

ВУЗОВСКАЯ НАУКА, ПРОМЫШЛЕННОСТЬ, МЕЖДУНАРОДНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

# МАТЕРИАЛЫ И СТРУКТУРЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Сборник научных трудов III Международной научной конференции Минск, 25—26 сентября 2008 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мильвидский М. Г., Челдышев В. В. // ФТП. 1998. Т. 32. С. 513–522.

2. Lindström J. L., Murin L. I., Hallberg T. et al. // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B. 2002. Vol. 186. P. 121–125.

3. Мурин Л. И., Маркевич В. П., Медведева И. Ф., Dobaczewski L. // ФТП. 2006. Т. 40. С. 1316–1320.

4. Voronkov V. V., Falster R. // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91. P. 5802-5810.

5. Baghdadi A., Bullis W. M. et al. // J. Electrochem. Soc. 1989. Vol. 136. P. 2015-2024.

6. Davies G., Newman R. C. Carbon in monocrystalline silicon // in Handbook on Semiconductors.

Vol. 3, ed. by S. Mahajan (Elsevier North Holland, Amsterdam, 1994). Chapter 21. P. 1557-1635.

7. Watkins G D., Corbett J. W. // Phys. Rev. 1961. Vol. 121. P. 1001-1014.

8. Lindstrom J. L., Murin L. I., Markevich V. P. et al. // Physica B: Condensed Matter. 1999. Vols. 273-274. P. 291-295.

9. *Murin L. I.* // Труды 16<sup>го</sup> Междунар. совещ. «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 3–8 июля 2006); под ред. Г. Г. Бондаренко. М., 2006. С. 447–454.

10. Murin L. I., Svensson B. G. // Сб. докл. Междунар. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела ФТТ-2007». Изд. центр БГУ. 2007. Т. З. С. 165–168.

11. Lee Y.-H., Corbett J. W. // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13. P.2653-2666.

12. Murin L. I., Svensson B. G., to be published.

## ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В КРЕМНИИ ПРИ НАНЕСЕНИИ МЕТАЛЛОПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ ИОННОГО АССИСТИРОВАНИЯ

## О. М. Михалкович, И. С. Ташлыков

Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка, tashl@bspu.unibel.by

В настоящей работе обсуждаются результаты изучения композиционного состава, повреждения структуры поверхности (100) Si, модифицированного ионноассистированным нанесением Ti, Co покрытий в условиях самооблучения (ИАНПУС), используя метод резерфордовского обратного рассеяния в сочетании с каналированием (РОР/КИ). Установлено, что в состав покрытия входят атомы металла, водорода, углерода, кислорода, кремния. Междоузельные атомы Si, генерируемые радиационным воздействием, диффундируют при нанесении металлсодержащего покрытия, как в глубь кристалла, так и в само покрытие. Обнаружено влияние энергии и интегрального потока ионов Xe<sup>1</sup> на диффузионные процессы в кремнии.

Для осаждения металлсодержащих (Ti, Co) покрытий на кремний в условиях ионного ассистирования использовали резонансный источник вакуумной дуговой плазмы (вакуум 10<sup>-2</sup> Па) [1]. Элементный послойный анализ конструкций пленка/кремний выполняли используя резерфордовское обратное рассеяние (POP) ионов гелия He<sup>+</sup> с  $E_0 = 2.0$  МэВ и компьютерное моделирование экспериментальных спектров POP по программе RUMP [2]. Для построения глубинных профилей компонентов изучаемых конструкций мы используем понятие положения исходной поверхности подложки (ПИПП), которое определяли в экспериментах по введению ионной имплантацией в Si пластину Xe маркера с энергией 10, 20, или 40 кэВ интегральным потоком от 1·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> до 2.7·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> [3]. Для изучения пространственного распределения радиационных дефектов, генерируемых в конструкциях покрытие/подложка ассистирующими ионами Ti<sup>+</sup>, Co<sup>+</sup> и при имплантации ионов Xe<sup>+</sup>, применяли метод РОР/КИ ионов He<sup>+</sup> с энергией 2 МэВ и геометрией рассеяния  $\theta_1=0^\circ$ ,  $\theta_2=12^\circ$ ,  $\theta=168^\circ$ , где  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  и  $\theta$  – углы влета, вылета и рассеяния соответственно.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 показаны профили глубинного распределения компонентов конструкции, получаемой при нанесении кобальтовой пленки на Si, без введенного ксенонового маркера и с ним.



Рис. 1. Распределение элементов по глубине в структурах Со покрытие/Si, сформированных: *a* – методом ИАНПУС; *б* – методом ИАНПУС на кремнии с предварительно имплантированным маркером Хе с энергией 10 кэВ и интегральным потоком 3 10<sup>14</sup> Хе/см<sup>2</sup>

Профиль Со характеризуется концентрацией, снижающейся от 9 - 10 ат % на поверхности, до 1 ат % в области межфазной границы системы. Атомы Со идентифицируются в Si на глубине ~ 780 нм с концентрацией ~ 0.05 ат %, что свидетельствует об их радиационно-стимулированной диффузии вглубь в процессе нарастания покрытия под радиационным воздействием ассистирующих ионов. Водород распределен в покрытии неравномерно, и его концентрация спадает от 50.1 ат % на поверхности пленки до 16.6 ат % в области положения исходной поверхности подложки. В кремнии водород не идентифицируется.

Кислород распределен в покрытии неравномерно: его концентрация возрастает с 11 ат % на поверхности покрытия до 19 ат % вблизи ПИПП, а в кремнии на глубине < 100 нм его концентрация снижается в несколько раз до значений порядка десятых долей атомного процента. Профиль С качественно подобен пространственному распределению кислорода в покрытии, однако его концентрация примерно в 2.5 раза выше. В подложке же количество углерода в 2 раза ниже количества кислорода на сопоставимой глубине. Кислород и углерод проникают в подложку на глубину ~ 90 нм. Появление в изучаемых покрытиях О, С, и Н мы связываем с осаждением на поверхность покрытия в процессе его роста совместно с атомами Со, углеводородной фракции и О из остаточного вакуума в мишенной камере, откачиваемой диффузионным паромасляным насосом.

Анализируя полученные результаты, рис. 1, а, б, отметим, что атомы углерода и кислорода проникают в кремниевую подложку на ~ 30 нм глубже, если в систему покрытие/подложка предварительно вводился маркер ксенона. Атомы же кобальта проникают в кремний на глубины во много раз большие проективного пробега, рассчитанного по программе TRIM [4], и в разы превышающие проникновение атомов кислорода и углерода в кремний. В пластине Si с предварительно имплантированными ионами  $Xe^+$  глубина проникновения атомов кобальта увеличивается еще на ~ 120 нм. При этом концентрация атомов кобальта на сопоставимой глубине возрастает примерно в 1.5 раза. Такой эффект проникновения можно объяснить радиационноусиленной диффузией при осаждении покрытий атомов металла в глубь кремния по дефектам, создаваемых ионами ксенона. Значительное увеличение глубины проникновения кобальта в кремний при введении маркера позволяет сделать предположение о междоузельном механизме радиационно-стимулированной диффузии. Заметим, что при предварительной имплантации ионов ксенона в качестве маркера в кремний наблюдается незначительное увеличение концентрации атомов кремния в покрытии, что может также свидетельствовать о роли дефектов в усилении процессов встречной диффузии.

Диффундируя на большую глубину, атомы Со способствуют диффузии атомов кислорода и углерода. Это также можно объяснить тем, что при введении ксенонового маркера в кремниевой подложке образуются дефекты, по которым и происходит усиленное проникновение атомов компонентов покрытия. При этом отметим, что концентрация кислорода и углерода на сопоставимой глубине в кремнии с введенным маркером, как и кобальта, выше, чем в образцах только с покрытием, рис. 1, *a*, *б*.

Следует отметить, что физические процессы формирования структур Со покрытие/подложка качественно сопоставимы с процессами, протекающими при нанесе-



Рис. 2. Распределение концентрации дефектов по глубине в кремнии после: I - имплантацииионов Xe<sup>+</sup> с <math>E = 40 кэВ и дозой:  $D = 9 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>; 2 - только ионно-ассистированного в условиях самооблучения нанесения Ті;<math>3 - ионно-ассистированного осаждения Тіна кремний с предварительноимплантированным Xe

нии на кремний титановых покрытий.

На рисунке 2 представлены профили распределения по глубине радиационных дефектов в кремнии (междоузельные атомы Si) с введенным Хе маркером (1), с титановым покрытием на исходном Si (2) и на Si с Хе маркером (3).

Глубина максимальной концентрации дефектов, производимых при имплантации ионов ксенона, сравнима с глубиной проникновения ионов Xe<sup>+</sup> с соответствующими энергиями в кремнии, которая рассчитана по программе TRIM. Так для ионов ксенона с энергией 40 кэВ средний проективный пробег и страгглинг пробега составляет  $R_p \pm \Delta R_p = 27,1\pm7,1$  нм.

Характер повреждения структуры кремния при его модифицировании, отсутствие «полочки» на профиле дефектов, генерируемых ионами  $Ti^+$ , кривая 2 на рис. 2, свидетельствует о том, что смещенные в междоузлия атомы Si диффундируют на поверхность и далее входят в состав покрытия.

Максимальная концентрация смещенных из узлов атомов кремния, полученная при имплантации ионов Xe<sup>+</sup> уменьшается при последующем ионно-ассистированном нанесении Ti, Co покрытий в условиях самооблучения, что объясняется нами с активацией миграционных процессов в глубь и к поверхности кремния, что также способствует вхождению атомов кремния в покрытие, с одной стороны, и миграции атомов компонентов покрытия в глубь подложки. О возможности влияния дефектов на диффузионные процессы как в подложке, так и в покрытии при ионно-ассистированном осаждении последних обсуждается в работе [5].

О характере радиационного повреждения кремния ускоренными ионами Xe<sup>+</sup>, а также при последующем процессе ИАНПУС ионами Ti<sup>+</sup> и Co<sup>+</sup> свидетельствуют данные о зависимости слоевой концентрации дефектов в подложке от дозы ионов маркера с энергией 10 и 40 кэВ при ИАНПУС покрытий на основе титана и кобальта при ускоряющем напряжении E=7 кB, которые приведены на рис. 3.



Рис. 3. Дозовая зависимость слоевой концентрации смещенных из узлов атомов кремния: l – с маркером ксенона в (100) Si; 2 – с маркером ксенона в (100) Si с последующим нанесением покрытия на основе (a) титана и (б) кобальта

Ход кривых на рис. 3 отражает факт насыщения радиационными дефектами поврежденного ионами Xe<sup>+</sup> кремния. Однако в процессе облучения ассистирующими ионами Ti<sup>+</sup> и Co<sup>+</sup> наблюдается тенденция уменьшения слоевой концентрации дефектов, созданных в кремнии при имплантации ионов Xe<sup>+</sup> как с E = 10 кэВ, так и с E = 40 кэВ. Этот эффект более выражен в системе Ti/Si. По-видимому, под воздействием ионов, ассистирующих нанесение покрытий, происходит частичное восстановление радиационного повреждения кремния в результате протекания диффузионных процессов, которые отражены на рисунке 2. При этом роль ионов Ti<sup>+</sup> по сравнению с ионами Co<sup>+</sup> остается пока не раскрытой.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

С использованием метода резерфордовского обратного рассеяния в сочетании с каналированием ионов гелия и моделирующей программы RUMP установлено, что концентрация смещенных из узлов атомов кремния увеличивается с увеличением

дозы имплантированных ионов ксенона, используемых в качестве маркера. Концентрация в максимуме профиля смещенных из узлов атомов кремния, полученная при имплантации ионов ксенона, уменьшается в процессе ионно-ассистированного осаждения титановых и кобальтовых покрытий. При этом проявляется тенденция снижения слоевой концентрации радиационных дефектов. Предполагается, что наблюдаемые явления связаны с активацией процессов проникновения компонентов покрытия в глубь кремния, а также процессов миграции дефектов на большие глубины и в покрытия под воздействием облучения формируемых структур ассистирующими ионами. Установлено, что в процессе ионно-ассистированного нанесения тонких пленок титана и кобальта в их состав входят, кроме атомов осаждаемого металла, атомы углерода, кислорода и водорода, а также атомы подложки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ташлыков И. С.. Белый И. М. Способ нанесения покрытий. Патент РБ №2324. 1С1 ВУ, С23 С4/12. С4/18, С14/16. Опубл. 1999. Офиц. бюл. гос. пат. ведом. РБ № 1.

2. Doolittle L. R. //Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. 1985. Vol. B 9. P. 227-231.

3. Bögh E. // Canad. J. of Phys. 1968. Vol. 46. P. 653-659.

4. Zigler J. F., Biersak J. P., Littmark U. The stopping range of ions in solids Pergamon Press, Oxford, 1985. Vol. 1 P. 321.

5. Ташлыков И. С., Андреев М. А. // ФХОМ. 2006. № 3. С.29-32.

# MECHANISM OF HYDROGEN-RELATED SHALLOW DONORS FORMATION IN Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> CRYSTALS IMPLANTED WITH PROTONS

Ju. M. Pokotilo<sup>1</sup>, A. N. Petukh<sup>1</sup>, V. V. Litvinov<sup>1</sup>, V. P. Markevich<sup>2</sup>, A. R. Peaker<sup>2</sup>, and N. A. Abrosimov<sup>3</sup>

> <sup>1</sup>Belarusian State University, Minsk, Belarus <sup>2</sup>University of Manchester, Manchester M60 1QD, UK <sup>3</sup>Institute of Crystal Growth, Berlin, Germany

It is found that shallow hydrogen-related donors are formed in the proton-implanted dilute  $Ge_{1-x}Si_x$  alloys ( $0 \le x \le 0.031$ ) as well as in Si-free Ge samples upon heat-treatments in the temperature range 225 - 300 °C. The maximum concentration of the donors is about  $1.5 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> for a H<sup>+</sup> implantation dose of  $1 \cdot 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>. Formation and annihilation temperatures of the proton-implantation-induced donors do not depend on the Si concentration in Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> samples. However, the increase in Si content has resulted in a decrease of the concentration of the H-related donors. The possible origin of the H-related donors and mechanisms of Si-induced suppression of their formation are discussed.

### **1. INTRODUCTION**

Hydrogen is a ubiquitous impurity in semiconductors. It is introduced inadvertently during plasma processing, wet etching, polishing and some cleaning processes [1, 2].

Previously [3] we found that heat-treatments of the proton-implanted Ge samples in the temperature range 200-300 °C result in the formation of shallow hydrogen-related donors. The maximum concentration of the donors is about  $2 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> for a H<sup>+</sup> implantation dose of  $1 \cdot 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>. An analysis of changes in the spatial distribution of the H-related donors upon isothermal and isochronal anneals has shown that the donors appear in a region which