отжига (RTA) имплантированных слоев Si.

Если доза имплантируемых ионов выше критической, то помимо аморфизации происходит образование наноразмерных пор. Условия имплантации и последующего отжига определяют глубину слоя, содержащего наполненные газом поры, их плотность и размер. «Захороненный» слой с меньшей, по сравнению с матрицей, плотностью формируется под поверхностью подложки. Этот процесс создает условия для формирования нанокристаллов из остатков матрицы, расположенных между порами [78].

Для создания таких структур используют в основном имплантацию ионов с энергией выше 10 кэВ [79]. Однако, для получения ультратонких модифицированных слоев необходимо уменьшение энергии ионов до 5 кэВ и ниже. При таком напряжении стандартные ионно-лучевые имплантеры не обеспечивают достаточную плотность тока для получения требуемой дозы, из-за уменьшения тока ионов при понижении напряжения. Легирование с высокими дозами может проводиться посредством широкоапертурной плазменно-иммерсионной ионной имплантации (PII) [80, 81]. В этом случае ионный ток может достигать десятков mA/cm^2 , этот процесс обеспечивает высокий поток имплантируемых ионов. Как следствие, для типичных доз время имплантации сокращается до нескольких минут и не зависит от размера пластины. Однако, в PII отсутствует магнитная система, позволяющая фильтровать ионы по соотношению энергии и массы. Таким образом, дисперсия энергии ионов относительно высока и может происходить имплантация атомами примеси из используемой плазмы.

Широкий спектр применения аморфизованных слоев и слоев с наноразмерными порами (пузырьками или пустотами) требует тщательного изучения их фундаментальных свойств. Знание эволюции структурных

параметров слоя на ранней стадии образования наноразмерных пор и при низкотемпературном отжиге особенно важно. В то же время, пористый слой должен быть хорошо защищен от окружающей среды.

Термический отжиг изменяет ширину распределения глубины гелия в захороненном слое и положение максимума распределения гелия из-за взаимодействия между ионами гелия и вакансиями [82, 83]. Однако структурные и морфологические параметры захороненного слоя (фаза материала, шероховатость поверхности, толщина переходных подслоев, размер, форма и распределение полостей) до последнего времени не изучались. В случае ультратонких слоев структурные характеристики имеют первостепенное значение из-за их влияния на электрофизические свойства.

1.2.2 Кремний на сапфире

Структура типа кремний на сапфире (КНС) используется для производства радиационно-стойкой электроники. КНС является разновидностью технологии кремний на изоляторе. Наличие изолятора под тонким слоем кремния позволяет исключить тиристорный эффект и уменьшить паразитные емкости между элементами, что приводит к уменьшению рассеянной мощности и позволяет работать на более высоких частотах. Облучение ионизирующим излучением приводит к генерации носителей заряда – электрон-дырочных пар. Для нормальной работы прибора необходима быстрая рекомбинация носителей заряда. Однако, в случае стандартных КМОП устройств, электроны имеют высокую подвижность и под действием электрических полей достаточно быстро уходят в подложку, а дырки накапливаются и изменяют характеристики работы транзистора. Использование изолирующей подложки не позволяет электронам покинуть рабочую область прибора и приводит к рекомбинации электро-дырочных пар.

При формировании КНС, чаще всего слой Si осаждают на срез вдоль $(\bar{1}012)$ плоскости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, называемый R-срезом [84]. В этом случае Si растет в ориентации плоскостей (100), параллельных поверхности подложки. Симметрия плоскости $(\bar{1}012)$ близка к симметрии четвертого порядка с параметрами трансляции, близкими к Si в плоскости (100), однако их несоответствие приводит к появлению дефектов двойникования и дислокаций. Концентрация двойников уменьшается при удалении от границы Si/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ за счет их аннигиляции [85]. Таким образом, основная часть двойников

находится в пределах 50 нм от интерфейса [86]. Наличие дефектов в Si приводит к уменьшению подвижности электронов, поэтому до определенного времени использовали КНС структуры с толщиной Si около 300-500 нм.

Для уменьшения концентрации дефектов производится аморфизация Si посредством ионной имплантации с последующим отжигом [87]. Ионная имплантация производится ионами Si⁺ с дозой $\sim 10^{16}$ см⁻² и энергией ~ 200 кэВ. После облучения тонкий приповерхностный слой Si остается кристаллическим и впоследствии используется как затравка. Эпитаксиальная рекристаллизация идет от поверхности Si до границы с α -Al₂O₃, а концентрация дефектов двойникования соответствует концентрации у поверхности Si. В некоторых случаях толщину слоя Si уменьшают до 100 нм посредством окисления и химического травления окисленного слоя плавиковой кислотой; такой подход позволяет точно контролировать толщину слоя Si.

Дальнейшее увеличение радиационной стойкости возможно за счет увеличения скорости рекомбинации носителей заряда в диэлектрической подложке КНС. Для этого создаются центры рекомбинации в слое диэлектрика на глубине, не превышающей длину диффузии носителей заряда. В качестве центров рекомбинации могут выступать преципитаты, сформированные посредством ионной имплантации и последующего отжига [88, 89]. Преципитаты являются ловушками носителей заряда в случае, когда зона проводимости преципитата находится глубоко в запрещенной зоне диэлектрика. Так же ловушками могут являться наноразмерные поры в диэлектрике, поскольку на их поверхности находится множество разорванных связей [90]. Формирование слоя нанопор с большой совокупной площадью поверхности в приповерхностном слое α -Al₂O₃ должно уменьшить влияние зарядов, возникающих при облучении транзистора радиацией. Нанопоры могут создаваться посредством имплантации ионов H⁺ и He⁺ и последующего отжига [91]. Для создания преципитатов или нанопор требуется проводить имплантацию ионов через слой Si. Использование легких элементов требует значительно меньшей энергии ионов и они создают меньше дефектов в слое Si во время имплантации. Обратной стороной является эффект блистеринга, возникающего во время отжига после имплантации большой дозы H⁺ и He⁺. В работе Александра и др. [92] проводилась имплантация He⁺ с энергией 75 кэВ в КНС-структуру с толщиной Si 300 нм. После 1 часа отжига при 1000 °С

блистеры наблюдались при использовании дозы $4.5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и выше. После имплантации с дозой $3.5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, на косом шлифе в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вблизи поверхности в оптическом микроскопе наблюдался отличающийся по контрасту слой, который, предположительно содержал наноразмерные поры.

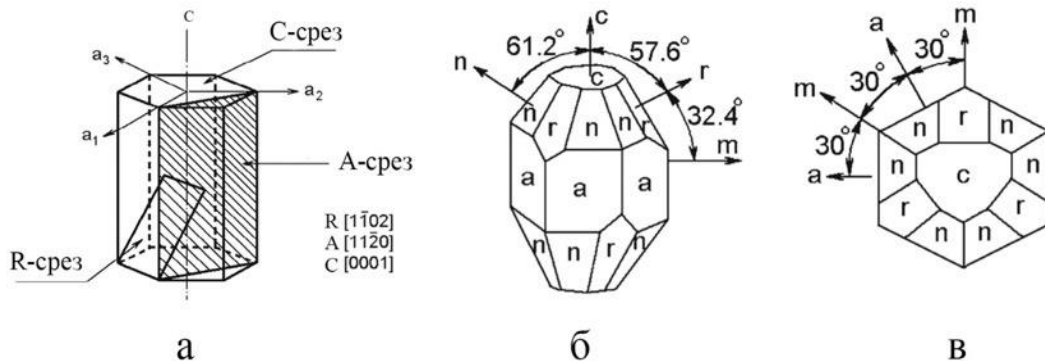


Рис.1.4. а) положение кристаллографических плоскостей в сапфире; б) и в) кристаллографическая диаграмма сапфира [Sapphire Material, Manufacturing, Applications. Dobrovinskaya, Elena R., Lytvynov, Leonid A., Pishchik, Valerian].

Кристаллографическое описание поверхности пор требует понимания кристаллографии $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая характеризуется тригональной структурой с постоянными решетки $a=4,75 \text{ \AA}$ и $c=12,982 \text{ \AA}$, и традиционно описывается в терминах гексогональной сингонии. На рис.1.4. изображено положение основных кристаллографических плоскостей и часто используемых срезов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответственно. Плоскости обладают разной свободной энергией поверхности. В работе Choi и др. [93] методом ПЭМ исследовалась равновесная форма пор в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Равновесная форма поры соответствует минимуму суммарной поверхностной энергии поры для данного объема и достигается посредством продолжительного отжига. В данной работе исследовались поры размерами около 100 нм. Основными фасетированными плоскостями являлись плоскости типа C {0002}, R $\{\bar{1}012\}$, A $\{1\bar{2}10\}$, R $\{11\bar{2}3\}$, S $\{10\bar{1}1\}$, а плоскости M $\{10\bar{1}0\}$ отсутствовали (см. рис.1.5). Относительная (нормированная на энергию плоскости C) свободная энергия поверхности: $E_R = 1,05$, $E_A = 1,12$, $E_P = 1,06$, $E_S = 1,07$. Форма равновесной поры показана на рис.1.5. Высокая свободная поверхностная энергия плоскостей типа A приводит к малой удельной площади фасеток этого типа.

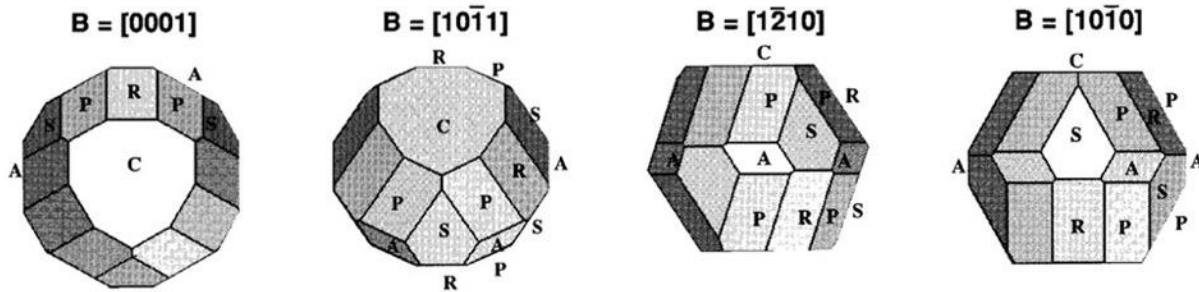


Рис.1.5. Равновесная форма поры в сапфире в различных проекциях.

Как отмечалось ранее, в основном в КНС-структурах Si формируют на R-срезе сапфира. Если для ПЭМ исследований поперечного среза КНС-структуры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ориентируют с осью зоны $[20\bar{2}1]$ параллельно электронному пучку, то нанопора с фасетированными плоскостями С и А будет выглядеть подобно изображенной на рис.1.6. Фасетирование вдоль плоскостей R, P, S приведет к изменению формы наблюдаемой поры.

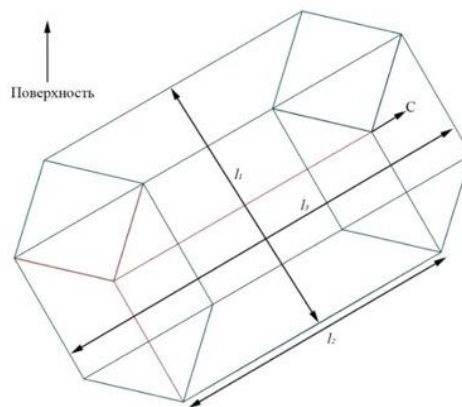


Рис.1.6. Изображение А- и С-плоскостей в оси зоны $[20\bar{2}1]$.

Ось С повернута относительно плоскости изображения на $\beta \approx 38,5^\circ$. Площадь основания гексагональной призмы

$$S = 3\sqrt{3}a^2/2 \quad (1.8)$$

Высота призмы

$$c = l_1 \cos(\beta) = l_3 - 2a \cos(30^\circ) \sin(\beta); \quad (1.9)$$

длина

$$l_2 = a + 2a \sin(30^\circ) = 2a \quad (1.10)$$

Таким образом, если у поры присутствует фасетирование по множеству плоскостей (а не только А и С), можно провести оценку объема поры сверху и снизу на основании параметров l_1 , l_2 и l_3 . Минимальный объем

$$V = \frac{3\sqrt{3}l_1^2l_2}{8 \cos(\beta)} \approx 0,83 l_1^2l_2 \quad (1.11)$$

соответствует части поры, которая является гексагональной призмой (вписанной в пору), а максимальный объем

$$V = \frac{3\sqrt{3}l_1^2(l_3 - l_1 \cos(30^\circ)\sin(\beta))}{8 \cos(\beta)} \quad (1.12)$$

соответствует фасетированию только по плоскостям А и С (призма, описанная вокруг поры).

1.2.3 Радиационные дефекты

В зависимости от энергии и массы имплантируемых ионов, в процессе торможения ион выбивает некоторое число атомов из узлов решетки мишени. Те, в свою очередь, выбивают другие атомы, вызывая, таким образом, каскад столкновений.

Тяжелые ионы при столкновении передают атомам мишени больше энергии, чем легкие. Столкновение вызывает смещение атома решетки мишени в междоузлие, что означает появление вакансии и междоузельного атома - дефектов по Френкелю (точечных).

Вакансии могут соединяться с примесными атомами и оказывать влияние на диффузию этих атомов. Смещение двух соседних атомов может привести к объединению двух вакансий и образованию дивакансии. Дивакансии в Si устойчивы до температуры примерно 550 К. Слияние простых дефектов в процессе отжига может вызывать образование более сложных (линейных) дефектов дислокаций. Кластеризация точечных дефектов и примесей может приводить к появлению других дефектов.

Вблизи траекторий иона происходит накопление вакансий и междоузельных атомов, а также дефектных комплексов или аморфных областей. Накопление повреждений определяется конкуренцией между динамическим отжигом и накоплением новых повреждений. Таким образом, важную роль, помимо массы и дозы ионов, играют температура мишени [94] и поток ионов [95]. При достижении пороговой дозы (дозы аморфизации)

появляется полностью аморфный слой. Существует множество моделей аморфизации, но все они разделены на два различных механизма:

- Гетерогенный механизм аморфизации [96]
- Гомогенный механизм аморфизации [97]

Гетерогенный механизм лучше описывает процессы аморфизации при имплантации тяжелых ионов и низкой температуре облучаемого образца. А для легких ионов и высокой температуре лучшее описание дает гомогенный механизм. Для ионов средней массы, таких как Si^+ , при температуре жидкого азота большой вклад дает гетерогенный механизм, а при комнатной температуре - гомогенный.

В модели гетерогенного механизма аморфизация происходит за счет перекрытия отдельных аморфных областей. Предполагается, что каждый ион формирует вдоль своего трека цилиндрическую разупорядоченную область. Если температура достаточно мала, то локальной концентрации дефектов достаточно для перехода этой области в аморфную фазу.

В гомогенном механизме аморфизации предполагается накопление критической дозы энергии или дефектов. Энергия, теряемая ускоренными ионами во время столкновения с атомами, запасается в виде потенциальной энергии дефектов решетки. В зависимости от температуры часть этих дефектов будут отжигаться с выделением тепла. При определенной критической потенциальной энергии выгоден фазовый переход дефектной решетки в аморфное состояние. При температуре жидкого азота критическая плотность энергии 5×10^{23} эВ/см³ хорошо подходит для ионов различной массы [98]. Увеличение температуры увеличивает влияние аннигиляции и диффузии дефектов, что уменьшает плотность запасенной энергии. Как следствие, легкие ионы при высокой температуре не могут вызвать аморфизацию [94]. Существуют различные модели накопления дефектов. Для комнатной температуры и легких ионов рассматривают накопление дивакансий или комплексов дивакансий-димеров [99].

Степень радиационных повреждений, исследовалась различными экспериментальными методами: ИК-спектроскопия [100], рентгеновская дифракция [101], спектроскопия резерфордского обратного рассеяния [102] и т.д.. Результаты указывают на три различных режима накопления.

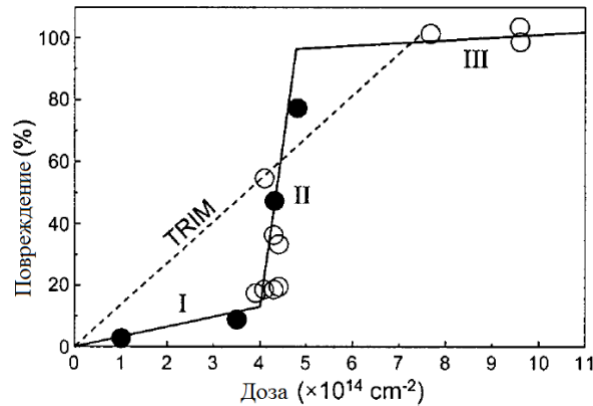


Рис.1.7. Зависимость плотности устойчивых дефектов от дозы [102].

На рис.1.7. указано, что на I стадии концентрация дефектов D растет медленно с линейной зависимостью от дозы Φ до некоторой критической дозы Φ_k . Затем, на II стадии, скорость накопления дефектов резко увеличивается в узком диапазоне доз. На III стадии, концентрация дефектов выходит на уровень насыщения. Дальнейшее облучение вызывает только рост аморфного слоя. Стадия I связана с относительно простыми дефектами, большая часть которых отжигается при комнатной температуре, а стадия II связана с образованием смеси аморфных и поврежденных кристаллических областей. Стадия III принимается за облучение аморфного материала.

В некоторых моделях при рассмотрении режима II аморфные зоны считают зародышами аморфной фазы. Кинетика её формирования описывается классическим механизмом зародышеобразования и роста. Такой механизм описывается уравнением Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова [103] трансформации фаз:

$$F = 1 - \exp(-K\Phi^n), \quad (1.13)$$

где F – объемная доля аморфной фазы, Φ – доза ионов, K - параметр, связанный со скоростью зародышеобразования и их ростом. Последний параметр сильно зависит от температуры.

Зародышами для аморфизации могут служить дефекты и аморфные области, существующие до облучения. Существующие плоские границы аморфных и кристаллических фаз, а также свободные поверхности, действуют как участки дальнейшей эпитаксиальной аморфизации или рекристаллизации при высокой температуре [104]. В зависимости от условий происходит послойное развитие аморфной или кристаллической областей (см рис.1.8б).

Если температура мишени меньше критической T_R , то ионное облучение увеличивает толщину аморфного слоя, а если температура больше T_R , то уменьшается. Важную роль для T_R (помимо массы и энергии имплантируемых ионов) играет скорость набора дозы. Чем выше плотность потока ионов, тем выше критическая температура T_R .

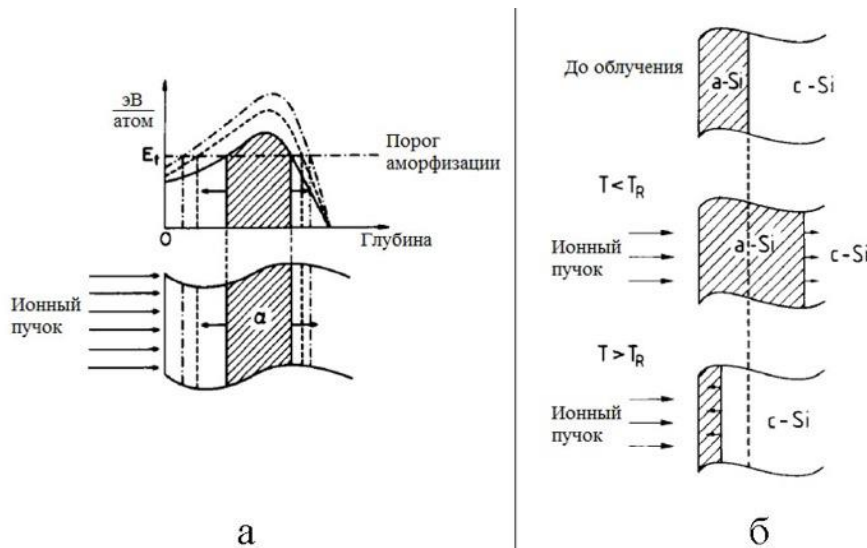


Рис.1.8. Рост аморфного слоя в а) гомогенной модели и б) модели эпитаксиального отрастания.

Можно подобрать такие условия [105], что аморфизация происходит только от границы уже существующей аморфной области, а не в области с высокой плотностью переданной ионами энергии. При этом, плотность переданной энергии на границе областей может быть намного меньше.

Гомогенный и гетерогенный механизм аморфизации не учитывают процесс динамического отжига, в результате которого экспериментальные наблюдения сильно зависят от значения потока ионов [106, 107]. Высокое значение удельной поверхности (соотношения поверхность/объем) у наноразмерных аморфных областей приводит к высокой нестабильности и рекристаллизации при значительно более низкой температуре, чем планарный интерфейс между аморфным и кристаллическим слоем. Такое поведение демонстрируют как результаты моделирования молекулярной динамики (МД) [108], так и экспериментальные наблюдения [109].

Размер аморфных пакетов сильно зависит от массы иона. Стабильность аморфных пакетов повышается с увеличением размера, критическая температура требуемая для их рекристаллизации растет с увеличением массы ионов. Для моделирования эволюции дефектов, созданных каскадом столкновений на пикосекундных и наносекундных временных масштабах, применяются методы МД [110, 111]. В работе Катурла и др [110] провели экстраполяцию результатов, полученных методом МД, в которой показали, что для гетерогенного механизма аморфизации во время имплантации должны формироваться аморфные пакеты размером более 4 нм, что невозможно при имплантации Ne^+ . Однако, если аморфный пакет создается на границе с существующим планарным интерфейсом между аморфным и кристаллическим слоем, то его удельная поверхность будет значительно ниже, чем у изолированного.

1.2.4 Имплантация легких ионов с низкой энергией в Si при комнатной температуре.

Накопление радиационных повреждений во время имплантации легких ионов может вызывать рост аморфного слоя на межфазной границе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ [112-117]. Такое поведение наблюдалось при имплантации Ne^+ и более легких ионов (в основном B^+) с энергией менее 10 кэВ при исследовании различными методами: просвечивающей электронной микроскопией [113], спектрометрией рассеяния ионов средней энергии [115], спектроскопией резерфордовского обратного рассеяния [114], эллипсометрией [112]. Поверхности кристаллов и предварительно созданные аморфные области являются эффективными стоками для образованных в результате облучения точечных дефектов.

Рассмотрим подробнее результаты исследования Si после имплантации 0.2 – 1 кэВ ионов B^+ методом спектрометрии рассеяния ионов средней энергии, приведенные в работе Ван ден Берга [115]. В случае имплантации при низкой температуре, в следствии низкой подвижности дефектов профиль распределения дефектов находится в хорошем согласии с рассчитанным методом Монте-Карло (Рис.1.9.а). Однако, имплантация при комнатной температуре приводит к бимодальному распределению профиля дефектов: первый максимум соответствует области рядом с границей SiO_2/Si , а второй располагается немного глубже средней длины пробега ионов. Предполагается,

что эффект динамического отжига наиболее выражен в области между двумя максимумами распределения дефектов, в которой создается больше всего дефектов Френкеля. Рост приповерхностного аморфного слоя вызван миграцией точечных дефектов, созданных вдоль каскада столкновений, к границе SiO₂/Si. Увеличение дозы ионов приводит к увеличению толщины приповерхностного аморфного слоя (Рис.1.9.б). ПЭМ исследования показывают, что первый максимум связан с планарным отрастанием аморфного слоя, а второй с образованием дефектов типа {311} [113].

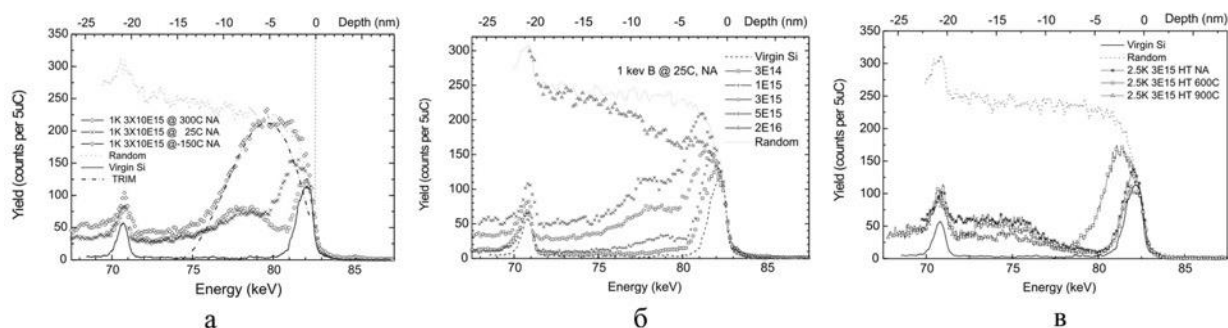


Рис.1.9. Спектры рассеяния ионов средней энергии [115].

Удивительным является факт, что термический отжиг при 600 °С приводил к увеличению аморфного или высокодефектного слоя рядом с границей SiO₂/Si (Рис.1.9.в), а отжиг при более высокой температуре приводил к рекристаллизации аморфного слоя.

1.2.5 Порообразование

Имплантация ионов легких газов может приводить к образованию наноразмерных пор, заполненных газом. В англоязычной литературе для таких пор часто используются термин «cavity»; заполненные газом с высоким давлением поры называют «bubble» (пузырьки), а пустые - «void». В представленной диссертационной работе наличие газа методами электронной микроскопии не исследовалось, поэтому в дальнейшем используется термин «наноразмерные поры». Учитывая, что исследуемые поры характеризуются размерами в диапазоне 1-100 нм, поры менее 5 нм ниже будут называться малыми, от 5 до 20 нм – средними, а более 20 нм – большими порами.

Образование пор и нанокластеров внедренных атомов идет схожим образом. Если доза внедренных ионов достаточно высока, то оказывается важным их дальнейшее поведение. Критическим параметром является предел

растворимости этих атомов в материале мишени. Если концентрация атомов примеси превышает предел растворимости, то ионная имплантация приводит к состоянию, далекому от равновесного. Повышение температуры вызывает релаксацию путем разделения фаз в виде нанокластеров [118], и это показано на рис.1.10.

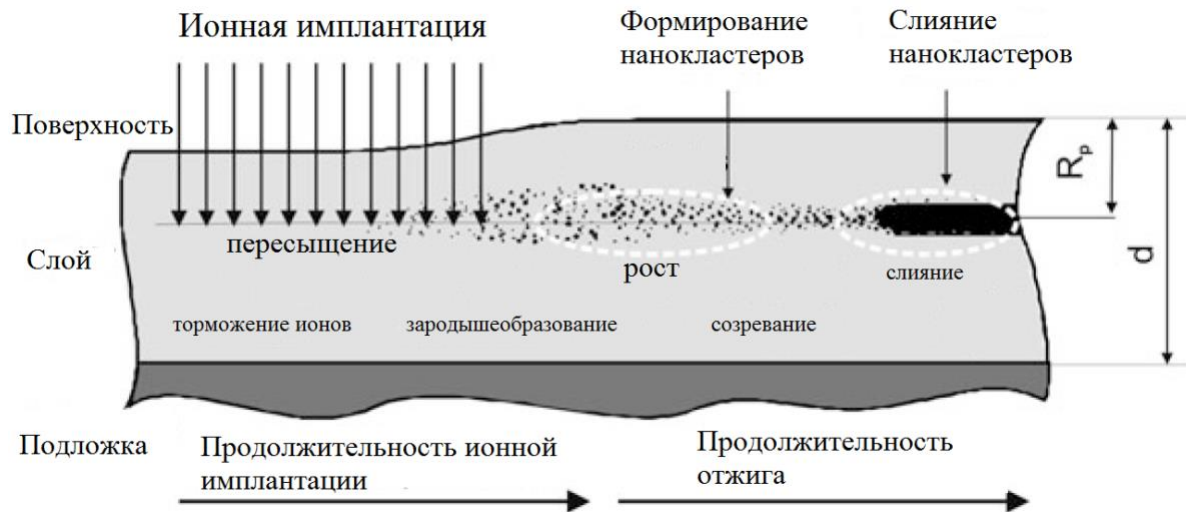


Рис.1.10. Процессы образования нанокластеров [119].

Феноменологически этот процесс разделяется на следующие стадии:

- Накопление и пресыщение.
- Зародышеобразование или начальное разделение фаз.
- Оствальдовское созревание (переконденсация).
- Миграция и слияние
- Перекрытие

Во время имплантации происходит электронное и ядерное торможение ионов в мишени. При достаточно низкой температуре, исключая диффузию на большие расстояния, профили примесей остаются «замороженными».

Во время отжига тепловые флуктуации могут инициировать однородное разделение на новые фазы. Необходимый энергетический барьер может быть уменьшен на неоднородностях (дефектах) в подложке, что порождает неоднородное зарождение фаз.

Образованные зародыши растут тогда, пока локальная концентрация примесей выше равновесной. Результатом этой стадии является понижение концентрации примеси до критического значения в основной фазе.

Дальнейший рост больших кластеров происходит за счет диффузии в них примесей из других кластеров. При этом концентрация примеси в основной фазе остается на прежнем уровне, а маленькие кластеры растворяются. Такой процесс называют Оствальдовским созреванием или переконденсацией.

Во время роста примесных кластеров, соседние кластеры могут касаться друг друга и сливаться в большой кластер. Этот процесс наблюдается только при очень высокой дозе ионной имплантации, направленной на формирование сплошных слоев новой фазы.

Во время ионной имплантации He^+ при комнатной температуре все эти стадии могут идти параллельно. Гелий является очень привлекательным элементом для образования пустот в кремнии. Он является инертным газом, что исключает химическую реакцию с материалом мишени. Наиболее распространенный способ формирования пустот достигается путем имплантации He^+ высокой энергии и проведения последующего высокотемпературного отжига. Для образования пор имплантацией He^+ необходима минимальная концентрация около $3,5 \cdot 10^{20}$ ат./см³ [68].

Моделирование показало [120], что атомы He располагаются преимущественно в тетраэдрическом междуузлии (T_s) и не образуют стабильный комплекс с одной вакансией (V). Вероятно, что атомы He агломерируют в соседних тетраэдрических междуузлиях, вызывая локальную деформацию сжатия, которая может быть скомпенсирована образованием комплексов $\text{He}_m\text{-V}_n$ (образована m атомами He и n вакансиями) [121]. Предполагается, что образование комплексов He-V_2 предшествует образованию пор [122, 123]. Комплексы $\text{He}_m\text{-V}_n$ образуются в имплантированной зоне, где присутствует большое количество как атомов He, так и вакансий [124]. В общем случае рассматриваются два механизма увеличения размера пор: 1) миграция и слияние, 2) переконденсация.

1.2.6 Миграция и слияние

Процесс миграции и слияния происходит, когда два пузырька соприкасаются, образуя один более крупный пузырь. Миграция пузырька происходит, когда атомы матрицы на одном краю пузырька перемещаются в другой край. Это может происходить за счет поверхностной диффузии вдоль границы пузыря, за счет объемной диффузии в матрице, окружающей пузырь, или за счет переноса газа внутри пузыря (испарение атомов матрицы с одной стороны поры и конденсация на другой).

Обычно предполагается, что поверхностная диффузия происходит при низких температурах, $< 1/3 T_p$ (T_p – температура плавления материала; данные оценки хорошо работают для металлов), а другие механизмы начинают преобладать при температуре выше $1/2 T_p$ [125]. Несколько факторов могут влиять на скорость и направление миграции пузырей в материале. Наличие градиентов химического потенциала, таких как концентрация атомов He, температура, давление и градиенты вакансий внутри матрицы. Слияние может произойти из-за миграции пузырей или в момент, когда пузыри становятся достаточно большими, чтобы контактировать друг с другом.

Слияние описывается как двухстадийный процесс: непосредственно слияние (стадия I) и последующая релаксация (стадия II) [126]. Стадия I проходит сравнительно быстро и осуществляется преимущественно поверхностной диффузией, тогда как стадия II проходит медленно и осуществляется объемной диффузией.

Во время стадии релаксации происходит увеличение размера пузыря для достижения равновесного давления

$$P = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.14)$$

С увеличением размера поры во время релаксации происходит уменьшение свободной энергии. Два равновесных пузыря всегда будут сливаться в пузырь с радиусом

$$r = (r_1^3 + r_2^3)^{1/3}, \quad (1.15)$$

а после стадии релаксации конечный радиус будет составлять

$$r = (r_1^2 + r_2^2)^{1/2} \quad (1.16)$$

В случае, когда доля объема пор приближается к 20 %, наблюдается быстрый рост небольшого числа пор, чьи размеры в десятки раз превышают средний размер поры. Такие поры содержат значительное количество имплантированного газа. Когда граница большой поры соприкасается с

поверхностью образца, происходит высвобождение большого количества He. Такой процесс работает при высокой дозе имплантации и скорость образования больших пор резко возрастает с увеличением дозы.

1.2.7 Переконденсация

При механизме переконденсации, увеличение размера больших пузырей происходит за счет массопереноса атомов He через матрицу из более мелких пузырей. Химический потенциал атома примеси зависит от кривизны раздела двух фаз, то есть от радиуса пузыря, и может быть записан как

$$\mu = \mu_0 + V_m \gamma k \quad (1.17)$$

В данном уравнении μ_0 – химический потенциал плоской поверхности, V_m – молярный объем атомов матрицы, γ – поверхностное натяжение, k – кривизна пузыря ($k=1/r$, r – радиус пузыря). Таким образом, атому He энергетически выгодно переместится из меньшего пузыря в больший.

Для определения процесса укрупнения пор во время термического отжига исследуется зависимость среднего размера пор от времени отжига и концентрации He. Средний радиус $\langle r \rangle \sim t^{1/n}$, где t – продолжительность отжига; $n \sim 5$ для процесса «миграция и слияние» и $n \sim 2$ для процесса «созревание по Оствальду» [127]. Если средний размер пор не зависит от дозы имплантированного He, то данный процесс роста соответствует созреванию по Оствальду. В противоположном случае наблюдается процесс миграции и слияния [129].

В то время как поры укрупняются, примеси диффундируют из пор вглубь или к поверхности подложки. Повышение температуры отжига выше 700°C позволяет гелию полностью диффундировать из пор, образуются стабильные пустые полости [128].

Доза имплантации He⁺ играет важную роль в процессе образования пор [130]. Существует минимальная доза, известная как «критическая доза», которая требуется для образования пор в кремнии. Имплантация, сделанная ниже критической дозы, не образует пустых пор при высокотемпературном отжиге.

Имплантация 20 кэВ He^+ в кремний при комнатной температуре задает режим средних доз (поры наблюдаются в ПЭМ только после отжига) в диапазоне $5 \cdot 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$, что соответствует локальной концентрации внедренного He в диапазоне $1.5 \cdot 10^{20} - 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [68].

Поры, сформированные непосредственно во время ионной имплантации, имеют преимущественно сферическую форму. Вероятно, здесь играет большую роль высокое давление внутри поры (давление $P = \frac{2\gamma}{r} \approx 1 - 10 \text{ ГПа}$, где γ – поверхностная свободная энергия, r – радиус поры), создаваемое инертным газом. Последующий отжиг (400-700°C) приводит к десорбции He из пор. В результате остаются пустые поры.

Если отжиг производится при достаточно высокой для диффузии температуре, то поры должны принять равновесную форму. Для равновесной формы должен выполняться следующий критерий [131]:

- все формы должны быть идентичными;
- форма не должна зависеть от размера объекта;
- чем меньше объект, тем быстрее он принимает равновесную форму.

В работе [132] исследовались формы пор после 1 часа отжига при температуре 700°C. Такой температуры достаточно для примерно равновесного значения соотношения сторон, соответствующего минимальной свободной энергии.

Все поры демонстрируют одни и те же особенности: плоские $\{111\}$ грани, округлые $\{100\}$ грани, и отсутствие граней типа $\{110\}$ и $\{311\}$. Равновесная форма кремния (с хорошей аппроксимацией) – тетрадекаэдр, который представляет собой усеченный октаэдр с четырехугольными гранями типа $\{100\}$ и шестиугольными гранями типа $\{111\}$.

1.2.8 ПЭМ исследования влияния имплантация ионов He^+ на микроструктуру

1.2.8.1 Аморфизация

Для формирования аморфного слоя при комнатной температуре необходима высокая доза ионов He^+ $D > 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. ПЭМ исследования микроструктуры Si после имплантации 17 кэВ представлены в статье Реутова [133]. Аморфный слой начинает формироваться в образце с дозой $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$; этот слой располагается между максимумами распределения He^+ и

распределения смещений атомов Si, рассчитанными в программе SRIM. С увеличением дозы увеличивается толщина аморфного слоя, а когда доза превышает $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, аморфный слой доходит до поверхности Si. Предполагается, что атомы He объединяются с дивакансиями и вакансиями, препятствуя их рекомбинации с междоузлиями, что способствует накоплению дефектов и аморфизации.

Дальнейшее увеличение дозы может привести к образованию блистеров. В работе Муто [134] исследовалась микроструктура Si после имплантации ионов H^+ и He^+ энергией 10 кэВ с дозой $5 \times 10^{16} - 2 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Только имплантация He^+ приводила к аморфизации Si; необходимая доза $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. ПЭМ исследования образца после имплантации He^+ $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ показывают наличие как небольших кластеров дефектов, так и протяженных дефектов. Протяженные дефекты являются плейтлейтами (плоскими дефектами), содержащими He и лежащими параллельно плоскостям $\{001\}$. Небольшие дефекты, лежащие вдоль $\{111\}$ и $\{311\}$, и представляют собой кластеры междоузельных атомов Si. После аморфизации наблюдаются поры сферической формы в аморфном слое. При дозе $\sim 10^{18} \text{ см}^{-2}$ образуются блистеры (за счет роста и слияния пор) с полностью аморфными стенками, содержащими большое количество пор. Поверхность образца выпячивается над большими порами. Аморфизация происходит в областях, где в среднем каждый атом Si смещался больше одного раза во время имплантации. В случае имплантации H^+ , стенки блистера кристаллические с большим количеством дефектов и малоугловых границ: монокристалл разделяется на домены размером около 10 нм, дифракция электронов от выделенной области показывает флуктуацию ориентации доменов $\pm 10^\circ$. Увеличение дозы приводит к пересечению плейтлейтов и плоских пор, что приводит к образованию трещин и блистерингу.

Сигел и др. исследовали влияние имплантации 20 кэВ He^+ с дозой $10^{17} - 4 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ [78]. ПЭМ и рамановская спектроскопия показали аморфизацию при дозе выше $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Для рекристаллизации необходим отжиг при температуре выше 650°C . Отжиг образцов, подвергнутых имплантации с дозой $> 4 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводил к расслаиванию (экслокации). ПЭМ исследования показали образование трехслойной структуры c-Si/a-Si/c-Si и 2-8 нм пор с концентрацией $\sim 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ после имплантации с дозой $2,5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. После отжига бывший a-Si содержит большие поры размером 60-120 нм, а

небольшие поры отсутствуют; в c-Si содержатся 10-40 нм поры. Предполагается, что поры во время отжига растут за счет миграции и слияния.

Сакаи и др. исследовали влияние допинга He⁺ плазмы с напряжением смещения 30-310 В на изменение микроструктуры c-Si, однако доза имплантированных ионов не оценивалась [75]. ПЭМ изображения показывали формирование тонкого аморфного слоя, чья толщина последовательно увеличивалась с увеличением напряжения смещения от 4 до 22 нм.

1.2.8.2 Поры в аморфном и кристаллическом Si

Бофор проводил имплантацию ионов He⁺ энергией 80 кэВ с дозой $2,5 \times 10^{16}$ см⁻² в аморфный и монокристаллический Si [135]. Для создания аморфного слоя проводилась дополнительная имплантация Li⁺ ионов энергией 150 кэВ с дозой 7×10^{15} см⁻² при температуре 77 °К. Для определения смещений пор во время отжига проводились *in-situ* ПЭМ исследования, причем изображения получены с значительной дефокусировкой. Поры наблюдались как в кристаллическом, так и в аморфном Si; однако в аморфном Si поры были значительно крупнее. Такое укрупнение объясняется пониженной энергией активации поверхностной диффузии, что приводит к подвижности небольших пор в аморфном Si при комнатной температуре во время имплантации. Таким образом, происходит радиационно-индуцированный процесс миграции и слияния пор. Оцененная энергия активации поверхностной диффузии в аморфном Si ~ 0,4 эВ, а в кристаллическом ~ 1,3 эВ. *In-situ* ПЭМ исследования при температуре 600 °С показали, что кривая распределения пор по глубине сдвигается во время отжига. Отжиг приводит к эпитаксиальной рекристаллизации Si, таким образом граница между аморфной и кристаллической областью постоянно сдвигается. Поры на границе сдвигаются, оставаясь в аморфном слое. Поры размером 4-6 нм двигались со скоростью 2-3 нм/с.

Аналогичное поведение пор описано в работе [136]. Имплантация 17 кэВ ионов He⁺ при комнатной температуре с дозой $4,5 \times 10^{17}$ см⁻² привела к формированию аморфного слоя, начиная от границы образца до глубины 260 нм, содержащего наноразмерные поры. В максимуме распределения смещения атомов во время имплантации наблюдались самые большие поры, средний размер которых оценен в 5 нм, а на границах аморфного слоя 3 нм. Объемная

доля пор не превышала 1,6 %. Отжиг при температуре 600 °С привел к уменьшению толщины аморфного слоя до 180 нм. Одновременно произошло увеличение пор: границе аморфного и кристаллического слоя до 15 нм, а объемная доля выросла с 0,5 до 12 %. Во время отжига образования новых пор непосредственно в кристаллическом слое не обнаружено.

1.2.8.3 Эволюция пор в кристаллическом Si

In situ ПЭМ исследования эволюции микроструктуры во время температурного отжига для монокристаллического Si после имплантации ионов He⁺ энергией 20 кэВ с дозой 1×10^{16} см⁻² приведены в работе Фраббони [137]. Доза 1×10^{16} см⁻² близка к критической 8×10^{15} см⁻² для образования пор, и непосредственно после имплантации в ПЭМ поры не наблюдаются. Нагрев выше 250 °С вызвал формирования кластеров размером 50-100 нм, содержащих плейтлейты и небольшие сферические поры. Расстояния между соседними кластерами превышают их размеры. Плейтлейты лежат параллельно плоскостям (001), (010) и (100); плейтлейт окружен сильными полями напряжения кристаллической решетки, которые удерживают поры в кластере. При дальнейшем нагреве все плейтлейты из кластера сливаются в один, а поры агрегируют. В диапазоне 425-455 °С начинается увеличение толщины плейтлейта, который начинает превращаться в пору сферической формы. В диапазоне 455-570 °С формируется планетарно-подобная структура: одна большая пора, окруженная порами меньшего размера; близко расположенные поры могут сливаться или поглощаться центральной. При 570 °С начинает проявляться фасетирование пор: образуются плоские грани, параллельные {100} и {113}. Дальнейший нагрев до 700 °С привел к формированию одной фасетированной поры на месте кластера. Авторы полагают, что процесс «миграция и слияние» играл преобладающую роль в диапазоне температур 360-570 °С, а «созревание по Оствальду» для температур выше 570 °С. Атомы He начинают диффундировать из поры при температуре > 450 °С; эмиссия He способствует значительному уменьшению совокупной площади кластера и уменьшению аспектного соотношения пор.

Комбинация ПЭМ с энергетическим фильтром позволяет определять плотность He в каждой поре. Для каждого пикселя изображения собирается

спектрометром потерь энергии электронов (СПЭЭ), и по сдвигу К-линии He определяется концентрация [138]. Предполагается, что сдвиг пропорционален концентрации He [139]. Эту методику использовал Аликс и др. для *in situ* измерений изменения плотности He в порах во время отжига монокристаллического Si, подвергнутого ионной имплантации 50 кэВ He⁺ с дозой $7,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ [140]. Максимальная наблюдаемая концентрация He $\sim 180 \text{ нм}^{-3}$. Эмиссия He из пор начинается при температуре (500 °С), когда движение пор не наблюдается; давление и концентрация He в порах уменьшается, но размеры пор не меняются. Энергия активации эмиссии He из пор $\sim 1,8 \text{ эВ}$. Повышение температуры до 630 °С увеличивает подвижность пор, что приводит к увеличению размеров за счет слияния. Поры, подвижные при высокой температуре, пустые или слабо заполнены He ($< 20 \text{ нм}^{-3}$). Маленькие поры более подвижные и начинают двигаться при меньшей температуре; их размеры увеличиваются, а количество уменьшается. Поры с концентрацией He $> 80 \text{ нм}^{-3}$ неподвижны при температуре 650 °С. Созревание по Оствальду не наблюдается. Высокая мобильность небольших слабо заполненных пор приводит к слиянию с большими (не мобильными), что приводит к образованию 10-20 нм пор. Для таких пор наблюдалось фасетирование.

Свойства пористого слоя могут зависеть от ориентации монокристаллического Si. Дюмон и др. [141] проводили имплантацию He⁺ в (100) и (111) ориентированную подложку. Для создания равномерной концентрации He $2 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ на глубине 0,2-1,2 мкм, проводилось последовательно несколько имплантаций с энергией от 30 до 180 кэВ и дозой $2,5-6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Свойства пористого слоя исследовались методами ПЭМ и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. В пластинах Si, ориентированных плоскостью (100), наблюдалась одна популяция пор со средним размером 2,3 нм; в ориентированных (111) Si две популяции пор со средним размером 1,6 нм и 5,2 нм. После 1 часа отжига (100) Si при температуре 600 °С средний размер пор увеличился на 30%. После 1 часа отжига (111) Si при температуре 600 °С формируется третья популяция пор со средним размером $\sim 10 \text{ нм}$. Средний размер пор третьей популяции увеличивается во время отжига и через 2 часа составил 13 нм. Авторы полагают, что малые поры увеличиваются за счет высокого давления, приводящего к эмиссии междоузлий из пор в матрицу. Появление популяций

больших пор связано с процессом «миграции и слияния». Совокупный объем пор достигает максимального значения после 1 часа 600 °С отжига, после чего концентрация атомов He уменьшается, а поры увеличиваются посредством слияния.

Райнери и др. [68] исследовал микроструктуру Si после имплантации 20-300 кэВ He⁺ с дозой 3×10^{16} - 1×10^{17} см⁻². Имплантация проводилась через маску и изменения рельефа поверхности исследовались атомно-силовой микроскопией; оценивалась разница между высотой поверхности в имплантированной области и закрытой маской. В процессе образования и роста пор образуется большое количество междоузельных атомов Si, которые могут захватываться поверхностью образца, увеличивая таким образом высоту. Появление пор вызывает увеличение высоты поверхности и значение этой высоты увеличивается пропорционально дозе ионов. ПЭМ исследования показали наличие 4-5 нм пор после имплантации, а максимум распределения концентрации пор соответствовал максимуму профиля распределения смещений атомов Si во время имплантации, и, таким образом, соответствовал максимуму распределения вакансий. Аналогичное поведение наблюдалось в работе Ли и др. [142]. Дополнительная имплантация ионов Si⁺ увеличивает толщину пористого слоя, что означает важную роль вакансий в формировании пор. Во время отжига 800-1000 °С высота ступенек (возникших из-за использования маски во время имплантации) уменьшалась. Наблюдалась корреляция между совокупным объемом пор (определенных ПЭМ) и увеличением объема Si на поверхности (объем ступенек). Если доза была выбрана ниже необходимой для формирования пор, то более 90% He покидает Si уже при температуре 250 °С, а если выше, то He удерживается в порах. Более 90% He покидает Si при температуре выше 800 °С. Увеличение дозы ионов He⁺ способствует уменьшению дефектов {311} и дислокационных петель после отжига. Уменьшение плотности атомов He в порах во время отжига позволяет этим порам поглощать междоузельные атомы Si, что приводит к растворению протяженных дефектов междоузельного типа. Таким образом, дефекты типа {311} стабильны до 800 °С. После 1 часа отжига при 1000 °С в образце, подвергнутого имплантации с дозой 3×10^{16} см⁻², наблюдались только поры.

Состав газа, в котором проводится отжиг, может также значительно влиять на рост пор во время отжига. Ли и др. [142] сравнивали микроструктуру Si, после имплантации ионов He⁺ энергией 15 кэВ с дозой 2×10^{16} см⁻² после 30 минутного отжига в атмосфере Ar, O₂, N₂, воздухе и в вакууме. При отжиге в присутствии O₂ на поверхности образца формируется слой SiO₂, уменьшается концентрация и размеры пор. Наибольшая концентрация пор наблюдалась в образцах, отожжённых в атмосфере Ar и в вакууме.

1.2.8.4 Обзор исследований микроструктуры монокристаллического Si после плазменно-иммерсионной имплантации He⁺

Низкоэнергетическая плазменно-иммерсионная имплантация ионов He⁺ с последующим отжигом может быть использована для формирования захороненных пористых слоев в приповерхностных областях монокристаллического Si. Плазменно-иммерсионная имплантация обеспечивает высокую плотность потока ионов - на 2-3 порядка выше, чем лучевая имплантация.

Детальные исследования влияния плазменно-иммерсионной имплантации He⁺ на микроструктуру монокристаллического Si рентгеновскими и комплиментарными методами приведены в серии статей Ломова и др. [143, 144, 146-150]. ПЭМ исследования были выполнены автором данной диссертационной работы и подробно описаны в 4 главе.

Рентгеновская рефлектометрия показала, что после имплантации 2 и 5 кэВ ионов образуется трехслойная структура с разной плотностью [146]. Предполагается, что структура состоит из следующих слоев: аморфный слой SiO_x на поверхности, слой аморфного Si и дефектный кристаллический слой Si. Все три слоя остаются во время отжигов при температуре 580 и 800 °С. Метод обратного резерфордского рассеяния подтвердил наличие оксидного слоя на поверхности образцов. Плазменное облучение приводит к химической активации поверхности Si с последующим окислением воздухом, что может объяснить образования 8 нм слоя SiO_x, что превышает толщину естественного окисла в образцах до имплантации, около 1,5-2 нм. Толщина слоя SiO_x не зависит от энергии имплантации и не изменяется после отжига. Профили распределения плотности по глубине, построенные на основании данных рентгеновской рефлектометрии, показали неоднородность по всей глубине имплантированных слоев, как показано на рис.1.11. Понижение плотности

объясняется наличием наноразмерных пор, которые могут быть заполнены гелием под высоким давлением.

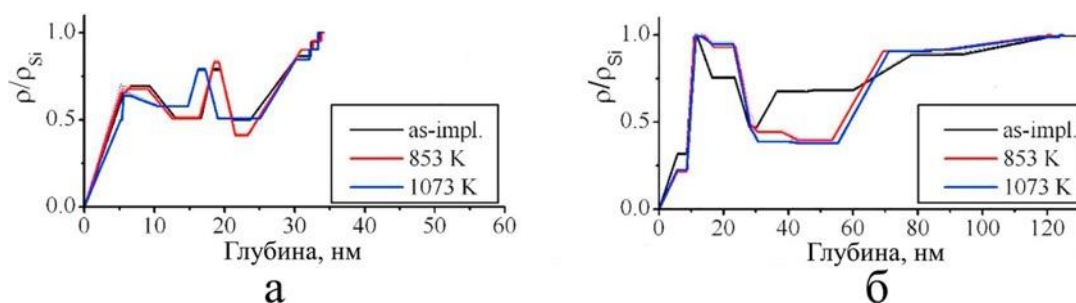


Рис.1.11. Профили распределения электронной плотности по глубине после облучения ионами с энергией а) 2 кэВ, б) 5 кэВ.

Глубина, на которой расположены нанопоры, коррелирует с глубиной максимума распределения вакансий и длиной пробега R_p ионов He^+ , рассчитанными в SRIM. Для одинаковой дозы, концентрация и пространственное распределение пор зависят от энергии имплантации. Для определения параметров нанопористого слоя анализировались кривые малоуглового рентгеновского рассеяния.

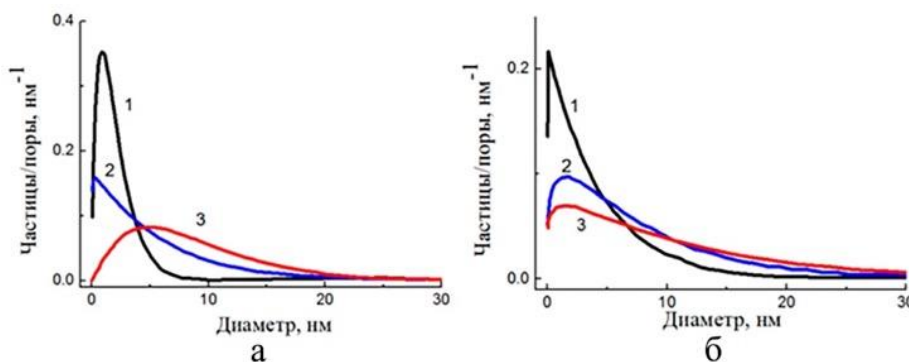


Рис.1.12. Распределения размеров рассеивающих объектов, восстановленные по данным малоуглового диффузного рассеяния рентгеновских лучей от образцов имплантированных He^+ с энергией а) 2 кэВ и б) 5 кэВ [148].

Наличие гелиевых пор-пузырей и перегородок между ними создает вклад в полное рассеяние рентгеновских лучей. Восстановленные распределения пор по размерам представлены на рис.1.12. Основные рассеивающие объекты имеют размер 2 и 4 нм для энергий 2 и 5 кэВ

соответственно. Во время отжига средний размер объектов увеличивается и при 800 °С оценивается в 9 и 12 нм. Таким образом, термический отжиг приводит к росту размеров пор за счет слияния мелких.

Использование методов рентгеновской рефлектометрии, ПЭМ и комбинационного рассеяния света показало, что в процессе ионной имплантации в монокристаллический Si могут формироваться нанокристаллы Si [150]. В статье предполагается, что нанокристаллы формируются в узком диапазоне доз от $4 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ до $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при энергии ионов 5 кэВ и последующем отжиге при температуре 800 °С; дальнейшее увеличение дозы приводит к разрушению приповерхностных слоев за счет блистиринга. Формирование нанокристаллов кремния сопровождалось появлением линии 502 см^{-1} в спектре после имплантации с дозой $4 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и резким увеличением ее интенсивности при увеличении дозы до $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, как показано на рис.1.13.

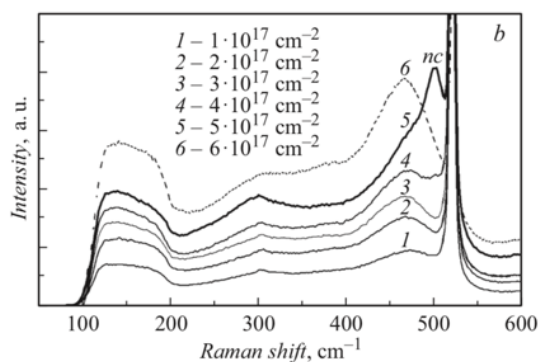


Рис.1.13. Спектры комбинационного рассеяния света на Si после облучения 5 кэВ ионами He⁺ с различной дозой.

Аморфный слой образуется на глубине ~ 20 нм и закрывает пористый кристаллический слой, вследствие чего одновременно наблюдаются спектры кристаллического (ТО-фонон, $\sim 520 \text{ см}^{-1}$) и аморфного кремния. Спектры комбинационного рассеяния от аморфного кремния отражают колебательную плотность состояний с широкими полосами ТА ($\sim 150 \text{ см}^{-1}$) и ТО ($\sim 480 \text{ см}^{-1}$), и их интенсивность растет линейно с увеличением дозы имплантации.

1.2.8.5 Влияние имплантации ионов He^+ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Чонг [145] проводил структурные исследования монокристаллического (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после имплантации 60 кэВ ионов He^+ с дозой в диапазоне 5×10^{16} - 5×10^{17} см^{-2} при комнатной температуре. Для визуализации пор на ПЭМ изображениях использовался режим дефокусировки объективной линзы. ПЭМ исследования образца с дозой имплантации 1×10^{17} см^{-2} показали наличие пор сферической формы размером 1-2 нм. Темнопольные изображения, полученные с помощью просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) показали наличие темных областей, которые соответствуют порам. ПЭМ высокого разрешения и дифракционная картина от выделенной области показал высокую плотность структурных дефектов в имплантированном слое, и в том числе дефекты упаковки в плоскости (0003). Численный анализ искажений решетки методом анализа геометрической фазы по рефлексу ($11\bar{2}0$) показывает увеличение параметров решетки на 4,5% и разориентацию на $4,6^\circ$. Авторы предполагают, что такое напряжение решетки вызвано наличием пор. Светлопольные ПЭМ изображения показывали наличие муарового узора, что указывает на формирование зерен в монокристалле во время ионной имплантации; таким образом, монокристалл трансформируется в поликристалл с наноразмерными кристаллитами и малоугловыми границами.

Формирование, рост и диссоциация пор в (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после имплантации ионов He^+ энергией 30 кэВ с дозой 1×10^{15} - 2×10^{16} см^{-2} было исследовано Хуисом и др. [147]. ПЭМ изображения получены для образца с дозой имплантации 2×10^{16} см^{-2} после отжига 1250 К, для которого наблюдается максимальный совокупный объем пор. Поры имеют форму дисков, лежащих параллельно поверхности образца. Средний размер пор 5,5 нм, а максимальный 16 нм. Маленькие поры представляют собой тонкие диски; чем больше размер поры, тем меньше наблюдаемое аспектное соотношение. Такая форма может быть вызвана низким значением поверхностной энергии плоскостей {0001}. Основные поры залегают на глубине 230-340 нм от поверхности, однако небольшое число достаточно больших пор наблюдалось на глубине 100-200 нм. В этой области число смещений на атом значительно ниже, чем в имплантированном слое. Учитывая средний объем и количество пор на единицу площади, после отжига при температуре 1250 К в порах на один имплантированный атом He приходится $\sim 1,5$ вакансии. Атомы

Не начинают диффундировать из образца при температуре 1400 К, полный выход атомов Не происходит при 1650-1850 К. Отжиг при 1650 К приводит к исчезновению пор. Оцененная энергия активации, которая позволяет Не покидать образец, равна 4 эВ.

Влияние высокой температуры мишени при имплантации ионов He^+ энергией 10 кэВ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ исследовалось Сасаджимой и др. [149]. Проводились *in-situ* исследования при температуре образца от комнатной температуры до 1273 К; поток ионов He^+ $10^{13} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$. При высокой температуре имплантации поры формируются преимущественно внутри плоскостей дислокационных петель. Поры формируются равномерно при дозе от $1,2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$; с увеличением дозы до $1,2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ их концентрация увеличивается, но размеры не изменяются. Такое поведение объясняется низкой мобильностью вакансий или атомов Не, необходимой для роста пор за счет слияния.

Таким образом, имплантация ионов He^+ может приводить к аморфизации и формированию наноразмерных пор. Аморфизация Si наблюдалась только для высоких доз $\sim 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ имплантации He^+ при комнатной температуре, а формирование этого слоя наблюдалось в области максимальной концентрации индуцированных вакансий. Однако, отсутствуют результаты исследования аморфизации ионами с энергией менее 10 кэВ и влияния плотности потока ионов на данный процесс; ранее не проводились исследования влияния плазменно-иммерсионной ионной имплантации, для которой плотность потока ионов (и набора дозы) на несколько порядков превышает значения для лучевых имплантеров, на микроструктуру приповерхностных слоев монокристаллического Si.

Наноразмерные поры формируются во время термического отжига в случае, если локальная концентрация имплантированного Не превышает критическое значение $3,5 \times 10^{20} \text{ ат./см}^3$, что соответствует дозе порядка 10^{16} см^{-2} для ионов с энергией около 10 кэВ. Повышение дозы имплантации приводит к формированию наноразмерных пор непосредственно во время имплантации. Большинство авторов демонстрирует, что в диапазоне температур 360-650 °С доминирует процесс миграции и слияния пор. В аморфном Si поры более подвижны и способны формировать более крупные поры, чем в кристаллическом Si, во время отжига из-за меньшей энергии активации поверхностной диффузии. При температуре отжига выше 650 °С наблюдается рекристаллизация аморфного Si. Поведение Не во время отжига в Si и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

значительно отличается: энергия активации эмиссии He из пор в Si $\sim 1,8$ эВ, а температура 500 °С, в то время как для α -Al₂O₃ энергия активации эмиссии значительно выше ~ 4 эВ, а температура 1400 °С.

1.3 Моделирование взаимодействия ионов с мишенью

Популярной программой для моделирования взаимодействия имплантируемых ионов с твердой мишенью является SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) [151]. С помощью этой программы, в которой использован метод Монте-Карло вычисляются потери энергии ионом с учетом полного каскада столкновений для определения профиля распределения имплантируемых атомов и смещения атомов мишени. В SRIM используется несколько допущений: мишень представляется как аморфное твердое тело, то есть не учитываются возможные эффекты каналирования; взаимодействия между частицами рассматривается как бинарное событие.

1.4 Подготовка образцов для исследования методами электронной микроскопии

Качество получаемых методом ПЭМ данных во многом зависит от методов подготовки исследуемых образцов. Так как сечение взаимодействия высокоэнергетических электронов с мишенью на несколько порядков превышает сечение взаимодействия рентгеновского и нейтронного излучения, для изучения микроструктуры материалов методами ПЭМ необходимо провести утонение исследуемого образца до толщины, при которой образец становится прозрачным для электронов с энергией 80 – 300 кэВ. Толщина исследуемого образца не должна превышать несколько десятков нанометров, но при этом необходимо минимизировать влияние методов утонения на его микроструктуру. Существует множество методов утонения, каждый из которых наилучшим образом подходит для определенного вида материалов. К таким методам относятся механическое утонение, метод скола, ультрамикротомия, а также химическое, электролитическое и ионное травление, в том числе и фокусированным ионным пучком (ФИП).

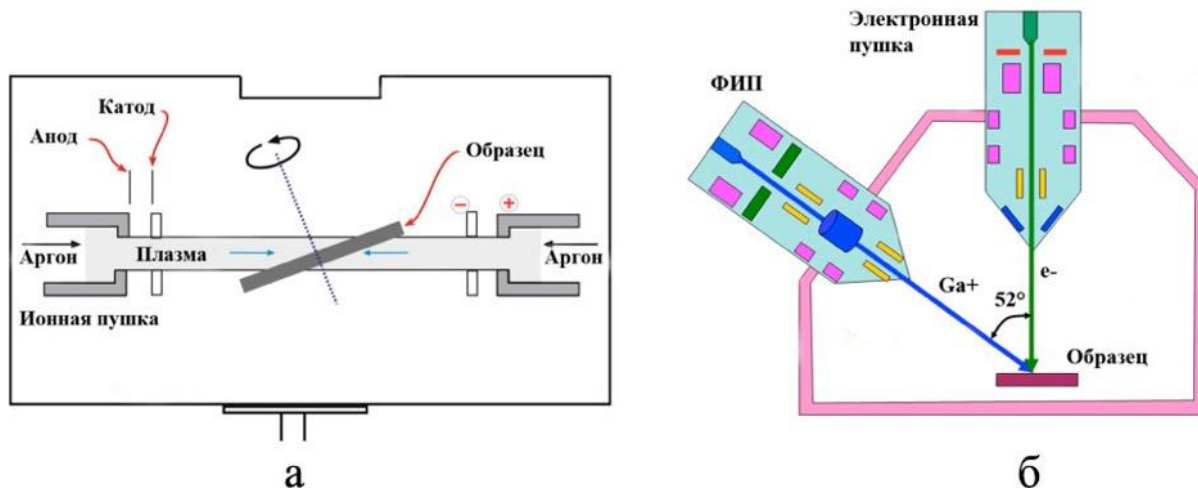


Рис.1.11. а) схема установки ионного травления, б) схема двухлучевой системы с ФИП.

Для материалов микроэлектроники в основном применяются механическое утонение в сочетании с последующим ионным травлением (в установке на рис.1.11), что позволяет добиться однородности толщины образца и избежать механических повреждений. В планарной технологии производства микроэлектроники на пластины, называемые подложками, наносятся тонкие слои диэлектриков, полупроводников и металлов. Для изучения микроструктуры приповерхностных слоев и нанесенных на подложку тонких пленок необходимо делать поперечные и планарные сечения образцов.

В стандартные держатели образцов для ПЭМ помещаются поддерживающие кольца или полукольца с диаметром 3 мм. На рис.1.12 представлены схемы приготовления поперечного и планарного сечения образцов с креплением на поддерживающее кольцо.

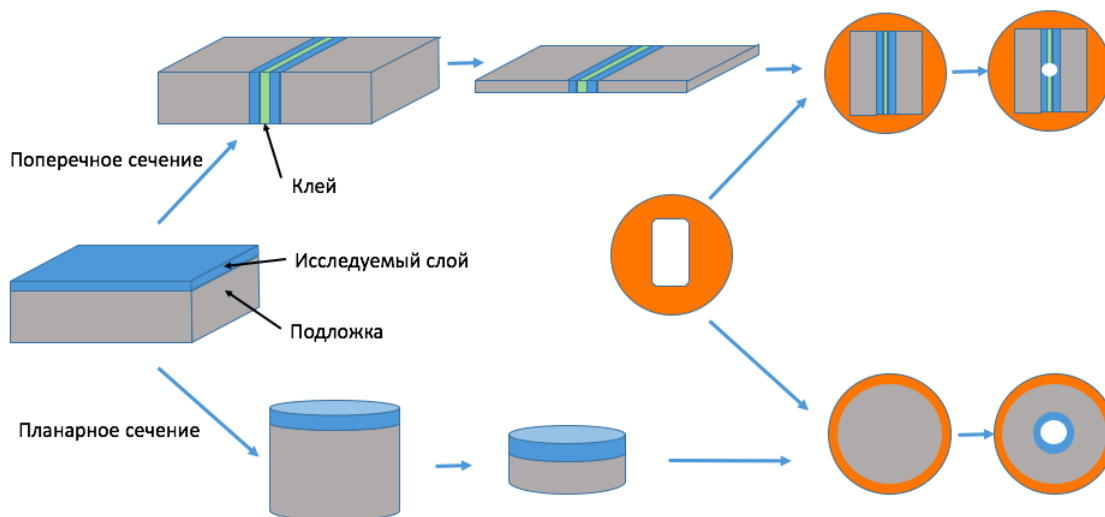


Рис.1.12. Схема приготовления поперечного и планарного сечения образцов.

1.4.1. Приготовление образцов ионным травлением.

При приготовлении поперечного и планарного сечения образцов методом ионного травления предварительно производится механическая шлифовка подложки. Для приготовления планарного сечения из образца ультразвуковой пилой вырезается цилиндр с диаметром 3 мм. После этого цилиндр приклеивается исследуемой поверхностью к специальному столику и большая часть подложки удаляется механической шлифовкой. Толщина образца после шлифовки должна составлять 5-20 мкм. Далее, образец отделяют от столика и приклеивают к медному поддерживающему кольцу. Последующее утонение производится в установке ионного травления. Травление производится ионными пушками с верхней стороны под углом 5-15° к плоскости образца, энергия ионов Ag^+ 4-6 кэВ. Исследуемая поверхность образца закрыта от пушек держателем. Для равномерного травления образец постоянно вращается. После перфорации производится ионная полировка ионами Ag^+ с энергией 100-200 эВ для уменьшения толщин аморфного и дефектного слоев, возникших из-за ионной имплантации высокоэнергетических ионов Ag^+ .

Для приготовления поперечного сечения от образца отрезаются тонкие кусочки и склеиваются исследуемыми поверхностями внутрь, а подложками наружу. Полученную структуру приклеивают к столику и шлифуют сначала с одной стороны, а затем переворачивают и шлифуют с другой стороны.

Дальнейшее утонение производится в установке ионного травления. Травление производится ионными пушками с напряжением 4-6 кэВ одновременно с верхней и нижней стороны под углом 5-10° к плоскости образца. Для уменьшения селективности травления производится травление по выделенным секторам. После перфорации производится травление обеих сторон ионами Ag^+ с энергией 200 эВ. Для очистки поверхности образца от загрязнения углеродом, поддерживающее кольцо с образцом помещается в установку ионно-плазменной очистки.

1.4.2. Фокусированный ионный пучок

С распространением двулучевых систем, объединяющих в себе растровый электронный микроскоп (РЭМ) и растровый ионный микроскоп (РИМ) (рис.1.11б), возникла возможность подготовки образцов с использованием фокусированного ионного пучка (ФИП). Для этого двулучевая система должна быть оборудована микроманипулятором с иглой из W и набором газоинжекторных систем (ГИС). При сканировании образца ФИП происходит локальное распыление материала поверхности с контролируемой скоростью. Одновременное использование ФИП и ГИС позволяет напылять различные материалы на поверхность образца с различной геометрической формой и толщиной. Скорость роста напыляемого слоя зависит от плотности тока пучка ионов или электронов.

Метод ФИП позволяет вырезать тонкую мембрану из конкретного участка поверхности образца и *in situ* контролировать равномерность утонения и толщину мембраны. Различные этапы подготовки представлены на рис.1.13.

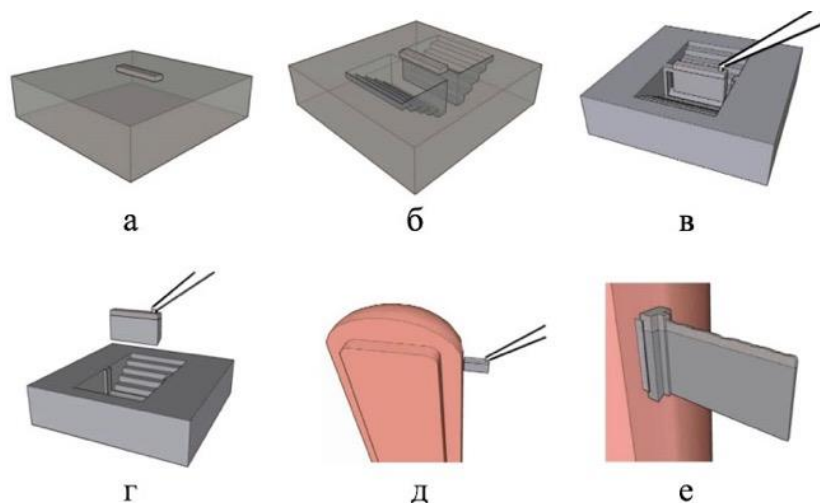


Рис.1.13. Схема приготовления поперечного сечения образца с использованием ФИП: а) формирование защитного слоя, б) травление углублений посредством ФИП, в) приваривание микроманипулятора к мембране, г) извлечение мембраны из образца, д) приваривание мембраны к выступу на поддерживающем кольце, е) отделение микроманипулятора от мембраны.

При изучении непроводящих образцов, перед началом работы на поверхность напыляется проводящая пленка, обычно С или Au. Для защиты образца от бомбардировки ионами Ga⁺, с помощью ГИС на поверхность образца напыляется тонкая полоска Pt (рис.1.13а) в два этапа: сначала под воздействием электронного пучка напыляется защитный слой толщиной 100-200 нм, а затем под воздействием ионного пучка напыляется слой толщиной 1-2 мкм. Таким образом, формируется защитный слой Pt с шириной 5-20 мкм и высотой 1.5-2 мкм. С двух сторон от защитной полоски с помощью ФИП вытравливаются два углубления (рис.1.13б) клинообразной формы. Далее столик наклоняется на 7° и мембрана подрезается ФИП по периметру, оставляя небольшую перемычку. К мембране подводится игла микроманипулятора и приваривается к ней за счет нанесения слоя W или Pt (рис.1.13в). В дальнейшем перемычка подрезается и полностью отделенную от образца мембрану можно переносить в другое место (рис.1.13г).

Полностью отсоединенная от образца мембрана подносится к специальному выступу на поддерживающем кольце. Далее мембрана приваривается к выступу посредством нанесения W или Pt на место стыка

(рис.1.13д). После этого игла микроманипулятора с помощью ФИП отрезается от мембраны.

Утонение мембраны производится поэтапно с постепенным понижением тока и напряжения ФИП. РЭМ изображения позволяют контролировать равномерность утонения мембраны. Утонение начинается при ФИП с током ~ 1 нА и напряжением 30 кВ. Для минимизации радиационных повреждений и уменьшения толщины аморфного слоя на поверхности, на последнем этапе используется ФИП с током 30 пА и напряжением 2 кВ [152].

1.5. Просвечивающая электронная микроскопия

Метод ПЭМ основан на использовании электронов с высокой энергией для формирования изображений. Для этого в основном используются ускоренные электроны с энергией от 60 до 300 кэВ и длиной волны от 10 до 2 пм соответственно. Таким образом, в отличие от оптической микроскопии, дифракционный предел не ограничивает разрешение, что позволяет получать изображения с атомарным разрешением. Современные просвечивающие электронные микроскопы обладают разрешением до $0,5 \text{ \AA}$ [153]. Однако, исследуемый образец должен быть прозрачен для электронов, что требует дополнительных процедур утонения до толщины 10-100 нм. Помимо формирования изображения с атомарным разрешением, просвечивающий электронный микроскоп позволяет получать дифракционные картины и проводить химический микроанализ с высокой пространственной локализацией. Для понимания формирования различных данных о строении материала рассмотрим взаимодействие электронов с веществом.

1.5.1. Взаимодействие электронов с веществом

В колонне микроскопа образец облучается электронами высокой энергии и генерирует различные излучения, как показано на рис.1.14.

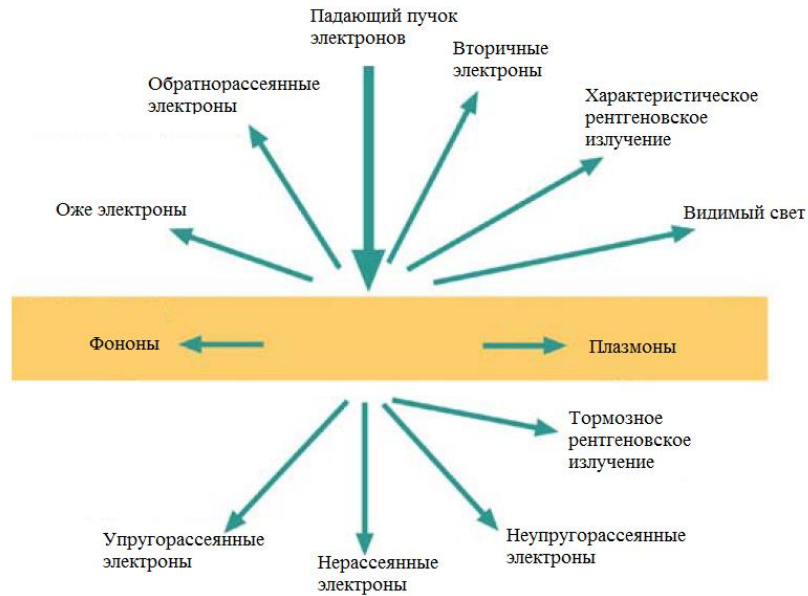


Рис.1.14. Различные типы излучений, возникающих во время облучения вещества электронами.

Если образец является достаточно тонким (меньше толщины свободного пробега электронов для данного материала), большое количество электронов может проходить через него без взаимодействий. Такие электроны называются прошедшими электронами. Рассеяние электронов на образце делится на группы: неупругое и упругое рассеяние. Дифрагированные электроны относятся к категории упруго рассеянных электронов и используются в методах электронной дифракции, а также в методах светлопольной и темнопольной электронной микроскопии. Электроны, испытавшие потерю части энергии, принадлежат к категории неупруго рассеянных, эти процессы используются в аналитической электронной микроскопии. Спектр энергии, приобретенной образцом, отражается в спектре энергетических потерь неупруго рассеянных электронов. За счет энергии неупруго рассеянных электронов происходит возбуждение фононов, плазмонов, ионизация атомов и выбивание электронов внутреннего уровня с последующим переходом электронов с более высоких уровней и эмиссией характеристического рентгеновского излучения.

1.5.2. Устройство просвечивающего электронного микроскопа

На рис.1.15 приведена схема просвечивающего электронного микроскопа.

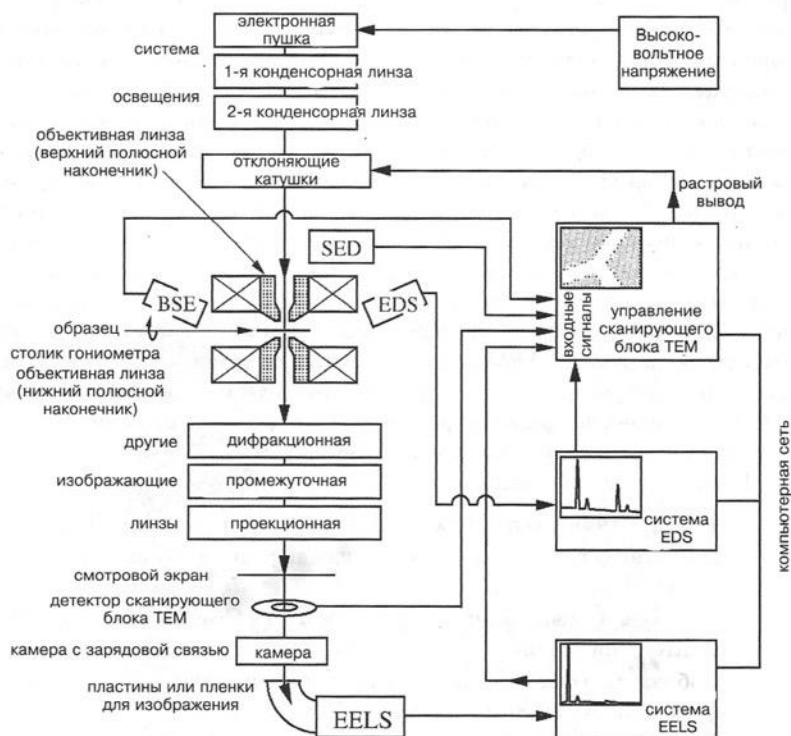


Рис.1.15. Схема просвечивающего электронного микроскопа.

В колонне микроскопа располагаются осветительная система, держатель образца и проекционная система. Во время работы в колонне поддерживается высокий вакуум. Осветительная система состоит из электронной пушки и набора конденсорных линз, которые фокусируют электроны на образец. Держатель образца позволяет удерживать образец неподвижно в заданном положении и ориентации. Далее располагается система из объективной и набора проекционных линз. Вместе эти линзы создают увеличенное изображение на регистрирующей камере.

Система освещения создает пучок ускоренных электронов и определяет его интенсивность. В пушке на основе полевой эмиссии положительный электрод, расположенный вблизи заостренного наконечника, за счет сильного электрического поля позволяет электронам преодолевать потенциальный

барьер в результате квантового туннельного эффекта. Разность потенциалов между катодом и анодом ускоряет электроны. Конденсорная система формирует пучок, который взаимодействует с образцом. Для обеспечения работы в режимах с разным увеличением требуется большая гибкость в формировании пучка электронов.

Для режимов ПЭМ и электронной дифракции используется параллельный пучок электронов, а для ПРЭМ и нанодифракции формируется узкий электронный зонд с малым углом сходимости. После прохождения через образец электроны формируют изображение в системе объективной линзы. Затем проекционная линза создает увеличенную копию этого изображения на цифровой ПЗС-камере с слоем сцинтиллятора.

1.5.3 Формирование ПЭМ изображения

Современные просвечивающие электронные микроскопы позволяют работать в двух режимах (рис.1.16): создания изображения или дифракционной картины образца.

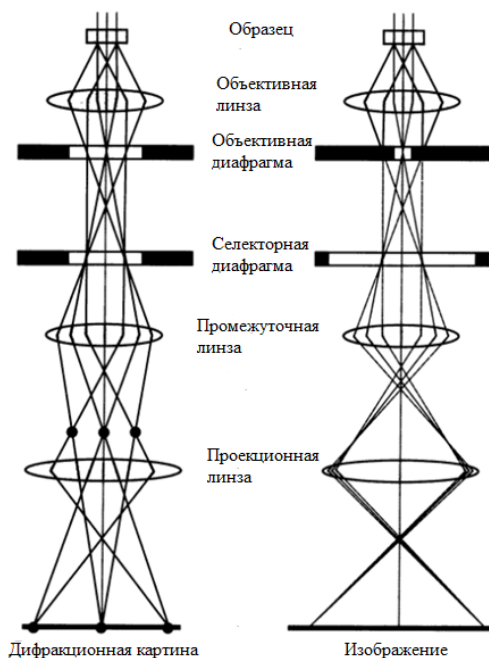


Рис.1.16. Режим дифракции и режим изображения.

В первом случае на камеру проецируется плоскость изображения объективной линзы (вторичное изображение). Дифракционная картина наблюдается, если на камеру проецируется задняя фокальная плоскость

дифракционной линзы (первичное изображение). Если в фокальную плоскость ввести апертуру, можно сформировать изображение только из электронов, которые были рассеяны под определенным углом. Это определяет два режима:

- Светлопольное изображение – апертура пропускает только нерассеянные электроны (центральный пучок) или совместно с рассеянными на небольшие углы.
- Темнопольное изображение – апертура пропускает только электроны, рассеянные под определенным углом (центральный нерассеянный пучок перекрывается).

Аналогично, размещая селекторную апертуру в плоскости изображения, можно сформировать дифракционную картину, которая формируется только из электронов, рассеянных в выделенной области образца. Этот метод называется «дифракцией от выделенной области».

В некоторых случаях важно формировать темнопольное ПЭМ изображения из всех электронов, которые рассеялись в определенный диапазон углов, что соответствует апертуре в фокальной плоскости в виде кольца [154]. Для формирования такого изображения пучок электронов наклоняется на определенный угол по отношению к образцу и вращается, образуя конусообразный пучок, как изображено на рис.1.17а. В фокальной плоскости находится стандартная апертура (рис.1.17б).

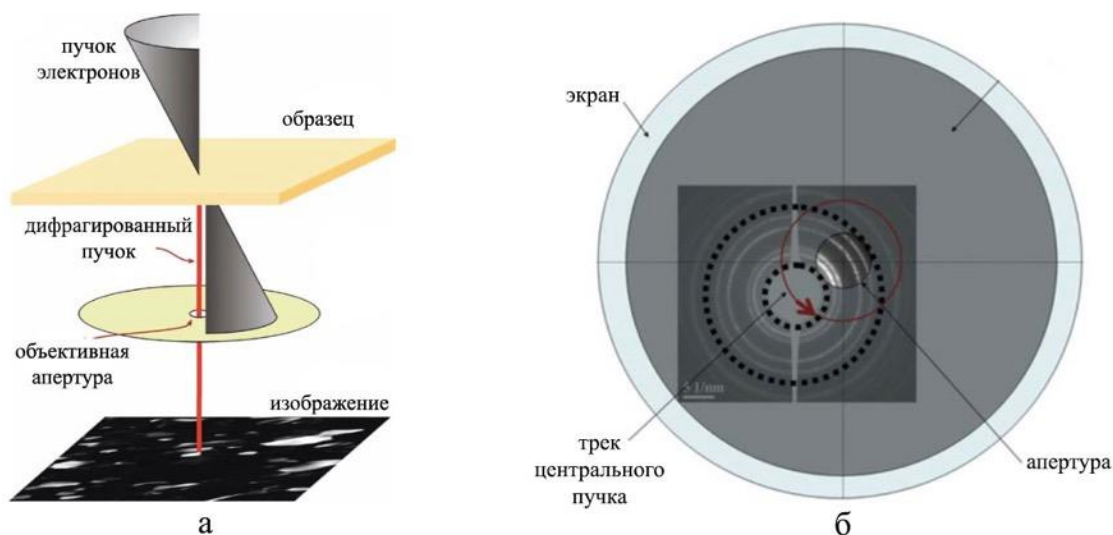


Рис.1.17. а) формирование темнопольного изображения (hollow-cone dark-field), б) изображение фокальной плоскости в данном режиме.

1.5.4 Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

Современные просвечивающие электронные микроскопы позволяют получать изображения объекта с субангстремным разрешением, однако для их интерпретации необходимо понимать физические аспекты формирования изображения. В данном разделе будет рассмотрено теоретическое описание формирования изображения высокого разрешения в приближении «слабого фазового объекта», когда образец значительно тоньше длины свободного пробега электронов.

При упругом взаимодействии электронов образец фактически представляет собой фазовую дифракционную решетку. Изменение фазы зависит только от потенциала $V(x,y,z)$, который воздействует на электроны, когда они пролетают через образец. Длина волны электрона в образце становится равной

$$\lambda' = \frac{h}{\sqrt{2me(E+V(x,y,z))}}, \quad (1.18)$$

и происходит сдвиг фаз равный

$$d\varphi = 2\pi \frac{dz}{\lambda} \left(\left(1 + \frac{V(x,y,z)}{E} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right) \quad (1.19)$$

После прохождения через образец полный сдвиг фазы становится равным

$$d\varphi = \frac{\pi}{\lambda E} \int V(x,y,z) dz = \frac{\pi}{\lambda E} V_t(x,y) \quad (1.20)$$

Таким образом, фазовая дифракционная решетка будет обладать периодичностью совпадающей с периодичностью кристаллической решетки.

Учитывая поглощение, функцию образца можно представить в виде

$$f(x,y) = A \exp(-i \frac{\pi}{\lambda E} V_t(x,y) - \mu(x,y)), \quad (1.21)$$

где A – амплитуда (далее считаем ее равной 1), $\mu(x,y)$ – параметр поглощения. В приближении слабого фазового объекта [155], когда $\frac{\pi}{\lambda E} V_t(x,y) \ll 1$ и не учитывается поглощение, получаем

$$f(x, y) = 1 - i \frac{\pi}{\lambda E} V_t(x, y) \quad (1.22)$$

Поскольку оптическая система не идеальна, точечный объект в плоскости образца будет представляться некоторой функцией $h(x, y)$ в плоскости изображения.

Образец можно представить набором нескольких точечных источников, электрическое поле которых можно описать волновой функцией $f(x, y)$, которая трансформируется $g(x, y)$ после прохождения через систему линз микроскопа. Каждая точка изображения определяется суммой вкладов всех прошедших через апертуру объективной линзы электронов. В таком случае функция $g(x, y)$ записывается в виде свертки функции $f(x, y)$ и $h(x, y)$:

$$g(x, y) = f(x, y) * h(x, y) = \iint f(x', y') h(x - x', y - y') dx dy \quad (1.23)$$

По теореме о свертке, операция свертки двух функций соответствует перемножению фурье-образов этих функций. Применение фурье-преобразования к функциям $g(x, y)$, $f(x, y)$ и $h(x, y)$ дает

$$G(u_x, u_y) = F(u_x, u_y) H(u_x, u_y), \quad (1.24)$$

где $G(u_x, u_y)$ – фурье-образ для функции $g(x, y)$, $F(u_x, u_y)$ – для $f(x, y)$, $H(u_x, u_y)$ – для $h(x, y)$.

Функция $H(u_x, u_y)$ называется функцией передачи контраста (contrast transfer function, CTF) микроскопа, а $h(x, y)$ – функцией рассеяния точки. Функция $H(u_x, u_y)$ описывает влияние микроскопа на изменение волновой функции электронов, проходящих через оптическую систему от образца до камеры детектора. Если астигматизм объективной линзы отсутствует, то функция $H(u_x, u_y)$ обладает радиальной симметрией и задается просто как $H(u)$. В просвечивающем электронном микроскопе присутствуют три основных вклада в функцию $H(u) = A(u)E(u)V(u)$:

- Апертурная функция $A(u)$. Возникает из-за ограничения параметра u , которое возникает из-за введения объективной диафрагмы в фокальную плоскость; имеет вид ступеньки и зависит от размера диафрагмы.
- Функция когерентности $E(u)$. Описывает влияние хроматической aberrации и ограниченной когерентности источника электронов.
- Функция aberrации $V(u)$. Описывает влияние сферической aberrации объективной линзы.

Функцию сферической aberrации описывают формулой:

$$B(u) = \exp(-i\chi(u)), \quad (1.25)$$

где

$$\chi(u) = \pi \Delta f \lambda u^2 + \frac{\pi}{2} C_s \lambda^3 u^4 \quad (1.26)$$

Δf – величина дефокусировки объективной линзы, λ – длина волны электронов, C_s – коэффициент сферической аберрации.

Комплексную функцию $h(x, y)$ можно разложить в

$$h(x, y) = \cos(\varphi(x, y)) + i \sin(\varphi(x, y)) \quad (1.27)$$

Тогда

$$g(x, y) = \left(1 - i \frac{\pi}{\lambda E} V_t(x, y)\right) * (\cos(\varphi(x, y)) + i \sin(\varphi(x, y))) \quad (1.28)$$

Таким образом, регистрируемая детектором или фотопленкой интенсивность равна

$$I(x, y) = g(x, y)g^*(x, y) = |g(x, y)|^2 \approx 1 - 2 \frac{\pi}{\lambda E} V_t(x, y) * \sin(\varphi(x, y)) \quad (1.29)$$

Теперь рассмотрим часть функции передачи контраста $H(u)$, которая дает основной вклад в наблюдаемую интенсивность. Игнорируя хроматические аберрации $E(u)$ и фазовые множители, получается функция

$$T(u) = A(u) \sin(\chi(u)) \quad (1.30)$$

Отрицательное значение $T(u)$ соответствует появлению положительного контраста – атомы выглядят более темными, чем фон. А положительное значение $T(u)$ соответствует отрицательному контрасту, при котором атомы выглядят ярче, чем фон. В идеальном случае значение $T(u)$ было бы константой, однако, из-за сферической аберрации, $T(u)$ имеет осцилляторный характер.

Сферическая аберрация изменяет фокус неосевых лучей. Чем дальше луч отклоняется от оптической оси, тем меньше фокусное расстояние. Путем дефокусировки можно сдвинуть плоскость изображения ближе к линзе таким образом, что получается «кружок наименьшего рассеяния». Значение такой дефокусировки называется «дефокусировка Шерцера» и равно

$$\Delta f = -\sqrt{\frac{4}{3} C_s \lambda}, \quad (1.31)$$

а максимально возможное разрешение

$$\sqrt[4]{\frac{1}{6} C_s \lambda^3} \quad (1.32)$$

Функция передачи контраста для дефокуса Шерцера для микроскопа FEI Titan с ускоряющим напряжением 300 кВ изображена на рис.1.18а.

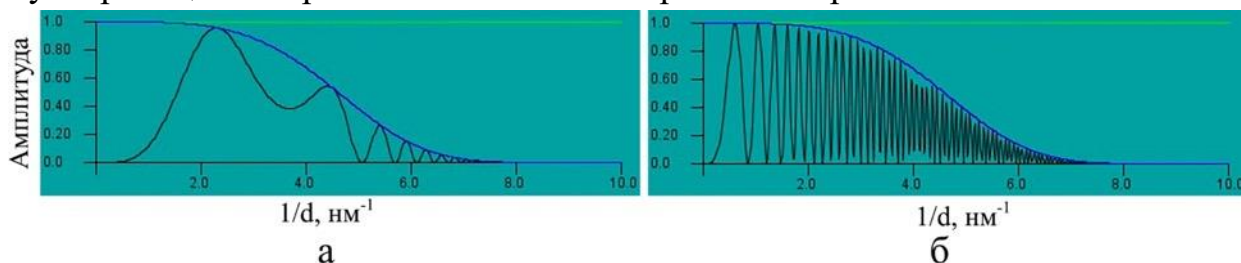


Рис.1.18. Функция передачи контраста а) дефокусировка Шерцера, б) -500 нм. Графики построены в программе JEMS для микроскопа FEI TITAN с ускоряющим напряжением 300 кэВ.

1.5.5. Визуализация пор в ПЭМ

Исследование наноразмерных пор методами ПЭМ требует использования формирования изображения в режиме дефокусировки объективной линзы. В этом режиме плоскость изображения находится на некотором расстоянии d от плоскости образца, что вызывает разницу контраста между матрицей образца и порами [156]. На границах участков с разной плотностью (таких как границы пор) возникает существенный скачок фазы, вследствие чего наблюдается Френелевский контраст. В этом режиме ухудшается пространственное разрешение, но увеличивается контрастность изображения. При положительном значении дефокусировки изображения пор представляют собой темные области со светлым периметром, а при отрицательном - светлые области с темным периметром. Рассчитанная функция передачи контраста для дефокуса -500 нм изображена на рис.1.18а и показывает увеличение амплитуды в области низких пространственных частот.

1.5.6 Просвечивающая растровая электронная микроскопия

Другой метод формирования изображения высокого разрешения — высокоугловая темнопольная ПЭМ микроскопия (High-Angle Annular Dark-Field, HAADF STEM). Эти изображения собираются в режиме растрового ПЭМ, когда пучок электронов представляет собой узкий зонд. Наличие корректора сферических aberrаций позволяет формировать зонд с шириной около $0,5 \text{ \AA}$ на полувысоте интенсивности. В отличие от ПЭМ высокого

разрешения, где изображение формируется благодаря интерференции когерентных электронов, в растровом режиме изображение формируется некогерентными электронами, рассеянными на большие углы. Кольцевой детектор улавливает только электроны, упруго рассеянные на большие углы (5° - 13°). Чтобы испытать упругое рассеяние под большим углом, электрон должен пролететь близко к ядру. Это упрощает интерпретацию изображения – положения светлых пятен соответствуют положениям ядер атомов или ядер в атомных колонках ориентированных кристаллов. Такое высокоугловое рассеяние рассматривается как рассеяние Резерфорда, сечение которого зависит от атомного номера (заряда ядра) приблизительно как $I \sim Z^2$. По этой причине высокоугловые темнопольные ПРЭМ изображения часто называют изображениями с Z-контрастом. В реальности из-за эффектов экранирования коэффициент n в Z^n оказывается в диапазоне 1,6-1,9 в зависимости от атомов образца и положения кольцевого детектора [157]. В результате детектирования электронов формируется изображение атомарного разрешения, в котором, при условии равномерной толщины образца, интенсивность каждой колонки зависит от заряда ядер и количества атомов в колонке. Для однородных материалов интенсивность пропорциональна толщине образца, что позволяет визуализировать наноразмерные поры. ПРЭМ режим позволяют проводить микроанализ одновременно с построением изображений, что позволяет строить карты распределения химических элементов.

1.6. Микроанализ

При неупругом взаимодействии электроны теряют часть энергии, которая вызывает ионизацию атомов образца. Таким образом, вторичный электрон выбивается из атома, образуя вакансию на внутренней электронной оболочке. На рис.1.19 схематично изображено взаимодействие налетающего электрона с электронами в атоме мишени. Электрон из внешней оболочки переходит на свободный уровень и излучает фотон; энергия фотона равна

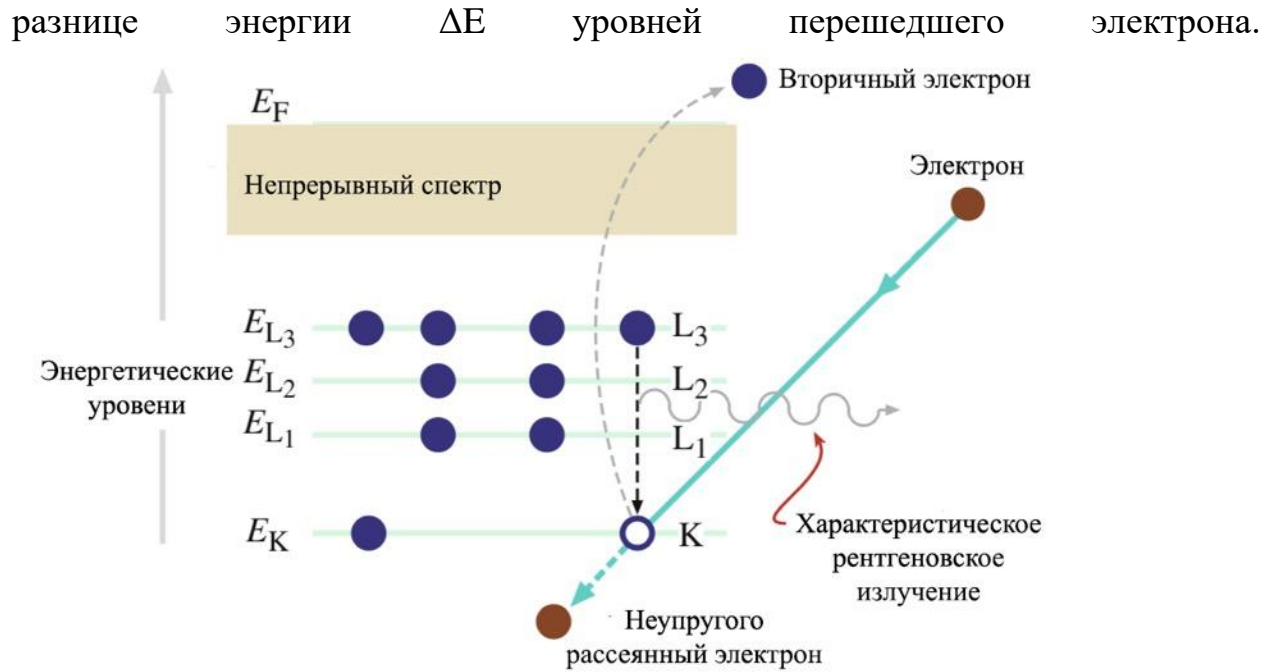


Рис.1.19. Взаимодействие высокоэнергетичного электрона с электронами атома мишени.

Для химического микроанализа используют два метода:

- Спектроскопия характеристического рентгеновского излучения (ЭДРС, EDX)
- Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ, EELS)

В первом методе с помощью полупроводникового дрейфового детектора исследуют спектры рентгеновского излучения от образца. Каждому элементу соответствует свой характеристический спектр. Значения интенсивности различных пиков используются для определения количественного элементного состава образца. Энергетическое разрешение метода (ширина на полувысоте) не превышает 130 эВ, однако спектр собирается в широком диапазоне, более 10 кэВ.

Во втором методе исследуют небольшие различия в кинетической энергии прошедших неупруго рассеянных электронов. Разделение по энергии производится с помощью магнитной призмы, в которой формируется однородное магнитное поле. Энергетическое разрешение метода около 1 эВ, а при использовании монохроматора около 0,1 эВ. Помимо ионизации, электрон

может терять часть энергии на возбуждение фононов и плазмонов. Основные потери энергии приходится на возбуждение плазмонов; для большинства материалов для рождения плазмона требуется энергия в диапазоне от 5 до 30 эВ. Помимо долгоживущих плазмонов в металлах, короткоживущие плазмоны могут рождаться в полупроводниках и диэлектриках. Если образец достаточно толстый, электрон может несколько раз потерять энергию на рождение плазмонов, что будет отражаться на СХПЭЭ спектре. Таким образом, можно определять толщину образца

$$t = l \ln(I_t/I_0), \quad (1.33)$$

где I_t – суммарная (проинтегрированная) интенсивность в области плазмонных потерь на спектре, I_0 – суммарная интенсивность пика нулевых потерь энергии, l – длина свободного пробега электрона. Длина свободного пробега l зависит от энергии электрона и материала образца [158].

СХПЭЭ, как и ЭДРС, позволяет определять элементный состав образца по соотношению интенсивности пиков краев поглощения. Дополнительно, СХПЭЭ позволяет изучать тонкую структуру вблизи краев поглощения (англ. Electron energy-loss near-edge structure, ELNES). Плотность свободных состояний выше уровня Ферми может различаться в зависимости от окружения и валентности атома; вероятность потери энергии электроном зависит от плотности свободных состояний, что и наблюдается на СХПЭЭ спектрах. Такой метод позволяет, например, определить различные фазы углерода [159].

У метода СХПЭЭ высокая чувствительность в диапазоне энергий до 1 кэВ (счет и отношение сигнал-шум экспоненциально уменьшается с увеличением потерь энергии), а у ЭДРС хуже энергетическое разрешение, но шире диапазон. Таким образом, для ряда образцов, содержащих легкие элементы, более предпочтителен метод СХПЭЭ. А для образцов, содержащих тяжелые элементы, более предпочтителен анализ методом ЭДРС.

Магнитная призма, разделяющая электроны с разной энергией, может использоваться для построения изображений с фильтрацией по энергии. Данный метод может применяться для построения карт распределения химических элементов [160] или для построения ПЭМ изображений только упруго рассеянными электронами, что позволяет улучшить контраст [161]. Энергия рождения плазмонов отличается в Si (~17 эВ) и SiO₂ (~23 эВ), что

позволяет строить карты распределения наноразмерных кластеров Si в матрице SiO₂ [162].

1.3.12 Томография

Метод электронной томографии заключается в построении трехмерной модели образца на основании двумерных изображений, полученных в широком диапазоне углов поворота держателя образца, как изображено на рис.1.20а. Компьютерными вычислительными методами производится обратная проекция двумерных изображений для построения трехмерной реконструкции, см. рис.1.20б. В качестве двумерных изображений могут использоваться как светлопольные ПЭМ изображения, так и высокоугловые темнопольные или светлопольные ПРЭМ изображения. Как правило, для трехмерной реконструкции используется набор изображений в диапазоне углов $\pm 60-70^\circ$ и шагом $1-2^\circ$; для этого используется специальный держатель. Перед этапом обратной проекции, изображения выравниваются друг относительно друга. Сдвиги определяются посредством вычисления кросс-корреляции между парами изображений.

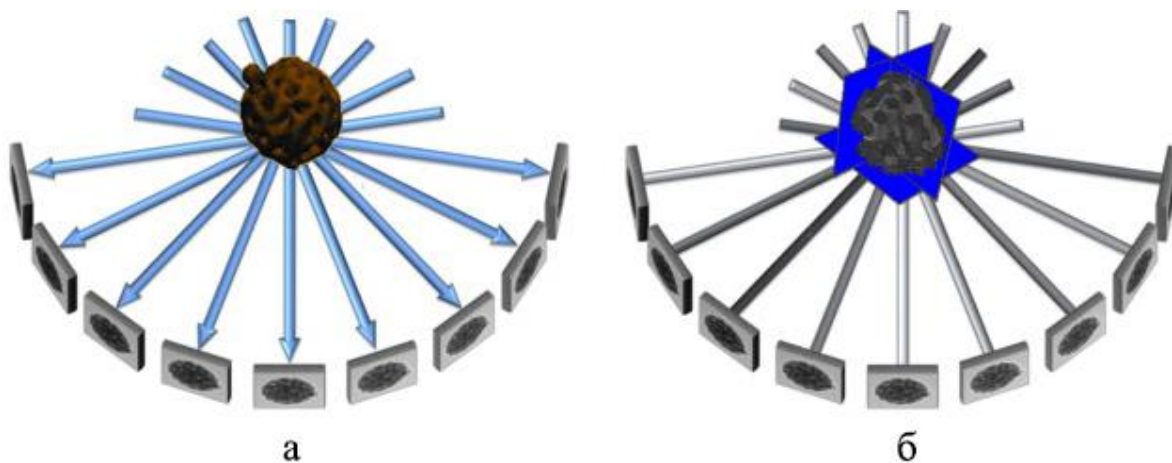


Рис.1.20. Схема а) получения поворотной серии изображений образца и б) томографической реконструкции [163].

Существует несколько алгоритмов построения трехмерной томограммы на основе двумерных проекций образца, наиболее популярными являются метод взвешенных обратных проекций (англ. weighted back projection, WBP [164]) и метод одновременной итерационной реконструкции (англ.

simultaneous iterative reconstruction technique, SIRT [165]). Метод SIRT позволяет получать реконструкции с более высоким контрастом, чем WBP.

Ограниченный диапазон поворота держателя образца ($\pm 60-70^\circ$) приводит к потере части информации о трехмерной структуре образца. Двумерные фурье-образы изображений соответствуют сечениям трехмерного фурье-образа объекта, согласно теореме о центральном сечении [166]. Таким образом, в фурье-образе трехмерной томограммы присутствует «потерянный клин» - пустая область, для которой потеряна информация, что приводит к анизотропии разрешения метода.

Глава 2. Описание образцов и методов исследования

2.1 Образцы: 1 серия: HfO_2 (Образцы изготовлены в ФТИРАН)

В качестве подложки использовались пластины из монокристаллического Si с ориентацией (001). Для очистки подложек была использована стандартная схема “RCA” (очистка в растворах $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$), а затем в растворе HF, что позволило уменьшить толщину естественного окисла. На подложки методом ПАСО был осажден HfO_2 в установке атомно-слоевого осаждения (Oxford Instruments PlasmaTechnology, Великобритания). Температура подложек в процессе составляла 300, 250 и 150°C. Затем некоторые образцы отжигались в установке быстрых отжигов AnnealSys AS-One 100 при температурах 425°C (30 мин) или 950°C (4 с). Полный список образцов представлен в таблице 2.1.

В качестве металлоорганического прекурсора применен этилметиламид гафния ($\text{Hf}(\text{EtNMe})_4$) (ТЕМАН). Этот прекурсор в плазмостимулированном процессе атомно-слоевого осаждения позволяет получать пленки оксида гафния при температурах не превышающих 300°C. Контейнер с прекурсором ТЕМАН поддерживался в процессе при температуре 70°C. Для исключения конденсации прекурсора, газовые линии поддерживались при температуре 100°C, а температура стенок камеры составляла 120°C. Вторым прекурсором при формировании оксида гафния являлась плазма кислорода, создаваемая удаленным источником плазмы с вкладываемой мощностью 250 Вт. Скорость роста пленки оксида гафния с учетом толщины переходного слоя составила 1-1.1 Å/цикл, что соответствует одному мономолекулярному слою за цикл.

Таблица 2.1. Список образцов HfO_2 пленок на Si.

Образец	Температура осаждения, °C	Температура отжига, °C	Продолжительность отжига
1.1	300	-	-
1.2	300	350	30 минут
1.3	300	425	30 минут
1.4	300	950	4 секунды

1.5	250	-	-
1.6	250	425	30 минут
1.7	250	950	4 секунды
1.8	150	-	-
1.9	150	425	3 часа
1.10	150	950	4 секунды

2.2 2 серия: имплантация He⁺ в Si (Образцы изготовлены в ФТИРАН)

Структура изготовлялась методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ) He⁺ в легированную фосфором пластину кремния Si(100) с сопротивлением 4 Ом. Непосредственно перед имплантацией пластины подвергалась очистке от естественного окисла в 5% растворе HF (плавиковой кислоты) при комнатной температуре в течение 1 минуты. ПИИИ He⁺ проводилась при комнатной температуре. Имплантация проводилась в плазменно-иммерсионном низковольтном имплантере в Физико-технологическом институте РАН. В данном имплантере имплантация ионов проводится в импульсном режиме: периодически подается прямоугольный импульс смещения на пластину. Энергию имплантируемых ионов определяется потенциалом импульса. Применение данного оборудования позволяет обеспечить изоэнергетичность спектра имплантируемых ионов с точностью 2-5%, при энергиях ионов от 0.1 до 5 кэВ.

Таблица. 2.2. Список образцов после имплантации He⁺ в Si.

Образец	Ион	Энергия, кэВ	Доза, см ⁻²	Температура отжига, °С	Продолжительность отжига, мин.
2.1	He ⁺	1	2x10 ¹⁵	-	-
2.2	He ⁺	1	6x10 ¹⁵	-	-
2.3	He ⁺	2	2x10 ¹⁵	-	-
2.4	He ⁺	2	6x10 ¹⁵	-	-
2.5	He ⁺	2	1x10 ¹⁶	-	-
2.6	He ⁺	0,5	2x10 ¹⁶	-	-
2.7	He ⁺	1	2x10 ¹⁶	-	-

2.8	He ⁺	5	5x10 ¹⁶	-	-
2.9	He ⁺	5	2x10 ¹⁷	-	-
2.10	He ⁺	2	5x10 ¹⁷	-	-
2.11	He ⁺	2	5x10 ¹⁷	580	30
2.12	He ⁺	2	5x10 ¹⁷	800	30
2.13	He ⁺	5	5x10 ¹⁷	-	-
2.14	He ⁺	5	5x10 ¹⁷	580	30
2.15	He ⁺	5	5x10 ¹⁷	800	30

2.3 3 серия: имплантация He⁺ в КНС

Стандартные пластины КНС диаметром 100 мм облучались на установке ИЛУ-100 в НИЦ «Курчатовский институт». Имплантация 75 кэВ ионов He⁺ с проводилась в КНС-структуры с 300 нм эпитаксиальным слоем Si при температуре менее 200 °С. Доза облучения была в диапазоне 1.5–4×10¹⁶ He/см², так как имплантация большими дозами приводит к блистерингу при последующей термической обработке. После имплантации образцы отжигались при температуре 800 или 1000°С в инертной и окислительной средах. Поперечные срезы структур ориентированы параллельно плоскостям {110}_{Si}. Список образцов, исследованных с помощью ПЭМ, представлен в таблице 3.

Таблица. 2.3. Список образцов после имплантации He⁺ в КНС.

Образец	Энергия, кэВ	Доза, см ⁻²	Температура отжига, °С	Продолжительность отжига, час
3.1	-	-	-	-
3.2	75	3,5x10 ¹⁶	-	-
3.3	75	3,5 x10 ¹⁶	1000	1
3.4	70	4 x10 ¹⁶	800	4
3.5	75	1,5 x10 ¹⁶	1000	1

2.4 Электронная микроскопия: методики эксперимента и оборудование

Для исследования образцов методами электронной микроскопии были приготовлены поперечные и планарные сечения полученных структур. Поперечные и планарные сечения были изготовлены методом механической шлифовки и последующего ионного травления. Механическое утонение и шлифовка производились в установке Saphir 530 (ATM GmbH, Германия) наждачной бумагой с SiC. Размер зерен SiC варьировался от 30 до 1 мкм.

Ионное травление в установке Precision Ion Polishing System (PIPS) model 691 (Gatan, Германия) производилось ионами Ar^+ с энергией 4 кэВ под углом 10° к плоскости кольца. После перфорации производилось многоступенчатая полировка поверхности ионами Ar^+ с энергией от 1 кэВ до 200 эВ.

Для всех образцов 1 серии №1.1-№1.11 были приготовлены поперечные и планарные сечения данным методом, а для образцов 2 серии №2.1-№2.9 поперечные сечения и №2.10-№2.15 планарные сечения. Для части образцов 2 серии №2.10-2.15, и для всех образцов 3 серии №3.1-№3.5, были приготовлены поперечные срезы методом фокусированного ионного пучка (ФИП) Ga^+ в электронно-ионном микроскопе HeliosNanoLab™ 600i (FEI, США). Описание прибора будет приведено ниже.

Как указывалось выше, поперечные срезы были частично подготовлены с использованием двухлучевого электронно-ионного микроскопа HeliosNanoLab™ 600i (FEI, США). Прибор оборудован источником полевой эмиссии электронов (типа Шоттки) и ионным источником из жидкого Ga. Разрешение электронного пучка составляет 0,9 нм и разрешение ионного пучка 4,5 нм. Наличие газоинжекторных систем (ГИС) Pt и W, и микроманипулятора OmniProbe 200 (Oxford instruments, Великобритания), позволяет использовать метод ФИП для подготовки образцов для ПЭМ. Данный электронно-ионный микроскоп позволяет вырезать тонкую мембрану из конкретного участка поверхности образца и in-situ контролировать равномерность утонения и толщину мембраны.

Исследования микроструктуры поперечных срезов образцов выполнялись на приборе ПЭМ/ПРЭМ Titan 80-300 (Thermo Fisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 300 кВ. Микроскоп оборудован катодом

с полевой эмиссией (типа Шоттки) и объективной линзой SuperTwin с коэффициентом сферической аберрации 1,2 мм. Оснащение микроскопа позволяет получить разрешение по точкам 0,2 нм, а информационный предел разрешения составляет 0.068 нм. Микроскоп оснащен системой фильтрации электронов по энергии Gatan Imaging Filter (Gatan, Германия) для реализации режимов СХПЭЭ и ЭФ ПЭМ, энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDAX, США) для количественного и качественного микроанализа, высокоугольным кольцевым детектором Model 3000 Annular Dark Field Detector (Fischione Instruments, США) для режима темнопольной просвечивающей растровой электронной микроскопии. Микроскоп оснащен корректором аберраций электронного зонда (CEOS, Германия). Изображения записывались на 4-мегапиксельную CCD камеру Ultrascan 100 (Gatan, Германия).

2.5 Обработка экспериментальных данных

Анализ полученных микроскопических изображений проводился с помощью программного обеспечения Digital Micrograph (Gatan), ImageJ, Tescan Imaging & Analysis. Для определения межплоскостных расстояний использовалось дискретное быстрое преобразование Фурье ВР ПЭМ изображений в программах Digital Micrograph и ImageJ. Для определения фазы и ориентации кристаллических зерен, положения пиков интенсивности (рефлексов) на двумерных Фурье-спектрах сопоставлялись с положениями пиков на смоделированных в программе JEMS дифракционных картинах. Параметры элементарной ячейки (файл в формате «.cif») для определенной кристаллической фазы подбирались из базы данных кристаллических структур Findit/ICSD.

Для определения локальной толщины образца собирались СХПЭЭ спектры в области нулевых потерь энергии и области возбуждения плазмонов [167]. Полученные спектры обрабатывались встроенной функцией в Digital Micrograph. Анализ ЭДРМА спектров производился в программе Tescan Imaging & Analysis.

Определение размеров кристаллитов производилось в полуавтоматическом режиме в программе ImageJ. Для этой цели производилась бинаризация изображений для выделения кристаллитов на изображениях. Перед процедурой бинаризации производилась фильтрация

изображений (для уменьшения влияния шума) и вычитание интенсивности фона. Для определения пороговой интенсивности бинаризации сопоставлялись темнопольные ПЭМ и ВР ПЭМ изображения отдельных кристаллитов. Наблюдаемые кристаллиты имели округлую форму, поэтому для определения размеров они предполагались круглыми; значению площади бинаризованного изображения кристаллита автоматически сопоставлялся диаметр

$$D=2(S/\pi)^{1/2} \quad (2.1)$$

Томографические серии изображений собирались в автоматическом режиме с коррекцией сдвигов и фокусировкой для каждого изображения. Для повышения точности выравнивания поворотных серий на поверхности образцов были нанесены 10 нм метки из наночастиц Au. Параметры томографической серии: шаг 2°, диапазон углов от -30° до +60°, время экспозиции 1 секунда, значения дефокусировки объективной линзы -500 нм, светлопольный ПЭМ, увеличение 37000. Трехмерная реконструкция выровненных серий изображений производилась алгоритмом SIRT (simultaneous iterations reconstruction technique) в программе Inspect3D (Thermo Fisher Scientific, США). Визуализация и сегментация трехмерных томографических реконструкций производилась в программе UCSF Chimera и Avizo (Thermo Fisher Scientific, США).

Глава 3. Исследование микроструктуры тонких пленок HfO_2 на подложке Si .

В этой главе приводятся результаты исследований микроструктуры тонких пленок HfO_2 методами электронной микроскопии. Подробное описание образцов этой серии (серия 1) и методов их подготовки приведено в главе 2. Пленки были сформированы ПАСО на монокристаллической Si подложке при разной температуре и впоследствии подвергались термическому отжигу при температуре 425°C и 900°C . Как упоминалось выше (раздел 2.1), были приготовлены поперечные и планарные сечения полученных структур.

На рис.3.1а и рис.3.1б представлены ВР ПЭМ изображения поперечного сечения образца №1.1, сформированного при 300°C , до и после отжига (№1.4), соответственно.

На монокристаллической подложке $\text{Si}(001)$ располагается слой естественного окисла, на поверхность которого осадили пленку HfO_2 . Над этой пленкой располагается эпоксидный клей, который использовался при приготовлении образца для ПЭМ исследований. Толщина слоя HfO_2 составила 11 ± 0.5 нм. Слой HfO_2 после осаждения состоит нанокристаллов с размером 5-15 нм, окруженных аморфной матрицей. Отдельный нанокристалл на рис.3.1а выделен белым кругом. После отжига при 950°C , как показано на рис.3.1б, слой HfO_2 полностью кристаллизовался. Стоит отметить, что толщина слоя SiO_x между HfO_2 и $c\text{-Si}$ увеличилась с 1.6 нм до 2.2 нм.

Данный результат согласуется с предыдущими исследованиями, демонстрирующими, что АСО слои HfO_2 , сформированные при температуре $<500^\circ\text{C}$, являются ренгеноаморфными [168].

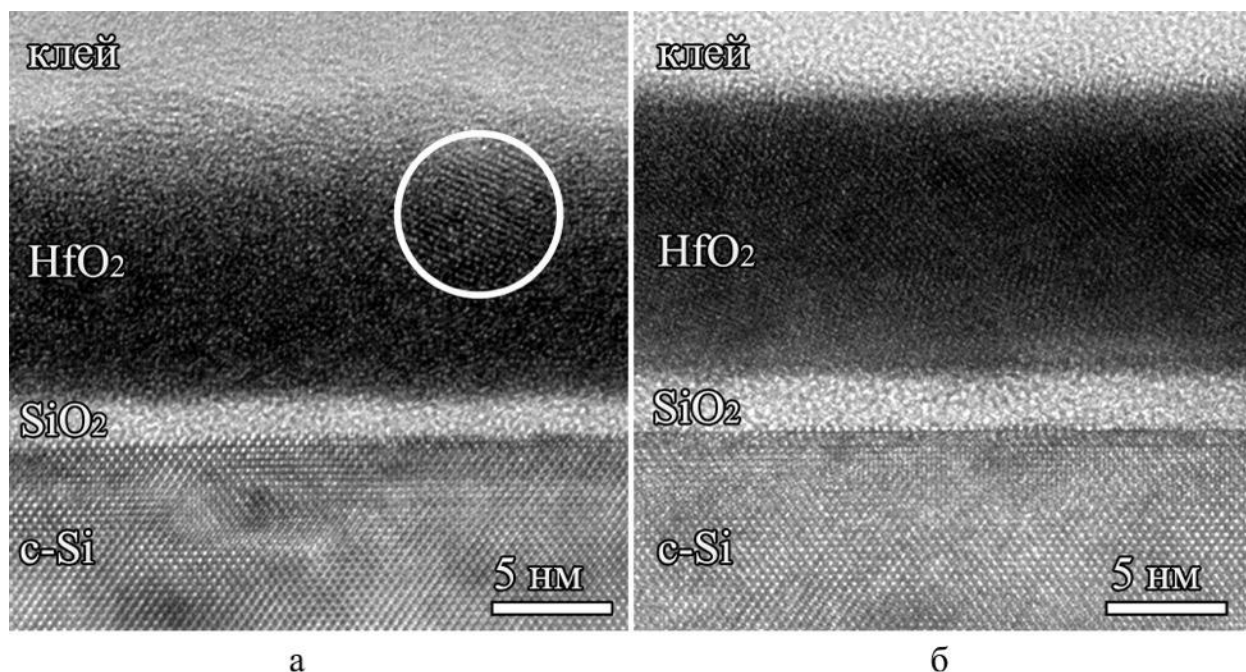


Рис.3.1. Высокорастворяющие ПЭМ изображения поперечного сечения образцов (а) №1.1 и (б) №1.4.

3.1 Микроструктура пленок после осаждения

Планарные сечения образцов были приготовлены для изучения влияния температуры формирования, а также более подробного изучения микроструктуры пленок: концентрацию и размеры нанокристаллов HfO_2 , присутствующих в аморфном слое HfO_2 . На рис.3.2 показано ВР ПЭМ изображения отдельного нанокристалла HfO_2 , расположенного в аморфной матрице в образце №1.1. Анализ ВР ПЭМ изображений и соответствующих фурье-спектров показал, что кристаллическая структура всех наблюдаемых нанокристаллов характеризуется моноклинной сингонией (пространственная группа P_12_1) [19]. Так, изображение нанокристалла на рис.3.2а соответствует ориентации $[2\bar{1}1]$. Нанокристаллы, как правило, характеризуются округлой морфологией, причем фасетирование не наблюдалось. Такие морфологические особенности наблюдались в работах [44, 45, 49]. Дефекты двойникования наблюдались только в нанокристаллах больше 12 нм. Дефекты двойникования характерны для тонких слоев моноклинного HfO_2 [57]. Пример изображения нанокристалла с дефектами двойникования представлен на рис.3.3.

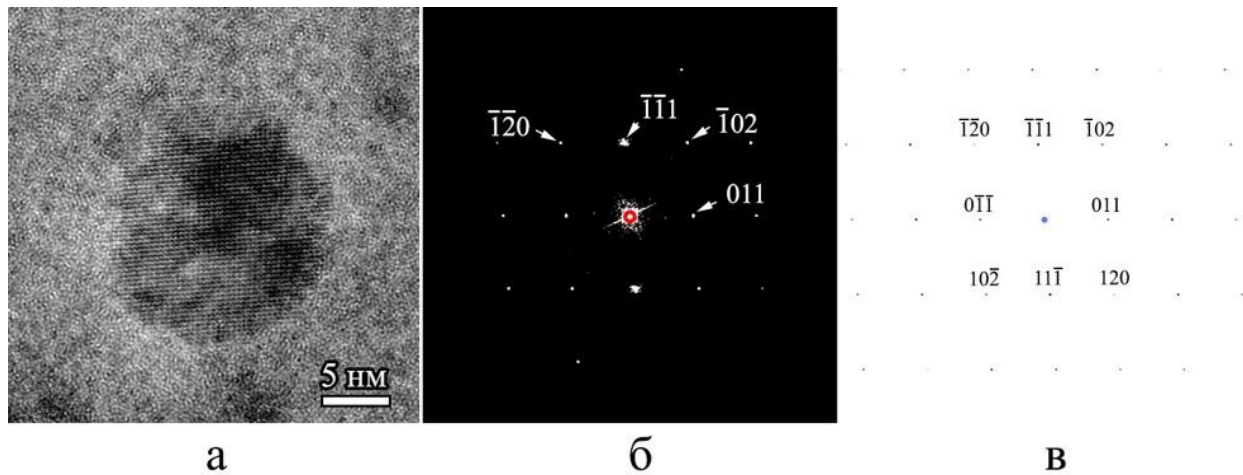


Рис.3.2. (а) высокоразрешающее ПЭМ изображение нанокристалла в аморфной матрице; (б) фурье-спектр от этого нанокристалла, (в) смоделированное в программе JEMS изображение дифракционной картины от монокристаллического HfO_2 в ориентации $[2\bar{1}1]$.

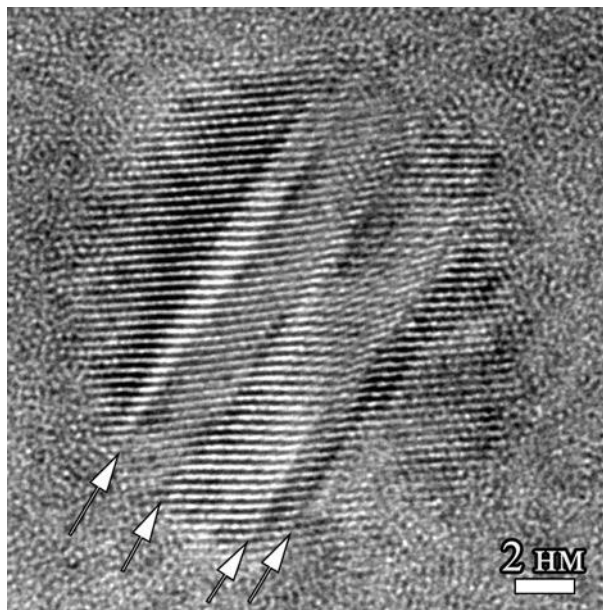


Рис.3.3. Высокоразаещающее ПЭМ изображение нанокристалла с дефектами двойникования, плоскости двойникования указаны стрелками.

Для определения концентрации и распределения размеров нанокристаллов, были получены темнопольные (с динамическим коническим

вращением пучка) ПЭМ изображения. Такой подход позволяет значительно повысить контраст нанокристаллов. На рис.3.4 представлены темнопольные изображения образцов (а) - №1.1, (б) - №1.2, (в) - №1.5, (г) - №1.8. Частицы, характеризуются темным и светлым контрастом, серый фон – аморфная матрица. Светлые нанокристаллы обладают ориентациями, удовлетворяющим условиям брэгговского отражения; при изменении угла наклона пучка контраст может быть инвертирован. Для анализа были использованы несколько десятков изображений для каждого образца.

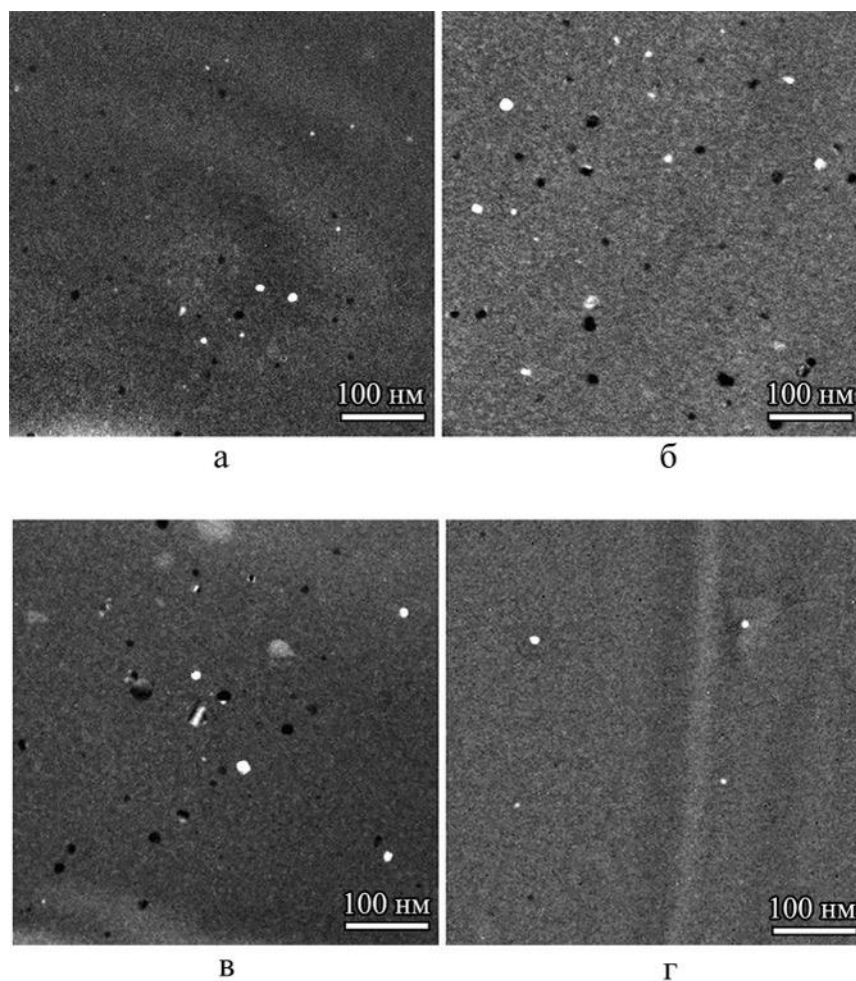


Рис.3.4. Темнопольные ПЭМ изображения в плане образцов (а) №1.1, (б) №1.2, (в) №1.5, (г) №1.8.

Результаты исследования распределения размеров нанокристаллов в различных образцах представлены на рис.3.5.

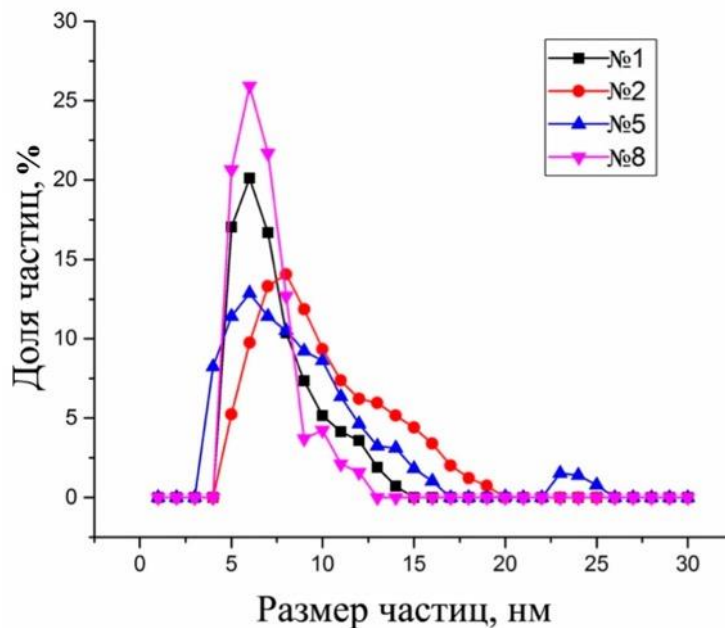


Рис.3.5. Распределение размера нанокристаллитов в аморфной матрице в образцах №1.1, №1.2, №1.5, №1.8.

Значения концентрации и размера частиц, определенные по темнопольным изображениям, представлены в табл.3.1. Концентрация нанокристаллов значительно зависит от температуры осаждения пленки: повышение температуры с 150°C до 300°C приводит к увеличению концентрации нанокристаллов ~10 раз. Однако нагрев после осаждения пленки не приводит к увеличению концентрации, а только к последующему росту нанокристаллов, как представлено на рис.3.4а,б и рис.3.5. Распределения размеров частиц для этих образцов представлены на рис.3.5. Максимумы этих распределений находятся очень близко. Однако в образце №1.5 наблюдалось несколько нанокристаллов размером более 20 нм. В данном случае, нельзя исключить влияние процедур утонения образца или облучения электронами на рост нанокристаллов. Последующий нагрев до 350 °C не влияет на концентрацию, а приводит к укрупнению нанокристаллов. Судя по всему, для минимизации свободной энергии, латеральные размеры кристаллитов не должны значительно превышать толщину [49]. Средний диаметр нанокристаллитов меньше толщины пленки, как видно в табл.3.1.

Зависимость концентрации нанокристаллов от температуры роста хорошо описывается экспоненциальной кривой, что соответствует поведению, описываемому уравнением Аррениуса [44, 49]:

$$k=A \exp(-E_a/RT), \quad (3.1)$$

где R —универсальная газовая постоянная, T – температура, E_a – энергия активации, необходимая для фазового перехода. Таким образом, определялась энергия активации зародышеобразования для данного АСО-процесса. График зависимости числа зародышеобразования на единицу площади за один АСО-цикл в зависимости от температуры изображен на рис.3.6. Оценка значения энергии активации E_a дает значение 28 ± 3 кДж/моль (0.3 eV).

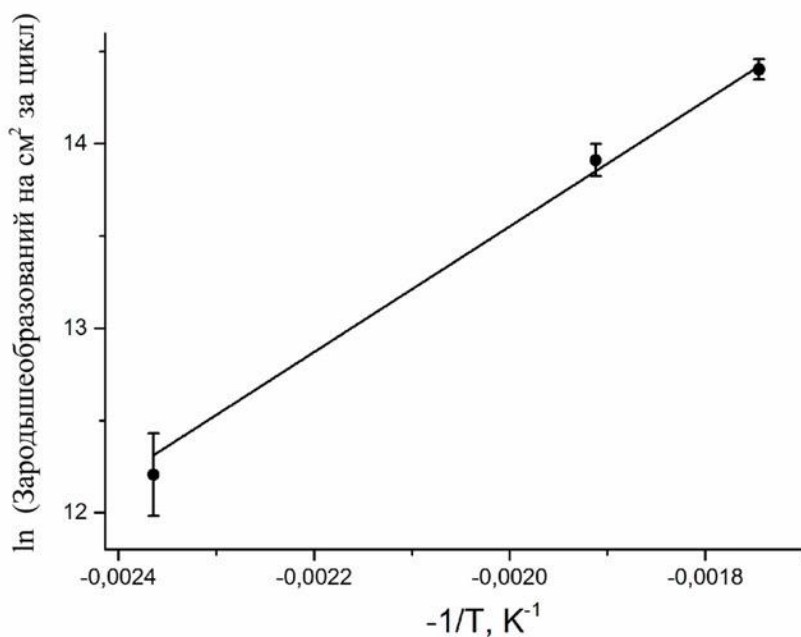


Рис. 3.6. График зависимости концентрации нанокристаллов от температуры осаждения пленки.

Наличие нанокристаллитов в аморфном слое в зависимости от температуры осаждения изучалось различными методами в работах Хаусманна [44], а также Фудзи [49]. Определенная Хаусманном энергия активации равна 38 кДж/моль или примерно 0.4 эВ для АСО-процесса. Однако, для металлорганического химического осаждения из газовой фазы в работе Фудзи энергия активации оказалась значительно выше, равной 0.9 эВ. В нашем случае энергия активации E_a равна 28 ± 3 кДж/моль (0.3 эВ), что ниже, чем в работе Хаусманна, что может быть вызвано использованием плазмостимулированного процесса.

В работе Фудзи [49] наблюдались сферические нанокристаллы, размер нанокристаллов не зависел от температуры роста (в используемом диапазоне температур) и был ограничен толщиной пленки. В данной работе средний диаметр нанокристаллов практически не зависит от температуры роста, в отличие от концентрации. Дальнейший отжиг образца №1.1 при температуре 350°C в течении 30 минут не привел к увеличению плотности нанокристаллов, а только к увеличению размеров.

3.2 Микроструктура пленок после термического отжига

Для изучения изменений динамики роста нанокристаллов и кристаллической структуры пленок HfO_2 , которые происходят при температурных воздействиях, используемых в технологиях микроэлектроники, были проведены отжиги сформированных структур при температуре 425°C в течении 30 минут и при температуре 950°C в течении 4 секунд. Установлено, что отжиг приводит к кристаллизации HfO_2 . Таким образом формируется поликристаллический слой HfO_2 . Светлопольные ПЭМ изображения в плане образцов после отжига представлены на рис.3.7.

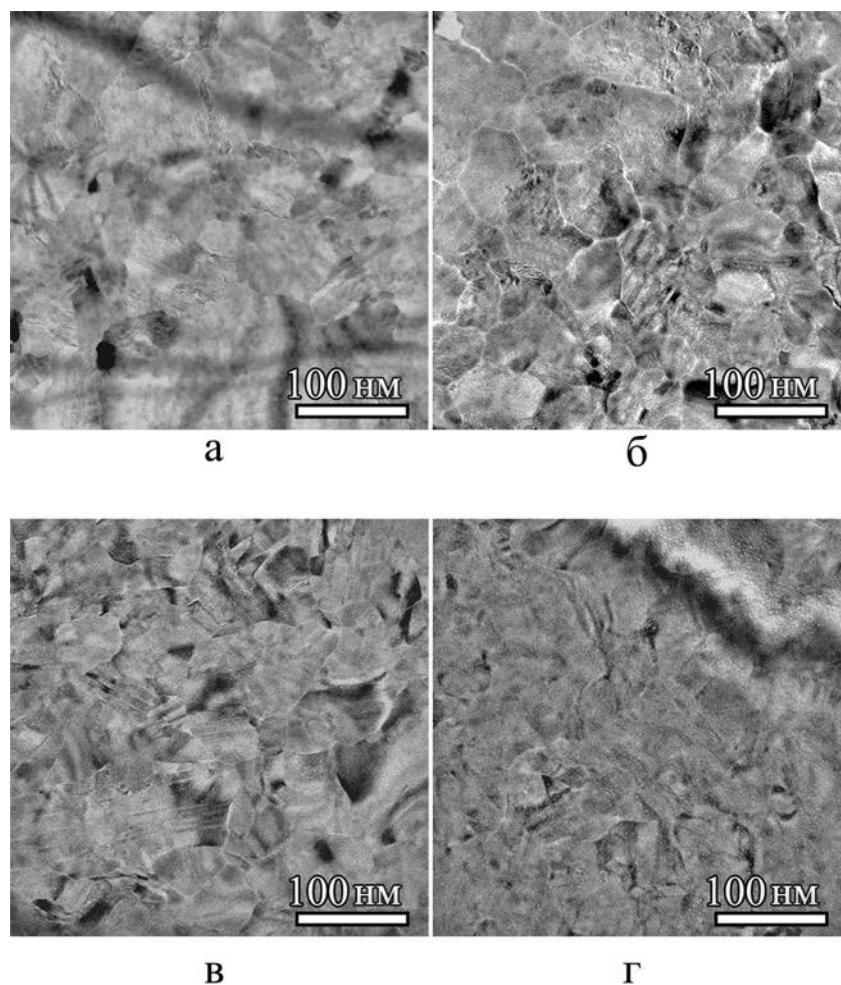


Рис.3.7. Светлопольные ПЭМ изображения планарного сечения образцов (а) №1.3, (б) №1.4, (в) №1.7, (г) №1.10.

Значения средней площади и плотности нанокристаллов в поликристаллической пленке представлены в табл.3.1.

Образец, №	Температура роста, °С	Температура отжига, °С	Фаза	Размер, нм	Ст. откл. размера, нм	Плотность кристаллитов, 1/см ²	Доля кристаллической фазы, %
1.1	300	-	а+к	6.9	2.2	$1.8 \pm 0.1 \times 10^{10}$	0.9
1.2	300	350	а+к	10.1	3.3	$1.8 \pm 0.1 \times 10^{10}$	2

1.3	300	425	к	75	25	$1.65 \pm 0.3 \times 10^{10}$	100
1.4	300	950	к	75	25	$1.75 \pm 0.2 \times 10^{10}$	100
1.5	250	-	а+к	8.8	4.5	$1.1 \pm 0.1 \times 10^{10}$	1.2
1.6	250	425	к	90	35	$1.2 \pm 0.15 \times 10^{10}$	100
1.7	250	950	к	90	35	$1.25 \pm 0.2 \times 10^{10}$	100
1.8	150	-	а+к	6.5	1.6	$2 \pm 0.5 \times 10^9$	0.1
1.9	150	425	а+к	15	7	1×10^{11}	20
1.10	150	950	к	110	45	$8.5 \pm 2 \times 10^9$	100

Табл.3.1. Параметры нанокристаллов в пленке HfO_2 в зависимости от температуры формирования и отжига.

Для анализа кристаллической структуры пленки был использован метод дифракции электронов от выделенной области. На рис.3.8 показана характерная дифракционная картина образца №1.7, после отжига при 950°C .

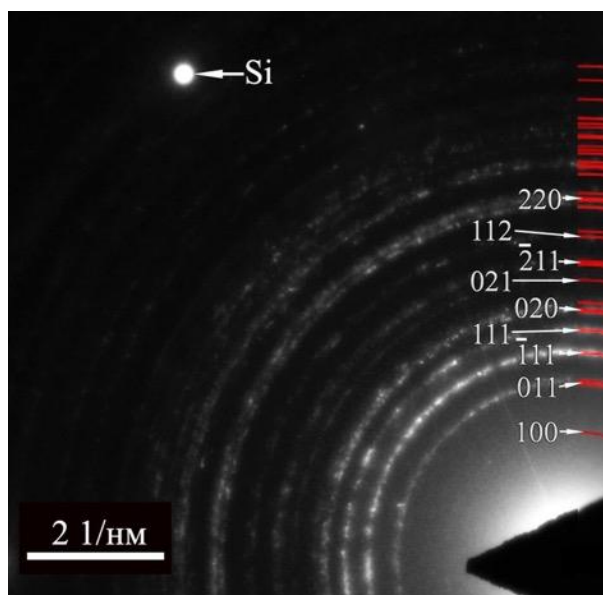


Рис.3.8. Дифракционная картина от выделенной области для образца №1.7 (отжиг 950°C).

Дифракция электронов от поликристаллической пленки HfO_2 представляет собой набор колец, а дифракция от подложки монокристаллического кремния - точечные интенсивные рефлексы. Для уменьшения контраста от подложки Si, образец был выведен из оси зоны. Анализ дифракционных колец для образца №1.7 указывает на то, что кристаллическая структура HfO_2 принадлежит к моноклинной сингонии. Усредненный по углам (по секторам, в которых отсутствовали рефлексы Si) профиль интенсивности дифракционной картины на рис.3.9 показывает отсутствие нанокристаллов с кубической, ромбической или тетрагональной фазой.

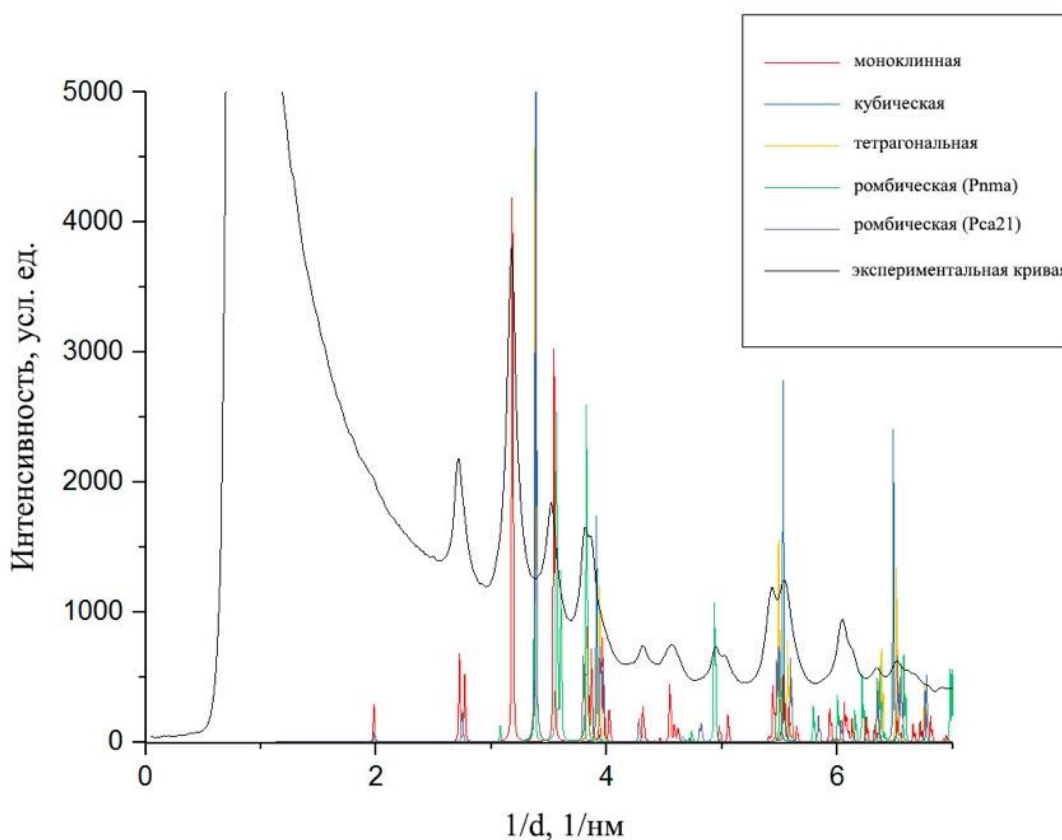


Рис.3.9. Сравнение профиля радиально усредненной экспериментальной дифракционной картины и смоделированной в JEMS порошковой дифракции для различных фаз HfO_2 .

Аналогичные дифракционные картины соответствуют пленкам, сформированным при температуре 250 °С и 300 °С, после отжига при температурах 425 °С и 950 °С. Было установлено, что пленки,

сформированные при температуре 150 °С, являются поликристаллическими только после отжига при 950 °С. На дифракционной картине, полученной от образца №9, после отжига при 425 °С, отчетливо проявляется гало, соответствующее дифракции от аморфного HfO_2 , и отдельные рефлексы, соответствующие нанокристаллам HfO_2 с моноклинной кристаллической структурой.

Поликристаллические пленки содержат высокую плотность двойников, характерных для моноклинного HfO_2 [57]. Увеличенное изображение зерна с дефектами двойникования представлено на рис.3.10.

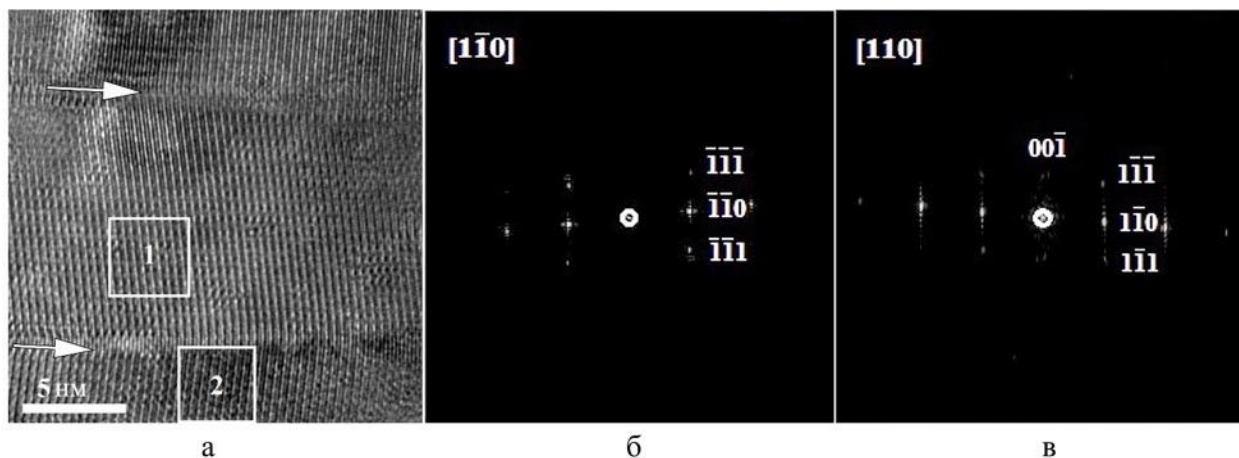


Рис.3.10. (а) высокоразрешающее ПЭМ изображение двойника, стрелками указаны плоскости двойникования; (б) Фурье-спектр от области 1 соответствующий ориентации $(1\bar{1}0)$; (в) Фурье-спектр от области 2 соответствующий ориентации (110) . Угол между рефлексами плоскостей $(\bar{1}\bar{1}0)$ и $(1\bar{1}0)$ составляет 13° , таким образом, плоскостью двойникования является плоскость, параллельная (001) .

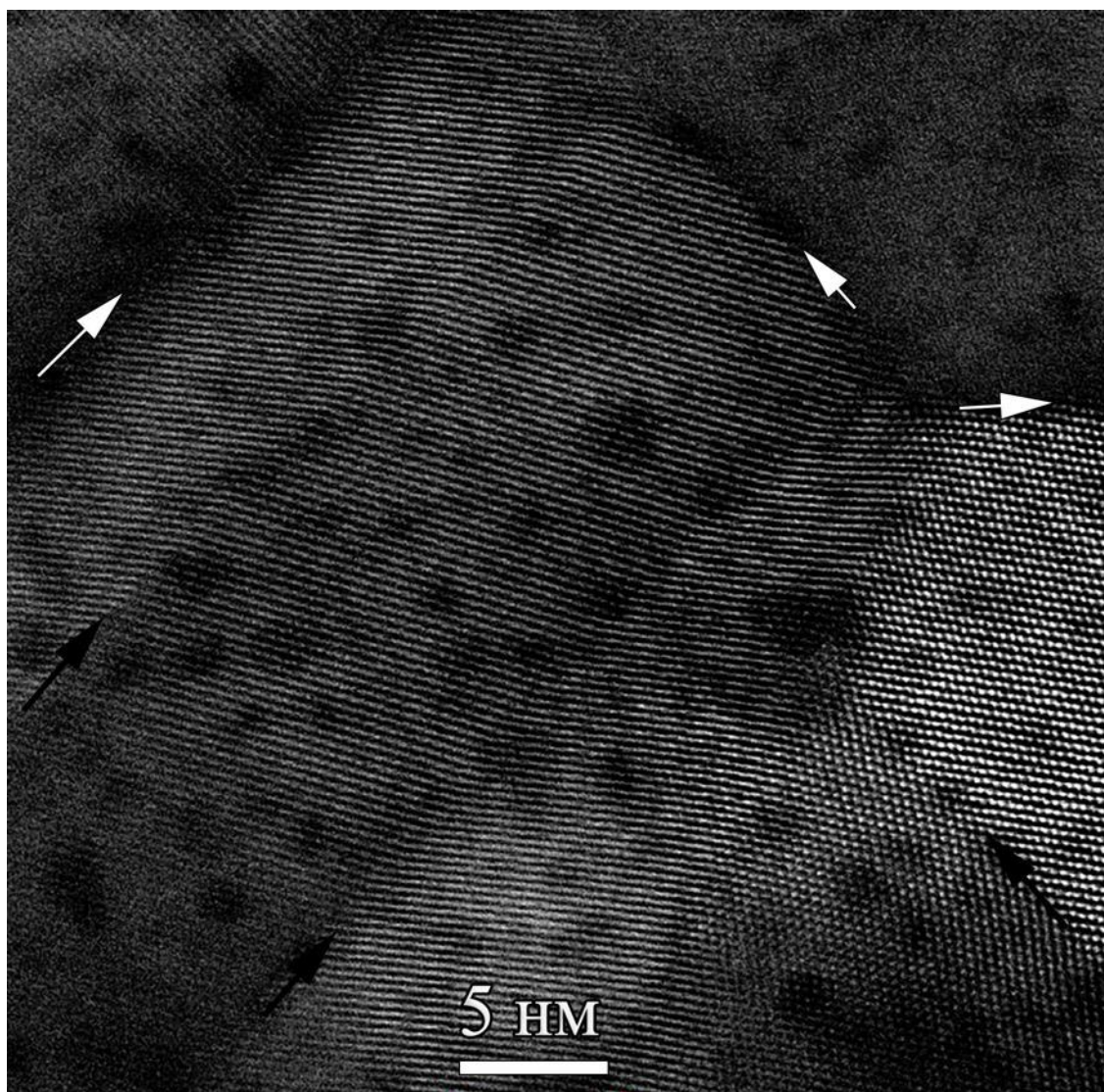


Рис.3.11. Темнопольное высокоугловое ПЭМ изображение, темными стрелками указаны плоскости двойникования, а светлыми стрелками границы зерен.

Границы зерен (ГЗ) обладают светлым и темным контрастом на светлопольных ПЭМ и темнопольных высокоугловых ПЭМ изображениях соответственно. Однако, на Рис.3.11 подобный контраст на границах двойникования отсутствует. Границы с подобным контрастом наблюдались ранее Кимом и др. [59] и могут возникать в результате появления канавок во время температурной обработки. Это предположение подтверждается ВР ПЭМ изображением поперечного сечения границы зерен HfO_2 , показанного на рис.3.12а, где видна канавка, и с помощью типичного темнопольного

высокоуглового ПРЭМ изображения в плане, показанного на рис.3.12б. На рис.3.12б темные полосы (обозначены стрелками) на ГЗ указывают на более тонкую область образца.

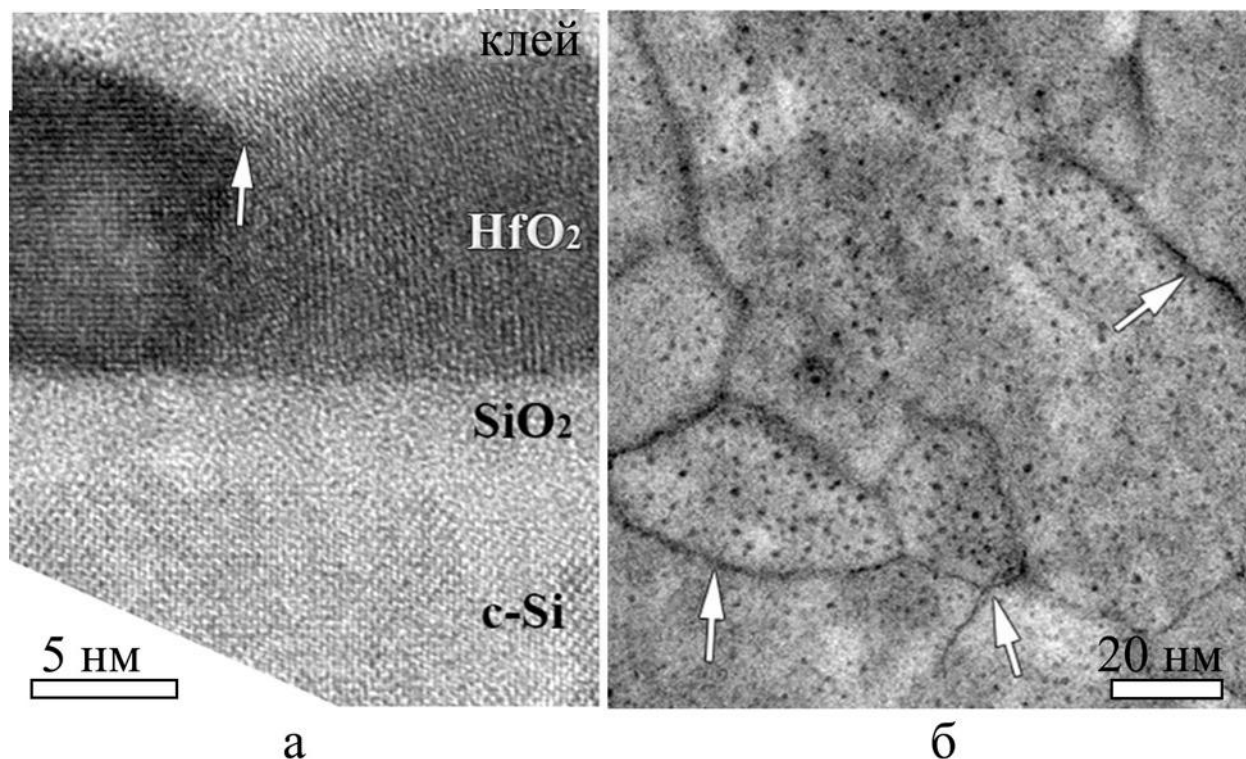


Рис.3.12 (а) ВР ПЭМ изображение поперечного сечения образца №7, стрелкой указана канавка на границе двух зерен; (б) темнопольное высокоугловое ПРЭМ изображение.

На рис.3.13 показано темнопольное высокоугловое ПРЭМ изображение планарного образца №1.4. На изображении наблюдаются темные округлые области размером 1-2 нм. Концентрация этих областей составляет около $0,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и удельный объем около 1%. «Z-контраст» на этом изображении показывает, что в этих темных областях могут концентрироваться соединения из «легких» элементов с малым атомным номером. Для проверки этого предположения была проведена СХПЭЭ от областей с темным контрастом и вне этих областей. Результаты представлены на Рис.3.13.б (после вычитания фона из спектров). Спектры от темных областей демонстрировали значительное количество углерода, в то время как в «чистых» областях углерода оказалось значительно меньше. Атомное содержание С в некоторых

участках достигает 25%. Подобный контраст наблюдался как в аморфных, так и в поликристаллических образцах. Предполагается, что эти примеси возникли из металлоорганического прекурсора ТЕМАН, а процесс АСО не до конца оптимизирован.

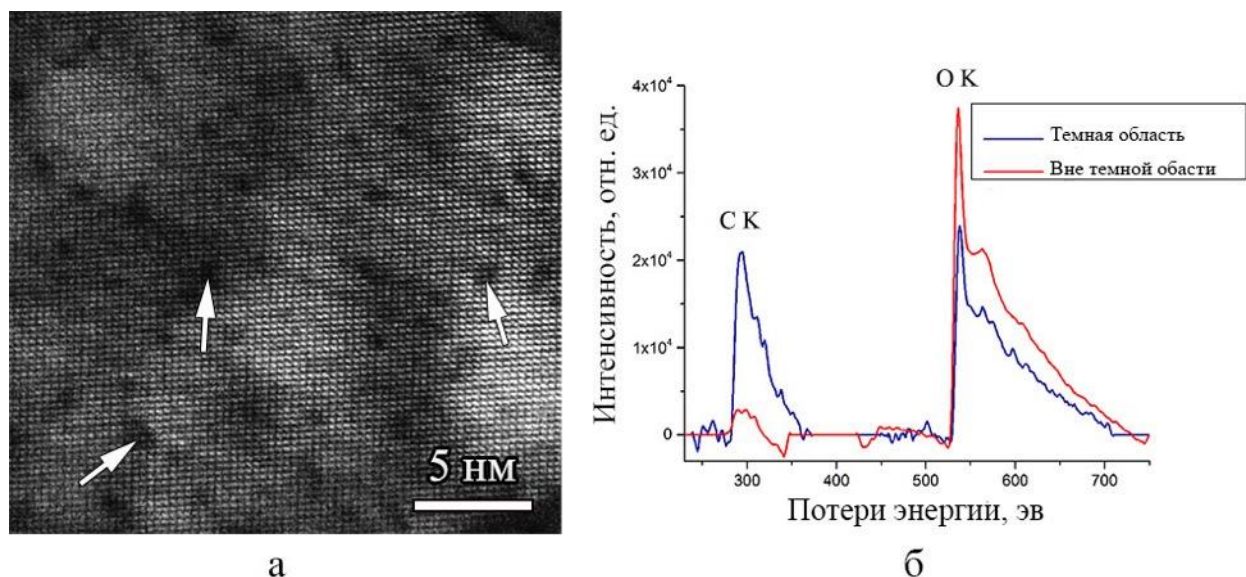
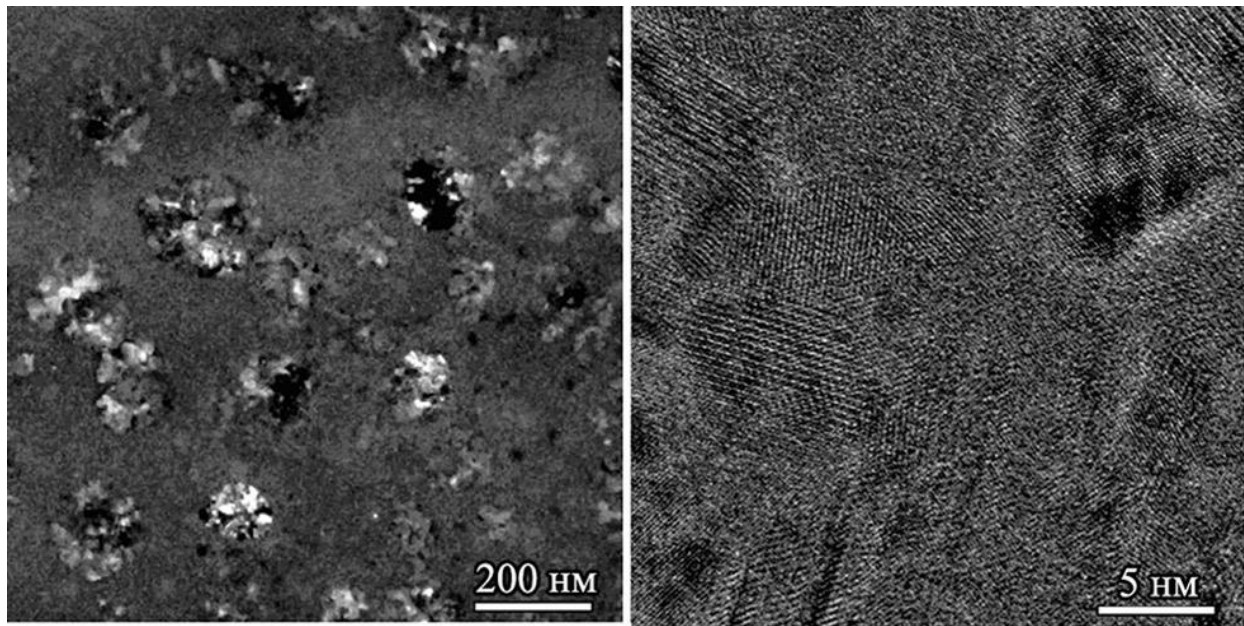


Рис.3.13. (а) темнопольное ПРЭМ изображение образца №1.4 в плане, (б) СХПЭЭ спектры от темной и регулярной области.

В данном исследовании термические отжиги при температуре 425°C и 950°C почти для всех образцов привели к полной кристаллизации. Концентрация нанокристаллов после отжига представлена в таблице 3.1. Для образцов №1.3, №1.4, №1.6, №1.7 концентрация нанокристаллов соответствует концентрации зародышей в пленке до отжига (образцы №1.1 и №1.5). Предполагается, что кинетика кристаллизации аналогична наблюдаемой Кимом для тонких 3 нм пленок HfO_2 [58]. Во время отжига наблюдалась s-образная кинетика кристаллизации, описываемая изотермической моделью Джонсона — Мела — Авраами — Колмогорова. Анализ данных указывал на отсутствие нуклеации во время отжига: зародыши либо уже присутствовали в пленке, либо сформировались в самом начале отжига.

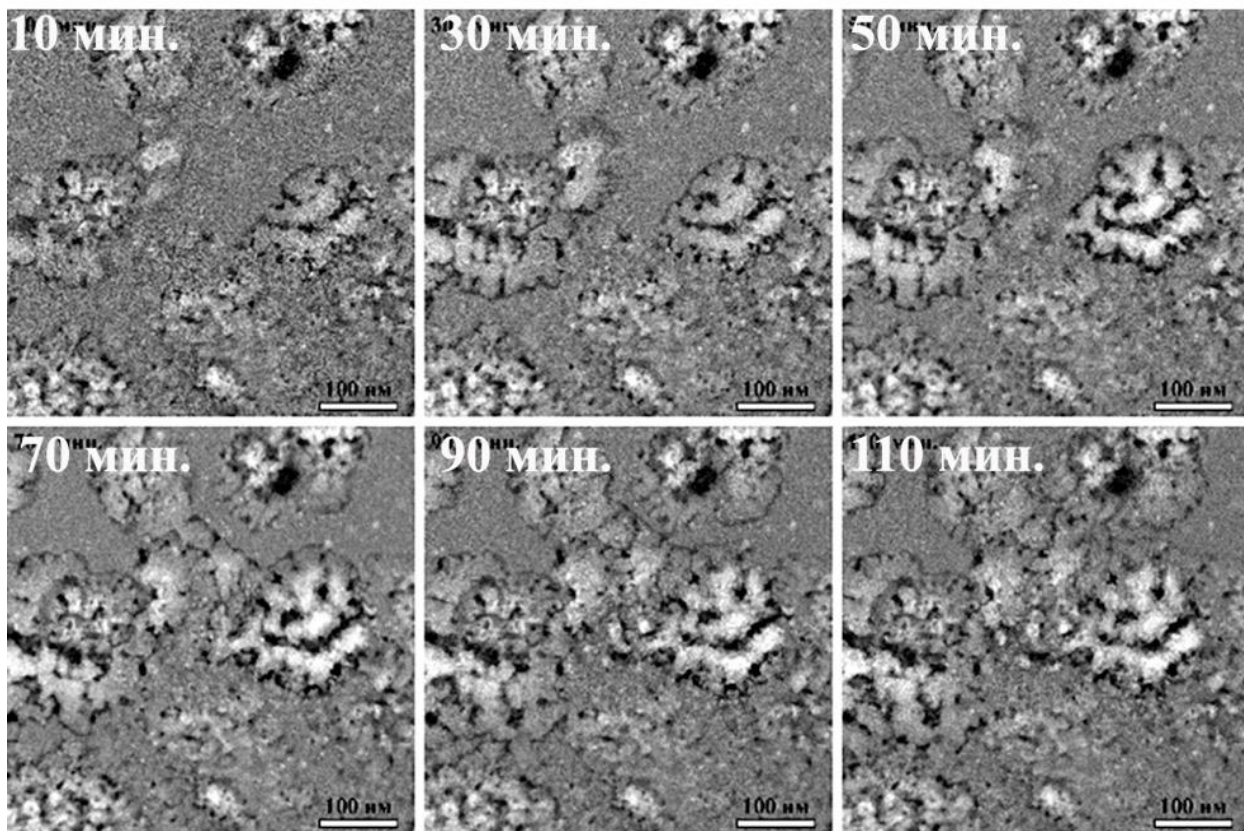
Однако понижение температуры формирования пленки до 150 °C, и, следовательно, увеличение концентрации примесей, повлияло на кинетику

кристаллизации [55, 56]. Так, в случае образца №1.8, отжиг при температуре 950 °С привел к полной кристаллизации пленки, но концентрация нанокристаллов оказывается выше, чем до отжига. Отжиг при температуре 425°С приводил к медленной кристаллизации пленки. После 3 часов отжига наблюдаются кластеры из нанокристаллов, размеры которых не превышают 20 нм. Пленка состояла из сферических дендритоподобных кристаллических кластеров, встроенных в аморфную матрицу (рис.3.14а). Концентрация кластеров составляла $1,8 \pm 0,3 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$, что соответствует концентрации нанокристаллов в осажденной пленке до отжига. Диаметр кластеров составлял около 90 нм, они состояли из кристаллических частиц со средним размером 11 нм (рис.3.14б), что сопоставимо с толщиной пленки. Эти нанокристаллы HfO_2 также обладали моноклинной кристаллической структурой. Эксперимент *in situ* показал, что рост этих кластеров происходил без увеличения размеров кристаллитов внутри кластеров во время отжига, а за счет формирования нанокристаллов на границе кластеров.



а

б



с

Рис.3.14. (а) темнопольное ПЭМ изображение образца №1.9 в плане после 3 часов отжига при температуре 425 °С, (б) увеличенное ВР ПЭМ изображение

поликристаллической области, (с) темнопольные ПРЭМ изображения в зависимости от времени нагрева *in situ*.

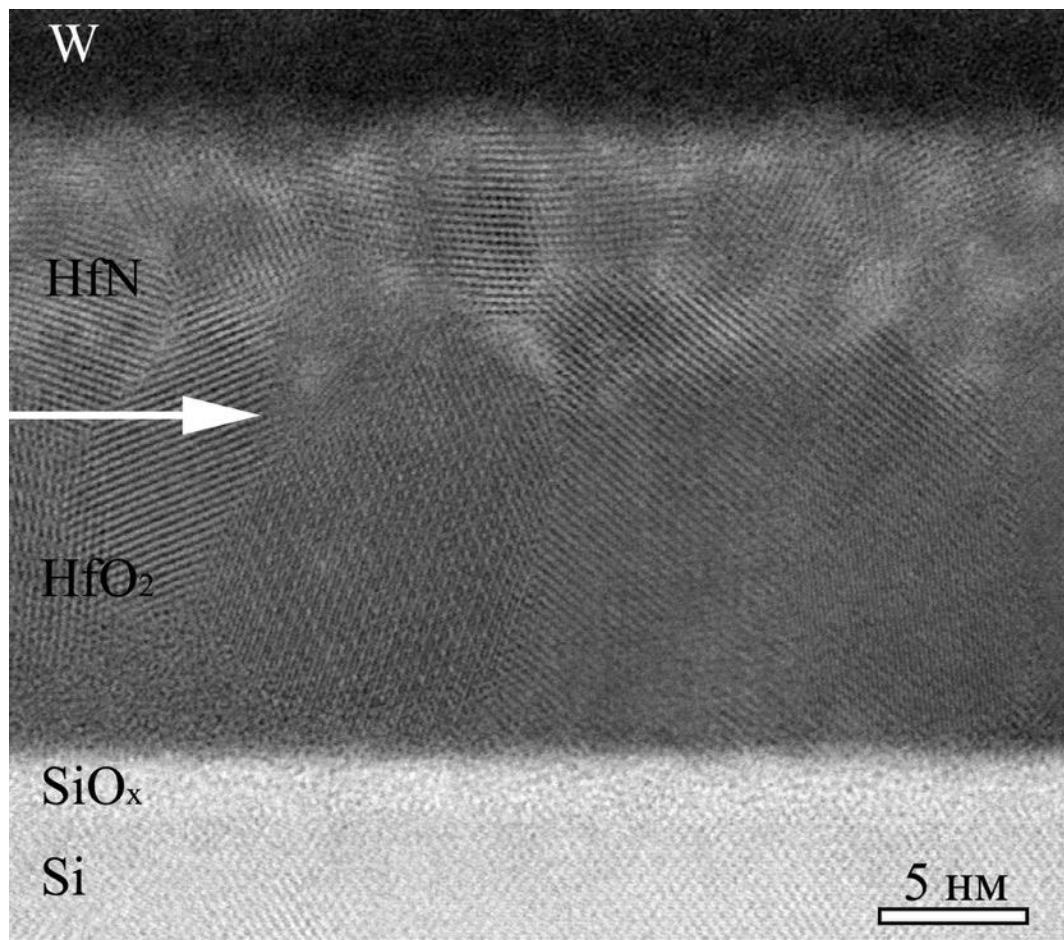


Рис.3.15. Светлопольное ПРЭМ изображения поперечного сечения образца №1.11. Стрелка показывает границу между слоями HfO_2 и HfN .

Дополнительно изучалась многослойная структура $\text{Si}/\text{HfO}_2/\text{HfN}/\text{W}$. Рис.3.15 демонстрирует изображение многослойной структуры образца №1.11. Слои HfO_2 и HfN являются поликристаллическими; размеры нанокристаллов в слое HfN около 5 нм, а в слое HfO_2 около 10 нм. Высота нанокристаллов HfO_2 превышает толщину слоя, определенную для для образцов №1.1 и №1.2. Условия формирования HfO_2 совпадают с условиями для образцов №1.1; слой HfN сформирован за 30 минут при температуре 350 °С. Образец №1.2 был подвергнут аналогичным температурным условиям, но без осаждения дополнительных слоев, и показал преобладание аморфной фазы.

Таким образом, можно предположить, что нанокристаллы из слоя HfN повлияли на кристаллизацию HfO₂. Латеральные размеры нанокристаллов в образцах №1.3, №1.4, №1.6, №1.7 примерно в 10 раз превышают размеры нанокристаллов в слое HfO₂ в образце №1.11. Таким образом, для уменьшения токов утечки предпочтительнее после осаждения слоя HfO₂ провести термический отжиг при температуре 425°C для кристаллизации, и только потом осаждают слой HfN.

3.3 Сопоставление структурных данных с электрическими свойствами

Статические ВАХ, полученные для МДП-структур с пленками HfO₂, осажденными при 300°C и 150°C до и после отжига, представлены на Рис.3.16 и в табл.3.2, и опубликованы в статье Чеснокова и др [169]. Данные электрические измерения были проведены в ФТИРАН.

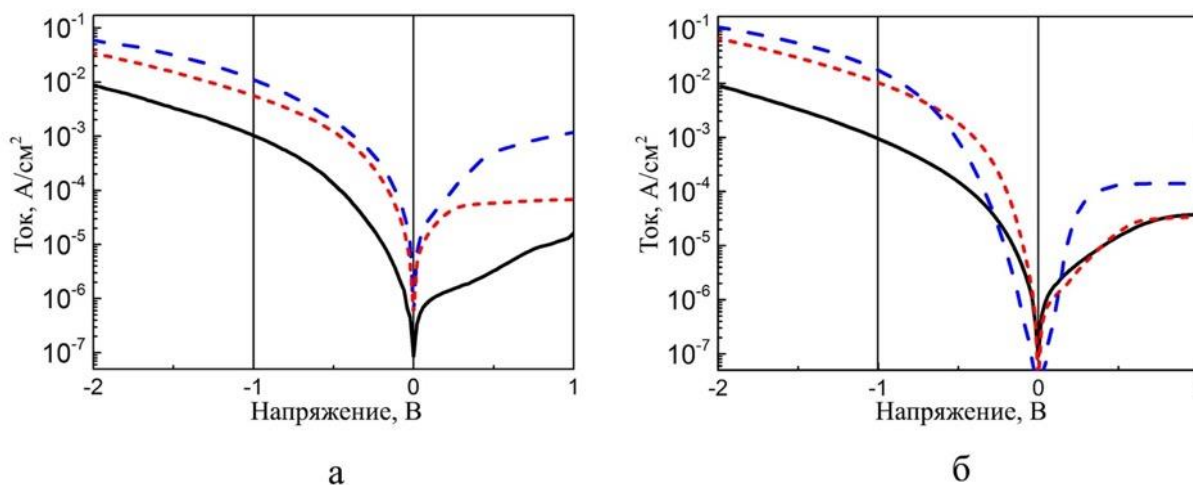


Рис.3.16 Зависимость тока утечки от приложенного напряжения для образцов а) №1.1, №1.3, №1.4 (осаждение при 300°C), б) №1.8, №1.9, №1.10 (осаждение при 150°C). После осаждения – черная линия, отжиг при 425°C – синяя, отжиг при 950°C – красная.

Таблица 3.2 Значения плотностей тока утечки в МОП структурах при напряжении 1 В.

Температура осаждения	Плотность тока утечки, мА/см ²			
	После осаждения	T _{отж} =425°C, 30 мин	T _{отж} =950°C, 4 с	T _{отж} =425°C, 30 мин и T _{отж} =950°C, 4 с
150 °С	0,90	10,97	4,71	29,16
300 °С	0,58	2,86	4,19	2,11

Во всех случаях наблюдалось существенное увеличение тока утечки после отжига. Несмотря на одинаковые размеры нанокристаллов в образцах №1.3 и №1.4, ток утечки в образце №1.4 ниже, но примерно в 10 раз превышает ток утечки в образце до отжига №1.1. Аналогичное поведение наблюдается в образцах №1.8, №1.9, №1.10 при напряжении не превышающим - 0,7 В. Некоторые исследования указывали на слабое влияние кристаллизации на ток утечки [168, 18], мы же предполагаем, что кристаллизация оказывает существенное влияние, и каналы утечки образуются в диэлектрическом слое по границам зерен, что совпадает с данными работ [62, 170, 171]. С другой стороны, кристаллизация может не являться единственной причиной изменения тока утечки. Прежде всего, толщина интерфейсного слоя между подложкой Si и HfO₂ различна для разных образцов. По-видимому, из-за более толстого интерфейсного SiO_x слоя ток утечки в образце №1.4 ниже, чем в образце №1.3.

Отсутствие полной кристаллизации пленки в образце №1.9 не привело к уменьшению тока утечки по сравнению с поликристаллическим образцом №1.3, отожженным при тех же условиях. Возможно, различие в значениях тока утечки может быть вызвано примесями, в первую очередь углеродом, которые по-разному распределяются после отжига [172, 173].

3.4 Выводы к результатам, приведенным в главе 3

В главе 3 приведены результаты анализа микроструктуры осажденных и отожженных пленок HfO_2 методами ВРПЭМ, дифракции электронов, темнопольного ПЭМ, высокоуглового ПРЭМ и СХПЭЭ. Результаты сравнивались с кривыми ВАХ. Установлено, что осажденные пленки преимущественно аморфные с небольшой фракцией нанокристаллов. Увеличение температуры осаждения приводит к увеличению концентрации нанокристаллов, причем и концентрации полностью согласуется с уравнением Аррениуса. Размер нанокристаллов не зависит от температуры осаждения. Последующий отжиг приводит к латеральному росту нанокристаллов. Отжиг пленок (при $T_{\text{отж}} = 425 \text{ }^\circ\text{C}$ и $T_{\text{отж}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$), осажденных при температуре 250°C и 300°C , не вызывает появление новых центров кристаллизации, но способствует полной кристаллизации для всех использованных параметров отжига. Единственная кристаллическая фаза, обнаруженная в нанокристаллах HfO_2 – моноклинная. Во всех отожженных пленках наблюдались преципитаты размерами 1-2 нм с высоким содержанием углерода. Отжиг пленки (при $T_{\text{отж}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$), осажденной при температуре $150 \text{ }^\circ\text{C}$, приводит к полной кристаллизации, причем концентрация нанокристаллов увеличилась. Отжиг этих же пленок при $T_{\text{отж}} = 425 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к формированию дендритоподобных кристаллических кластеров, окруженных аморфной матрицей. Токи утечки после термического отжига возрастали, что может быть объяснено кристаллизацией пленки. Однако, перераспределение примесей углерода и увеличение толщины интерфейсного слоя SiO_x также могли повлиять на значение тока утечки.

Глава 4. Влияние имплантации ионов He^+ и последующего термического отжига на изменение микроструктуры монокристаллического Si

В данной главе рассматривается влияние плазменно-иммерсионной ионной имплантации ионов He^+ в монокристаллический Si. Имплантация производилась ионами с энергией от 0,5 до 5 кэВ в широком диапазоне доз от $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ до $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Исследовалось формирование приповерхностного аморфного слоя и наноразмерных пор (пузырей), а также влияние термического отжига на изменение микроструктуры пористого слоя. Список образцов, метод их подготовки для исследований и методы исследований приведены в главе 2.

Для исследования морфологии приповерхностных слоев кремния были подготовлены поперечные сечения образцов и использован метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРПЭМ). Для исследования наноразмерных пор были приготовлены образцы в плане, а также использованы методы электронной томографии и ПРЭМ.

4.1 Влияние имплантации при комнатной температуре на изменение микроструктуры монокристаллического Si

Рассмотрим подробнее влияние ионной имплантации He^+ на формирование и рост аморфного слоя Si. Морфология первых 4 образцов имеет сходный характер. Для получения высокого разрешения, ПЭМ изображения формировались в режиме дефокусировки Шерцера. Используемой для образцов №2.1 и №2.2 дозы имплантируемых ионов практически недостаточно для аморфизации кремния. Отсутствие защитного покрытия приводит к образованию 1,5-2,5 нм естественного окисла на поверхности.

Рассмотрим морфологию образцов подробнее. Изображения представлены на Рис. 4.1. Снизу изображений располагается монокристаллический Si(001). Поперечный срез сделан таким образом, чтобы Si по отношению к электронному пучку располагался в оси зоны [110]. На поверхности Si сформировался слой естественного окисла SiO_x . Над этим слоем - эпоксидный клей, используемый при приготовлении поперечного среза.

Как показано на рис.4.1, у образца №2.1 после имплантации 1 кэВ ионов He^+ с дозой $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ неровности границы SiO_x не превышают 0.5 нм. Красная стрелка указывает границу раздела между клеем и SiO_x , а желтая стрелка указывает границу между SiO_x и монокристаллической подложкой Si. Толщина аморфного слоя составляет 3.0 ± 0.2 нм. Граница между аморфным SiO_x и кристаллическим c-Si достаточно ровная, разность не превышает один монослой c-Si. В c-Si структурные дефекты данным методом не наблюдаются. У образца №2.2 после имплантации 1 кэВ ионов He^+ с дозой $6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, как видно на рисунке рис.4.1б, морфология сходная, толщина аморфного SiO_x составляет 3.3 ± 0.2 нм. На рис.4.2а образц №2.3 (2 кэВ He^+ с дозой $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$) - толщина аморфного SiO_x 2.3 ± 0.1 нм. Образц №2.4 (2 кэВ He^+ с дозой $6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$) демонстрирует увеличение толщины аморфного слоя над кристаллическим Si. Толщина аморфного SiO_x 4.7 ± 0.2 нм, как видно на рис.4.2б.

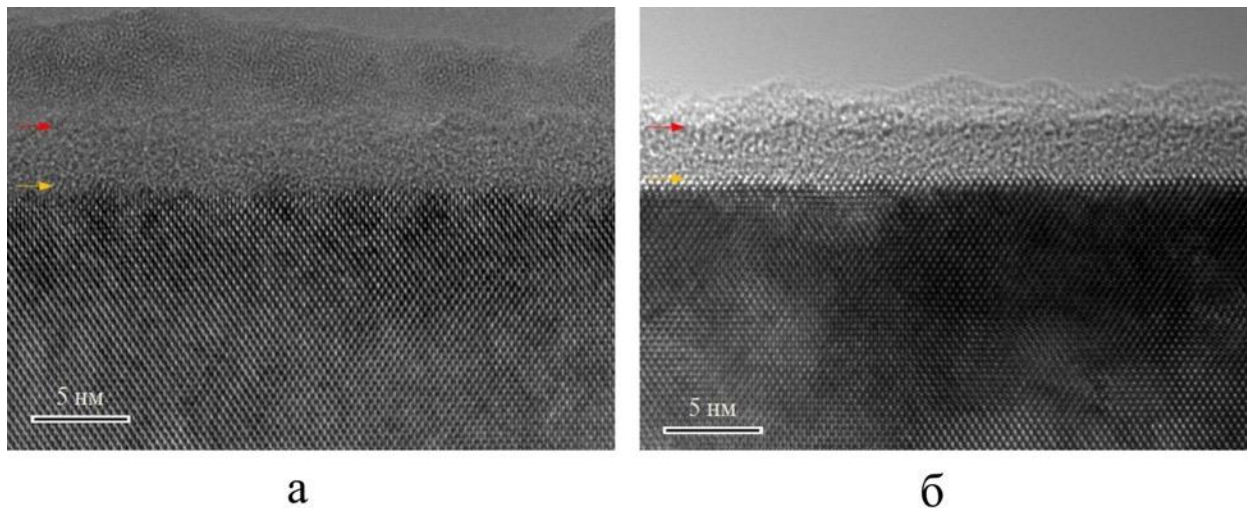


Рис.4.1. ВР ПЭМ изображения образцов а) №2.1 (1 кэВ $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$), б) №2.2 (1 кэВ $6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$).

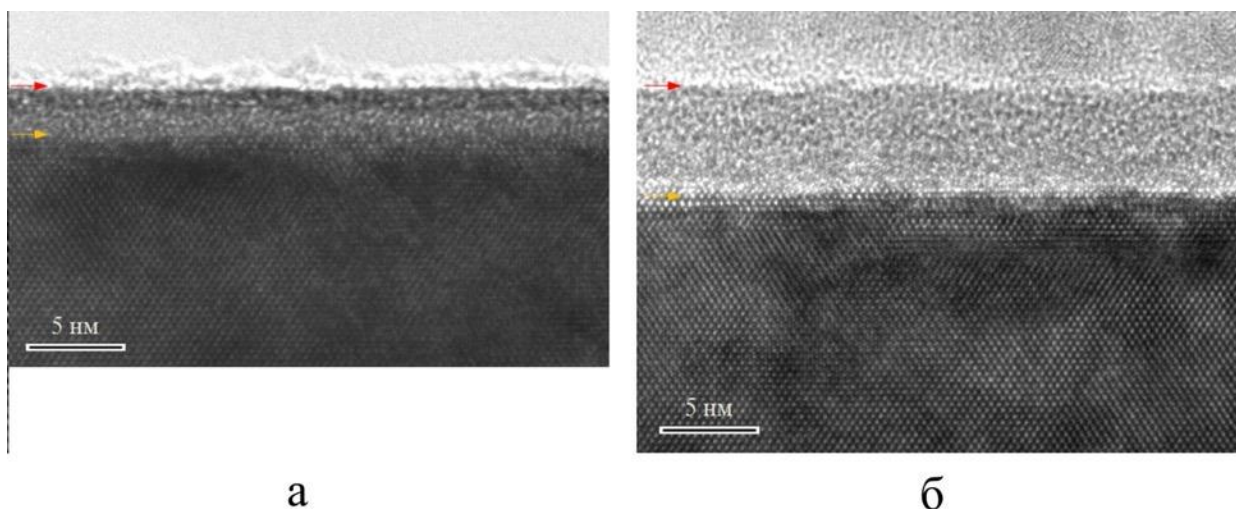


Рис.4.2. ВР ПЭМ изображения образцов а) №2.3 ($2 \text{ кэВ } 2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$), б) №2.4 ($2 \text{ кэВ } 6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$).

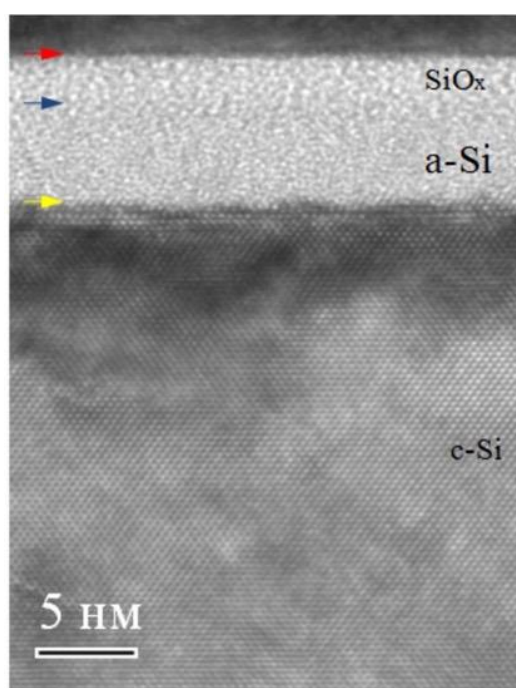


Рис.4.3. ВР ПЭМ изображение образца №2.5 ($2 \text{ кэВ } 1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$).

Увеличение дозы имплантируемых ионов становится причиной изменения морфологии приповерхностных слоев. Рассмотрим образец №2.5 на рисунке Рис.4.3. Контраст аморфного слоя неравномерный, Фурье-спектры показывают различие ближнего порядка для верхней и нижней части

аморфного слоя. Суммарная толщина аморфных слоев составляет $6,5 \pm 0,5$ нм. Толщина аморфного слоя SiO_x составляет около 2,5 нм. Под этим слоем располагается слой a-Si толщиной 4 нм. Необходимо отметить, что резкая граница между этими слоями отсутствует, распределение концентрации O по глубине дополнительно не исследовалось. Неровность границы a-Si/c-Si не превышает 0.5 нм.

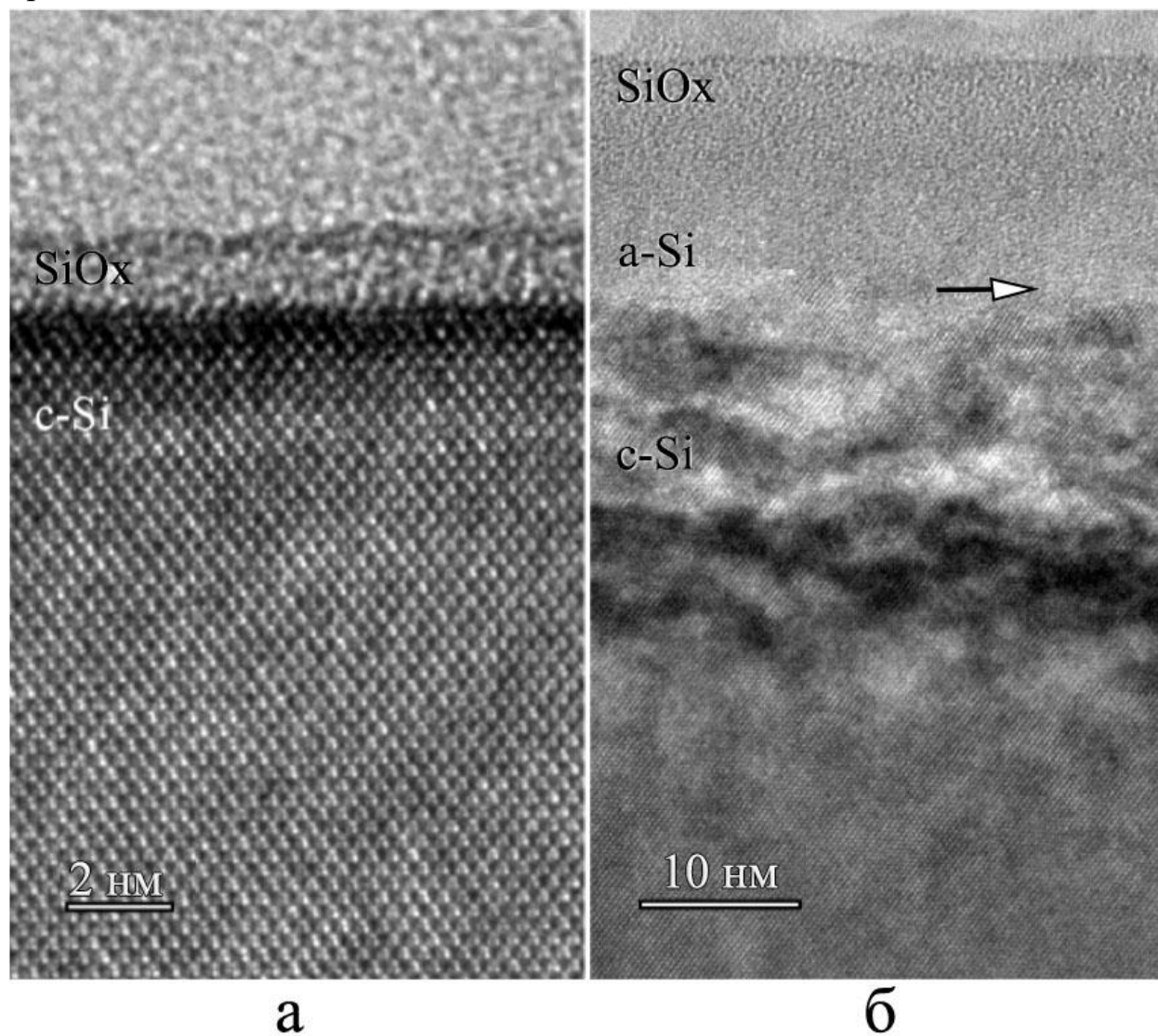


Рис.4.4. ВР ПЭМ изображения образцов а) №2.6 ($0,5 \text{ кэВ } 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$), б) №2.7 ($1 \text{ кэВ } 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$).

Изображение, приведенное на Рис.4.4.а свидетельствует, что имплантация с низкой энергией 0,5 кэВ при достаточно высокой дозе 2×10^{16}

см⁻² не приводит к изменению микроструктуры, однако увеличение энергии до 1 кэВ привело к аморфизации и формированию ~20 нм дефектного слоя в образце №2.7. Суммарная толщина аморфных слоев в образце №2.7 $13 \pm 1,5$ нм. Граница a-Si/c-Si становится более неровной, разность между положениями границы достигает значения 1,5 нм. В верхней части c-Si видна решетка с хаотично расположенными темно-белыми пятнами размером порядка 3-10 нм. Этот эффект возникает из-за разной ориентации кристаллической решетки этих областей относительно пучка электронов. И хотя общая ориентация решетки во всей кристаллической области сохраняется (ось зоны [110]), из-за искажений решетки ориентация этих областей может отличаться на небольшой угол относительно пучка электронов. Образующиеся во время ионной имплантации кластеры из междоузельных атомов и кластеры из захваченных вакансиями атомов He могут создавать такие напряжения в решетке. Плотность этих участков уменьшается вглубь образца и глубже 25 нм c-Si (40 нм от поверхности) этот контраст практически отсутствует.

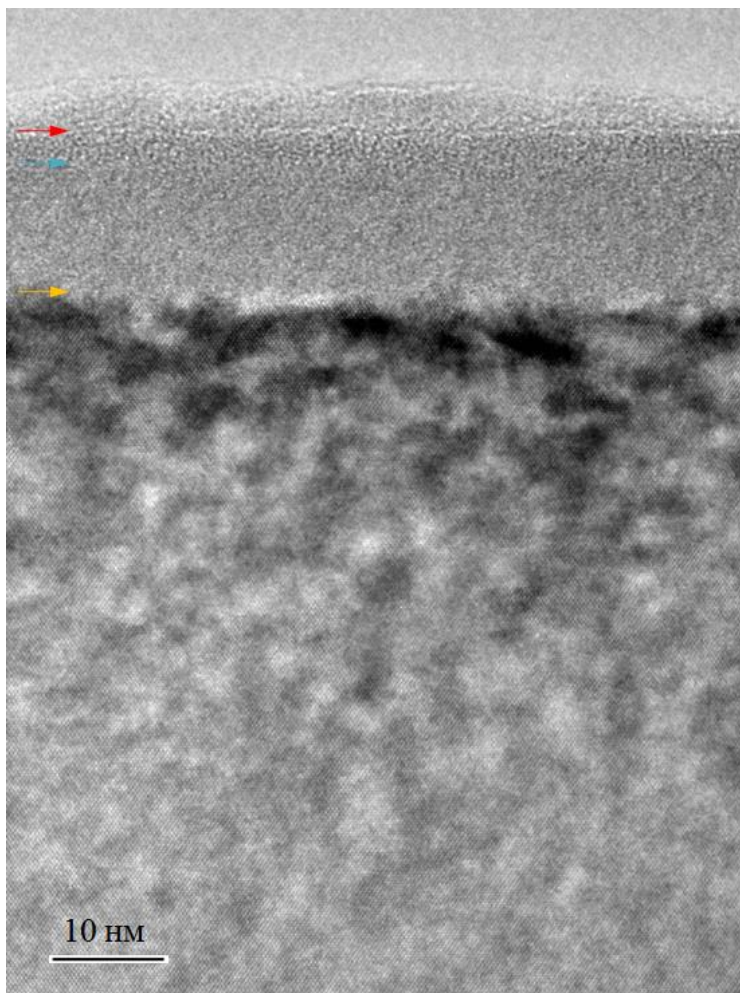


Рис.4.5. Светлопольное ПЭМ изображение образца №2.8 (5кэВ , $5 \times 10^{16}\text{ см}^{-2}$)

В образце №2.8, представленном на рис.4.5, суммарная толщина аморфных слоев составляет $15 \pm 1,5$ нм. Толщина аморфного слоя SiO_x составляет 3-4 нм. Под этим слоем располагается слой а-Si толщиной 11-12 нм. Участки с напряжениями кристаллической решетки наблюдаются на глубине до 50-60 нм от поверхности образца.

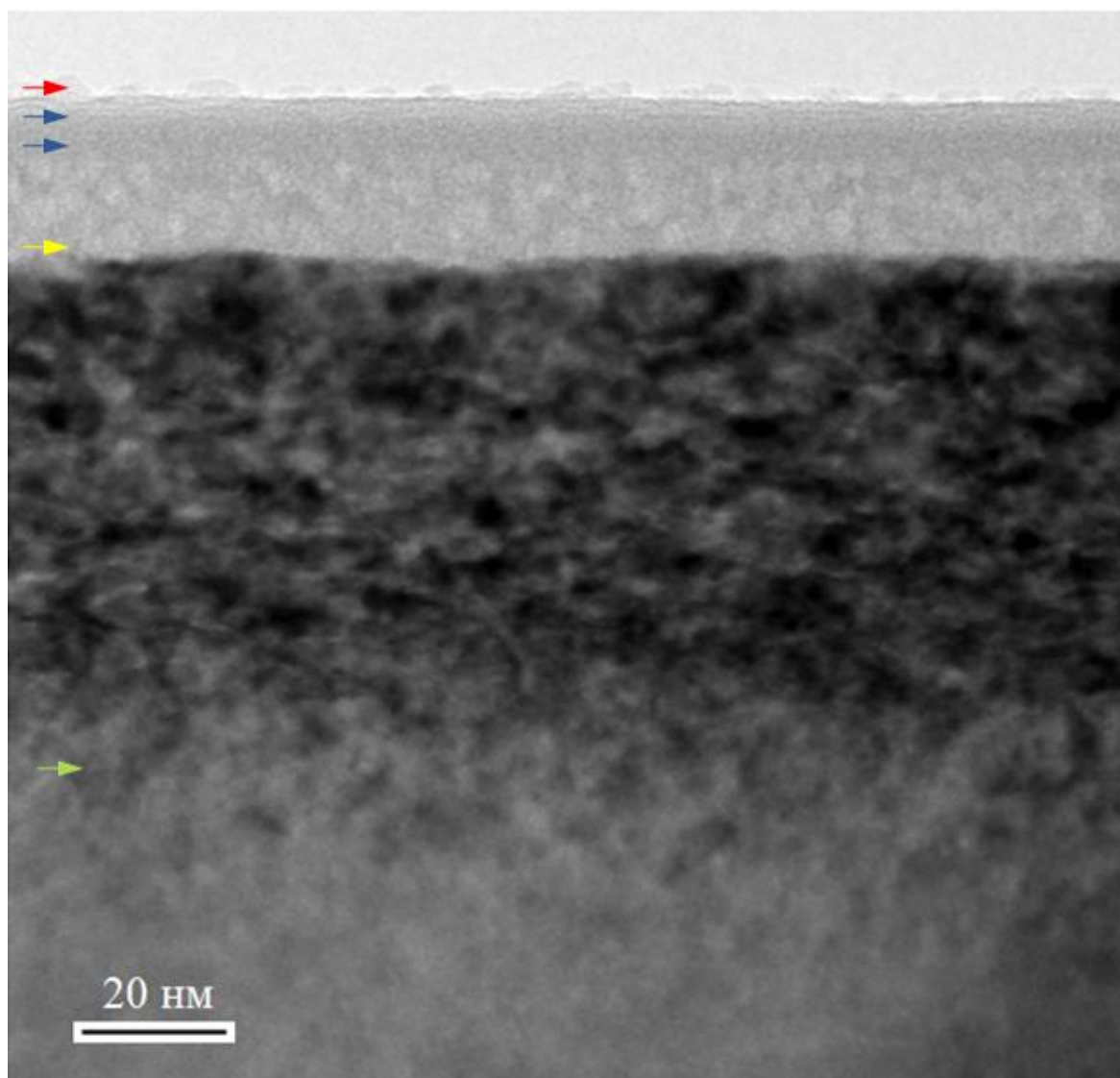


Рис.4.6. Светлопольное ПЭМ изображение образца №2.9 ($5\text{кэВ } 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$)

Дальнейшее увеличение дозы имплантируемых ионов становится причиной образования пор. Рассмотрим морфологию образца №2.9 после имплантации 5 кэВ ионов He^+ с дозой $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (Рис.4.6). Толщина аморфного слоя $21 \pm 1 \text{ нм}$. Толщина SiO_x приблизительно равна 4 нм . Далее расположен слой a-Si , однако на расстоянии более 3 нм от поверхности этого слоя наблюдаются поры, которые создают светлый контраст в виде пятен. Методом дефокусировки был получен френелевский контраст на границах пор. Поры имеют преимущественно сферическую форму, диаметром в диапазоне $2\text{-}5 \text{ нм}$. Поры наблюдаются как в слое аморфного a-Si , так и

кристаллического Si. Граница a-Si/c-Si имеет неровности порядка 2 нм. Толщина дефектного c-Si не превышает 90 нм.

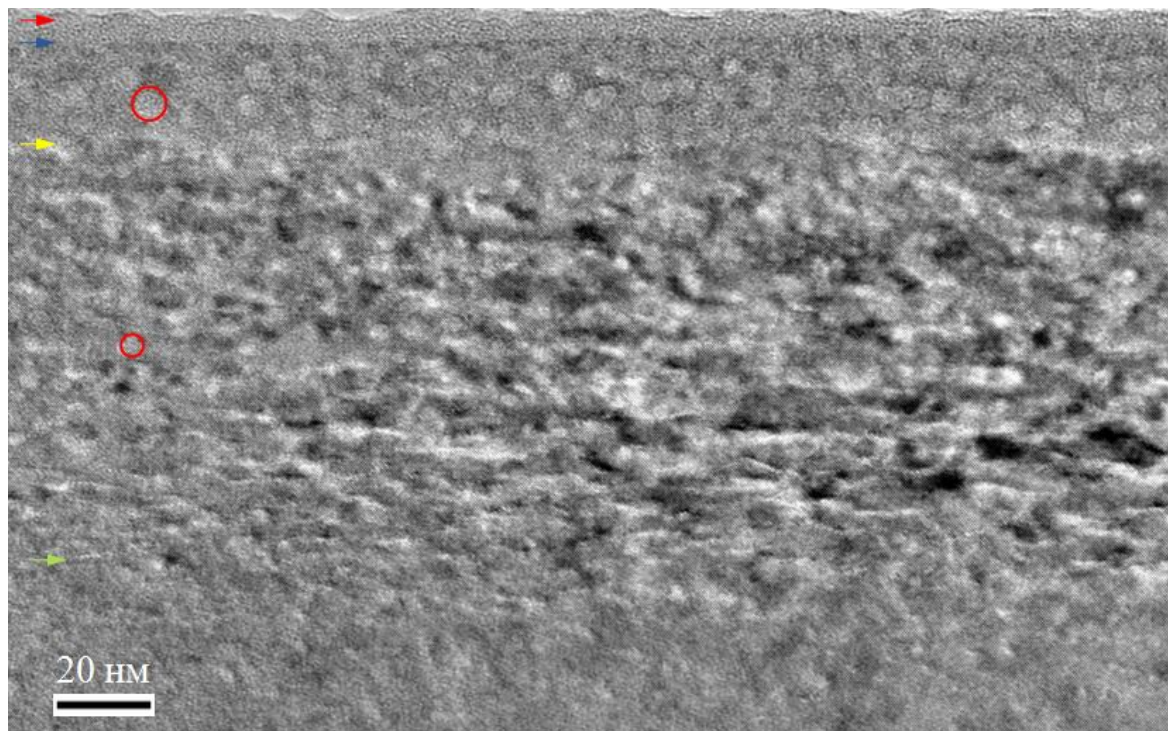


Рис.4.7. ЭФ ПЭМ изображение образца №2.9 ($5\text{кэВ } 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$). Красными кругами обозначены отдельные наноразмерные поры; красная стрелка указывает поверхность образца, синяя – границу a-SiO_x/a-Si, желтая – границу a-Si/c-Si; зеленая – границу между содержащим поры дефектным c-Si и монокристаллическим c-Si без дефектов (подложкой).

Для улучшения контраста в c-Si был использован метод фильтрации электронов по энергии (просвечивающая электронная микроскопия с энергетической фильтрацией). В этом случае неупруго рассеянные электроны отсеиваются, а изображение формируется только упруго рассеянными электронами. На рис.4.7 показано изображение, полученное с помощью электронов, кинетическая энергия которых отличается не больше чем на 10 эВ от максимума распределения. В c-Si располагаются поры с диаметром 2-3 нм.

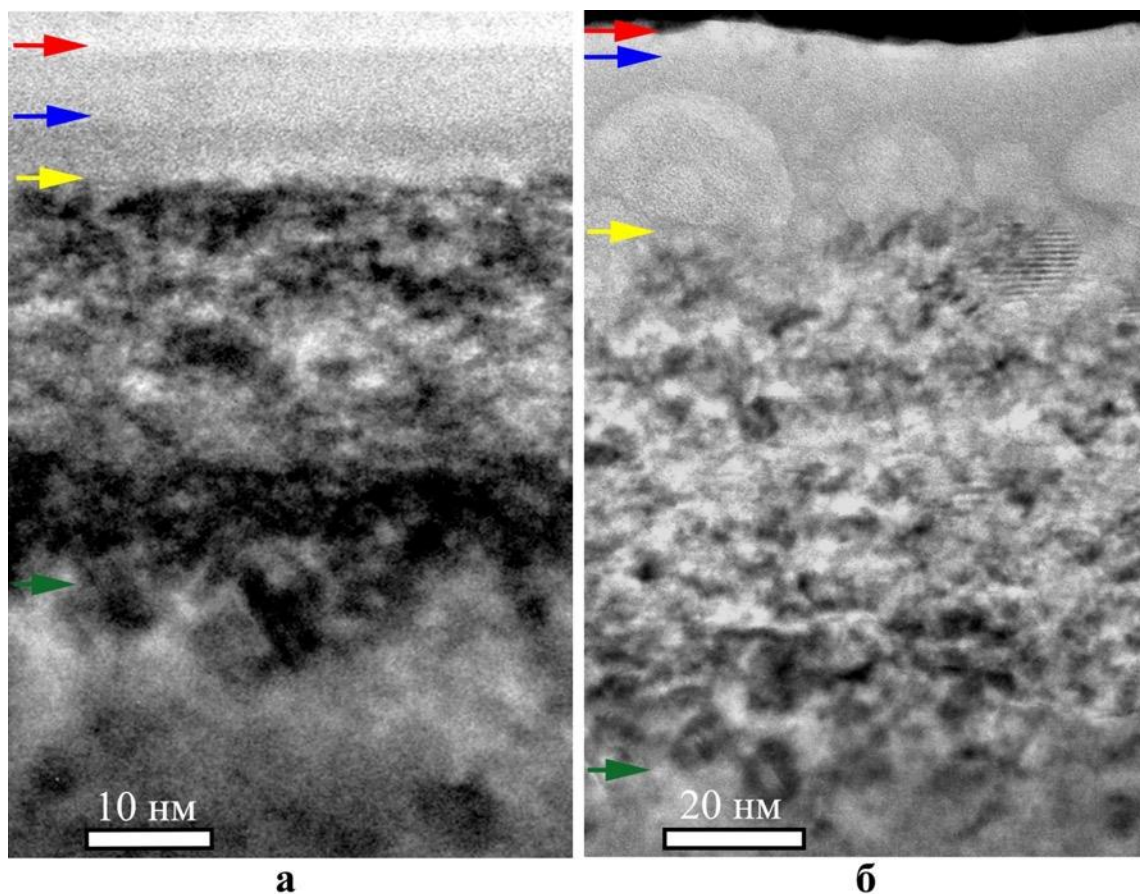


Рис.4.8. Светлопольные ПЭМ изображения поперечного сечения образцов а) №2.10 (2кэВ, $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$), б) №2.13 (5кэВ, $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$).

Дальнейшее увеличение дозы приводит к значительному укрупнению пор в слое a-Si. На рис.4.8а и рис.4.8б представлены изображения образцов №2.10 и №2.13 после имплантации $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ He}^+$ с энергией 2 и 5 кэВ, соответственно. В аморфном слое образца №2.13 диаметр пор достигает 30 нм.

Профили распределения пробега ионов и генерируемых точечных дефектов (пара вакансия-междоузлие) были смоделированы с помощью программного обеспечения SRIM-2013. Профили представлены на рис.4.9; умножение данных значений на дозу ионов дает значение распределения концентрации He и вакансий (V). Значения средней длины пробега ионов и положения максимума концентрации генерируемых точечных дефектов представлены в табл.4.1 для каждого значения энергии.

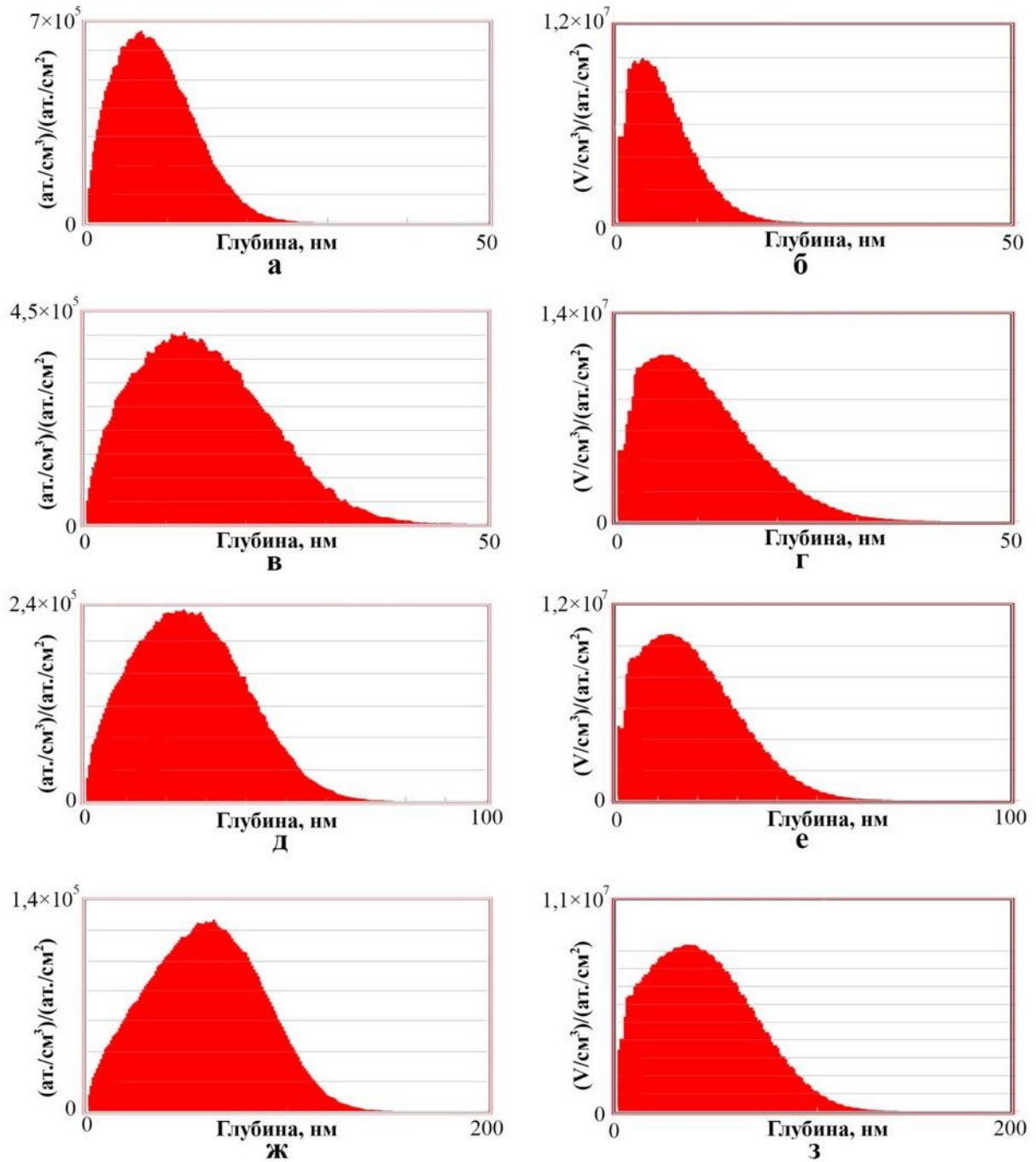


Рис.4.9 Профили распределения имплантированного Ne для энергий ионов а) 0,5 кэВ, в) 1 кэВ, д) 2 кэВ, ж) 5 кэВ; профили распределения V для энергии ионов б) 0,5 кэВ, г) 1 кэВ, е) 2 кэВ, з) 5 кэВ.

Таблица 4.1 Значения толщин аморфного слоя.

№	Энергия, кэВ	Доза, см ⁻²	Толщина аморфного слоя	Длина пробега иона	Положение максимума столкновений
2.1	1	2x10 ¹⁵	3	14,6	6
2.2	1	6x10 ¹⁵	3	14,6	6
2.3	2	2x10 ¹⁵	2,5	26,1	13,2
2.4	2	6x10 ¹⁵	4,7	26,1	13,2
2.5	2	1x10 ¹⁶	6,7	26,1	13,2
2.6	0,5	2x10 ¹⁶	2,5	8,5	2,9
2.7	1	2x10 ¹⁶	13	14,6	6
2.8	5	5x10 ¹⁶	15	58,5	36
2.9	5	2x10 ¹⁷	21	58,5	36
2.10	2	5x10 ¹⁷	14	26,1	13,2
2.13	5	5x10 ¹⁷	33	58,5	36

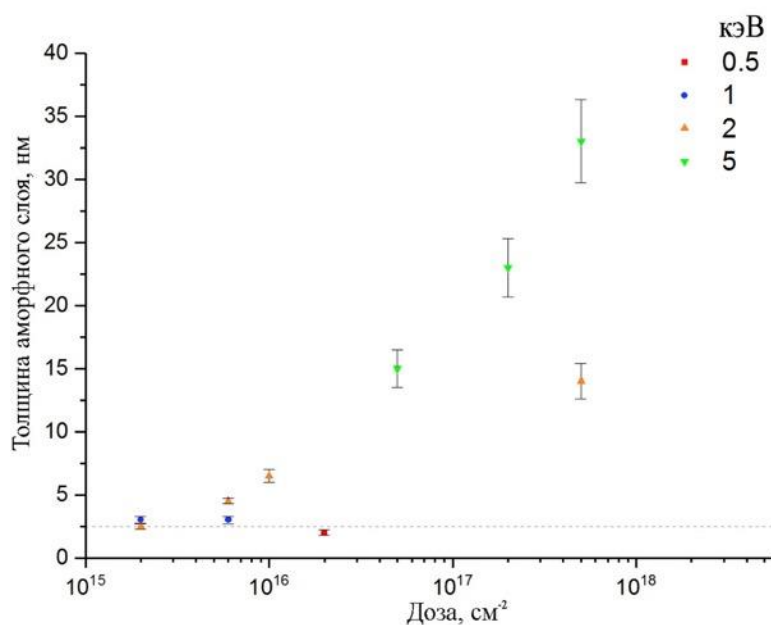


Рис.4.10. Толщина аморфного слоя для различной дозы и энергии имплантации ионов He⁺. Пунктирной линией обозначена типичная толщина естественного окисла до имплантации.

Рис.4.10 показывает, что толщина аморфного Si увеличивается как при увеличении дозы имплантации, так и энергии ионов. Формирование аморфного слоя всегда происходит от поверхности образца, на котором присутствует естественный окисел SiO_x . Для доз менее 10^{17} см^{-2} , граница между a-Si/c-Si достаточно гладкая ($\pm 1 \text{ нм}$), что свидетельствует о послойной аморфизации Si.

Аморфизация не наблюдалась для ионов с энергией 0.5 кэВ. Увеличение дозы приводит к последовательному увеличению толщины аморфного слоя, однако для всех образцов данная толщина была меньше длины пробега ионов в Si, значения которых приведены в табл.4.1. Для дозы $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, которая является близкой к критической для блистиринга, толщина аморфного слоя сопоставима с положением максимума распределения индуцированных точечных дефектов. Однако, в случае имплантации более тяжелых ионов, захороненный аморфный слой должен формироваться в области максимума распределения точечных дефектов с постепенным расширением к поверхности и вглубь образца при увеличении дозы [133, 175].

Таким образом, плазменно-иммерсионная имплантация He^+ в Si при комнатной температуре не формирует захороненный аморфный слой, в отличие от лучевой имплантации с дозой $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и выше [78, 133, 134]. Формирование ультратонкого аморфного слоя на поверхности Si подложки установлено для плазменно-иммерсионной имплантации He^+ в Si с дозой $6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и выше. Похожее поведение наблюдалось для легких низкоэнергетических ионов [112-117], однако для He^+ в литературе не описано. В частности, такое поведение описано для ионов B^+ с энергией менее 1 кэВ [115]. Аморфный слой начинал формироваться на границе аморфного окисла SiO_2 и кристаллического Si. При этом, рост приповерхностного аморфного слоя вызван миграцией точечных дефектов из области их генерации к стоку на границе SiO_2 /c-Si. Комнатная температура индуцирует эффект динамического отжига и миграцию точечных дефектов из имплантируемого слоя. Таким образом, в нашем случае процесс аморфизации не описывается гомогенным механизмом аморфизации [97], а ионы He^+ слишком легкие для гетерогенного механизма аморфизации [96]. Предполагается, что зародышами для аморфизации служат существующие аморфные области, в данном случае SiO_2 [104]. Высокая скорость набора дозы и импульсный режим плазменно-иммерсионной имплантации вызывают

увеличение толщины приповерхностного аморфного слоя в соответствии с моделью эпитаксиального отрастания [104, 105]. Учитывая все выше сказанное, не предполагается возможным простыми подсчетами определить толщину аморфного слоя, подобно гомогенной модели аморфизации. Толщина аморфного слоя должна определяться физическими методами, в частности ПЭМ, эллипсометрией и рентгеновская рефлектометрией.

4.2 Влияние температурного отжига на изменение микроструктуры имплантированных слоев Si

В данном разделе рассматривается влияние температурного отжига на изменение микроструктуры монокристаллического Si, подвергнутого имплантации ионами He⁺ с высокой дозой 5×10^{17} см⁻², близкой к критической для блистиринга и отслаивания. Основной задачей является характеристика наноразмерных пор в a-Si и c-Si непосредственно после имплантации, а также после отжига в течении 30 минут при температуре 580 °C или 800 °C. Рекристаллизация Si при стандартных условиях обычно происходит при температурах выше 650 °C, как указано в источниках [78, 133, 134]. Следовательно, процесс отжига при 580 °C протекает ниже, а при 800 °C — выше пороговой температуры, необходимой для рекристаллизации кремния. При этом, эмиссия He из пор происходит при температуре выше 500 °C [140].

На рис.4.8. были представлены светлопольные ПЭМ изображения поперечного сечения образцов №2.10 и №2.13. В a-Si и на границе a-Si/c-Si наблюдаются поры. Для более подробного исследования были приготовлены образцы в планарном сечении. Темнопольные высокоугловые ПРЭМ изображения данных образцов, обладающие толщинным контрастом, представлены на рис.4.11. Темные области на данных изображениях соответствуют порам. Имплантация 5 кэВ ионов приводит к формированию более крупных пор, чем 2 кэВ. Однако, поры меньшего размера могут быть неразличимы на фоне больших при наложении на изображениях. После имплантации с энергией 5 кэВ наблюдаются поры с латеральным размером до 60 нм, что превышает толщину аморфного слоя. Данные изображения использовались для построения распределения пор с размером более 20 нм.

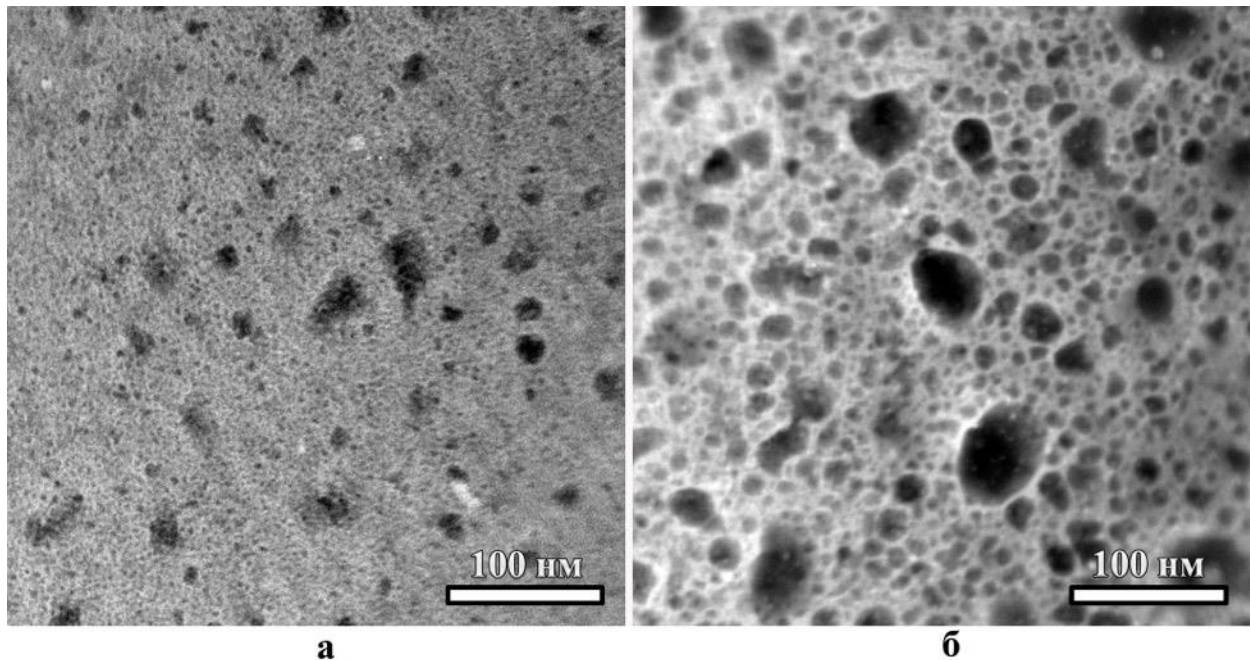


Рис.4.11. Темнопольные ПЭМ изображения в плане образцов а) №2.10 (2кэВ, $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$), б) №2.13 (5кэВ, $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$).

Светлопольные ПЭМ изображения в режиме дефокусировки обеспечивают высокий контраст на границах пор, поэтому далее будут представлены изображения, полученные в данном режиме (с значением дефокусировки объективной линзы -500 нм). Рис.4.12. показывает в одном масштабе светлопольные ПЭМ изображения в плане образцов после имплантации: рис.4.12.а и рис.4.12.г (соответствующие рис.4.11а и рис.4.11б), после отжига при температуре 580 °С: рис.4.12.б и рис.4.12.д, после отжига при температуре 800 °С: рис.4.12.в и рис.4.12.е. Отжиг приводит к отсутствию крупных пор, размером более 20 нм, которые наблюдались непосредственно после имплантации. Такое поведение объясняется эксфолиацией пор с латеральными размерами превышающими толщину аморфного слоя Si. Данные изображения не показывают качественной разницы между образцами после отжига при температуре 580°С и 800°С (рис. 4.12б и рис. 4.12в; рис. 4.12д и рис. 4.12е). На изображениях наблюдается множество пор размером 10-15 нм, которые накладываются друг на друга; на их фоне могут быть неразличимы поры менее 10 нм.

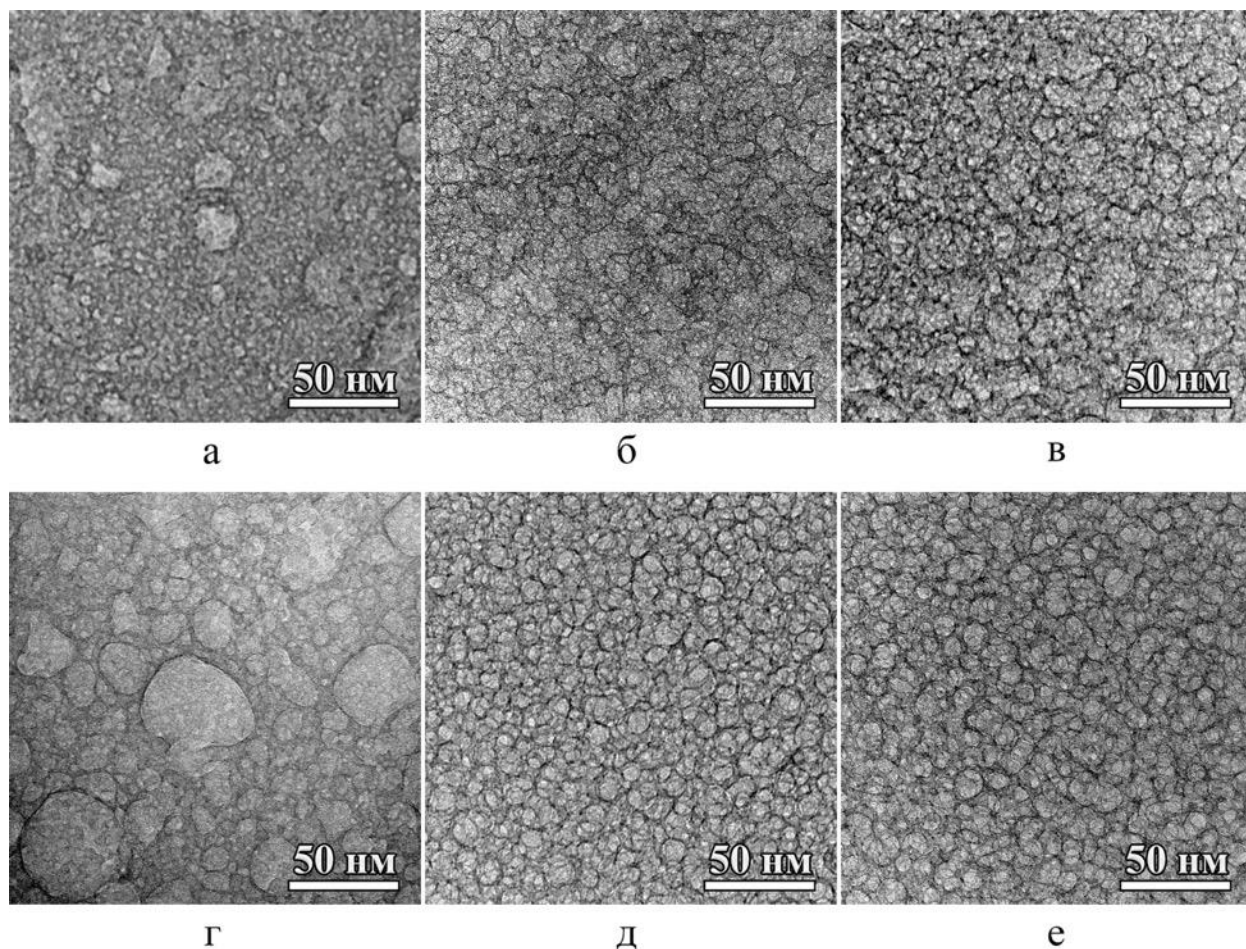


Рис.4.12. Светлопольные ПЭМ изображения в плане образцов а) №2.10 (2кэВ, $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$), б) №2.11 (2кэВ, $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, отжиг при температуре 580 °С), в) №2.12 (2кэВ, $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, отжиг при температуре 800 °С), г) №2.13 (5кэВ, $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$), д) №2.14 (5кэВ, $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, отжиг при температуре 580 °С), е) №2.15 (5кэВ, $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, отжиг при температуре 800 °С).

Для исследования трехмерной микроструктуры слоев, содержащих наноразмерные поры, были получены томографические поворотные серии светлопольных ПЭМ изображений в режиме дефокусировки (для увеличения контраста пор) и проведена их трехмерная реконструкция. Для увеличения контраста пор размером 2-10 нм было подобрано оптимальное значение дефокусировки. Томограммы с дефокусировкой менее 500 нм обладали слишком низким контрастом и соотношением сигнал/шум. Увеличение дефокусировки выше значения 2 мкм приводило к размытию границ пор и недостоверной оценкой размеров. Поворотные серии были получены для

поперечного сечения образцов №2.10-№2.15 толщиной 30-50 нм. Для всех изображений в поворотной серии определялось точное значение дефокусировки объективной линзы и произведена деконволюция с функцией передачи контраста. Пример трехмерной реконструкции представлен на рис.4.13: рис.4.13а показывает срезы томограммы в трех перпендикулярных направлениях, а рис.4.13.б показывает проекцию томограммы. Таким образом, данный метод позволяет полноценно исследовать пористую структуру, что невозможно сделать на основании отдельных проекций. Получение поворотных серий изображений в режиме темнопольного высокоуглового ПРЭМ и дальнейшая реконструкция не позволяют достоверно разрешить поры менее 3-5 нм. Это может быть связано с слишком большой толщиной образца и углом сходимости пучка, так как пучок электронов в ПРЭМ режиме не параллельный. В дальнейшем будем рассматривать только результаты томографических реконструкций для поворотных серий изображений, полученных в светлопольном ПЭМ режиме с дефокусировкой объективной линзы -500 нм. Томографический срез реконструкции образца №2.14 на Рис.4.13а показывает разделение на два слоя: верхняя половина (которая, на самом деле, соответствует α -Si) содержит поры более 10 нм, а нижняя нет; при этом, в верхнем слое между крупными порами присутствуют поры менее 5 нм. Далее будет приведено сравнение в одинаковом масштабе срезов томографических реконструкций (для наглядности, изображения инвертированы – поры соответствуют темным областям) и светлопольных ПЭМ изображений, демонстрирующих границы между различными слоями: SiO_x , α -Si, дефектный (содержащий поры) c-Si , c-Si без дефектов. Толщина слоя SiO_x оценивалась по ЭФПЭМ изображениям.

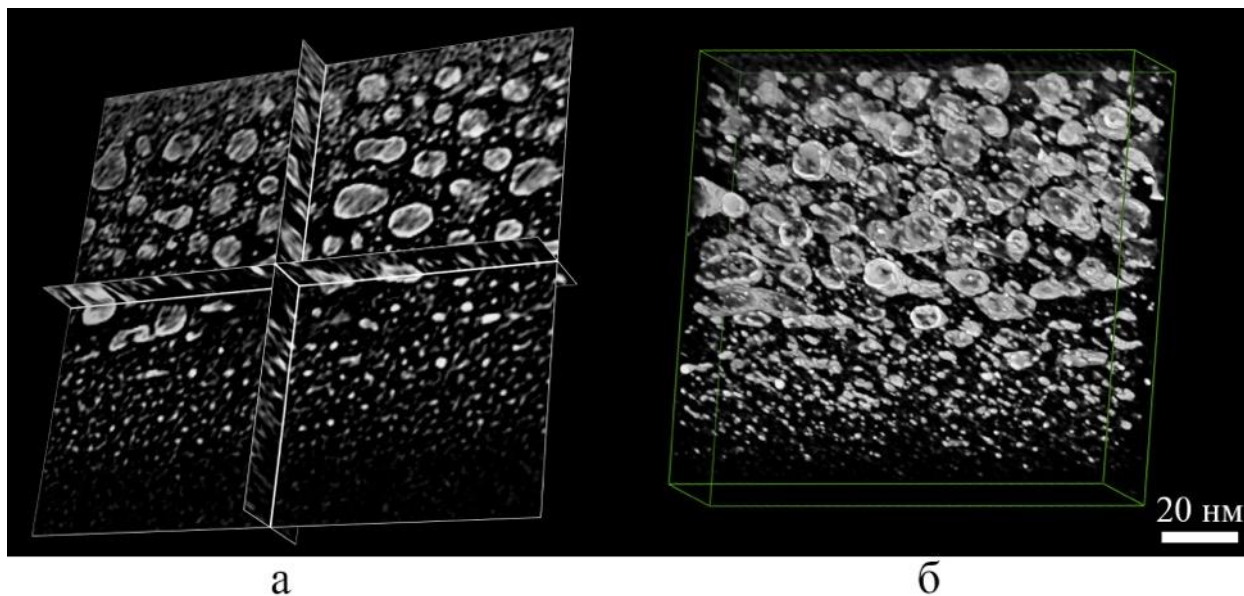


Рис.4.13 Результат трехмерной реконструкции образца №2.14: а) срезы томограммы в трех перпендикулярных направлениях, б) проекция томограммы.

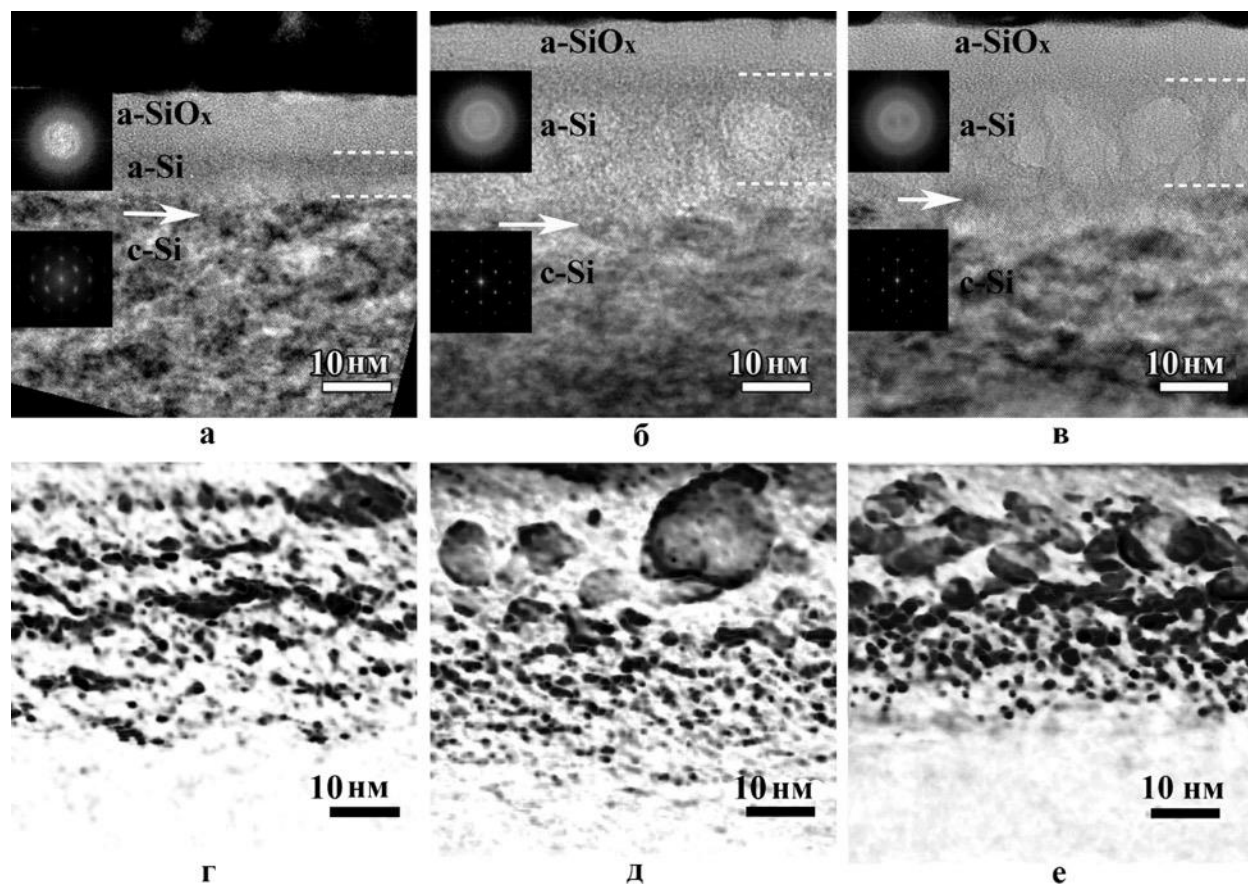


Рис.4.14. Светлопольные ПЭМ изображения в поперечного сечения образцов а) №2.10 (2 кэВ, $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$), б) №2.11 (2 кэВ, $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, отжиг при температуре 580 °С), в) №2.12 (2 кэВ, $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, отжиг при температуре 800 °С); г-е) соответствующие срезы томограмм в том же масштабе. Пунктирные линии указывают границы a-Si.

На рис.4.14 показаны светлопольные ПЭМ изображения поперечного сечения (а-в) и 5-нм срезы (усреднены изображения из томографического стека, соответствующие диапазону 5 нм) томографических реконструкций (г-е) образцов №2.10, №2.11, №2.12, соответственно. Для образцов, подвергнутых имплантации ионами с энергией 2 кэВ можно выделить три подслоя вблизи поверхности образца. Верхние два подслоя, a-SiO_x и a-Si, являются аморфными, что подтверждается фурье-спектрами изображений (вставки на рис.4.14а-в), в то время как нижний, c-Si, показывает монокристаллическую структуру с дефектами. Наличие оксидного слоя a-SiO_x было доказано с помощью изображений ЭФПЭМ (см. рис.4.15). Исследования

этим методом показали, что термический отжиг не приводил к изменению толщины слоя $a\text{-SiO}_x$.

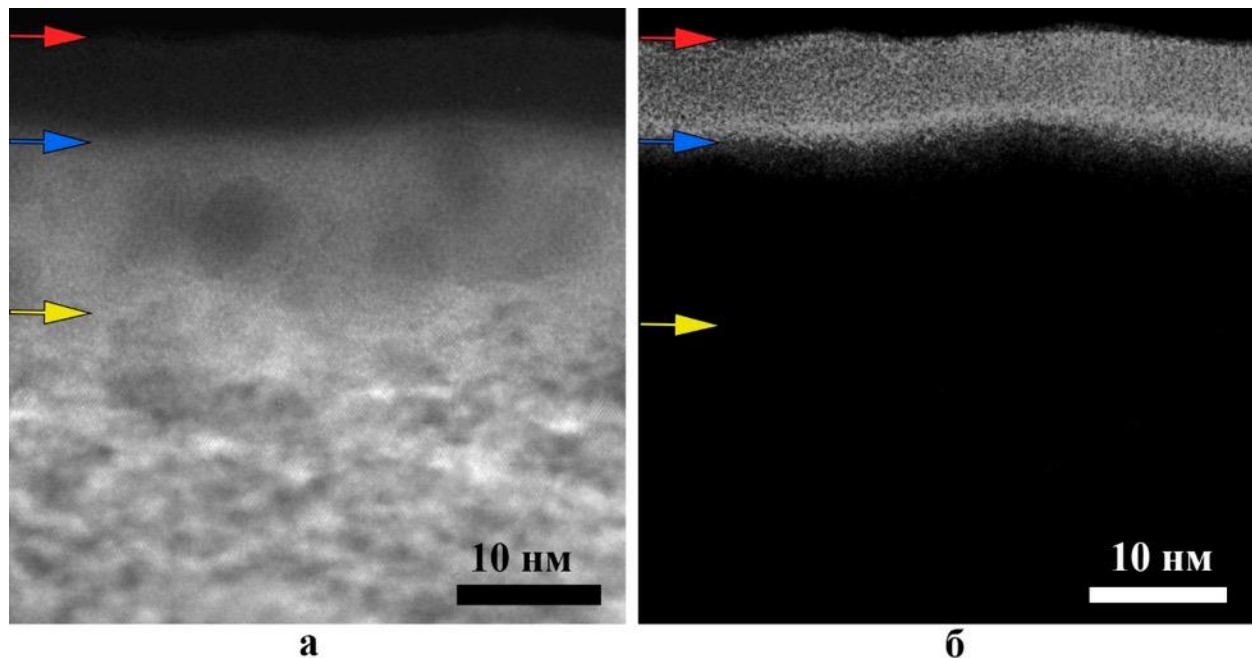
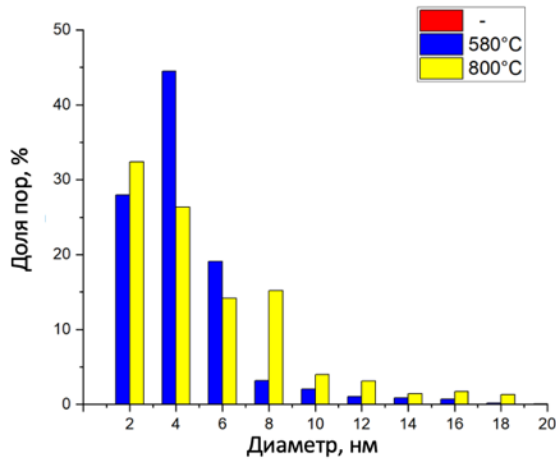


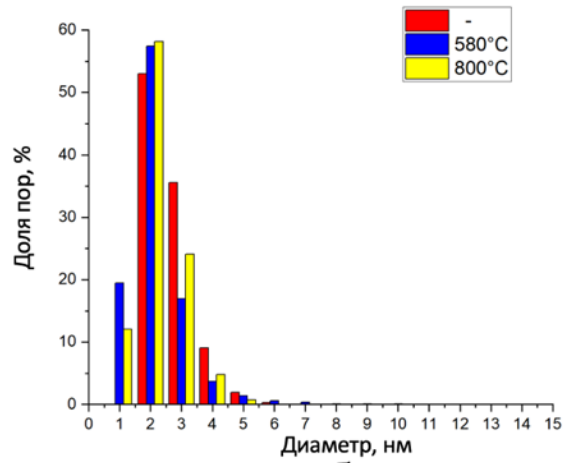
Рис.4.15. ЭФПЭМ изображения поперечного сечения образца №2.11 - а) потери энергии электронами 17 эВ, соответствующие возбуждению плазмонного пика Si, б) 23 эВ, плазмонный пик SiO_x . Красная стрелка указывает поверхность образца, синяя – границу $a\text{-SiO}_x/a\text{-Si}$, желтая – границу $a\text{-Si}/c\text{-Si}$.

Размер и распределение пор в слоях $a\text{-Si}$ и $c\text{-Si}$ определялись с помощью сегментации томограмм в автоматическом режиме после выбора порога для бинаризации. Диаметр пор оценивался из объема пор используя предположение, что поры обладают сферической формой. Томограммы соответствуют участкам на срезах, изображенных на рис.4.14г-е. В образце №2.10 (2 кэВ , $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$) крупные поры формируются на границе $a\text{-Si}$ и $c\text{-Si}$, что затрудняет возможность опеределить, к какому слою их отнести. Поры большого размера ($> 10 \text{ нм}$) располагаются в слоях $a\text{-Si}$, а мелкие ($\sim 3 \text{ нм}$) в основном в подслое $c\text{-Si}$. При этом крупные поры в $a\text{-Si}$ окружены большим количеством пор меньшего размера. Следует принять во внимание, что крупные поры обладают большим объемом, поэтому дополнительно оценивалось взвешенное по объему распределение размера пор – объемная

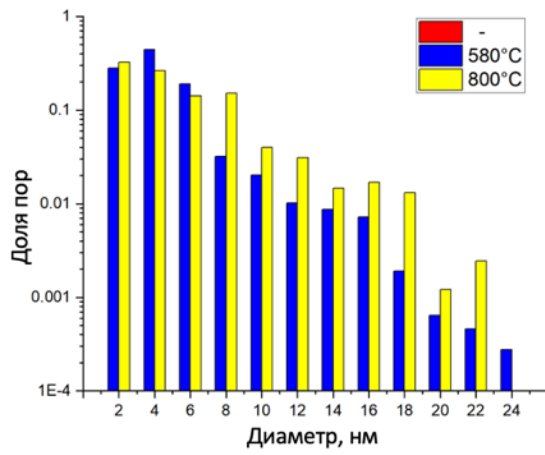
доля пор (рис. 4.16д, е). Объемная доля пор показывает, какая часть объема пористого пространства приходится на поры определенного размера.



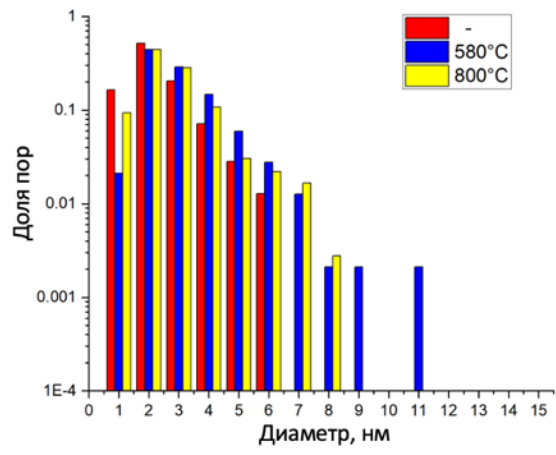
а



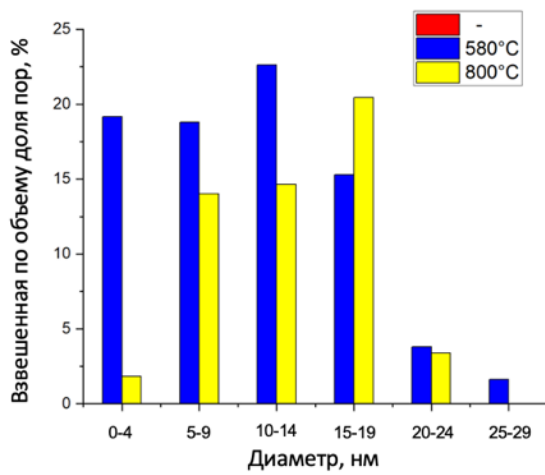
б



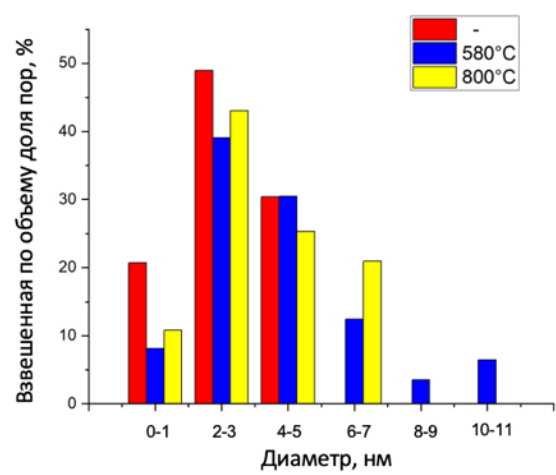
в



г



д



е

Рис.4.16. Гистограммы распределения размера пор в а) a-Si и б) c-Si; в, г) соответствующие гистограммы распределения размера пор в логарифмическом масштабе; д, е) соответствующие гистограммы взвешанные по объему распределения размера пор. Красный столбец - образец №2.10, синий - №2.11, желтый - №2.12.

В ходе анализа распределения размеров пор было обнаружено, что наблюдаемое распределение значительно отличается от нормального (Гаусса). Основной пик распределения сосредоточен в диапазоне 2-4 нм, при этом наблюдается быстрое затухание правого хвоста распределения (см. рис.4.16а,б и рис.4.18а,б). Данные показатели указывают на асимметричный характер распределения размеров пор, что делает менее интуитивными стандартные статистические показатели, такие как среднее значение и дисперсия. В данном контексте, вычисленное среднее значение и дисперсия, хотя и представлены для количественного описания, не отражают полностью характер распределения, особенно учитывая, что значение дисперсии превышает среднее (см. табл. 4.2). Для детального анализа распределения, особенно для визуализации быстро затухающего хвоста, были построены гистограммы в логарифмическом масштабе. Этот подход позволил более наглядно продемонстрировать распределение размеров пор. Учитывая, что крупные поры, хотя и встречаются редко, могут занимать значительный объем пористого пространства, было проведено дополнительное исследование, результаты которого представлены в виде взвешенного по объему распределения размеров пор (табл.4.3). Этот анализ подчеркивает вклад крупных пор в общую пористость материала и помогает понять, как внедренный гелий (He) перераспределяется в пористом пространстве во время процесса отжига. Основные параметры этого распределения представлены в таблице 4.3, что обеспечивает комплексное понимание структуры пористости исследуемого образца.

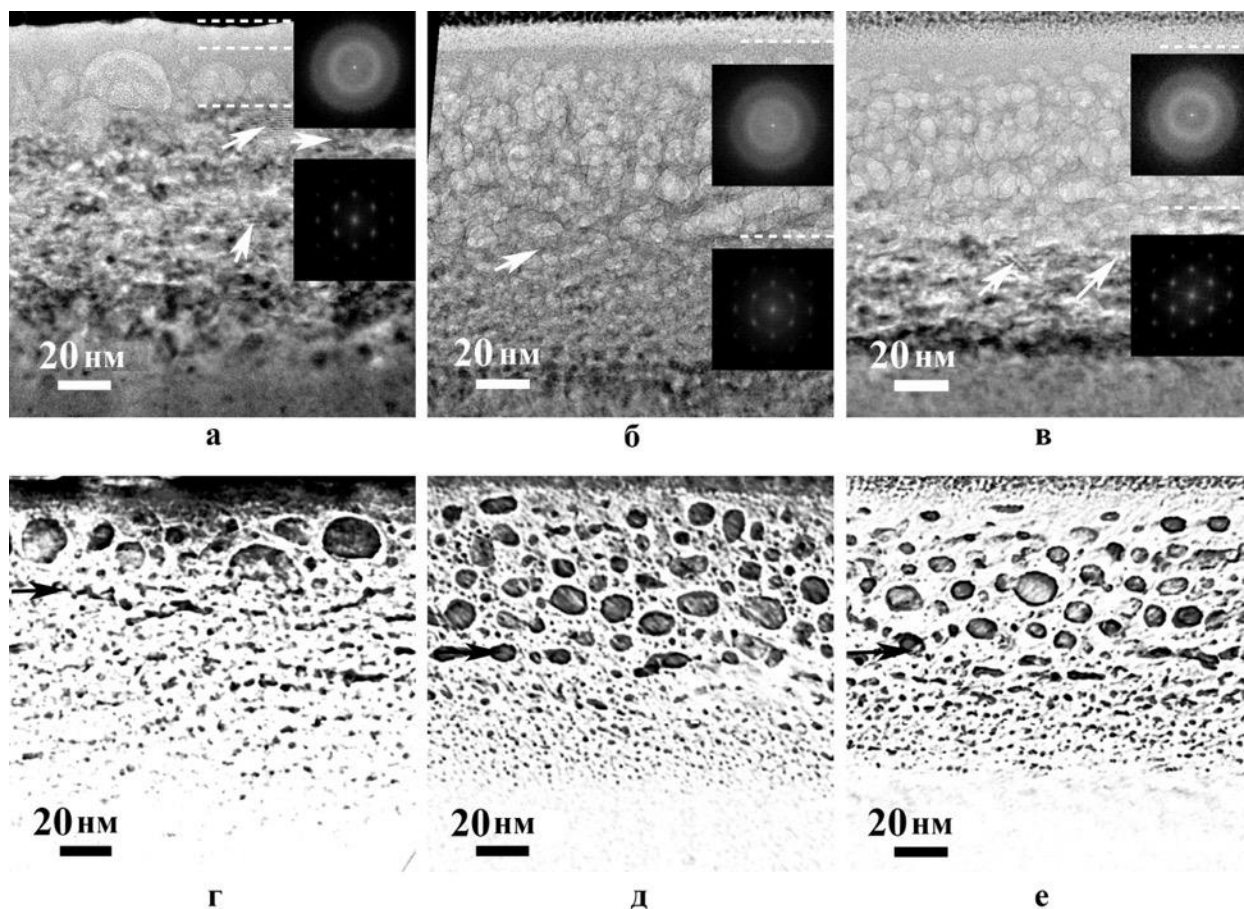


Рис.4.17 Светлопольные ПЭМ изображения в поперечного сечения образцов а) №2.13 (5 кэВ , $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$), б) №2.14 (5 кэВ , $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, отжиг при температуре $580 \text{ }^\circ\text{C}$), в) №2.15 (5 кэВ , $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, отжиг при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$); г-е) соответствующие срезы томограмм в том же масштабе. Пунктирные линии указывают границы a-Si; стрелки указывают на Муаровый узор от нанокристаллов.

Анализ взвешенного по объему распределению размера пор в c-Si указывает на увеличение доли крупных пор после отжига (см. рис.4.16е и рис.4.18е). При этом с пористым a-Si происходят комплексные изменения во время отжига: увеличивается толщина слоя и уменьшение дисперсии взвешенного распределения размера пор (см. рис.4.18д). Крупные поры могли исчезнуть посредством эксфолиации. При этом, пористость аморфного слоя возрастает с $20 \pm 5\%$ до $35 \pm 5\%$.

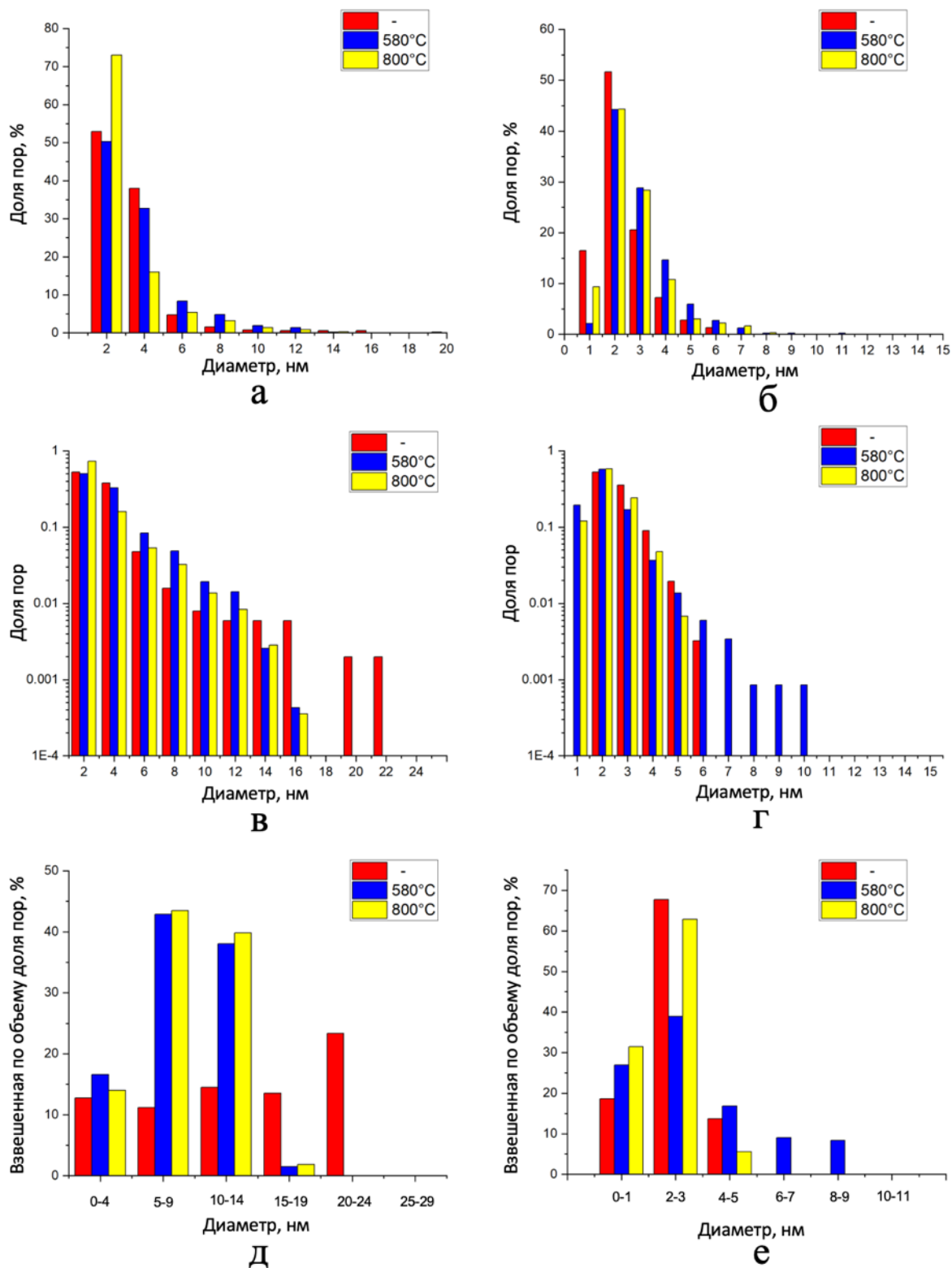


Рис.4.18. Гистограммы распределения размера пор в а) a-Si и б) c-Si; в, г) соответствующие гистограммы распределения размера пор в логарифмическом масштабе; д, е) соответствующие гистограммы взвешанные

по объему распределения размера пор. Красный столбец - образец №2.13, синий - №2.14, желтый - №2.15.

Таблица 4.2. Параметры распределения размера пор в кристаллическом и аморфном слоях в зависимости от параметров имплантации и отжига.

Образец		Аморфный слой			Кристаллический слой		
Е, кэВ	Т, °С	Средний Размер	Дисперсия	Медианный Размер	Средний Размер	Дисперсия	Медианный Размер
2	-	-	-	-	2,3	1	2
	580	3,9	5,9	3	2,9	1,6	3
	800	4,9	13,1	4	2,7	1,5	3
5	-	3,1	4,7	2	2,6	0,6	2
	580	3,3	4,2	2	2,1	0,9	2
	800	2,5	3,8	2	2,2	0,6	2

Таблица 4.3. Параметры взвешенного по объему распределению размера пор в кристаллическом и аморфном слоях в зависимости от параметров имплантации и отжига.

Образец		Аморфный слой			Кристаллический слой		
Е, кэВ	Т, °С	Средний Размер	Дисперсия	Медианный Размер	Средний Размер	Дисперсия	Медианный Размер
2	-	-	-	-	2,1	4,3	3
	580	11,3	32,8	11	4,3	5,2	3
	800	12,9	23,4	14	3,5	5,4	3
5	-	13,2	44,2	9	2,7	2,7	3
	580	8,2	10,8	8,5	2,4	2,3	3
	800	8,5	11,9	8	1,8	2,8	2

При одинаковой дозе He^+ концентрация и пространственное распределение пор зависят от энергии имплантации. Анализ полученных томографических изображений показывает, что концентрация пор составляет $(3,5 \pm 1) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ после имплантации 2 кэВ ионов и $(5 \pm 1) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ после имплантации 5 кэВ. Максимум распределения приходится на поры размером 2-4 нм, что подтверждается данными малоуглового рентгеновского рассеяния [148]. При отжиге концентрация маленьких пор увеличивается в 1,5–2 раза, что объясняется формированием новых пор из внедренных атомов He, сформировавших поры во время отжига. В c-Si наблюдаются поры менее 5 нм, а в a-Si присутствуют довольно крупные поры, более 20 нм. Это согласуется с работой Бофора и др. [135], где авторы объясняют такое поведение меньшей энергией активации поверхностной диффузии в a-Si, что приводит к укрупнению пор посредством миграции и слияния пор. Причем подобное поведение наблюдается и непосредственно после имплантации, что означает наличие радиационно-индуцированного процесса миграции и слияния пор.

Таблица 4.4. Толщина L и фаза субслоев Si(001), сформированных в процессе ПИИИ обработки ионами He^+ с различными энергиями E после отжига при температуре T в течении 30 минут.

N слоя от поверхности	Фаза	L_i , нм					
		$E = 2 \text{ кэВ}$			$E = 5 \text{ кэВ}$		
		$T_{\text{комн.}}$	$T = 580^\circ\text{C}$	$T = 800^\circ\text{C}$	$T_{\text{комн.}}$	$T = 580^\circ\text{C}$	$T = 800^\circ\text{C}$
1	SiO_x	8(1)	7(2)	7(1)	8(1)	8(1)	8(1)
2	a-Si	6(1)	5(1)	2(1)	-	8(1)	8(2)
3	a-Si(поры)	-	15(2)	15(2)	25(3)	65(3)	50(5)
4	c-Si(поры)	65(5)	37(3)	27(3)	90(5)	45(3)	50(5)

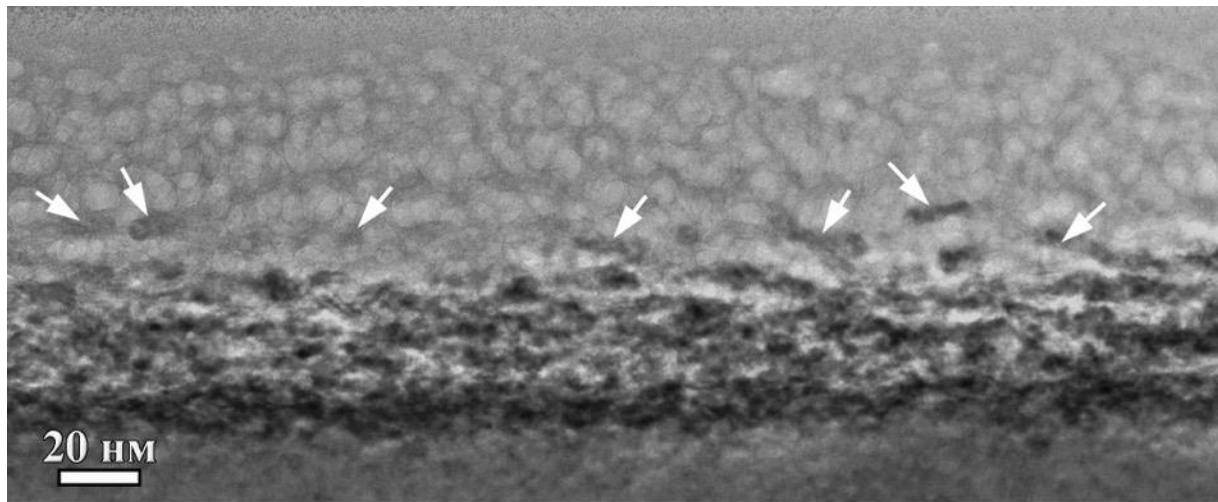
Анализ толщин аморфных слоев, представленных в таблице 4.4, показывает значительное их увеличение во время термической обработки, несмотря на ожидаемую рекристаллизацию. При этом толщина аморфных слоев при температуре 800°C оказалась меньше, чем при 580°C . Сравнивая

толщины аморфных слоев с профилями пробега ионов на рис.4.9, можно определить влияние точечных дефектов и внедренных атомов на трансформацию из кристаллической в аморфную фазу. Концентрация вакансий и внедренных во время имплантации атомов He превышала $2 \times 10^{24} \text{ см}^{-3}$ и $5 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ в аморфных областях, соответственно. Учитывая, что в кристаллическом Si концентрация атомов около $4,9 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$, концентрация внедренных атомов He превышала Si в областях, которые стали аморфными после температурных воздействий. Внедренные атомы He вносят большие напряжения в кристаллическую решетку подложки, а в формируемых пузырях-порах He находится под очень высоким давлением, что наряду с большим количеством дефектов решетки, вызывают вторичную аморфизацию. Увеличение толщин пористых аморфных слоев так же может быть связано с увеличением пористости во время отжига, что подтверждается данными рентгеновской рефлектометрии [146,148], представленной на рис.1.11.

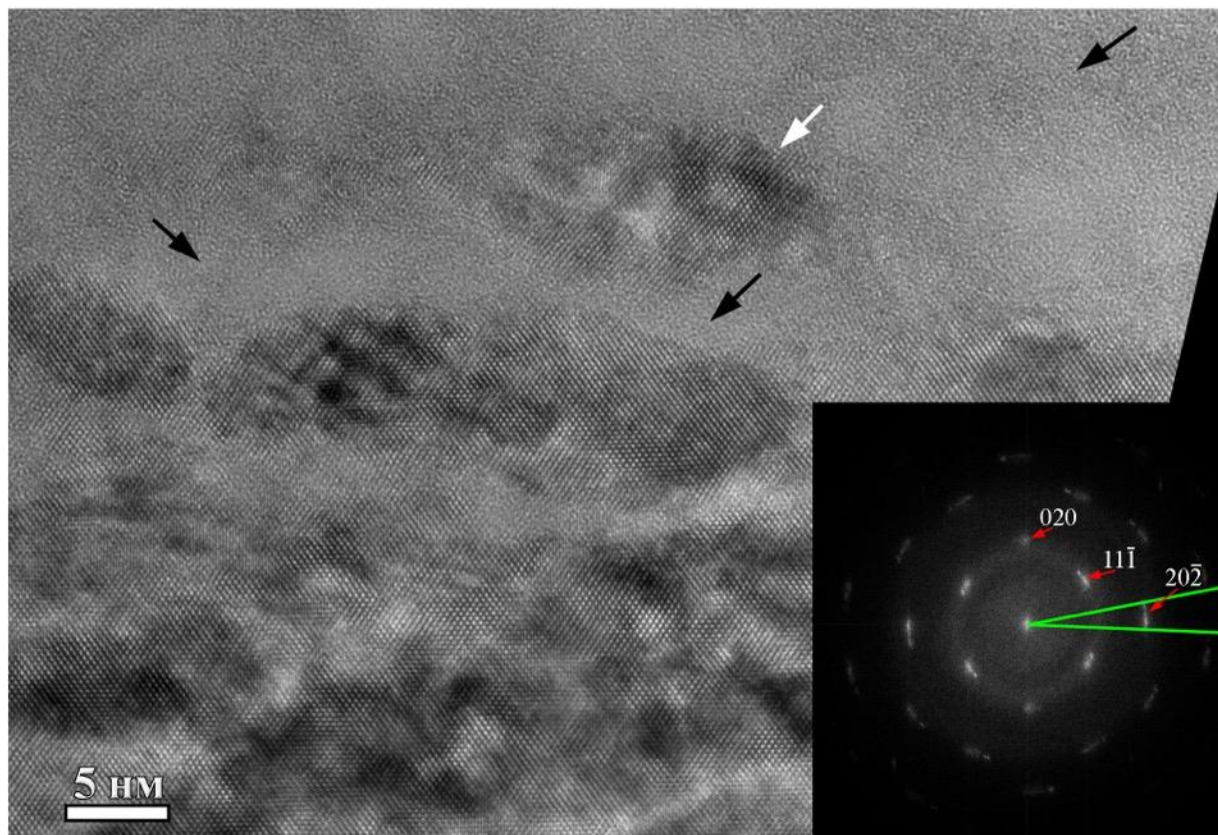
4.3 Формирование нанокристаллов на границе a-Si/c-Si

На рис.4.19а представлено изображение нанокристаллитов кремния (указаны белыми стрелками), расположенных на границе аморфного и пористого кристаллического слоя в образце №2.15. Видно, что они имеют продолговатую форму и вытянуты вдоль границы раздела, при этом толщина (вдоль оси (001)) составляет 5-10 нм. Данные нанокристаллиты наследуют ориентацию подложки, однако разориентированы относительно нее в пределах 15° (см. рис.4.19в). В образцах №2.10-№2.14 отдельные нанокристаллиты в аморфном слое не наблюдаются, однако в пористом c-Si слое присутствуют разориентированные домены, формирующий узоры Муара, указанные белыми стрелками на рис.4.17а-в. Черные стрелки указывают на аморфные области (кристаллическая решетка не наблюдается) между нанокристаллитами на ВРПЭМ изображении на рис.4.19б, а белые – нанокристаллиты. Разориентация нанокристаллитов относительно подложки приводит к ангулярной делокализации рефлексов на фурье-спектре, изображенном на рис.4.19в. Однако радиальная делокализация уменьшается после отжига, по сравнению с фурье-спектром на вставке на рис.4.14а. Это

говорит об уменьшении дефектов в доменах c-Si и нанокристаллитах после отжига.



а



б

в

Рис.4.19. а) светлопольное ПЭМ изображение образца №2.15, белые стрелки указывают на нанокристаллы Si в a-Si рядом с границей a-Si/c-Si; б) ВР ПЭМ

изображение границы a-Si/c-Si; белая стрелка указывает нанокристалл, черные – аморфные области; в) фурье-спектр (фурье преобразование от рис.4.19б) показывает разориентацию около 15° ; зеленые линии показывают диапазон для рефлекса 202.

Между нанокристаллитами присутствуют поры, как можно видеть на рис.4.20. В c-Si поры не распределены случайным образом, а образуют кластеры, лежащие параллельно плоскости (001) и отделяют нанокристаллиты или домены друг от друга. Томографические срезы на рис.4.14г-е и рис.4.17г-е показывают наличие пор с высоким аспектным соотношением (толщиной менее 5 нм и шириной до 20 нм) рядом с границей a-Si/c-Si. Таким образом, неравномерный рост пор может приводить к разориентации c-Si. Спектры комбинационного рассеяния света, представленные на рис.1.13, указывают на появлении линии 502 см^{-1} для образцов, в которых наблюдаются нанокристаллы на границе аморфного и кристаллического Si [150].

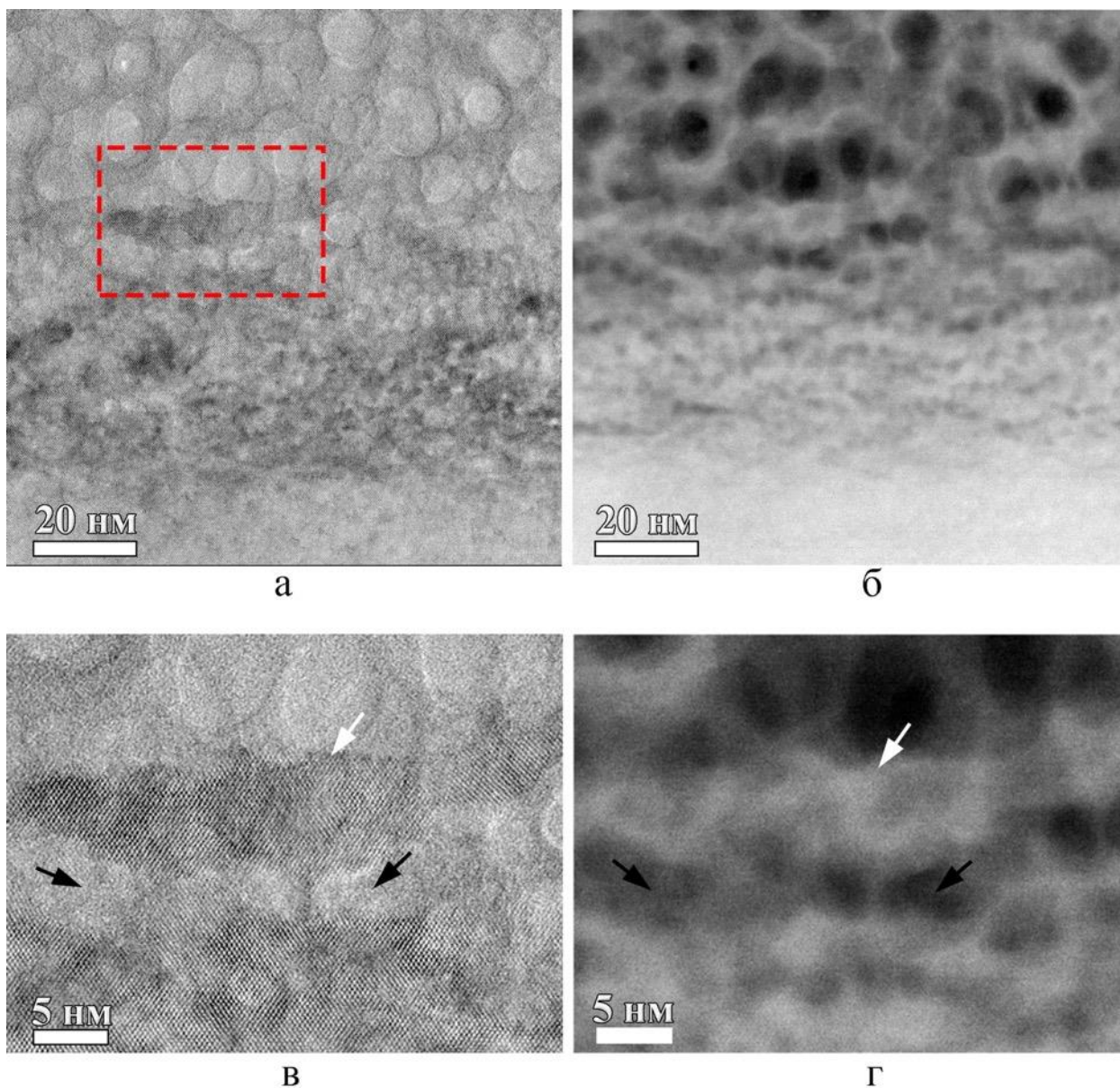


Рис.4.20. Граница a-Si/c-Si в поперечном сечении образца №2.15: а) светлопольное ПРЭМ изображение, б) темнопольное ПРЭМ изображение того же участка, в) увеличенный участок (красный пунктир на Рис.4.20а) светлопольного ПРЭМ изображения и г) темнопольное ПРЭМ изображение. Светлые стрелки указывают на нанокристаллы Si, а темные стрелки указывают на участки расположения пор и отсутствия кристаллической решетки.

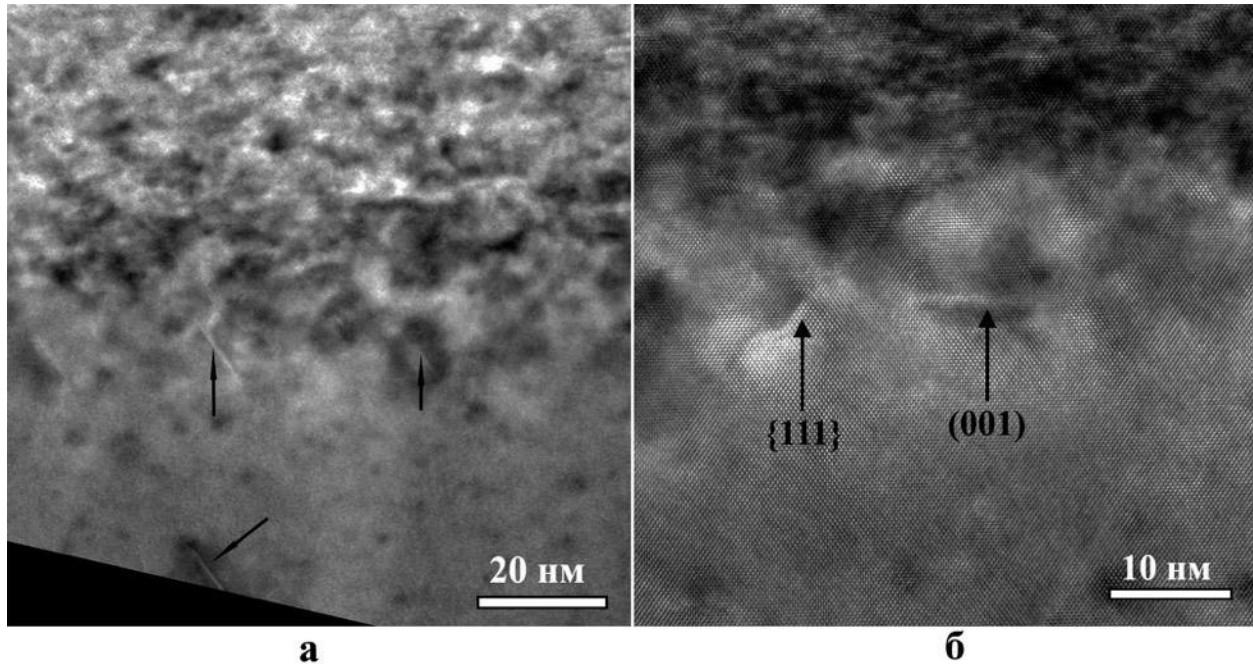


Рис.4.21. ВРПЭМ изображения поперечного сечения, показывающие наличие EOR-дефектов в образцах а) №2.10, б) №2.10. Стрелками указаны дефекты типа $\{111\}$ и (001) .

На рис.4.21.а показана область дефектного *c*-Si образца №2.10 на глубине 90 нм. Стрелками указаны ~ 10 нм дефекты, параллельные плоскостям $\{111\}$ и (001) (плоскостные дефекты). Они располагаются в области конца пробега ионов и являются типичными дефектами EOR-дефектами (End Of Range). После термического отжига образца при 580 °С на глубине 50-65 нм обнаруживаются те же плоские дефекты, преимущественно в плоскости (001) (рис.4.21.б). При увеличении температуры отжига до 800 °С тип и расположение дефектов сохраняется. Аналогичная картина была получена при увеличении энергии ионов He^+ до 5 кэВ. Но РИИ имплантация ионов He^+ с энергией 5 кэВ приводит к увеличению глубины слоя со структурными дефектами. Средний размер плоскостных дефектов составляет ~ 10-15 нм. $\{111\}$ -дефекты располагаются в основном на глубине 150-170 нм, а (001) -дефекты на глубине 100-130 нм. Количество (001) -дефектов меньше $\{111\}$ -дефектов. Таким образом, термический отжиг уменьшает количество дефектов обоих типов.

4.4 Выводы к главе

В результате микроструктурных исследований получены следующие результаты:

Во время имплантации He^+ в монокристаллический Si происходит планарный рост аморфного слоя на поверхности. В отличие от описанной в литературе микроструктуры Si после имплантации высокоэнергетических ионов He^+ (см. главу 2), для исследованной серии образцов не наблюдалось формирование захороненного аморфного слоя, то есть структуры типа c-Si/a-Si/c-Si. Аморфизация наблюдалась в случае энергии ионов >1 кэВ. Установлено, что увеличение энергии ионов приводит к увеличению толщины аморфного слоя (при одинаковой дозе). Сравнение ПЭМ изображений и результата моделирования взаимодействия ионов с мишенью показывает, что в области с максимальной концентрацией вакансий захороненный аморфный слой не формируется. Определены параметры имплантации для формирования аморфного слоя Si от 2 до 15 нм без создания пор, что может быть использовано для подавления эффекта каналирования примесей для задач нанoeлектроники. Определена минимальная необходимая доза He^+ для формирования наноразмерных пор как в аморфном, так и в кристаллическом слое. Обнаружено, что поры (гелиевые пузырьки) формируются при дозе $> 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Поры формируются как в аморфном, так и в кристаллическом слое, при этом увеличение дозы приводит к увеличению размеров пор в аморфном слое. Показано, что отжиг при $T_{\text{отж}}=580$ °C и $T_{\text{отж}}=800$ °C в течение 30 минут вызывает увеличение толщины пористого аморфного слоя.

Для пористых объектов адаптирован метод электронной томографии, что позволило реконструировать трехмерную микроструктуру исследуемых образцов. Также с использованием этого метода, впервые примененного к исследуемым объектам, определено изменение параметров пористых слоев под воздействием отжига. Приведена оценка пористости аморфных и кристаллических слоев в образцах, подвергнутых имплантации ионов с разной энергией и различным последующим отжигом. Установлено, что максимальное значение пористости наблюдается для дозы $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и достигает 35 % в аморфном слое после отжига.

Установлено, что в a-Si рядом с границей a-Si/c-Si формируются нанокристаллы Si размерами 5-20 нм. Нанокристаллы наследуют ориентацию подложки, однако разориентированы относительно нее в пределах 15° .

Глава 5. Исследование микроструктуры слоев кремния на сапфире после имплантации He^+ и последующей термообработки.

5.1 Введение

В данной главе представлены результаты исследования влияния ионной имплантации He^+ и последующего отжига на микроструктуру КНС-структур методами просвечивающей электронной микроскопии. Известно, что имплантация 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 $\text{Si}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5.2 Результаты исследований методами ПЭМ

Общий вид поперечного среза всех исследуемых образцов представлен на рис.5.1. Поперечные срезы ориентированы параллельно плоскостям $\{110\}_{\text{Si}}$ и $\{20\bar{2}1\}_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$. Поверхностный слой Si толщиной 300 нм содержит типичные дефекты: двойники, дефекты упаковки и дислокации; поры отсутствуют. Пересечение двойников, лежащих параллельно разным кристаллографическим плоскостям Si, приводит к их аннигиляции, поэтому плотность двойников уменьшается от границы раздела $\text{Si}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ к верхней поверхности Si. Средняя концентрация двойников на границе $\text{Si}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет $6(\pm 2) \times 10^5 \text{ см}^{-1}$, у поверхности Si – $1.2(\pm 0.4) \times 10^5 \text{ см}^{-1}$.

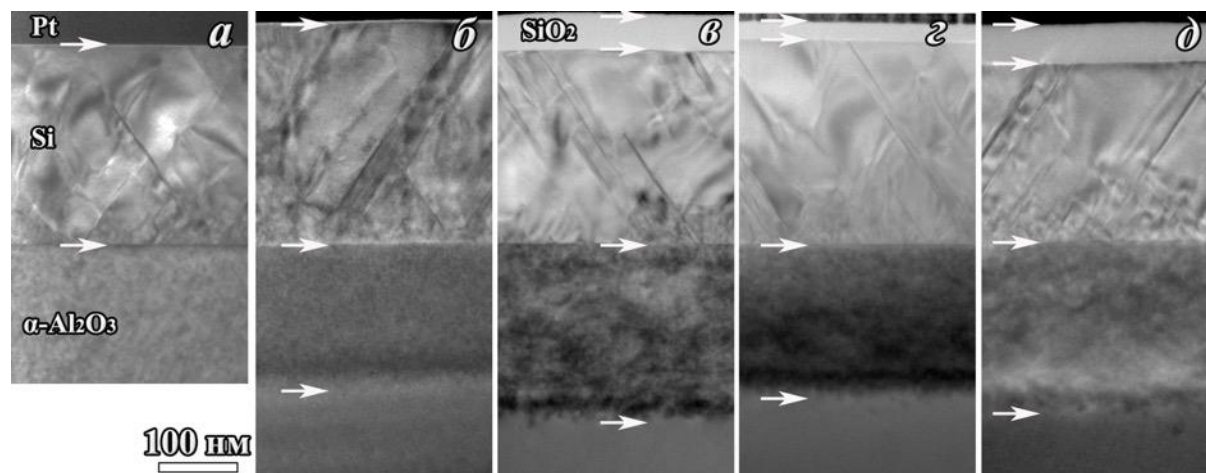


Рис.5.1. Светлопольные ПЭМ-изображения поперечных сечений образцов (а) №3.1 (до имплантации), (б) №3.2 (после имплантации), (в) №3.3, (г) №3.4, (д) №3.5.

ПЭМ изображения не показали заметных изменений плотности двойников и дефектов упаковки в слое Si у различных образцов до и после имплантации.

Для определения профиля пробега ионов и концентрации дефектов Френкеля было проведено компьютерное моделирование в программе SRIM. Положение максимума концентрации имплантированного He, определенное с помощью программы SRIM для ионов с энергией 75 кэВ, находится на глубине 172 нм в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а средняя длина пробега 142 нм. На Рис.5.2 приведено сопоставление ПЭМ изображения и профилей распределения He и вакансий.

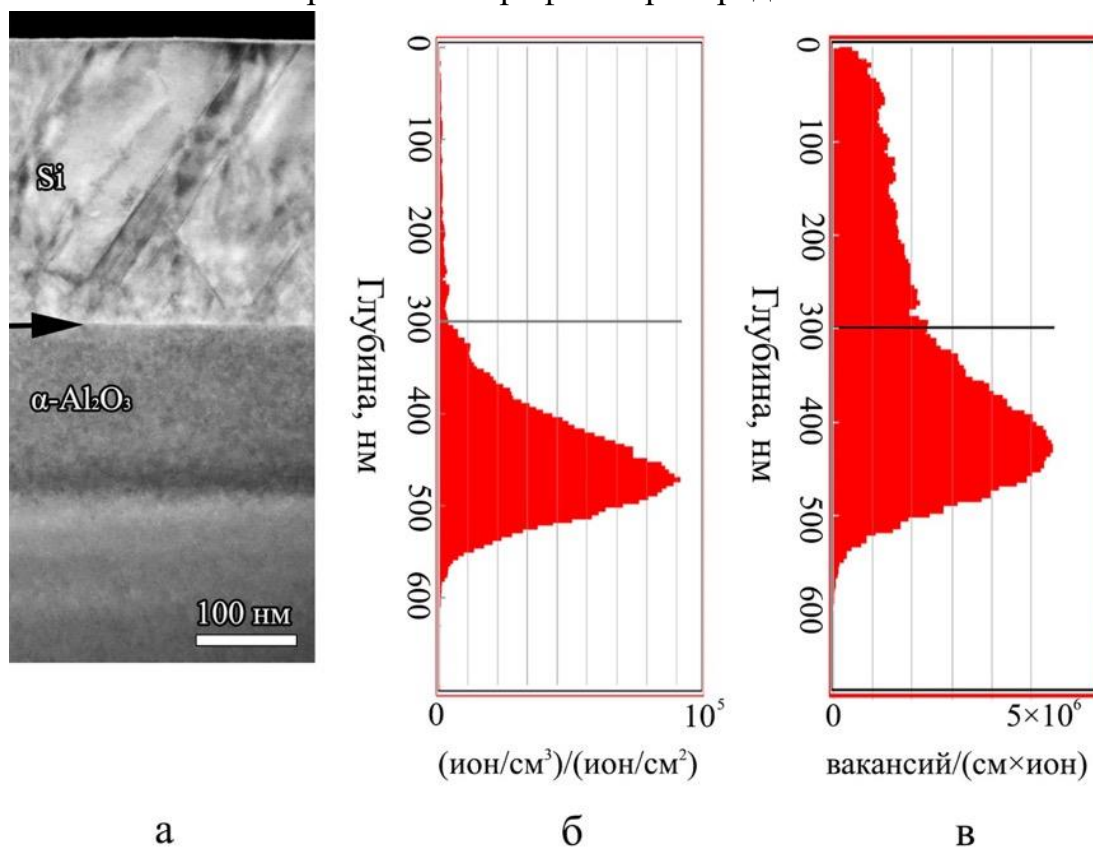


Рис.5.2. (а) светлопольное ПЭМ-изображение поперечного сечения для образца №2, (б) профиль распределения имплантированного He, (в) профиль распределения вакансий, созданных ионной имплантацией.

На рис.5.2.б видно, что подавляющее большинство ионов He^+ пролетают слой Si насквозь. На границе Si/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ один ион He^+ создает $\sim 2,5 \times 10^6 \text{ см}^{-1}$ вакансий за счет потери $\sim 6 \times 10^7 \text{ эВ см}^{-1}$, что для максимальной использованной дозы $4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ соответствует концентрации вакансий $\sim 1 \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$ и энергии $\sim 2,4 \times 10^{24} \text{ эВ см}^{-3}$. Эти значения примерно в 10 раз ниже необходимых для аморфизации Si имплантацией ионов He^+ при комнатной температуре [133]. Эти оценки подтверждают отсутствие аморфного слоя на исследуемых образцах. Однако, во время имплантации в этом участке каждый атом Si был смещен в среднем ~ 2 раза (учитывая концентрацию Si $\sim 4,9 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$), что могло привести к формированию большой концентрации дефектов. Анализ ВРПЭМ изображений показывает, что электронной ионная имплантация He^+ не вызвала аморфизацию Si.

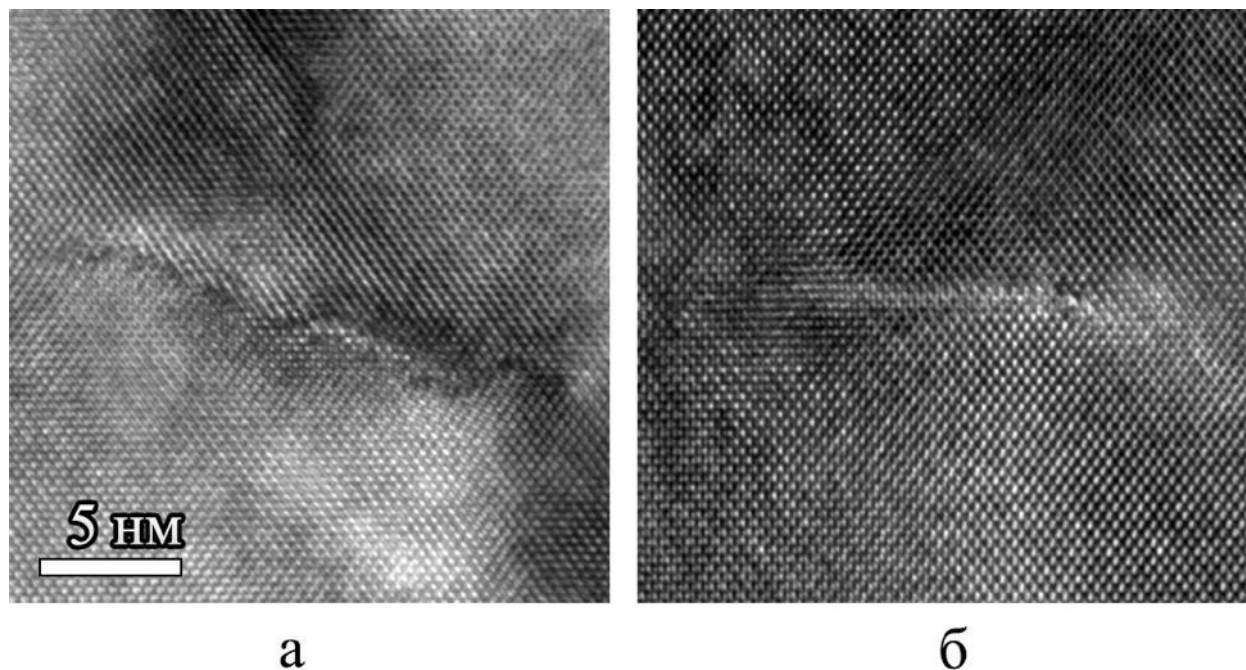


Рис.5.3. ВРПЭМ изображения дефектов в слое Si образца №3.2: (а) дефект типа $\{311\}$, (б) дислокационная петля в плоскости (001).

После имплантации в поверхностном слое Si наблюдаются линейные радиационные дефекты, параллельные плоскостям $\{311\}$ и (001) (см. рис.5.3), которые не наблюдаются в образцах после отжига.

ПЭМ изображения поперечных срезов для образцов после имплантации (рис.5.4.а) показывают, что слой толщиной $\sim 250 \text{ нм}$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, прилегающий к

границе раздела Si/ α -Al₂O₃, отличается по контрасту (более темный) от остальной части α -Al₂O₃ подложки. Несмотря на неоднородный контраст, ПЭМ исследования однозначно указывают на то, что этот слой представляет собой монокристалл с высокой плотностью дефектов, что показано на рис.5.4.б. Соответствующий фурье-спектр, представленный на рис. 5.4.в, указывает на уширение пиков, аналогично описанным в работе Чонга [145].

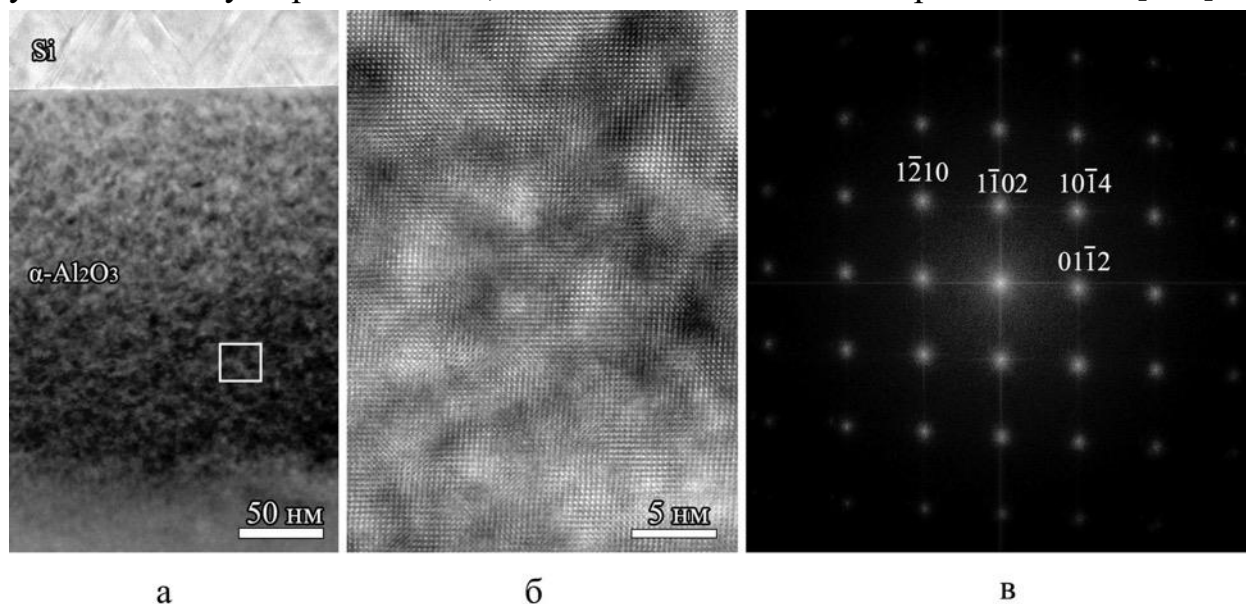


Рис.5.4. (а) светлопольное ПЭМ изображение дефектного слоя α -Al₂O₃ образца №3.2, (б) ВР ПЭМ изображение от выделенной области, (в) двумерный фурье-спектр от выделенной области.

ПЭМ изображения показывают на наличие наноразмерных пор и протяженных дефектов (длиной до 50 нм), лежащих в плоскостях $\{11\bar{2}0\}$, $\{10\bar{1}4\}$ и $\{12\bar{3}2\}$. Нижняя граница «темной области» практически совпадает с максимальной длиной пробега ионов, согласно моделированию в SRIM.

Для получения изображения пор α -Al₂O₃ выводился из оси зоны на 2-3° и использовалась дефокусировка объективной линзы на -500 нм.

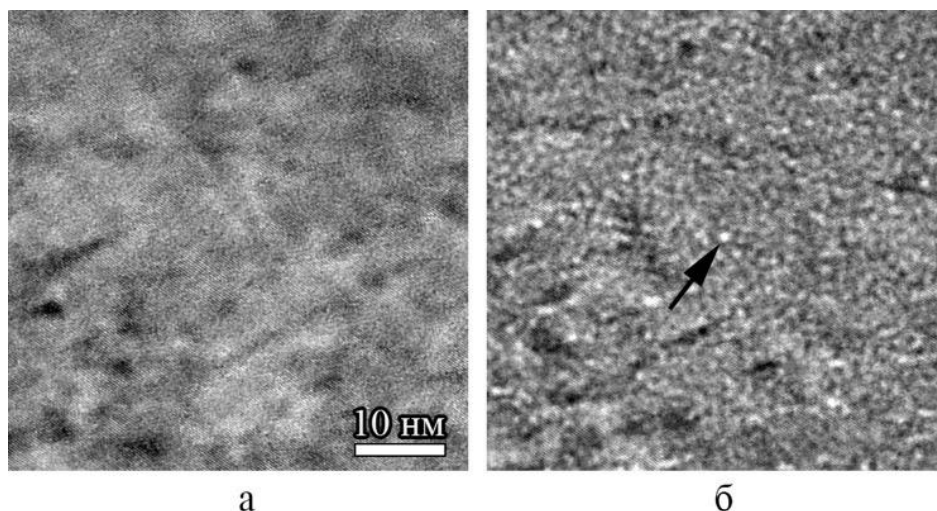


Рис.5.5 Светлопольное ПЭМ изображения образца №3.2 а) в дефокусе Шерцера, б) дефокус -500 нм. Стрелкой указан участок с светлым контрастом и, возможно, низкой плотностью.

Непосредственно после имплантации наноразмерные поры (>1 нм) не наблюдаются. На Рис.5.5 показано влияние дефокусировки на изменение контраста в имплантированном слое $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ образца №3.3: появляются области с светлым контрастом диаметром около 1 нм, использование положительного значения дефокусировки приводит к темному контрасту этих областей; в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ глубже 300 нм подобный контраст отсутствует. Такое поведение говорит о наличии вакансионных кластеров, являющихся зародышами нанопор. Однако размер таких областей сопоставим с делокализацией изображения из-за большого значения дефокусировки, что затрудняет определение реальных размеров. При этом известно, что имплантация с большей дозой (1×10^{17} см⁻²) вызывает формирование 1-2 нм пор [145]. А последующий отжиг должен привести к укрупнению пор [147].

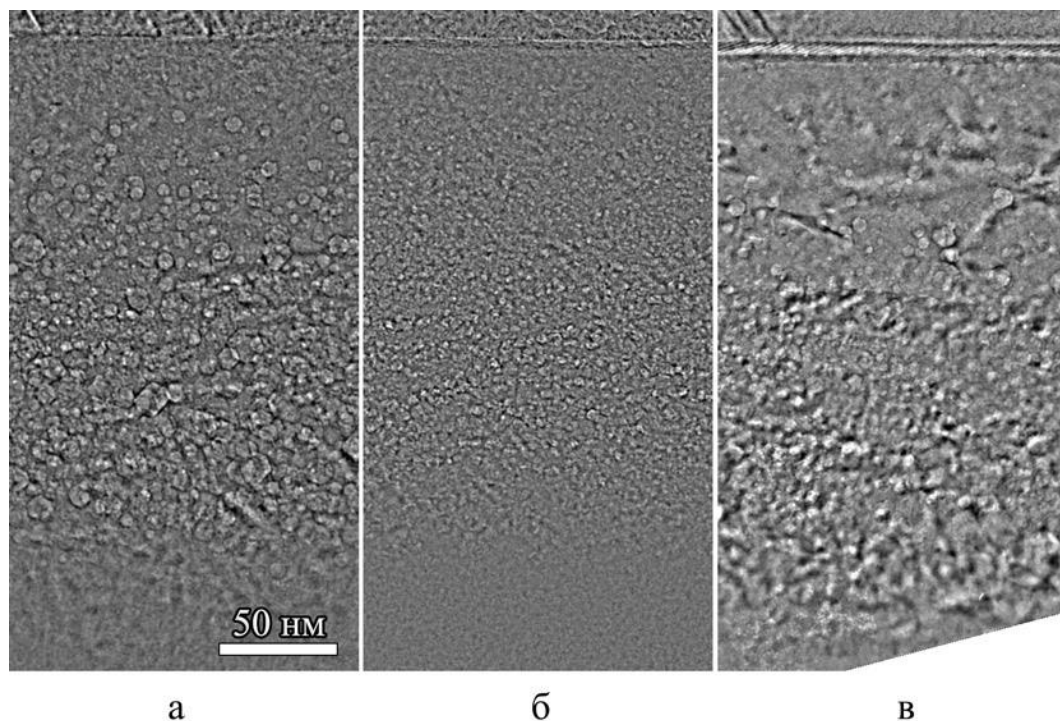


Рис.5.6. Светлопольные ПЭМ изображения (дефокус -500 нм) имплантированного слоя α - Al_2O_3 образцов (а) №3.3, (б) №3.4, (в) №3.5.

Изображения пористого слоя в α - Al_2O_3 показаны на рис.5.6. В зависимости от дозы и условий отжига, наблюдается разная плотность и различные размеры пор. В образце №2 поры на изображениях не наблюдались, хотя присутствует высокая концентрация дефектов, похожих на дислокационные петли. В образцах №3.3, №3.4, №3.5 размеры пор отличаются. Поверхность пор, диаметр которых превышает 6–8 нм, фасетирована по кристаллографическим плоскостям; поры меньше 6–8 нм выглядят сферическими, как показано на рис.5.7, хотя для меньших пор фасеты могут быть слабо выражены. Наиболее выраженными границами пор являются грани вдоль оси (0002), образованные на пересечении А-плоскостей. Форма пор соответствует проекции гексагональной призмы, фасетирование вдоль плоскостей типа R и N практически отсутствует. Такая форма пор не соответствует равновесной форме в работе Чои [93], у которой практически отсутствуют А-фасетирование из-за высокой свободной поверхностной энергии А-плоскостей. Присутствие и большое давление He внутри пор может привести к другой равновесной форме. Среднее аспектное соотношение у

фасетированных пор $c/a=1,49$ (стандартное отклонение 0,33), где c – высота, а a – сторона основания гексагональной призмы. Аспектное соотношение определялось только для образца №3, так как в других образцах фасетирование менее выражено.

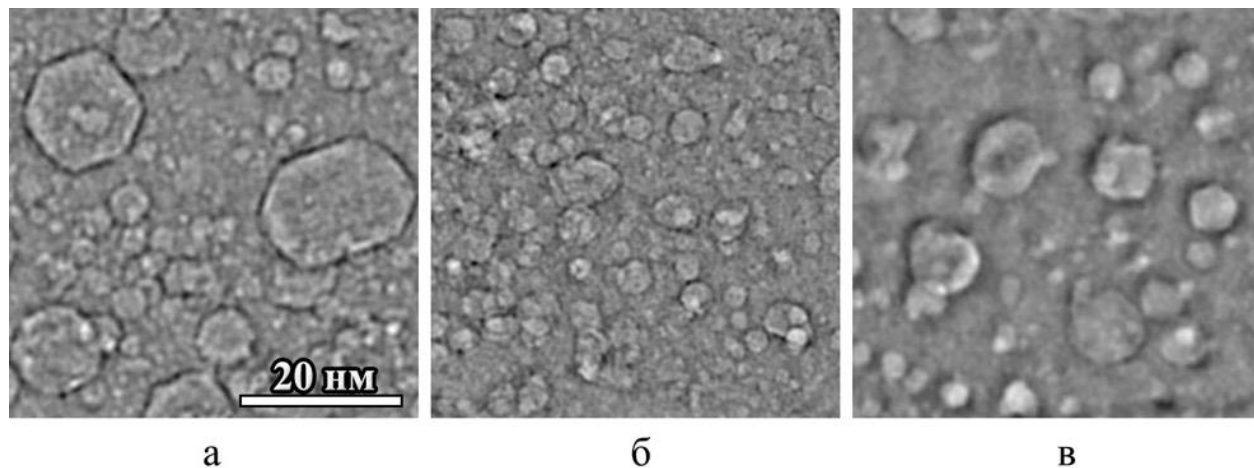


Рис.5.7. Светлопольные ПЭМ-изображения (полученные с дефокусировкой - 500 нм) пористого слоя (область с самой высокой концентрацией и самыми большими порами) в области ~150 нм от границы раздела кремний–сапфир образцов (а) №3.3, (б) №3.4, (в) №3.5.

Табл.5.1. Параметры пор в образцах №3.3, №3.4, №3.5.

Образец, №	Средний диаметр, нм	Дисперсия, нм	Максимальный диаметр, нм	Концентрация пор, 10^{12} 1/см ²
3.3	4.3	1.7	18	3.5
3.4	3.7	1.1	8	22
3.5	4	1.3	11	2.3

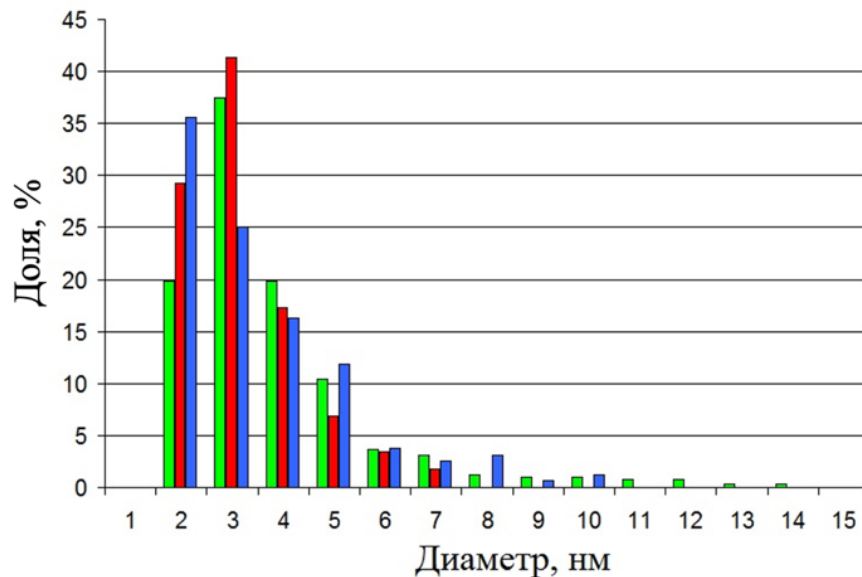


Рис.5.8. Гистограмма распределения пор по размерам в образцах №3.3 (зеленый), №3.4 (красный), №3.5 (синий).

Для получения численных данных о пористом пространстве был применен метод электронной томографии и трехмерной реконструкции. Изображения формировались в режиме светлопольного ПЭМ с дефокусировкой объективной линзы -500 нм. Гистограмма распределения пор по размерам представлена на рис.5.8. Максимум распределения соответствует диаметру пор в 2–3 нм. Как можно заметить, средний диаметр слабо зависит от образца и глубины; при этом, в зависимости от параметров облучения и отжига, распределение пор с диаметром 6–18 нм в разных образцах различается. Так как распределение пор по глубине α -Al₂O₃ подложки неравномерно, для построения зависимостей размеров, концентрации и объемной доли пор от глубины (от границы раздела Si/ α -Al₂O₃) их залегания, были построены отдельно распределения для пор на различной глубине с шагом 50 нм. На рис.5.9 представлены гистограммы распределения среднего диаметра (рис.5.9а), концентрации (рис.5.9б) и объемной доли пор (рис.5.9в). Основные параметры пористого пространства представлены в табл. 5.1. Заметно, что распределение концентрации пор в образце №3.4 смещено ближе к границе Si/ α -Al₂O₃, что может быть вызвано меньшей энергией ионов – 70 кэВ, а не 75 кэВ.

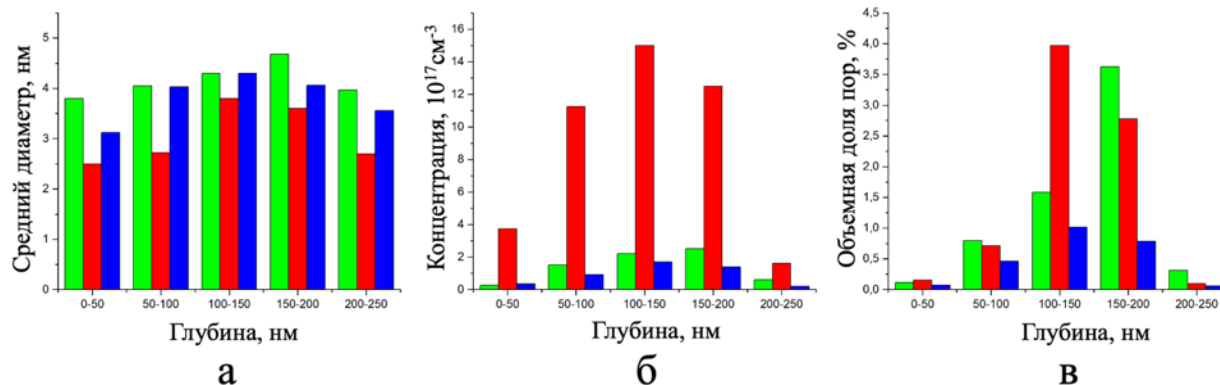


Рис.5.9. Гистограммы распределения среднего диаметра пор (а), концентрации (б) и объемной доли пор (в), в зависимости от глубины (расстояния до границы кремний–сапфир), в подложке α -Al₂O₃ образца №3.3 (зеленый), №3.4 (красный), №3.5 (синий).

Морфология слоя α -Al₂O₃, содержащего наноразмерные поры, определяется многими параметрами, такими как энергия имплантируемых ионов He⁺, доза имплантации, температура и продолжительность отжига. Максимальная концентрация имплантированных атомов He, определенная с помощью программы SRIM для ионов с энергией 75 кэВ, находится на глубине 172 нм, а средняя длина пробега 142 нм. Эти параметры хорошо согласуются с экспериментальными данными распределения имплантированного He, соответственно, распределения объемной доли пор. Мобильность имплантированных атомов He и вакансий, образовавшихся во время имплантации, зависит от температуры отжига и, соответственно, влияет на распределение пор по размерам. Таким образом, отжиг при температуре 1000 °С приводит к формированию более крупных пор посредством их слияния; концентрация пор оказывается ниже, чем при температуре 800 °С, но суммарный объем пор сохраняется. Это согласуется с работой Хуисома [147], показавшего диффундирование He из сапфира при температуре выше 1400 К.

Максимальная объемная доля пор соответствует ~ 4 % в образце №3.4 с дозой 4×10^{16} см⁻². На 1 см² площади поверхности КНС-структуры приходится $4 \pm 0,5 \cdot 10^{-7}$ см³ суммарного объема пор. Если предположить, что все атомы имплантированного He находятся в нанопорах, то концентрация He составляет $1 \pm 0,2 \cdot 10^{23}$ см⁻³. Концентрация He в порах составляет примерно 10^2 нм⁻³. Учитывая концентрацию атомов в чистом α -Al₂O₃ $\sim 1,17 \times 10^{23}$ см⁻³, на один

атом He приходится примерно одна вакансия. На рис.5.2.в изображен график распределения индуцированных вакансий; для дозы $4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ концентрация вакансий находится в диапазоне от $0,8 \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$ до $2,4 \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$ в областях, содержащих нанопоры. Таким образом можно сделать вывод, что значительная часть вакансий была захвачена He, что не позволило рекомбинировать индуцированным междоузлиям.

В статье Чеснокова и др. описаны результаты рентгеновской дифрактометрии для данных образцов [174]. Дифрактометрические исследования показали, что сформированный в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ пористый слой улучшает качество эпитаксиального кремниевого слоя. Такой эффект наблюдался для всех режимов имплантации и отжига, несмотря на появление радиационных дефектов, вызванных имплантацией. Данное поведение объясняется генерацией или снятием механических напряжений, приводящих к изменению физических параметров эпитаксиального слоя.

5.3 Выводы к главе

Установлено, что имплантация ионов гелия с энергиями 70-75 кэВ и интервале доз $1,5\text{-}4 \times 10^{16} \text{ He}^+/\text{см}^2$ в сапфировую подложку КНС-структур и последующий отжиг при $T_{\text{отж}} = 850\text{-}1000^\circ\text{C}$ приводит к образованию дефектного слоя, содержащего наноразмерные поры размером 2-20 нм, вблизи поверхности подложки. Показано, что в 300 нм слое Si поры отсутствуют, а максимум их концентрации и объемной доли обнаружен в слое $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вблизи максимума распределения имплантированных ионов He^+ . Малые поры представляют собой сферы диаметром 2-5 нм, более крупные поры фасетированы. Максимальная наблюдаемая объемная доля пор оценивается в 4%. Показано, что сформированные поры обладают большой совокупной площадью поверхности. Предполагается, что пористый слой может значительно увеличить скорость рекомбинации носителей заряда, что должно повысить радиационную стойкость изготавливаемых устройств [92].

Заключение

В представленной диссертационной работе приведены результаты исследования методами ПЭМ и ПРЭМ, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и спектроскопии характеристической потери энергии электронов, дифракция электронов, а электронной томографии для трехмерной реконструкции микроструктуры перспективных материалов современной микроэлектроники.

Были получены новые результаты о фазовых превращениях в тонких пленках HfO_2 , выращенных на кремниевой подложке методом атомно-слоевого осаждения, до и после термического отжига. Было обнаружено, что пленки непосредственно после осаждения преимущественно аморфные, однако содержат в себе включения наноразмерных кристаллитов. Размеры кристаллитов сопоставимы с толщиной пленки. Установлено, что концентрация кристаллитов растет с увеличением температуры осаждения и хорошо согласуется с уравнением Аррениуса. Выявлено, что после термического отжига пленки становятся полностью поликристаллическими с моноклинной фазой HfO_2 , а концентрация кристаллических зерен соответствует концентрации кристаллитов до отжига. Впервые определено, что отжиг приводит к латеральному увеличению кристаллитов во время отжига без формирования новых кристаллитов. Установлено, что в отожженных пленках присутствуют наноразмерные кластеры с пониженным содержанием Hf и наличием С. Проведено сравнение структурных и электрофизических данных.

Впервые методом ПЭМ определена микроструктура монокристаллического Si, имплантированного ионами He^+ с энергией 0,5-5 кэВ. Оказалось, что вопреки предыдущим представлениям при имплантации низкоэнергетических ионов He^+ таких происходит аморфизация поверхности Si и формирование наноразмерных пор. Показано, что толщина аморфного слоя Si увеличивается с увеличением дозы и энергии ионов. Определена минимальная необходимая доза He^+ для формирования наноразмерных пор как в аморфном, так и в кристаллическом слое. Методом электронной томографии, развитом для исследуемых образцов, восстановлена трехмерная микроструктура пористого слоя и установлено, что в аморфном слое формируются более крупные поры. Также с использованием этого метода,

впервые примененного к исследуемым объектам, определено изменение параметров пористых слоев под воздействием отжига.

Представлены результаты исследования структур Si/ α -Al₂O₃, подвергнутых имплантации ионами He⁺. Показано, что непосредственно после имплантации в Si и α -Al₂O₃ поры и аморфные области отсутствуют; формируется множество линейных и точечных дефектов в Si и α -Al₂O₃. Установлено, что после отжига при T_{отж}=800-1000 °C значительно снижается количество радиационных дефектов и формируются поры в α -Al₂O₃ на глубине до 200 нм. Приведены распределения среднего размера и концентрации пор, а также пористости α -Al₂O₃ на разной глубине для различной дозы имплантации и температуры отжига. Показано, что увеличение дозы ионов He⁺ повышает значение пористости α -Al₂O₃, а повышение температуры приводит к уменьшению концентрации и увеличению объема пор за счет переконденсации имплантированных атомов He.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю к.ф.-м.н., доценту Александру Леонидовичу Васильеву за внимательное и чуткое руководство, советы и замечания, немало способствовавшие улучшению диссертационной работы. Автор также благодарит за приготовление образцов и исследования комплементарными методами Андрея Александровича Ломова, Андрея Валерьевича Мяконьких, Константина Васильевича Руденко, Александра Евгеньевича Рогожина, Петра Анатольевича Александрова, а также остальных соавторов научных публикаций, легших в основу данной диссертационной работы.

Список литературы

1. Roy K. Leakage Current Mechanisms and Leakage Reduction Techniques in Deep-Submicrometer CMOS Circuits / Roy K., Mukhopadhyay S., Member S. // Proceedings of the IEEE – 2003. – Т. 91 – № 2 – С.305–327.
2. Frank D.J. Design considerations for CMOS near the limits of scaling / Frank D.J., Taur Y. // Solid-State Electronics – 2002. – Т. 46 – С.315–320.
3. Huff, Howard, Gilmer D. High Dielectric Constant Materials / D. Huff, Howard, Gilmer – Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. – 710с.
4. He G. Progress in Materials Science Integrations and challenges of novel high-k gate stacks in advanced CMOS technology / He G., Zhu L., Sun Z., Wan Q., Zhang L. // Progress in Materials Science – 2011. – Т. 56 – № 5 – С.475–572.
5. He G. Effect of postdeposition annealing on the thermal stability and structural characteristics of sputtered HfO₂ films on Si (100) / He G., Zhang L.D. // Surface Science – 2005. – Т. 576 – С.67–75.
6. He G. The structural and interfacial properties of HfO₂ / Si by the plasma oxidation of sputtered metallic Hf thin films / He G., Fang Q., Liu M., Zhu L.Q., Zhang L.D. // Journal of Crystal Growth – 2004. – Т. 268 – С.155–162.
7. Frank D.J. Generalized Scale Length for Two-Dimensional Effects in MOSFET's / Frank D.J., Taur Y., Wong H.P., Member S. // IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS – 1998. – Т. 19 – № 10 – С.385–387.
8. Robertson J. Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices / Robertson J. // Journal of Vacuum Science & Technology B – 2000. – Т. 18 – С.1785–1791.
9. Robertson J. Schottky barrier heights of tantalum oxide, barium strontium titanate, lead titanate, and strontium bismuth tantalate / Robertson J., Chen C.W. // Appl. Phys. Lett. – 1999. – Т. 74 – С.1168–1170.
10. Wilk G.D. High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations / Wilk G.D., Wallace R.M., Anthony J.M. // J. Appl. Phys. – 2001. – Т. 89 – № 10 – С.5243–5273.
11. Campbell S.A. MOSFET Transistors Fabricated with High Permittivity TiO Dielectrics / Campbell S.A., Gilmer D.C., Wang X., Hsieh M., Kim H., Gladfelter W.L., Yan J. // IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES – 1997. – Т. 44 – № 1 – С.104–109.
12. Eisenbeiser K. Field effect transistors with SrTiO₃ gate dielectric on Si / Eisenbeiser K., Finder J.M., Yu Z., Ramdani J., Curless J.A., Hallmark J.A., Droopad R., Ooms W.J., Salem L., Bradshaw S., Overgaard C.D. // Applied Physics

Letters – 2000. – T. 76 – № 10 – C.1324–1326.

13. Park D. Characteristics of n+ polycrystalline-Si/Al₂O₃/Si metal–oxide–semiconductor structures prepared by atomic layer chemical vapor deposition using Al(CH₃)₃ and H₂O vapor / Park D., Cho H., Lim K., Lim C., Yeo I., Roh J., Park J.W., Park D., Cho H., Lim K., Lim C. // Journal of Applied Physics – 2001. – T. 89 – № 11 – C.6275–6280.

14. Choi J.H. Development of hafnium based high-k materials — A review / Choi J.H., Mao Y., Chang J.P. // Materials Science & Engineering R – 2011. – T. 72 – C.97–136.

15. Yu X. Improvements on Surface Carrier Mobility and Electrical Stability of MOSFETs Using HfTaO Gate Dielectric / Yu X., Zhu C., Yu M., Kwong D., Member S. // IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES – 2004. – T. 51 – № 12 – C.2154–2160.

16. Lysaght P.S. Experimental observations of the thermal stability of high-k gate dielectric materials on silicon / Lysaght P.S., Chen P.J., Bergmann R., Messina T., Murto R.W., Huff H.R. // Journal of Non-Crystalline Solids – 2002. – T. 303 – C.54–63.

17. Feng L. Structural and electrical properties of thin SrHfON films for high-k gate dielectric / Feng L., Liu Z., Feng L., Liu Z. // Applied Physics Letters – 2009. – T. 94 – № 252907 – C.1–3.

18. Lee B.H. Thermal stability and electrical characteristics of ultrathin hafnium oxide gate dielectric reoxidized with rapid thermal annealing / Lee B.H., Kang L., Nieh R., Qi W., Lee J.C., Lee B.H., Kang L., Nieh R., Qi W., Lee J.C. // Appl. Phys. Lett. – 2000. – T. 76 – C.1926–1928.

19. Materlik R. The origin of ferroelectricity in Hf_{1-x}Zr_xO₂: A computational investigation and a surface energy model / Materlik R., Künneth C., Kersch A. // Journal of Applied Physics – 2015. – T. 117 – № 134109 – C.1–15.

20. Wang J. Hafnia and hafnia-toughened ceramics / Wang J., Li H.P., Stevens R. // Journal of Materials Science – 1992. – T. 27 – № 20 – C.5397–5430.

21. DAVID M. X-RAY DIFFRACTION STUDY OF HAFNIA UNDER PRESSURE USING SYNCHROTRON RADIATION / DAVID M. ADAMS, SIMON LEONARD D.R.R. // J. Phys. Chem. Solids – 1991. – T. 52 – № 9 – C.1181–1186.

22. Lee C. First-principles study on doping and phase stability of HfO₂ / Lee C., Cho E., Lee H., Hwang C.S., Han S. // PHYSICAL REVIEW B – 2008. – T. 78 – № 12102 – C.1–4.

23. Puurunen R.L. Surface chemistry of atomic layer deposition : A case study for the trimethylaluminum/water process / Puurunen R.L. // J. Appl. Phys. – 2005. – T. 97 – № 121301 – C.1–50.

24. Liu X. ALD of Hafnium Oxide Thin Films from

- Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium and Ozone / Liu X., Ramanathan S., Longdergan A., Srivastava A., Lee E., Seidel T.E., Barton J.T., Pang D., Gordon R.G. // *Journal of The Electrochemical Society* – 2005. – T. 152 – № 3 – C.213–219.
25. Jakschik S. Crystallization behavior of thin ALD-Al₂O₃ films / Jakschik S., Schroeder U., Hecht T., Gutsche M., Seidl H. // *Thin Solid Films* – 2003. – T. 425 – C.216–220.
26. Wade C.R. Tris(dialkylamino)aluminums: Syntheses, characterization, volatility comparison, and atomic layer deposition of alumina thin films / Wade C.R., Silvernail C., Soulet A. // *Materials Letters* – 2007. – T. 61 – № 29 – C.5079–5082.
27. Ritala M. Atomic Layer Deposition of Oxide Thin Films with Metal Alkoxides as Oxygen Sources / Ritala M., Kukli K., Rahtu A., Räsänen P.I., Leskelä M., Ritala M., Kukli K., Rahtu A., Raisanen P.I., Leskela M., Sajavaara T., Keinonen J. // *Science* – 2000. – T. 288 – № 5464 – C.319–321.
28. Berland B.S. In Situ Monitoring of Atomic Layer Controlled Pore Reduction in Alumina Tubular Membranes Using Sequential Surface Reactions / Berland B.S., Gartland I.P., Ott A.W., George S.M. // *Chem. Mater.* – 1998. – T. 10 – C.3941–3950.
29. Lin P. Optical and structural characteristics of ZnO films grown on (0001) sapphire substrates by ALD using DEZn and N₂O / Lin P., Gong J., Li P., Lin T., Lyu D., Lin D., Lin H., Li T., Chang K., Lin W. // *Journal of Crystal Growth* – 2008. – T. 310 – C.3024–3028.
30. Wasslen Y.A. A Family of Heteroleptic Titanium Guanidines: Synthesis, Thermolysis, and Surface Reactivity / Wasslen Y.A., Tois E., Haukka S., Kreisel K.A., Yap G.P.A., Halls M.D. // *Inorganic Chemistry* – 2010. – T. 49 – № 4 – C.1976–1982.
31. Tadokoro T. Atomic layer epitaxy growth of ZnS on (100)GaAs using molecular beam epitaxy system / Tadokoro T., Ohta S., Ishiguro T., Ichinose Y., Kobayashi S., Yamamoto N. // *Journal of Crystal Growth* – 1995. – T. 148 – C.223–231.
32. Thin E. Introducing atomic layer epitaxy for the deposition of optical thin films Diana Riihel / i , Mikko Ritala , Raija Matero , Markku Leskel / Thin E., Films S. – 1996. – T. 289 – C.250–255.
33. Musschoot J. Comparison of Thermal and Plasma-Enhanced ALD/CVD of Vanadium Pentoxide / Musschoot J., Deduytsche D., Poelman H., Haemers J., Meirhaeghe R.L. Van, Berghe S. Van Den, Detavernier C. // *Journal of The Electrochemical Society* – 2009. – T. 156 – № 7 – C.122–126.
34. Niskanen A. Low-Temperature Deposition of Aluminum Oxide by Radical Enhanced Atomic Layer Deposition / Niskanen A., Arstila K., Ritala M., Leskelä M. – 2005. – C.90–93.
35. Kim J.Y. Barrier Characteristics of TaN Films Deposited by Using the Remote

Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition Method / Kim J.Y., Lee K.W., Park H.O., Kim Y. Do, Jeon H., Kim Y. // Journal of the Korean Physical Society – 2004. – T. 45 – № 4 – C.1069–1073.

36. Kim J.Y. Characteristics and Compositional Variation of TiN Films Deposited by Remote PEALD on Contact Holes / Kim J.Y., Kim D.Y., Park H.O., Jeon H. // Journal of The Electrochemical Society – 2005. – T. 152 – № 1 – C.29–34.

37. Kim J. Composition, structure, and electrical characteristics of HfO₂ gate dielectrics grown using the remote- and direct-plasma atomic layer deposition methods / Kim J., Kim S., Kang H., Choi J., Jeon H., Cho M., Chung K., Kim J., Kim S., Kang H., Choi J., Jeon H. // Journal of Applied Physics – 2005. – T. 98 – № 94504 – C.1–8.

38. Aarik J. Growth kinetics and structure formation of ZrO₂ thin films in chloride-based atomic layer deposition process / Aarik J., Aidla A., Mandar H., Uustare T. // Thin Solid Films – 2002. – T. 408 – C.97–103.

39. Min Y. Growth and Characterization of Conducting ZnO Thin Films by Atomic Layer Deposition / Min Y., An C.J., Kim S.K., Song J., Hwang C.S. // Bull. Korean Chem. Soc. – 2010. – T. 31 – № 9 – C.2503–2508.

40. Elers K. Atomic layer deposition of W_xN/TiN and WN_xCy/TiN nanolaminates / Elers K., Saanila V., Li W., Soininen P.J., Kostamo J.T., Haukka S., Juhanaja J. // Thin Solid Films – 2003. – T. 434 – C.94–99.

41. Bakke J.R. Atomic layer deposition of ZnS via in situ production of H₂S / Bakke J.R., King J.S., Jung H.J., Sinclair R., Bent S.F. // Thin Solid Films – 2010. – T. 518 – № 19 – C.5400–5408.

42. Nilsen O. Simulation of growth dynamics in atomic layer deposition. Part I. Amorphous films / Nilsen O., Karlsen O., Kjekshus A., Fjellvåg H. // Thin Solid Films – 2007. – T. 515 – C.4527–4537.

43. Puurunen R.L. Controlling the Crystallinity and Roughness of Atomic Layer Deposited Titanium Dioxide Films / Puurunen R.L., Sajavaara T., Santala E., Miikkulainen V., Saukkonen T., Laitinen M., Leskelä M. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology – 2011. – T. 11 – № 9 – C.8101–8107.

44. Hausmann D.M. Surface morphology and crystallinity control in the atomic layer deposition (ALD) of hafnium and zirconium oxide thin films / Hausmann D.M., Gordon R.G. // Journal of Crystal Growth – 2003. – T. 249 – C.251–261.

45. Mitchell D.R.G. Transmission electron microscopy studies of HfO₂ thin films grown by chloride-based atomic layer deposition / Mitchell D.R.G., Aidla A., Aarik J. // Applied Surface Science – 2006. – T. 253 – C.606–617.

46. Robin H.A. Hollow Inorganic Nanospheres and Nanotubes with Tunable Wall Thicknesses by Atomic Layer Deposition on Self-Assembled Polymeric Templates / Robin H.A., Wit D., Ras B.R.H.A., Kemell M., Wit J. De, Ritala M., Brinke G. – 2007.

47. Puurunen R.L. Island growth as a growth mode in atomic layer deposition : A phenomenological model Island growth as a growth mode in atomic layer deposition : A phenomenological model / Puurunen R.L., Vandervorst W. – 2013. – T. 7686 – № May 2014.
48. Nilsen O. Simulation of growth dynamics in atomic layer deposition . Part II . Polycrystalline films from cubic crystallites / Nilsen O., Karlsen O., Kjekshus A., Fjellvåg H. // Thin Solid Films – 2007. – T. 515 – C.4538–4549.
49. Fujii S. Nanometer-scale crystallization of thin HfO₂ films studied by HF-chemical etching Nanomet / Fujii S., Miyata N., Migita S., Horikawa T., Toriumi A. // APPLIED PHYSICS LETTERS – 2005. – T. 86 – № 212907 – C.1–3.
50. Bohra F. Textured crystallization of ultrathin hafnium oxide films on silicon substrate Textured / Bohra F., Jiang B., Zuo J., Bohra F., Jiang B., Zuo J. // Applied Physics Letters – 2007. – T. 90 – № 161917 – C.1–4.
51. Kremmer S. Nanoscale morphological and electrical homogeneity of HfO₂ and ZrO₂ thin films studied by conducting atomic-force microscopy / Kremmer S., Wurmbauer H., Teichert C., Tallarida G., Spiga S., Wiemer C., Fanciulli M., Kremmer S., Wurmbauer H., Teichert C. // Journal of Applied Physics – 2005. – T. 97 – № 74315 – C.1–7.
52. Park M.H. Surface and grain boundary energy as the key enabler to ferroelectricity in nanoscale hafnia-zirconia: comparison of model and experiment / Park M.H., Lee Y.H., Kim H.J., Schenk T., Lee W., Kim K. Do, Fengler F.P.G., Mikolajick T., Schroeder U., Cheol Seong H. // Nanoscale – 2017. – T. 9 – № 28 – C.9973–9986.
53. Park M.H. Novel material and device for ferroelectric memory : thin Hf_{1-x}Zr_xO₂ film and tri-states memory / Park M.H. // PhD. Dissertation.
54. Kim K.D. Ferroelectricity in undoped-HfO₂ thin films induced by deposition temperature control during atomic layer deposition / Kim K.D., Park M.H., Kim H.J., Kim Y.J., Moon T., Lee Y.H., Hyun S.D. // Journal of Materials Chemistry C – 2016. – T. 4 – C.6864–6872.
55. Cho D. Stabilization of Tetragonal HfO₂ under Low Active Oxygen Source Environment in Atomic Layer Deposition / Cho D., Jung H.S., Yu I., Yoon J.H., Kim H.K., Lee S.Y., Jeon S.H., Han S., Kim J.H., Park T.J., Park B., Hwang C.S. // Chem. Mater. – 2012. – T. 24 – C.3534–3543.
56. Jung H. Properties of Atomic Layer Deposited HfO₂ Films on Ge Substrates Depending on Process Temperatures / Jung H., Kim K., Yu I., Lee Y., Lee J., Park J., Jang H., Jeon S., Chung J., Cho D., Lee N., Park J., Choi J., Seong C. // Journal of The Electrochemical Society – 2012. – T. 159 – № 4 – C.33–39.
57. Maclaren I. Texture , Twinning , and Metastable “Tetragonal” Phase in Ultrathin Films of HfO₂ on a Si Substrate / Maclaren I., Ras T., Mackenzie M., Craven A.J., Mccomb D.W., Gendt S. De // Journal of The Electrochemical Society – 2009. – T.

156 – № 8 – C.103–108.

58. Kim H. Crystallization kinetics and microstructure-dependent leakage current behavior of ultrathin HfO₂ dielectrics : In situ annealing studies / Kim H., Marshall A., McIntyre P.C., Saraswat K.C., Kim H., Marshall A., McIntyre P.C. // Applied Physics Letters – 2004. – Т. 84 – С.2064–2066.

59. Kim H. Effects of crystallization on the electrical properties of ultrathin HfO₂ dielectrics grown by atomic layer deposition / Kim H., McIntyre P.C., Saraswat K.C., Kim H., McIntyre P.C. // Applied Physics Letters – 2003. – Т. 82 – № 1 – С.106–108.

60. Mckenna K. Microelectronic Engineering Grain boundary mediated leakage current in polycrystalline HfO₂ films / Mckenna K., Shluger A., Iglesias V., Porti M., Nafría M., Lanza M., Bersuker G. // Microelectronic Engineering – 2011. – Т. 88 – № 7 – С.1272–1275.

61. Shubhakar K. Microelectronics Reliability Impact of local structural and electrical properties of grain boundaries in polycrystalline HfO₂ on reliability of SiO_x interfacial layer / Shubhakar K., Raghavan N., Kushvaha S.S., Bosman M., Wang Z.R., Shea S.J.O., Pey K.L. // Microelectronics Reliability – 2014. – Т. 54 – № 9 – С.1712–1717.

62. Bersuker G. Solid-State Electronics Grain boundary-driven leakage path formation in HfO₂ dielectrics / Bersuker G., Yum J., Vandelli L., Padovani A., Larcher L., Iglesias V., Porti M., Nafría M. // Solid-State Electronics – 2011. – Т. 65–66 – С.146–150.

63. Wesch W. Ion Beam Modification of Solids / W. Wesch , 2016.– 534с.

64. Вавилов В.С. Полупроводниковые алмазы, полученные методом ионной бомбардировки / Вавилов В.С., Гусева М.И., Конорова Е.А., Краснопевцев В.В., Сергиенко В.Ф. Т.В.В. // Физика твердого тела – 1964. – Т. 8 – № 6 – С.1964–1965.

65. Реутов В. Ф. Способ изготовления тонких пластин кремния / Реутов В. Ф., Ибрагимов Ш.Ш. – 1983.

66. Weldon M.K. Mechanism of silicon exfoliation induced by hydrogen/helium co-implantation / Weldon M.K., Collot M., Chabal Y.J., Venezia V.C., Agarwal A., Haynes T.E., Eaglesham D.J., Chaban E.E. // Appl. Phys. Lett. – 1998. – Т. 73 – С.3721–3723.

67. Myers S.M. SOLUTE BINDING AT VOID SURFACES IN SILICON AND GERMANIUM / Myers S.M., Bishop D.M., Follstaedt D.M., Stein H.J., Wampler W.R. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1993. – Т. 283 – С.549–554.

68. Raineri V. Gettering of metals by voids in silicon / Raineri V., Fallica P.G., Percolla G., Battaglia A., Barbagallo M., Campisano S.U., Raineria V. // J. Appl. Phys. – 1995. – Т. 78 – № 6 – С.3727–3735.

69. Wongleung J. Gettering of copper to hydrogeninduced cavities in silicon /

- Wongleung J., Ascheron C.E., Petravic M., Elliman R.G., Williams J.S., Ascheron C.E., Petravic M., Elliman R.G., Williams J.S. // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – T. 66 – № 10 – C.1231–1233.
70. Hollander B. Enhanced strain relaxation of epitaxial SiGe layers on Si (100) after H⁺ ion implantation / Hollander B., Mantil S., Liedke R., Mesters S., Herzog H.J., Kibbel H., Hackbarth T. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* – 1999. – T. 148 – C.200–205.
71. B.S. Doyle, B. Roberds J.L. Method of increasing the mobility of MOS transistors by use of localized stress regions / B.S. Doyle, B. Roberds J.L. – 1999.
72. Myakonkikh A. V Photovoltaic Effect in a Structure Based on Amorphous and Nanoporous Silicon Formed by Plasma Immersion Ion Implantation / Myakonkikh A. V, Rogozhin A.E., Rudenko K. V, Lukichev V.F. // *Russian Microelectronics* – 2013. – T. 42 – № 4 – C.246–252.
73. Felch S.B. Plasma doping for the fabrication of ultra-shallow junctions / Felch S.B., Fang Z., Koo B., Liebert R.B., Walther S.R., Hacker D. // *Surface and Coatings Technology* – 2002. – T. 156 – C.229–236.
74. International Technology Roadmap for Semiconductors [Электронный ресурс]. URL: <http://www.itrs.net>.
75. Sasaki Y. New method of Plasma doping with in-situ Helium pre-amorphization / Sasaki Y., Jin C.G., Okashita K., Tamura H., Ito H., Mizuno B. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* – 2005. – T. 237 – C.41–45.
76. Deleonibus S. Electronic Device Architectures for the Nano-CMOS Era - From Ultimate CMOS Scaling to Beyond CMOS Devices / S. Deleonibus – Pan Stanford Publ, 2008.– 141c.
77. Edmondson P.D. Amorphization of crystalline Si due to heavy and light ion irradiation / Edmondson P.D., Riley D.J., Birtcher R.C., Donnelly S.E., Edmondson P.D., Riley D.J., Birtcher R.C., Donnelly S.E. – 2009. – T. 43505.
78. Siegele R. Helium bubbles in silicon : Structure and optical properties / Siegele R., Weatherly G.C., Haugen H.K., Lockwood D.J., Howe L.M., Siegele R., Weatherly G.C., Haugen H.K. // *Applied Physics Letters* – 1995. – T. 66 – C.1319–1321.
79. Griffioen, C. C. Helium desorption/permeation from bubbles in silicon: A novel method of void production. / Griffioen, C. C., Evans, J. H., De Jong, P. C., & Van Veen A. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* – 1987. – T. 27 – C.417–420.
80. Qian, X. Y., Cheung, N. W., Lieberman, M. A., Current, M. I., Chu, P. K., 80. Qian, X. Y., Cheung, N. W., Lieberman, M. A., Current, M. I., Chu, P. K., Harrington, W. L., Botnick E.M. Sub-100 nm p+/n junction formation using plasma immersion ion implantation. / Qian, X. Y., Cheung, N. W., Lieberman, M. A., Current, M. I., Chu, P. K., Harrington, W. L., Botnick E.M. // *Nuclear Instruments*

- and Methods in Physics Research Section B – 1991. – T. 55 – C.821–825.
81. Ensinger W. Semiconductor processing by plasma immersion ion implantation / Ensinger W. // *Materials Science and Engineering* – 1998. – T. 253 – C.258–268.
82. Pivac B. Early stages of bubble formation in helium-implanted (100) silicon / Pivac B., Milat O., Dub P., Bernstorff S., Corni F., Nobili C., Tonini R. // *Phys. stat. sol.* – 2003. – T. 198 – № 1 – C.29–37.
83. Fichtner P.F.P. He-induced cavity formation in silicon upon high-temperature implantation / Fichtner P.F.P. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* – 2000. – T. 163 – C.1038–1042.
84. Dobrovinskaya, E. R., Lytvynov, L. A., Pishchik V. Sapphire: Material, Manufacturing, Applications / V. Dobrovinskaya, E. R., Lytvynov, L. A., Pishchik – Springer US, 2009. – 480c.
85. Batstone J.L. Twin intersections in silicon on sapphire / Batstone J.L. // *PHILOSOPHICAL MAGAZINE B* – 1991. – T. 63 – № 5 – C.1037–1050.
86. Twigg M.E. Elimination of microtwins in silicon grown on sapphire by molecular beam epitaxy / Twigg M.E., Richmond E.D., Pellegrino J.G., Twigg M.E. // *Appl. Phys. Lett.* – 1989. – T. 54 – C.1766–1768.
87. Staab D.R. CMOS circuit with shortened p-channel length on ultrathin silicon on insulator / Staab D.R., Greene R.M., Burgener M.L. R.R.E. – 1999.
88. Mrstik B.J. Hole and Electron Trapping in Ion Implanted Thermal Oxides and SIMOX / Mrstik B.J., Hughes H.L., McMarr P.J., Lawrence R.K., Ma D.I., Isaacson I.P., Walker R.A. // *IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE* – 2005. – T. 47 – № 6 – C.2189–2195.
89. Mrstik B.J. The Role of Nanoclusters in Reducing Hole Trapping in Ion Implanted Oxides / Mrstik B.J., Hughes H.L., Gouker P., Lawrence R.K., McMarr P.J. // *IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE* – 2003. – T. 50 – № 6 – C.1947–1953.
90. Boninelli S. Hydrogen induced optically-active defects in silicon photonic nanocavities / Boninelli S., Franzò G., Cardile P., Priolo F., Savio R. Lo, Galli M., Shakoov A., Faolain L.O., Krauss T.F., Vines L., Svensson B.G. – 2014. – T. 22 – № 8 – C.440–444.
91. Росликов В.Е., Ивлев К.Е., Болотов В.В. К.Е.В. 2581443 Способ получения многослойной структуры пористый кремний на изоляторе / Росликов В.Е., Ивлев К.Е., Болотов В.В. К.Е.В.
92. Aleksandrov P.A. On the Generation of Charge Carrier Recombination Centers in the Sapphire Substrates of Silicon-on-Sapphire Structures / Aleksandrov P.A., Belova N.E., Demakov K.D., Shemardov S.G. // *Semiconductors* – 2015. – T. 49 – № 8 – C.1124–1128.
93. Choi J. Equilibrium Shape of Internal Cavities in Sapphire / Choi J., Kim D., Hockey B.J., Wiederhorn S.M., Handwerker C.A., Blendell J.E., Carter W.C.,

- Roosen A.R. // J. Am. Ceram. Soc. – 1997. – T. 68 – № 1 – C.62–68.
94. Morehead F.F. Formation of Amorphous Silicon by Ion Bombardment as a Function of Ion, Temperature and Dose / Morehead F.F., Crowder B.L., Title R.S. // J. Appl. Phys. – 1972. – T. 43 – № 3 – C.1112–1118.
95. Holland O.W. ION BEAM PROCESSES IN Si / Holland O.W., Narayan J. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B – 1985. – T. 7 – C.243–250.
96. Morehead F.F. A MODEL FOR THE FORMATION OF AMORPHOUS Si BY ION BOMBARDMENT / Morehead F.F., Crowder B.L. // Radiation Effects: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology – 1970. – T. 6 – № 1 – C.27–32.
97. Dennis J.R. Crystalline to amorphous transformation in ionimplanted silicon: a composite model / Dennis J.R., Hale E.B., Dennis J.R., Hale E.B. // J. Appl. Phys. – 1978. – T. 49 – C.1119–1127.
98. Prussin S. Formation of amorphous layers by ion implantation / Prussin S., Margolese D.I., Tauber R.N., Margolese D.I., Tauber R.N. // Journal of Applied Physics – 1985. – T. 57 – C.180–185.
99. Motooka T. Model for amorphization processes in ion-implanted Si / Motooka T. // PHYSICAL REVIEW B – 1994. – T. 49 – № 23 – C.16367–16371.
100. Cheng L.J. 1.8-, 3.3-, and 3.9- μ Bands in Irradiated Silicon: Correlations with the Divacancy / Cheng L.J., Corelli J.C., Corbett J.W., Watkins G.D. // Physical Review – 1966. – T. 152 – № 2 – C.761–774.
101. Speriosu V.S. X-ray rocking curve study of Si-implanted GaAs, Si, and Ge / Speriosu V.S., Paine B.M., Glass H.L. // Applied Physics Letters – 1997. – T. 40 – № 7 – C.604–606.
102. Bai G. Defects production and annealing in selfimplanted Si / Bai G., Nicolet M.A. // Journal of Applied Physics – 1991. – T. 70 – № 2 – C.649–655.
103. Avrami M. Granulation , Phase Change , and Microstructure Kinetics of Phase Change / Avrami M. // JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS – 1941. – T. 9 – C.177–184.
104. Priolo F. Ion-beam-induced epitaxial crystallization and amorphization in silicon / Priolo F., Rimini E. // Materials Science Reports – 1990. – T. 5 – C.321–379.
105. Elliman R.G. ION-BEAM-INDUCED CRYSTALLIZATION AND AMORPHIZATION OF SILICON / Elliman R.G., Williams J.S., Brown W.L., Leiberich A., Maher D.M., Knoell R.V. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B – 1987. – T. 20 – C.435–442.
106. Schultz J. Crystalline-to-amorphous transition for Si-ion irradiation of Si(100) / Schultz J., Jagadish C. // PHYSICAL REVIEW B – 1991. – T. 44 – № 16 – C.9118–9121.
107. Williams J.S. MeV implantation into semiconductors / Williams J.S., Elliman

- R.G., Ridgway M.C., Jagadish C., Ellingboe S.L., Goldberg R. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B – 1993. – T. 81 – C.507–513.
108. Rubia T.D. De Structural Transformations and Defect Production in Ion Implanted Silicon: A Molecular Dynamics Simulation Study / Rubia T.D. De // PHYSICAL REVIEW LETTERS – 1995. – T. 74 – № 13 – C.2507–2510.
109. Carter G. AMORPHISATION OF SOLIDS BY ION IMPLANTATION / CARTER G., GRANT W.A. // Nuclear Instruments and Methods – 1982. – T. 199 – C.17–35.
110. Caturla M.-J. Ion-beam processing of silicon at keV energies : A molecular-dynamics study / Caturla M.-J., Rubia T.D. de la, Marques L.A. // Physical Review B – 1996. – T. 54 – № 23 – C.683–695.
111. Borodin V.A. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B Molecular dynamics simulation of annealing of post-ballistic cascade remnants in silicon / Borodin V.A. // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B – 2012. – T. 282 – C.33–37.
112. Lohner T. Ion-implantation induced anomalous surface amorphization in silicon / Lohner T., Khnh N.Q., Tth Z., Fried M., Vedam K., Nguyen N. V, Hanekamp L.J., Silfhout A. Van // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B – 1994. – T. 85 – C.335–339.
113. Agarwal A. Interstitial defects in silicon from 1–5 keV Si⁺ ion implantation / Agarwal A., Haynes T.E., Eaglesham D.J., Gossmann H., Jacobson D.C., Agarwal A., Haynes T.E. // Appl. Phys. Lett. – 1997. – T. 70 – № 25 – C.3332–3334.
114. Kimura K. Amorphization of Si(001) by ultra low energy (0.5–5 keV) ion implantation observed with high-resolution RBS / Kimura K. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B – 1999. – T. 148 – C.284–288.
115. Berg J.A. van den Medium energy ion scattering for the characterisation of damage profiles of ultra shallow B implants in Si / Berg J.A. van den, Carter G., Armour D.G., Werner M., Goldberg R.D., Collart E.J.H., Bailey P., Noakes T.C.Q. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B – 2001. – T. 183 – C.154–165.
116. Titov A.I. Kinetics of Growth of Surface Amorphous Layers under Irradiation of Silicon with Low-Energy Light Ions / Titov A.I., Azarov A.Y., Belyakov V.S. // Semiconductors – 2003. – T. 37 – № 3 – C.358–364.
117. Berg J.A. Van Den Damage profiles of ultrashallow B implants in Si and the Kinchin-Pease relationship / Berg J.A. Van Den, Carter G., Armour D.G., Werner M., Goldberg R.D., Collart E.J.H., Bailey P., Berg J.A. Van Den, Carter G., Armour D.G., Werner M. // Applied Physics Letters – 2004. – T. 85 – № 15 – C.3074–3076.
118. Reiss S. Ostwald ripening during ion beam synthesis - a computer simulation for inhomogeneous systems / Reiss S., Heinig K.H. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B – 1994. – T. 84 – C.229–233.
119. Stepanov A.L. Laser Annealing of Metal Nanoparticles Synthesized in Glasses

- by Ion Implantation / A. L. Stepanov – Elsevier Inc., 2016.– 115-130c.
120. Puska M.J. Positron and electron energy levels in rare-gas solids / Puska M.J., Nieminen R.M. // PHYSICAL REVIEW B – 1992. – T. 46 – № 3 – C.1278–1283.
121. Corni F. Helium in silicon: Thermal-desorption investigation of bubble precursors / Corni F., Nobili C., Ottaviani G., Tonini R., Calzolari G., Cerofolini G.F., Queirolo G. // PHYSICAL REVIEW B – 1997. – T. 56 – № 12 – C.7331–7338.
122. Estreicher S.K. Noble-gas-related defects in Si and the origin of the 1018 meV photoluminescence line / Estreicher S.K., Weber J. // PHYSICAL REVIEW B – 1997. – T. 55 – № 8 – C.5037–5044.
123. Raineri V. He-vacancy interactions in Si and their influence on bubble formation and evolution / Raineri V., Coffa S. // PHYSICAL REVIEW B – 2000. – T. 61 – № 2 – C.937–945.
124. Corni F. Helium-implanted silicon : A study of bubble precursors / Corni F., Calzolari G., Frabboni S., Nobili C., Ottaviani G., Corni F., Calzolari G., Frabboni S., Nobili C., Ottaviani G., Tonini R. // J. Appl. Phys. – 1999. – T. 85 – № 3 – C.1401–1408.
125. Trinkaus H. Energetics and formation kinetics of helium bubbles in metals / Trinkaus H. // Radiation Effects – 1983. – T. 78 – C.189–211.
126. Nichols F.A. Kinetics of Diffusional Motion of Pores in Solids / Nichols F.A. // JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS – 1969. – T. 30 – C.143–165.
127. Raineri V. Voids in silicon by He implantation: From basic to applications / Raineri V., Saggio M., Rimini E. // J. Mater. Res. – 2000. – T. 15 – № 7 – C.1449–1477.
128. Hasanuzzaman M. A mathematical model for void evolution in silicon by helium implantation and subsequent annealing process / Hasanuzzaman M., Haddara Y., Knights A. // J. Appl. Phys. – 2012. – T. 112 – C.064301.
129. Schroeder H. On the coarsening mechanisms of helium bubbles - Ostwald ripening versus migration and coalescence / Schroeder H., Fichtner P.F.P. // Journal of Nuclear Materials – 1991. – T. 179–181 – № 2 – C.1007–1010.
130. Fukarek W. Cavities in helium implanted and annealed silicon characterized by spectroscopic ellipsometry / Fukarek W., Kaschny J.R. // J. Appl. Phys. – 1999. – T. 86 – № 8 – C.4160–4165.
131. Metois J.C. Equilibrium shape and temperature; Lead on graphite / Metois J.C., Heyraud J.J. // Surface Science – 1983. – T. 128 – C.334–342.
132. Eaglesham, A. E. White L.C.F. Equilibrium Shape of Si / Eaglesham, A. E. White L.C.F. – 1993. – T. 70 – № 11 – C.1643–1647.
133. Reutov V.F. Helium Ion Bombardment Induced Amorphization of Silicon Crystals / Reutov V.F., Sokhatski A.S. // Technical Physics Letters – 2002. – T. 28 – № 7 – C.615–617.

134. Muto S. Structures of Gas-Ion-Irradiation-Induced Surface Blisters in Silicon Studied by Cross-Sectional Transmission Electron Microscopy / Muto S., Enomoto N. // *Materials Transactions* – 2005. – T. 46 – № 10 – C.2117–2124.
135. Beaufort M.F. Solid-phase epitaxial regrowth of amorphous silicon containing helium bubbles / Beaufort M.F., Pizzagalli L., Gandy A.S., Oliviero E., Eyidi D., Donnelly S.E. // *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* – 2008. – T. 104 – № 94905 – C.1–7.
136. Reutov V.F. Formation of Ordered Helium Pores in Amorphous Silicon Subjected to Low-Energy Helium Ion Irradiation / Reutov V.F., Sokhatski A.S. // *Technical Physics* – 2003. – T. 48 – № 1 – C.68–72.
137. Frabboni S. Nanovoid formation in helium-implanted single-crystal silicon studied by in situ techniques / Frabboni S., Corni F., Nobili C., Tonini R., Ottaviani G. // *PHYSICAL REVIEW B* – 2004. – T. 69 – № 165209 – C.1–6.
138. Alix K. Gentle quantitative measurement of helium density in nanobubbles in silicon by spectrum imaging / Alix K., David M., Lucas G., Alexander D.T.L., Pailloux F., Hébert C., Pizzagalli L. // *Micron* – 2015. – T. 77 – C.57–65.
139. David M. In situ probing of helium desorption from individual nanobubbles under electron irradiation In situ probing of helium desorption from individual nanobubbles under / David M., Pailloux F., Mauchamp V., Pizzagalli L. // *Applied Physics Letters* – 2011. – T. 98 – № 171903 – C.1–4.
140. Alix K. Evolution of the properties of helium nanobubbles during in situ annealing probed by spectrum imaging in the transmission electron microscope / Alix K., David M., Dérès J., Hébert C., Pizzagalli L. // *PHYSICAL REVIEW B* – 2018. – T. 97 – № 104102 – C.1–12.
141. Dumont M. Growth and migration of nanocavities in He+multi-implanted Si measured by in situ small-angle X-ray scattering / Dumont M., Regula G., Coulet M. V., Beaufort M.F., Ntsoenzok E., Pichaud B. // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* – 2014. – T. 182 – № 1 – C.45–51.
142. Li B.S. Annealing ambient on the evolution of He-induced voids in silicon / Li B.S., Zhang C.H., Zhong Y.R., Wang D.N., Zhou L.H., Yang Y.T., Zhang L.Q., Zhang H.H., Zhang Y., Han L.H. // *Applied Surface Science* – 2011. – T. 257 – C.7036–7040.
143. Lomov A.A. X-Ray Reflectometry of the Specific Features of Structural Distortions of He⁺ Implanted Si (001) Surface Layers / Lomov A.A., Myakonkikh A. V., Rudenko K. V., Chesnokov Y.M. // *Crystallography Reports* – 2014. – T. 59 – № 3 – C.374–380.
144. Lomov A.A. Study of the amorphization of surface silicon layers implanted by low-energy helium ions / Lomov A.A., Myakon'kikh A. V., Oreshko A.P., Shemukhin A.A. // *Crystallography Reports* – 2016. – T. 61 – № 2 – C.173–180.

145. Zhong M. Microstructure characterization and optical properties of sapphire after helium ion implantation / Zhong M., Yang L., Shen H., Liu W., Xiang X., Zheng W. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B – 2015. – T. 353 – C.21–27.
146. Lomov A.A. Structural evolution of thermal annealed Si(0 0 1) surface layers fabricated by plasma immersion He⁺ implantation / Lomov A.A., Shcherbachev K.D., Miakonkikh A. V., Chesnokov Y.M., Kiselev D.A. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms – 2018. – T. 431 – № January – C.38–46.
147. Huis M.A. van Formation, growth and dissociation of He bubbles in Al₂O₃ / Huis M.A. van, Veen A. van, Labohm F., Fedorov A.V., Schut H., Kooi B.J., Hosson J.T.M. De // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B – 2004. – T. 216 – C.149–155.
148. Lomov A.A. Helium Bubbles Formed in Si(001) Layers after High-Dose Implantation and Thermal Annealing / Lomov A.A., Myakonkikh A. V., Chesnokov Y.M. // Russian Microelectronics – 2018. – T. 47 – № 3 – C.165–174.
149. Sasajima N. Damage accumulation in Al₂O₃ during H⁺² or He⁺ ion irradiation / Sasajima N., Matsui T., Furuno S., Hojou K., Otsu H. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B – 1999. – T. 148 – C.745–751.
150. Lomov A.A. Dose Dependence of Nanocrystal Formation in Helium-Implanted Silicon Layers / Lomov A.A., Myakon'kikh A.V., Chesnokov Y.M., Denisov V.V., Kirichenko A.N., Denisov V.N. // Technical Physics Letters – 2018. – T. 44 – № 4 – C.291–294.
151. Ziegler J.F. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) / Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B – 2010. – T. 268 – C.1818–1823.
152. Mayer J. TEM Sample Preparation and Damage / Mayer J., Giannuzzi L.A., Kamino T., Michael J. // MRS Bulletin – 2007. – T. 32 – C.400–407.
153. Erni R. Atomic-Resolution Imaging with a Sub-50-pm Electron Probe / Erni R., Rossell M.D., Kisielowski C., Dahmen U. // Phys. Rev. Lett. – 2009. – T. 96101 – № 102 – C.1–4.
154. Yao B. High contrast hollow-cone dark field transmission electron microscopy for nanocrystalline grain size quantification / Yao B., Sun T., Warren A., Heinrich H., Barmak K., Coffey K.R. // Micron – 2010. – T. 41 – № 3 – C.177–182.
155. Williams, David B., Carter C.B. Transmission Electron Microscopy / C. B. Williams, David B., Carter – New York: Springer US, 2009. – 25c.
156. Ruhle M.R. Transmission Electron Microscopy of Radiation-Induced Defects / M. R. Ruhle – U.S. Atomic Energy Commission, 1971. Вып. 26– 62c.
157. Wang Z.W. Quantitative Z-contrast imaging in the scanning transmission electron microscope with size-selected clusters / Wang Z.W., Li Z.Y., Park S.J., Abdela A., Tang D., Palmer R.E. // PHYSICAL REVIEW B – 2011. – T. 84 – №

73408 – C.1–3.

158. Iakoubovskii K. Thickness Measurements With Electron Energy Loss Spectroscopy / Iakoubovskii K., Mitsuishi K., Nakayama Y., Furuya K. // *Microscopy Research and Technique* – 2008. – T. 71 – C.626–631.

159. Langenhorst F. ATEM-EELS study of new diamond-like phases in the B–C–N system / Langenhorst F., Solozhenko V.L., Geoinstitut B. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – T. 4 – C.5183–5188.

160. Lütz-Meindl U. Use of energy filtering transmission electron microscopy for image generation and element analysis in plant organisms / Lütz-Meindl U. // *Micron* – 2007. – T. 38 – C.181–196.

161. Angert I. Zero-loss image formation and modified contrast transfer theory in EFTEM / Angert I., Majorovits E., Schroder R.R. // *Ultramicroscopy* – 2000. – T. 81 – C.203–222.

162. Zhigunov D.M. Thickness and temperature depending intermixing of $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ and $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiO}_2$ superlattices: Experimental observation and thermodynamic modeling / Zhigunov D.M., Sarikov A., Chesnokov Y.M., Vasiliev A.L., Zakharov N., Kashkarov P.K., Zhigunov D.M., Sarikov A., Chesnokov Y.M., Vasiliev A.L., Zakharov N. // *Applied Physics Letters* – 2016. – T. 108 – № 223102 – C.1–4.

163. Ersen O. Exploring nanomaterials with 3D electron microscopy / Ersen O., Florea I., Hirlimann C., Pham-Huu C. // *Materials Today* – 2015. – T. 18 – № 7 – C.395–408.

164. Crowther R.A. The Reconstruction of a Three-Dimensional Structure from Projections and its Application to Electron Microscopy / Crowther R.A., Derosier D.J., Klug A. // *Proc. R. Soc. Lond. A* – 1970. – T. 317 – C.319–340.

165. Gilbert P. Iterative Methods for the Three-dimensional and Reconstruction of an Object from Projections / Gilbert P. // *J. Theor. Biol.* – 1972. – T. 36 – C.105–117.

166. Sigworth F.J. Principles of cryo-EM single-particle image processing / Sigworth F.J. // *Microscopy* – 2016. – T. 65 – № 1 – C.57–67.

167. Malis T. EELS Log-Ratio Technique for Specimen-Thickness Measurement in the TEM / Malis T., Cheng S., Egerton R. // *JOURNAL OF ELECTRON MICROSCOPY TECHNIQUE* – 1988. – T. 8 – C.193–200.

168. Miikkulainen V. Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition : Overview and general trends / Miikkulainen V., Leskelä M., Ritala M., Puurunen R.L. // *Journal of Applied Physics* – 2013. – T. 113 – № 21301 – C.1–101.

169. Chesnokov Y.M. Microstructure and electrical properties of thin 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. – T. 53 – № 10 – C.7214–7223.

170. Pirrotta O. Leakage current through the poly-crystalline HfO_2 : Trap densities

- at grains and grain boundaries / Pirrotta O., Larcher L., Lanza M., Padovani A., Porti M., Pirrotta O., Larcher L., Lanza M., Padovani A., Porti M. // *J. Appl. Phys.* – 2013. – Т. 114 – № 134503 – С.1–6.
171. Murakami K. Current Voltage Characteristics through Grains and Grain Boundaries of Highk Dielectric Thin Films Measured by Tunneling Atomic Force Microscopy / Murakami K., Rommel M., Yanev V., Bauer A.J., Frey L., Murakami K., Rommel M., Yanev V., Bauer A.J., Frey L. // *AIP Conf. Proc.* – 2011. – Т. 1395 – С.134–138.
172. Kim Y.W. Characteristics of atomic layer deposition grown HfO₂ films after exposure to plasma treatments / Kim Y.W., Roh Y., Yoo J., Kim H. // *Thin Solid Films* – 2007. – Т. 515 – С.2984–2989.
173. Choi M. Impact of carbon and nitrogen impurities in high-k dielectrics on metal-oxide-semiconductor devices / Choi M., Lyons J.L., Janotti A., Walle C.G. Van De.// *Applied Physics Letters* – 2013. – Т. 102 – № 142902 – С.1–4.
174. Чесноков Ю. Исследование микроструктуры слоев кремния-на-сапфире после имплантации He⁺ и последующей термообработки / Чесноков Ю., Александров П., Белова Н., Шемардов С., Васильев А. // *Кристаллография* – 2017. – Т. 62 – № 4 – С.613–617.
175. Hickey D.P. Diamond & Related Materials Amorphization and graphitization of single-crystal diamond — A transmission electron microscopy study / Hickey D.P., Jones K.S., Elliman R.G. // *Diamond & Related Materials* – 2009. – Т. 18 – № 11 – С.1353–1359.