

УДК 539.211:539.1.06

О. Г. Бобрович¹, И. С. Ташлыков²¹Белорусский государственный технологический университет²Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка**КОМПОЗИЦИОННЫЙ СОСТАВ И ПОВРЕЖДЕНИЕ КРЕМНИЯ
ПРИ НАНЕСЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ (Co, Zr, W) ПОКРЫТИЙ
В УСЛОВИЯХ ИОННОГО АССИСТИРОВАНИЯ**

В представленной работе мы исследовали состав, распределение элементов в покрытии, нанесенном на пластины (100) Si при комнатной температуре, а также дефектообразование в кристаллах кремния при нанесении металлического (Co, Zr, W) покрытия в условиях ионного ассистирования. Элементный состав покрытия и распределение элементов по глубине изучали с применением резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия, а повреждение структуры кремния – методом просвечивающей электронной микроскопии и методом РОР в сочетании с каналированием (РОР/КИ) ионов гелия. Установлено, что покрытие однородно по составу по всей толщине. Структура кремния повреждается лишь в начальный момент времени модифицирования образца, когда толщина осаждаемого покрытия меньше пробега ассистирующих ионов в материале покрытия. Уменьшение ускоряющего напряжения для ассистирующих ионов Zr^+ от 10 до 5 кВ приводит к увеличению толщины покрытия в ~1,5 раза при одинаковом времени модифицирования образцов кремния. Обнаружена зависимость повреждения структуры кремния от энергии облучающих ионов Co^+ , Zr^+ и W^+ . Концентрация смещенных атомов растет с энергией ионов металла, однако уровень деканалирования за пиком повреждений на спектрах РОР/КИ уменьшается с увеличением энергии ионов Co^+ , Zr^+ в системах Co – Si, Zr – Si и увеличивается с повышением энергии ионов W^+ в системе W – Si.

Ключевые слова: Co-, Zr- и W-покрытия, кремний, элементный состав, структура поверхности.

O. G. Bobrovich¹, I. S. Tashlykov²¹Belarusian State Technological University²Maxim Tank Belarusian State Pedagogical University**COMPOSITION AND DAMAGE OF SILICON AT DEPOSITION
OF METALLIC (Co, Zr, W) COATINGS UNDER ION ASSISTING**

The structure and composition of thin metal (Co, Zr, W) film produced by self ion assisted deposition on (100) Si wafers have been investigated. The analysis was carried out using the RBS/channeling and TEM methods. The film was found to have uniform thickness. The structure of silicon is damaged only in an initial moment of modifying of a sample, when the thickness of the deposited coating is less than the range of assisting ions in a coating material. It is estimated that the thickness of film increases ~1.5 times when accelerating voltage for assisting ions Zr^+ decreases from 10 up to 5 kV at an identical time of a deposition of a thin film. The dependence of the damage to the structure of silicon on the energy of the irradiating Co^+ , Zr^+ and W^+ ions is found. It is observed that the concentration of defects increases with the energy of ions, but a level of a dechanneling behind the damage peak decreases with the energy of Co^+ and Zr^+ ions and increases with the rise of energy of W^+ ions.

Key words: Co-, Zr- and W-coatings, silicon, elemental composition, surface structure.

Введение. Нанесение металлических покрытий в условиях ионного ассистирования проводили с использованием вакуумного резонансного плазменно-дугового ионного источника. Этот тип ионного источника с электродами, изготовленными из материала наносимого покрытия, позволяет одновременно получать регулируемые потоки ионов металла J_i и нейтральных атомов J_A осаждаемого металла.

В данной работе для создания покрытий применяется процесс нанесения металлических (Co, Zr, W) покрытий на поверхность кремния в условиях ассистирования ускоренными ионами

Co^+ , Zr^+ , W^+ . Для ассистирующих ионов Co^+ , W^+ ускоряющее напряжение равнялось 7, 15, 20 кВ и для Zr^+ – 5, 10 кВ. Время модифицирования кремния ионами Zr^+ составляло 1, 3, 6 ч, что позволяло получить различные ионные потоки при нанесении Zr-покрытий, а ионами Co^+ и W^+ также было различным, но ионные потоки при нанесении Co- и W-покрытий оставались одинаковыми. Вакуум в процессе осаждения покрытий в рабочей камере достигал $\sim 10^{-2}$ Па. Отношение плотности ионного потока к плотности нейтрального потока J_i / J_A составляло 0,02–0,45, что соответствовало росту покрытия на подложке [1, 2].

Для элементного анализа формируемых структур покрытие – подложка, распределения элементов по глубине, а также для изучения повреждения структуры кремния применялись метод резерфордского обратного рассеяния ионов гелия с $E_0 = 1,5$ МэВ, геометрией рассеяния $\theta_1 = 0^\circ$, $\theta_2 = 70^\circ$, $\theta = 110^\circ$ и с $E_0 = 2$ МэВ, геометрией рассеяния $\theta_1 = 0^\circ$, $\theta_2 = 12^\circ$, $\theta = 168^\circ$ в сочетании с каналированием (РОР/КИ), компьютерное моделирование спектров РОР по программе RUMP [3]. Энергетическое разрешение детекторов составляло 15 и 25 кэВ, а глубинное разрешение в кремнии – 13 и 22 нм. Структуру покрытие – подложка, сформированную ионно-ассистируемым нанесением металлических покрытий, исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL 3010. Изображение получали от поперечного сечения покрытия на кремнии, полученное «hand tools» методом, использующим малоугловую технику расщепления [4].

Основная часть. Экспериментальные спектры РОР ионов гелия от кремниевых образцов, обработанных ионами W^+ с одновременным осаждением покрытий W, показаны на рис. 1.

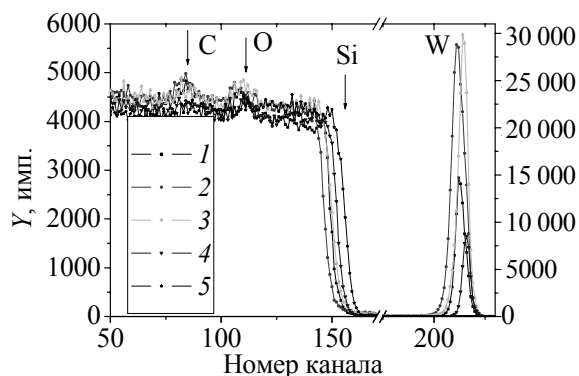


Рис. 1. Энергетические спектры обратного рассеяния ионов гелия с $E_0 = 1,5$ МэВ от структур W – Si, модифицированных ионно-ассистируемым нанесением W-покрытий при ускоряющем напряжении: 1 – 7 кВ; 2 – 15 кВ; 3 – 20 кВ; 4 – исходный образец структуры W – Si; 5 – исходный образец кремния

Вертикальными стрелками отмечены номера каналов, которые связаны с энергиями рассеяния ионов гелия на атомах соответствующих элементов, локализованных на поверхности образцов. В числе элементов, находящихся в поверхностном слое исследуемых материалов, на спектрах идентифицируются цирконий, а также C, O, Si. Сдвиг сигнала от кремния в область меньших номеров каналов на спектрах РОР, приведенных на рис. 1, свидетельствует о том, что на поверхности кристалла кремния образуется покрытие. Аналогичные закономерности

по элементному составу и росту покрытий на кремнии наблюдались на спектрах РОР от образцов Si, модифицированных Co и W.

Концентрационные, глубинные профили элементов в структурах покрытие – Si, полученные компьютерным моделированием спектров РОР ионов гелия, представлены на рис. 2.

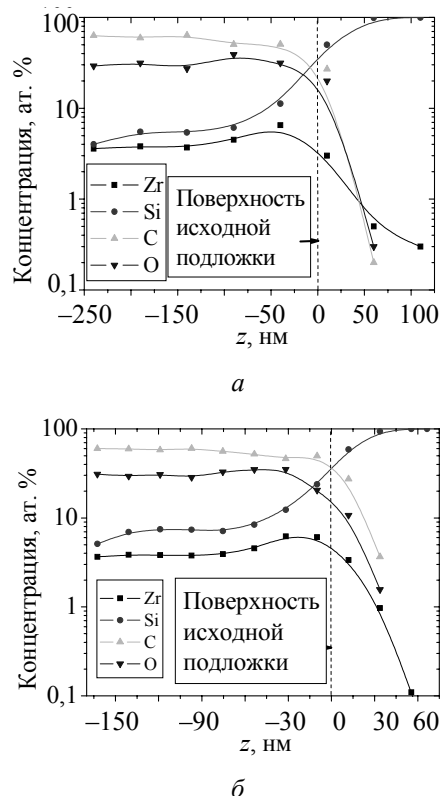


Рис. 2. Распределение элементов в структуре Zr – Si после ионно-ассистируемого нанесения Zr на кремний при ускоряющем напряжении: а – 5 кВ; б – 10 кВ.

Время модифицирования – 6 ч

Пунктирной линией выставлена поверхность исходной подложки кристалла кремния, которая является границей между покрытием и подложкой. На концентрационных профилях идентифицируемых элементов в структурах покрытие – Si (рис. 2) обнаруживается эффект глубинного проникновения циркония в кремний. Расчет среднего проективного пробега ионов циркония в кремнии R_p с учетом продольного разброса пробегов ΔR_p по программе TRIM дает значения $R_p \pm \Delta R_p = (12,9 \pm 4,3)$ нм (для $U = 5$ кВ) и $R_p \pm \Delta R_p = (20,0 \pm 6,5)$ нм (для $U = 10$ кВ). Глубина проникновения циркония в кремний больше 100 нм при ускоряющем напряжении 5 кВ, что в ~ 2 раза больше, чем при ускоряющем напряжении 10 кВ. Это объясняется различием в значениях плотности энергии, выделенной (ПЭВ) в каскаде атомных

столкновений при нанесении покрытия (таблица), которые также различаются в 2 раза для ускоряющих напряжений 5 и 10 кВ. Аналогичная зависимость глубинного проникновения ионов и толщины покрытия от ПЭВ наблюдалась нами также ранее [5].

Распределение циркония в покрытии составляет 3–4 ат. % по всей толщине покрытия с увеличением до 5–7 ат. % к границе покрытие – подложка. Толщина покрытия с увеличением времени модифицирования, как и стоило ожидать, растет. При времени облучения 1 ч толщина покрытия составляет ~20 нм, 3 ч – ~50 нм и 6 ч – ~240 нм. Средняя скорость роста осаждаемого металлсодержащего покрытия на кремнии равна 0,5 нм/мин. Как следует из сравнения концентрационных профилей (рис. 2), уменьшение ускоряющего напряжения для ассистирующих ионов Zr^+ от 10 до 5 кВ приводит к увеличению толщины покрытий от ~165 до ~240 нм при одинаковом времени модифицирования образцов кремния. Это связано с различной интенсивностью процессов распыления осаждаемого покрытия при различных энергиях ассистирующих ионов и активацией миграционных процессов в результате управляемого энерговыделения в каскаде атомных столкновений при нанесении покрытия в условиях ассистирования ионами Zr^+ .

ПЭВ в структурах покрытие – кремний

Мишень	Ион	U , кВ	ПЭВ, эВ/атом
(100) Si	Zr	5	0,66
		10	0,33
	Co	7	0,38
		15	0,08
	W	7	0,92
		15	0,20
		20	0,11

Для изучения совершенства структуры кристаллов, дефектообразования в приповерхностных слоях ионно-имплантированных кристаллов кремния анализируются каналированные спектры ROP. На рис. 3 показаны энергетические осевые спектры обратного рассеяния кристаллов (100) Si, модифицированных нанесением Co в условиях ионного Co^+ ассистирования. Осевой выход ориентированного спектра в области 130–160 каналов, связанный с повреждением в кристалле Si, растет с увеличением ускоряющего напряжения для ионов Co^+ , ассистирующего нанесение Co-покрытий.

Изменение уровня деканалирования за пиком повреждений обнаруживает неоднозначную зависимость от энергии ионов Co^+ (спектры 1–3,

рис. 3) и W^+ . Наблюдается рост деканалирования с увеличением энергии в системе W–Si и уменьшение в системе Co–Si. Этот факт может быть связан с формированием в кремнии дефектов структуры разного типа при облучении ионами Co^+ , W^+ . Характер повреждения на спектрах ROP каналированных ионов отражает тот факт, что структура кремния повреждается лишь в начальный момент времени модифицирования образца, когда толщина осаждаемого покрытия меньше пробега ассистирующих ионов в материале покрытия. Слоеое содержание смещенных из узлов атомов в образцах кремния, модифицированных ионно-ассистируемым нанесением покрытий при различном времени модифицирования кристаллов Si, составляет $5 \cdot 10^{16}$ – $8 \cdot 10^{16}$ атом/см². Ионно-ассистируемое осаждение покрытий на структуры металлическое (Co, W) покрытие – кремний, созданные предварительным вакуумным осаждением на кремний покрытий при $U=0$, позволяет снизить дефектность в поверхностном слое кремния размером 30–40 нм.

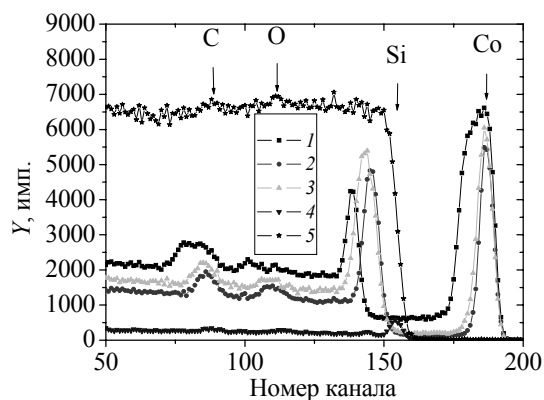


Рис. 3. Энергетические (100) осевые спектры ионов гелия с $E_0 = 1,5$ МэВ от кремния, модифицированного нанесением Co в условиях ассистирования ионами Co^+ при ускоряющем напряжении: 1 – 7 кВ; 2 – 15 кВ; 3 – 20 кВ; 4 – исходный кремний; 5 – случайный спектр кремния

Концентрация смещенных из узлов атомов кремния уменьшается в 1,7–3,7 раза при одинаковых условиях осаждения покрытия на кремний и на структуру металлическое покрытие – кремний. Толщина покрытия зависит от параметра J_i / J_A , который при проведении опытов изменялся в интервале 0,02–0,45 ион/атом, и уменьшается с его увеличением.

Распределение концентрации дефектов в кремнии по глубине $N_d(z)$, рассчитанное на основе спектров ROP, которые получены с применением метода ROP/КИ от образцов Si, модифицированных ионно-ассистируемым нанесением покрытий, показано на рис. 4.

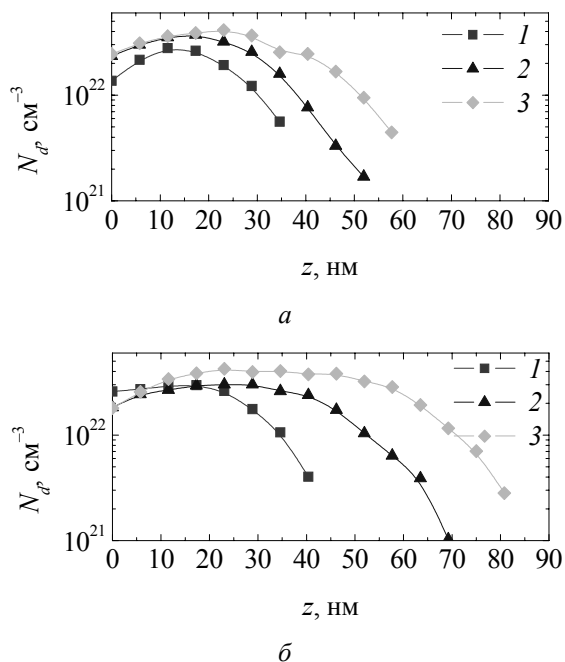


Рис. 4. Профили распределения дефектов в Si, модифицированном ионно-ассистируемым нанесением Co (а) и W (б) при ускоряющем напряжении: 1 – 7 кВ; 2 – 15 кВ; 3 – 20 кВ

Исследование дефектообразования в Si методом РОР/КИ показало, что концентрация дефектов в приповерхностном слое кристалла растет с увеличением энергии ассистирующих ионов Co^+ , Zr^+ и W^+ . Глубина максимальной концентрации дефектов сравнима с глубиной проникновения ионов с соответствующими энергиями в кремнии, и при этом максимум нарушений смещается в глубину кристалла с увеличением энергии ионов.

На рис. 5 представлена структура Zr-покрытия, осажденного на пластины (100) Si при ионном ассистировании.

Дефекты, наблюдаемые в кремнии (рис. 5, а) вблизи границы раздела Zr-покрытия и кремния, являются результатом облучения пластин (100) Si ионами Zr^+ на начальной стадии осаждения покрытия. Покрытие на кремнии однородно по составу по всей толщине. На рис. 5, б приведено распределение концентрации радиационных дефектов в кремнии по глубине $N_d(z)$, рассчитанное на основе спектров РОР/КИ от образцов (100) Si, модифицированных ионно-ассистируемым нанесением покрытий. Глубина максимальной концентрации дефектов сравнима с глубиной проникновения ионов Zr^+ с соответствующими энергиями в кремнии. Полная глубина дефектного слоя в кремнии составляет ~55 нм, что подтверждается прямым наблюдением нарушенного слоя вблизи границы поверхности исходной подложки на рис. 5, а.

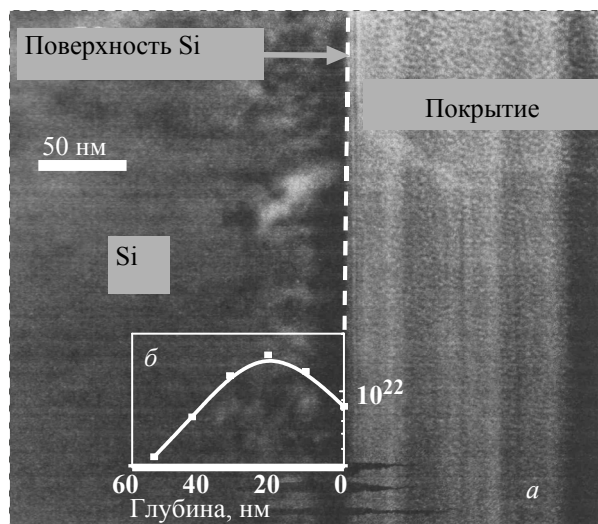


Рис. 5. ПЭМ-изображение поперечного сечения покрытия, осажденного на (100) Si в условиях ассистирования ионами Zr^+ при ускоряющем напряжении 10 кВ (а), и профиль распределения концентрации дефектов по глубине в кремнии (б)

Заключение. В результате выполненной работы с применением метода РОР установлено, что в состав получаемых покрытий на кремнии входят атомы наносимого металла (Co, Zr или W), технологические примеси углерода и кислорода из вакуумной камеры, а также Si вследствие встречной диффузии из подложки в покрытие. Процесс осаждения покрытия стабилизируется при достижении толщины покрытия ~100 нм, и атомные концентрации элементов покрытия по всей толщине покрытия не изменяются, увеличиваясь для Si и уменьшаясь для Co, Zr, W, C, O к границе поверхности исходной подложки кремния.

При уменьшении ускоряющего напряжения для ассистирующих ионов толщина покрытия увеличивается при одинаковом времени модифицирования образцов кремния, что связано с разной интенсивностью процессов распыления осаждаемого покрытия при различных энергиях ассистирующих ионов и активацией миграционных процессов в результате управляемого энерговыделения в процессе осаждения покрытия.

Методами ПЭМ и РОР/КИ обнаружено, что кристалл кремния повреждается лишь в начальный момент времени модифицирования образца. Глубина максимальной концентрации дефектов сравнима с глубиной проникновения ионов с соответствующими энергиями в кремнии, и при этом максимум нарушений смещается в глубину кристалла (100) Si с увеличением энергии ионов.

Литература

1. Carter G., Colligon J., Tashlykov I. S. A simple theory and experimental investigation of ion assisted deposition of cobalt on silicon // *J. of Advanced Materials*. 1999. Vol. 5, no. 1. P. 1–6.
2. Бобрович О. Г., Ташлыков И. С. Формирование на графите металлсодержащих покрытий в условиях ионного ассистирования // *Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 5-й Междунар. конф.*, Минск, 6–9 окт. 2003 г. / БГУ. Минск, 2003. С. 326–328.
3. Doolittle L. R. A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 1986. Vol. B15. P. 227–238.
4. McCaffrey J. P. Two view thin solid film sample preparation by hand tools for transmission electron microscopy // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1992. Vol. 254. P. 109–113.
5. On the efficiency of deposited energy density for ion beam mixing processes with ions implanted during and after thin metal film deposition / I. S. Tashlykov [et al.] // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1993. Vol. B80/81. P. 98–101.

References

1. Carter G., Colligon J., Tashlykov I. S. A simple theory and experimental investigation of ion assisted deposition of cobalt on silicon. *J. of Advanced Materials*, 1999, vol. 5, no. 1, pp. 1–6.
2. Bobrovich O. G., Tashlykov I. S. [Formation of metalliferous coats on graphite by means of ion assisted deposition]. *Vzaimodeystviye izlucheniya s tverdyim telom: materialy mezhdunarodnoy konferentsii*. [Interaction of Radiation with Solid: Materials of the 5-th International Conference]. Minsk, 2003, pp. 326–328 (In Russian).
3. Doolittle L. R. A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, 1986, vol. B15, pp. 227–238.
4. McCaffrey J. P. Two view thin solid film sample preparation by hand tools for transmission electron microscopy. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1992, vol. 254, pp. 109–113.
5. Tashlykov I. S., Belyi I. M., Bobrovich O. G., Kalbitzer S., Meyer O., Wolf G. K., Enders B. On the efficiency of deposited energy density for ion beam mixing processes with ions implanted during and after thin metal film deposition. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, 1993, vol. B80/81, pp. 98–101.

Информация об авторах

Бобрович Олег Георгиевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: olegbobrovich@belstu.by

Ташлыков Игорь Серафимович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики. Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка (220050, г. Минск, ул. Советская, 18, Республика Беларусь). E-mail: tashl@bspu.unibel.by

Information about the authors

Bobrovich Oleg Georgievich – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olegbobrovich@belstu.by

Tashlykov Igor Serafimovich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, the Department of Physics. Maxim Tank Belarusian State Pedagogical University (18, Sovetskaya str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tashl@bspu.unibel.by

Поступила 04.03.2015