

В.Г. ЛИТОВЧЕНКО, В.П. МЕЛЬНИК, Б.М. РОМАНЮК

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України  
(Просп. Науки, 41, Київ 03028)

УДК 53.043; 53.091;  
534.16

## ФОРМУВАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ ФАЗ ПРИ АКУСТО-СТИМУЛЬОВАНОМУ ІОННО-ПРОМЕНЕВОМУ СИНТЕЗІ

*Представлено результати досліджень взаємодії прискорених іонів з твердим тілом при *in situ* ультразвуковій обробці. Запропонований комбінований метод акусто-стимульованого іонно-променевого легування (синтезу) твердотільних мішеней дозволяє ефективно управляти перерозподілом радіаційних дефектів, які виникають під час взаємодії прискорених частинок з твердим тілом. Використання цього методу дозволяє впливати на швидкість протікання квазіхімічних реакцій в нанорозмірних структурах, стимулювати прискорення або уповільнення процесів масопереносу і змінювати умови формування, росту або розпаду фаз у твердотільних матрицях.*

*Ключові слова:* іонна імплантація, ультразвукове збудження, дефекти, дифузія, нанокластери, приховані шари.

### 1. Вступ

Іонно-стимульовані процеси зародження та формування фаз у твердому тілі відбуваються в нерівноважних умовах і за високої концентрації радіаційних дефектів [1, 2]. Висока концентрація дефектів визначає характер і тип квазіхімічних реакцій в твердому тілі. Виникає потреба у застосуванні нових ефективних методів для управління системою радіаційних дефектів, що дозволило б впливати на технологічні процеси формування фаз у нанорозмірних структурах [3]. Для цього було запропоновано комбінований метод управління системою радіаційних дефектів у нанорозмірних поверхневих шарах шляхом одночасного ультразвукового (УЗ) збудження мішені і її опроміненні потоком прискорених іонів [4].

Взаємодія УЗ-хвилі з дефектами в анізотропному напівпровідниковому кристалі має складний характер, особливо при динамічній генерації точкових дефектів та акустичних хвиль іонним пучком. У цьому випадку відбувається багаточасткова взаємодія ультразвукових (УЗ) хвиль з плазмовими, поляритонними, геліконними та іншими збудженнями кристалічної ґратки, в результаті чого виникають хвильові моди з різними частотами [5]. Необхідно також враховувати, що в проце-

сі імплантації виникають метастабільні структурні комплекси з часом життя, співмірним з періодами коливань УЗ-хвиль [6]. Дія УЗ-хвилі на такі комплекси може спричинити локальне вивільнення значної енергії, що суттєво прискорює дифузію домішок і дефектів.

Було досліджено низку ефектів, які мають місце при застосуванні такого методу для іонно-променевого синтезу нанокластерів [7–9], прихованих діелектричних шарів [10, 11], окислення металевих плівок [12–14], аморфізації поверхневого шару кремнію [15–18] та введенні електрично-активних домішок [19–21], а також для релаксації механічних напружень в нанорозмірних тонкоплівкових системах [22]. Необхідно зазначити, що ефекти, про які буде йти мова, спостерігаються лише, якщо процес іонної імплантації проводився одночасно з ультразвуковою обробкою (УЗО) мішені. УЗ обробка до або після імплантації не приводила до жодного з цих ефектів і не впливала на їх величину.

### 2. Методика експериментів

Введення ультразвукової хвилі в кремнієву пластину під час акусто-стимульованого іонно-променевого легування (синтезу) забезпечував спеціально розроблений тримач зразків, схема якого зображена на рис. 1.

© В.Г. ЛИТОВЧЕНКО, В.П. МЕЛЬНИК,  
Б.М. РОМАНЮК, 2015

Напруга на контакти УЗ перетворювача подавалась від ВЧ-генератора з частотою, близькою до резонансної частоти перетворювача. На робочій поверхні пластини кремнію розміщувався УЗ-детектор, сигнал з якого фіксувався на аналізаторі спектра. Це дозволяло не тільки оптимізувати умови введення УЗ коливань в пластину від ВЧ-генератора, а й контролювати в процесі імплантації зміни спектра коливань та генерацію акустичних хвиль під дією іонного променя. Було встановлено, що ефекти впливу УЗО проявляються в діапазоні частот від 0,7 до 9 МГц і потужності збудження мішені, більшою за 0,1 Вт/см<sup>2</sup>. Ефекти посилюються зі збільшенням потужності УЗО. При потужності УЗО >1,5 Вт/см<sup>2</sup> відбувається інтенсивний розігрів мішені і тримача.

### 3. Результати експериментів

#### 3.1. Іонно-променева аморфізація кремнію при ультразвуковому збудженні матриці

Аморфізація поверхневого шару, яка супроводжує процес високодозової іонної імплантації, широко використовується для зменшення ефекту каналювання, а також відіграє важливу роль при формуванні/перерозподілі профілів залягання легуючих домішок під час температурних процесів. Процеси аморфізації також мають фундаментальний інтерес для радіаційної фізики твердого тіла.

Було досліджено вплив УЗО на аморфізацію кремнієвої матриці при імплантації іонів аргону. На рис. 2 зображено спектри зворотного резерфордівського розсіювання іонів зразків, імплантованих аргонном з (крива 1) та без (крива 2) УЗ впливу в процесі імплантації. Для порівняння також наведено спектр контрольного (не імплантованого) зразка (крива 3), та спектр, знятий в режимі довільного падіння іонного пучка (крива 4).

Ширина піка в спектрах РОР характеризує товщину аморфної області. Видно, що *in situ* УЗ обробка суттєво впливає на структуру (дефектність) приповерхневої області монокристалічного кремнію. Без УЗО поблизу поверхні існує збагачений дефектами шар (~28 нм) і під ним прихований аморфний шар. Наявність УЗО приводить до формування аморфного шару безпосередньо з поверхні Si. Товщина аморфного шару при УЗ дії приблизно в 1,3 раза більша.

#### 3.2. Релаксація механічних напружень в плівках SiGe при імплантації іонів He<sup>+</sup> з *in situ* ультразвуковими обробками

Були вивчені також двокомпонентні структури SiGe, які, як відомо, у вихідному стані є напруженими. Механічні напруження в тонких шарах (80–150 нм) SiGe, вирощених на підкладці Si, можуть бути релаксовані за допомогою імплантації іонів Н або He і термічного відпалу [21]. Проте ступінь релаксації залежить від технологічних режимів, і процес вимагає вдосконалення при збереженні низької густини дислокацій. Ступінь релаксації в зразках на різних етапах виготовлення таких структур може бути визначений за даними рентгенівської дифракції.

На рис. 3 наведено спектри рентгенівської дифракції для 300 нм-SiGe/Si зразків на різних ста-

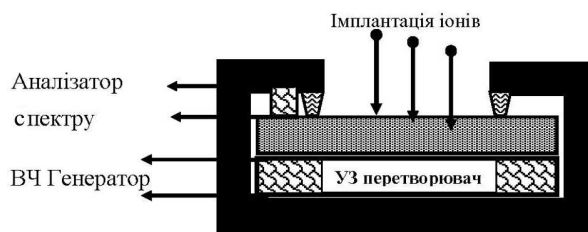


Рис. 1. Схема тримача для *in situ* УЗО при іонному опроміненні

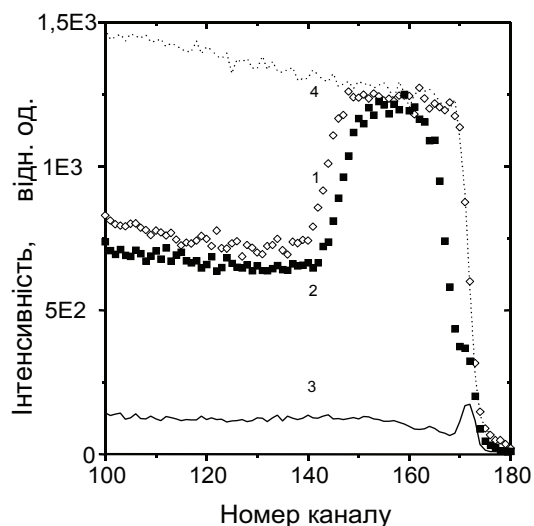


Рис. 2. Спектри зворотного резерфордівського розсіювання іонів для зразків Si: 1 – імплантованих іонами Ag<sup>+</sup> (150 кеВ) з УЗ; 2 – імплантованих без використання УЗ; 3 – не імплантованих; 4 – довільний спектр

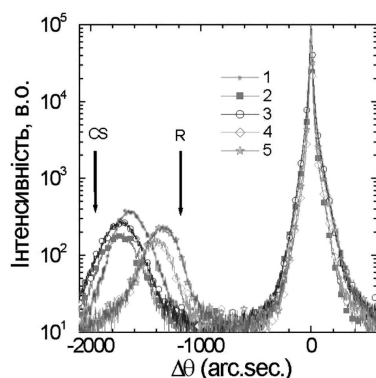


Рис. 3. Рентгенівські дифракційні криві зразків з обробками: вихідна (1), після імплантації (2) без УЗО, після імплантації (3) з УЗО, відпалена після імплантації без УЗО (4), відпалена після імплантації з УЗО (5)

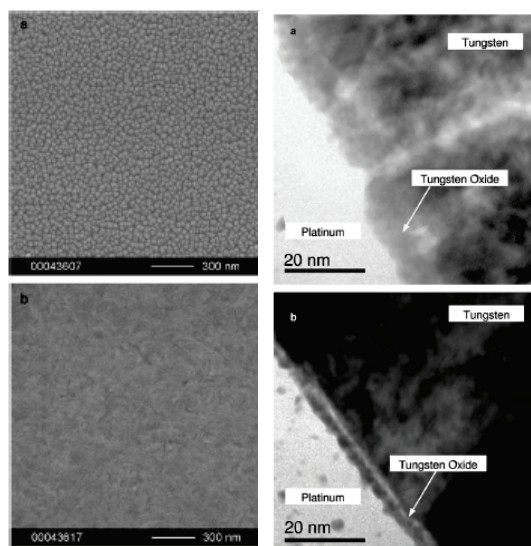


Рис. 4. ТЕМ-зображення поверхневої плівки окису вольфраму: праворуч – поверхня, ліворуч – поперечний переріз зразків: без УЗО (а) і з УЗО (б)

діях виготовлення. Стрілками на рисунку показано позиції максимумів для повністю релаксованої (R) та когерентно напруженої (S) плівки.

Ступінь релаксації  $R$  визначалась як:

$$R = \frac{a_{\text{SiGe}}^{\perp} - a_{\text{Si}}}{a_{\text{SiGe}}^{\parallel} - a_{\text{Si}}} \cdot 100\%,$$

де  $a_{\text{SiGe}}^{\perp}$ ,  $a_{\text{SiGe}}^{\parallel}$  – параметри ґратки SiGe шару перпендикулярно та паралельно поверхні, відповідно;  $a_{\text{Si}}$  – параметр ґратки Si.

Використання УЗО дозволяє збільшити ступінь релаксації (крива 5) при однакових дозах імплантації та умовах відпалу. Максимальне значення загальної  $R$  сягає 82% (значно більше, ніж без УЗО) для зразків з товщиною SiGe шару 300 нм при потужності УЗО до 1,5 Вт/см<sup>2</sup>.

### 3.3. Акусто-стимульоване іонно-плазмове окислення плівок вольфраму

Інша задача полягала в отриманні тонких шарів окису вольфраму з різкою межею поділу фаз. Вольфрамова фольга проходила електро-хіміко-механічне полірування, що забезпечило поверхневу шорсткість не більше 2 нм. Окислення проводилось в реактивній кисневій плазмі при потужності 50 Вт і робочому тиску 0,5 Па. УЗ коливання з частотою 5 МГц і потужністю 1 Вт/см<sup>2</sup> збуджувались в плівці безпосередньо під час окислення. Після окислення зразки переміщувались в аналітичну камеру (без експозиції на повітрі) для досліджень методами рентгенівської фотоелектронної (РФЕС) та мас-спектроскопії.

Пік 4f чистого неокисленого вольфраму складається з дублетного піка: з енергіями зв'язку 31,15 еВ для W 4f<sub>7/2</sub> і зміщеної відносно нього на 2,15 еВ другої компоненти, зумовленої спин-орбітальним розщепленням.

Експозиція поверхні вольфраму в кисневій плазмі призводить до окислення поверхні, і появи другого дублетного піка з енергіями зв'язку 35,28 еВ для W 4f<sub>7/2</sub> і зміщеним на 2,14 еВ спин-орбітальним розщепленням. Цей дублет відповідає окисленому стану W<sup>6+</sup>, і збільшення часу експозиції в плазмі підвищує його інтенсивність і зменшує інтенсивність першого дублета (31,15 еВ). Ріст інтенсивності дублета, пов'язаного з окисленим станом (~36 еВ), і зменшення, пов'язаного з металевим станом (~36 еВ), йде більш швидко для випадку окислення без УЗО. Тобто, іонно-плазмове окислення поверхні вольфраму з УЗО забезпечує формування тонкого щільного шару оксиду вольфраму, який характеризується низьким вмістом порожнин. Внутрішній інтерфейс WO<sub>2</sub>/W при окисленні з УЗО є дуже різким порівняно зі звичайним плазмовим окисленням.

Електронно-мікроскопічні зображення (рис. 4) підтверджують висновок, який ґрунтується на

приведених вище результатах про формування в умовах УЗО (б) тонкої ( $\sim 5$  нм) щільної плівки окислу вольфраму на відміну від пористої плівки, яка формується за умов звичайного плазмового окислення (а).

На рис. 5 наведено результати пошарового ВІМС аналізу зразків після експозиції в плазмі впродовж 3600 секунд.

Як можна бачити з рис. 5, профіль розподілу оксидної фази вольфраму ( $\text{WO}_3^-$  сигнал) для зразків з УЗО має різкий спад на глибині 5–6 нм, тоді як в зразках без УЗО спостерігається плавний спад інтенсивності сигналу на глибину більше 10 нм. Така поведінка сигналу узгоджується з даними РФЕС про різну товщину поверхневого шару окислу вольфраму. Глибинний розподіл сигналу  $\text{OH}^-$  також кардинально відрізняється в цих зразках. Велика інтенсивність виходу іонів  $\text{OH}^-$  притаманна пористим і нещільним мішеням. Рівень цього сигналу на порядок менше в зразку з УЗО.

### 3.4. Особливості іонно-променевого формування металевих нанокластерів у діоксиді кремнію при ультразвуковому збудженні підкладки

Наступний розділ стосується вивчення механізмів формування нанокластерів в умовах дії ультразвуку. Було проведено серію експериментів по іонно-променевому синтезу металевих (мідь, срібло) нанокластерів в  $\text{SiO}_2$  матриці. У ролі стимулюючого фактора зародження і прискореного росту таких кластерів використовувалась *in situ* УЗО підкладки.

Для імплантованих іонів металу є велика ймовірність їх окислення або силіцидоутворення. Тому для ефективного формування металевих нанокластерів у матриці діоксиду кремнію необхідно забезпечити умови, в яких швидкість реакцій окислення та силіцидоутворення буде мінімізована, але процес кластеризації атомів металу буде відбуватись досить швидко. Такі умови можуть бути реалізовані: а) при відносно невисоких температурах після імплантаційного відпалу, для уповільнення силіцидоутворення, б) при високій концентрації дефектів вакансійного типу в області формування кластерів для забезпечення їх прискореної нуклеації і росту.

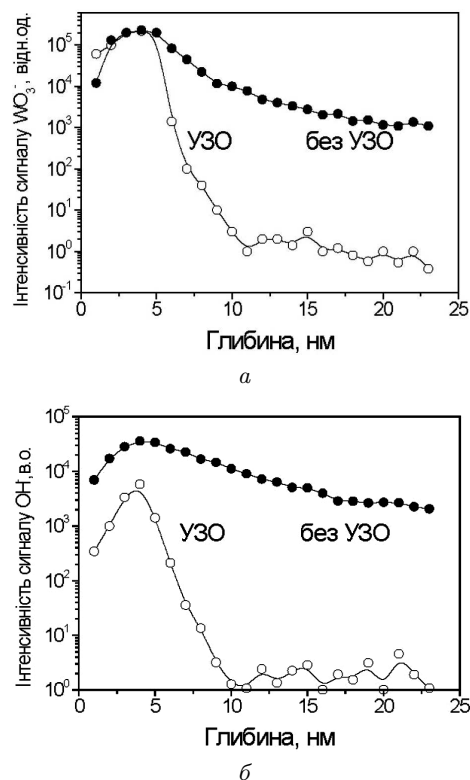


Рис. 5. ВІМС профілі розподілу по глибині інтенсивності виходу іонів  $\text{WO}_3^-$  (а) та  $\text{OH}^+$  (б) після 3600 секундної експозиції в кисневій плазмі

Імплантація іонів міді  $^{63}\text{Cu}^+$  з енергією 50 кеВ в інтервалі доз  $1\text{--}5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  проводилась в плівку  $\text{SiO}_2$  товщиною 100 нм. Частина зразків імплантувалась в умовах УЗО, 9 МГц, потужність УЗО варіювалась в діапазоні  $0,1\text{--}0,5 \text{ Вт/см}^{-2}$ .

У зразках без УЗО нанокластери відсутні і лише за наявності надлишку (з УЗО) вакансій процес нуклеації міді має місце. Утворення нанокластерів міді в зразках без УЗО починається лише при дозі імплантації  $2,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

При збільшенні концентрації міді в п'ять разів (доза імплантації  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) утворення преципітатів міді активно відбувається як при імплантації з УЗО, так і без неї (рис. 6).

З рисунка видно, що розмір нанокластерів у випадку акусто-стимульованого синтезу (а) сягає 5–6 нм, тоді як при звичайній імплантації – лише 2,5 нм.

Імплантацію іонів срібла  $^{108}\text{Ag}^+$  з енергією 40 кеВ і дозою  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  проводили в термічно



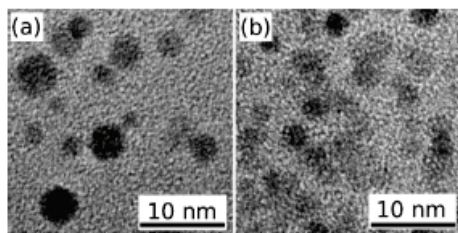


Рис. 6. ТЕМ-зображення кластерів міді в плівці  $\text{SiO}_2$ , синтезований імплантацією іонів  $^{63}\text{Cu}^+$ ,  $D_{\text{Cu}} = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ : а – імплантація з УЗО, б – без УЗО

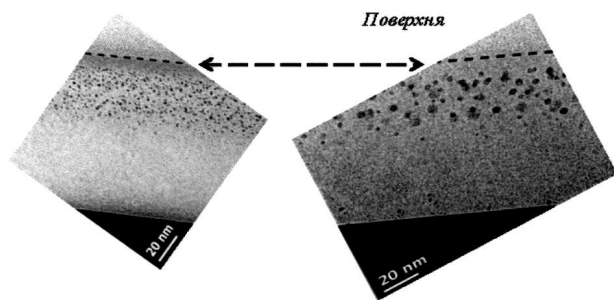


Рис. 7. ТЕМ-зображення плівок  $\text{SiO}_2$  з нанокластерами срібла, сформованими іонною імплантацією: а – без УЗО, б – з *in situ* УЗО

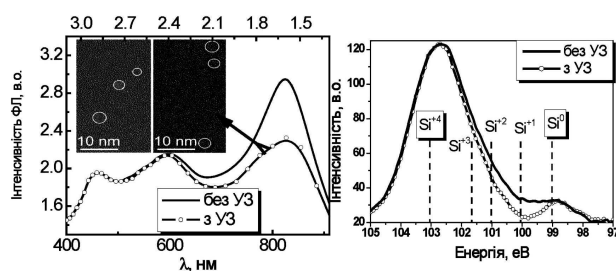


Рис. 8. Спектри ФЛ (а) та дані рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (б) для структур із Si-нк, отриманих методом іонної імплантації, з УЗО обробкою та без неї

Відносна інтегральна інтенсивність стану окисленості кремнію

	$\text{Si}^0$	$\text{Si}^{1+}$	$\text{Si}^{2+}$	$\text{Si}^{3+}$	$\text{Si}^{4+}$
З УЗО	9,48%	1%	0%	0%	89,52%
Без УЗО	9,6%	3,27	1,55%	6,25	79,33%

виращену плівку  $\text{SiO}_2$  товщиною 100 нм. Частина зразків імплантувалась в умовах *in situ* УЗО, 5 МГц, і потужністю 1 Вт/см<sup>2</sup>. Після імплантації зразки відпалювались у вакуумі при 550 °С,

20 хвилин. На рис. 7 наведено ТЕМ-зображення плівки диоксиду кремнію зі срібними кластерами, сформованими під час відпалу зразків.

Як і у випадку з синтезом кластерів міді (рис. 6), розмір сформованих під час термічного відпалу преципітатів срібла значно більший у випадку акусто-стимульованого іонно-променевого синтезу. Середній розмір нанокластерів становить для зразків, які були імплантовані без і з УЗО: відповідно  $1,9 \pm 0,35$  нм і  $3,4 \pm 0,65$  нм. Отже, маємо прямий доказ стимулювання росту нанокластерів під дією комбінованої (УЗО + імплантація) обробки.

### 3.5. ФЛ структур з Si нанокластерами, отриманих методом акусто-стимульованої іонної імплантації

При формуванні кремнієвих нанокластерів в  $\text{SiO}_2$  матриці шляхом високодозової імплантації іонів кремнію розмір сформованих кластерів слабо залежить від інтенсивності і частоти УЗО. Дані ПЕМ підтверджують формування масиву нанокластерів приблизно однакового розміру та практично однакової концентрації як при звичайній імплантації, так і з УЗО (рис. 8, а, вставка). Однак, спектри фотолумінесценції (ФЛ) мають суттєві відмінності.

Оскільки смуга ФЛ 1,5–1,6 еВ, згідно з [23], може бути також пов'язана з рекомбінацією через електронні стани меж поділу нанокластери Si– $\text{SiO}_2$ , то для дискримінації можливих механізмів впливу УЗО обробки на інтенсивність ФЛ ми дослідили рентгенівські фотоелектронні спектри таких структур (рис. 11, б).

Розкладання рентгенівських фотоелектронних спектрів на елементарні складові, згідно з [9], демонструє наявність п'яти елементарних компонентів у спектрі Si-2p, які відповідають різному ступеню окисленості кремнію в матриці (тобто різним  $\text{Si}_n\text{O}_m$  кластерам). У таблиці наведено розраховану відносну інтегральну інтенсивність стану окисленості кремнію. Компонента  $\text{Si}^0$  відповідає неокисленому кремнію (нанокластери),  $\text{Si}^4$  – повністю окисленому кремнію (матриця  $\text{SiO}_2$ ), а інші компоненти – проміжним станам окисленості.

Дані РФЕС показують, що у випадку використання УЗО обробки межа поділу Si-нк/ $\text{SiO}_2$  формується більш досконалою (практично відсутній 1-, 2- та 3-кратно окислений кремній). Саме в цьому ви-

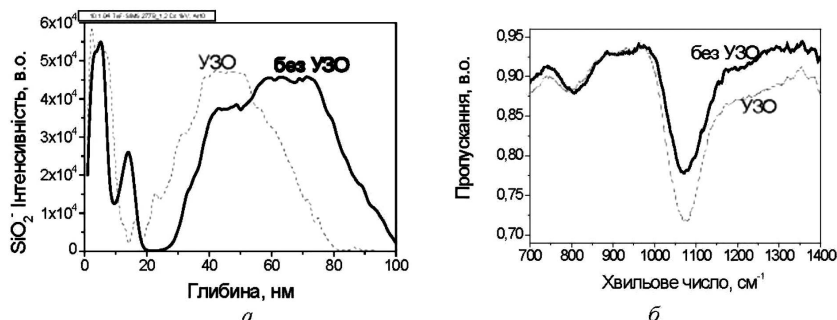


Рис. 9. ВІМС профілі розподілу кисню (а) та спектри ІЧ-поглинання (б) в структурах з прихованим шаром SiO<sub>2</sub>

падку і спостерігається суттєве зменшення інтенсивності смуги ФЛ з максимумом 800 нм. Тобто зменшення “перехідного” субоксидного шару SiO<sub>x</sub> на межі між нанокластером та SiO<sub>2</sub> супроводжується зменшенням ФЛ. Інтенсивність ФЛ смуги 800 нм та загальна концентрація субоксидних станів зменшуються зі збільшенням потужності УЗ обробки.

Зважаючи на те, що середній розмір Si-нк та їх розподіл за розмірами практично не змінюється при УЗ обробці, аналогічний характер залежності інтенсивності ФЛ та концентрації субоксидних станів від прикладеної потужності УЗ хвилі свідчить, що смуга в області 800 нм пов’язана з субоксидними станами на межі поділу Si-нк/SiO<sub>2</sub>.

### 3.6. Вплив ультразвуку на формування структур кремній-на-діелектрику

Ще однією актуальною для мікроелектроніки є структура з утопленням (прихованим) діелектричним шаром. При іонно-променевому синтезі утоплених діелектричних шарів за рахунок високодозової імплантації кисню в кремнієву пластину ультразвукове збудження ефективно впливає лише на зародження діелектричної фази на початкових етапах відпалу. Це пов’язано з високою локальною концентрацією вакансій в приповерхневій області і, відповідно, процес окислення та заповнення всіх вакансійних комплексів відбувається дуже швидко (кілька хвилин). Для з’ясування впливу акусто-стимульованої імплантації на процеси іонно-променевого формування прихованих шарів оксиду та нітриду кремнію були проведені такі експерименти. Для формування прихова-

них шарів було використано імплантацію іонів N<sub>2</sub><sup>+</sup> або O<sub>2</sub><sup>+</sup> з енергією 65 кеВ і дозою 1·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>. Ультразвукові коливання в пластинах генерувались з частотою 2 МГц. Після імплантації зразки відпалювались в середовищі Ag в інтервалі температур 1000–1200 °С.

Для досліджень профілів розподілу домішок використовували метод часопробної мас-спектрометрії вторинних іонів (ToF-SIMS IV) у режимі розпилення мішені іонами Cs<sup>+</sup> при енергії 0,5 кВ і Ag<sup>+</sup> з енергією 10 кВ для генерації вторинних іонів. Також досліджувались спектри інфрачервоного пропускання для аналізу структури і складу вбудованого діелектричного шару. Профілі розподілу кисню в зразках після імплантації кисню і відпалу наведені на рис. 9.

Як видно з рисунка, в зразках, які імплантувались з *in situ* УЗО, спостерігається помітний зсув профілю розподілу кисню (пунктирна крива) до поверхні і збільшення концентрації в максимумі (рівень сигналу практично відповідає сигналу для SiO<sub>2</sub> фази) у порівнянні зі звичайною імплантацією. Спектри ІЧ поглинання також демонструють більш ефективне поглинання світла, пов’язане з більшим вмістом оксидної фази кремнію в зразках з УЗО. У випадку імплантації азоту зміни в профілях розподілу незначні, хоча для зразків з УЗО спостерігається певне зміщення профілю до поверхні.

Отже, УЗО при синтезі прихованих шарів діоксиду кремнію доцільно використовувати в умовах відносно невисоких концентрацій кисню (нижче стехіометрії SiO<sub>2</sub>) для створення областей зародження фаз та/або для спрямованого дифузійного переміщення імплантованої домішки.

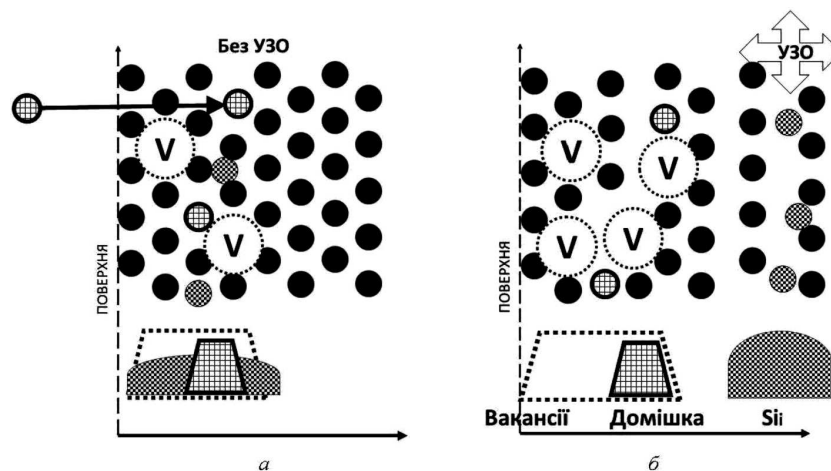


Рис. 10. Розподіл радіаційних дефектів після імплантації (а) та після імплантації з *in situ* УЗО (б)

Тому *in situ* УЗО сама по собі не може бути методом покращання якості прихованих діелектричних шарів, оскільки швидкий ріст преципітатів в умовах високої концентрації як кисню, так і вакансій може спричинити оточення окремими кремнієвих острівців великого розміру суцільним шаром  $\text{SiO}_2$ . Надалі такі кремнієві включення не зможуть прокислитись через низьку проникність оточуючої їх плівки.

#### 4. Обговорення моделі та механізмів акусто-стимульованої імплантації

Ефективність використання УЗ-обробок зумовлена тим, що у випадку дії ультразвуку реалізується ситуація великої інтенсивності потоку фононів у збуджуваній речовині навіть при відносно малих амплітудах коливань [24]. Дійсно, середня густина механічної енергії  $E_{\text{уз}}$ , яка передається акустичною хвилею певному об'єму твердого тіла:

$$E_{\text{уз}} = \frac{1}{2} \rho \omega_{\text{уз}}^2 U_{\text{oi}}^2,$$

де  $\rho$  – густина твердого тіла,  $U_{\text{oi}}$  – деформація,  $\omega_{\text{уз}}$  – частота УЗ хвилі квадратично зростає з частотою УЗ хвилі. Тому це легко забезпечує виникнення різноманітних нелінійних процесів, що приводить до інтенсивного дефектоутворення (або, навпаки, заліковування дефектів) у місцях ослабленої ґратки – дислокаціях, кластерах, штучно створених (як у випадку іонної імплантації) шарів, збагачених точковими дефектами та ін.

Зниження локальної густини твердого тіла та термодинамічного потенціалу приводить до зменшення порога структурних перетворень в цій області (упорядкування, стимульованої дифузії, генерації більш високих частот УЗ у зв'язку з нелінійністю системи). Нелінійність поглинання енергії, що може з'являтися зі збільшенням амплітуди УЗ хвиль, приводить до включення додаткових ефектів, зокрема виникнення потужної імпульсної ударної хвилі, поглинання якої на радіаційних дефектах є аномально високим.

Звернімо увагу на ефект перерозподілу точкових дефектів УЗ хвилею, який спостерігався в описаних дослідках. У випадку імплантації без УЗО області локалізації вакансій, міжвузлових атомів та імплантованої домішки практично збігаються. При УЗО атоми віддачі, які генеруються під час взаємодії прискореної частинки з поверхневим шаром, знаходяться у полі механічних напружень змінного знака. Вглибині мішені виникають області розтягу та стискування. Для міжвузлового атома кремнію ( $\text{Si}_i$ ) або атома віддачі з кінетичною енергією, достатньою для подолання міжатомних потенціальних бар'єрів, створюються умови для переміщення в глибину пластини за наявності в ній області розтягу. Глибина переміщення  $\text{Si}_i$  в результаті багатократних зіткнень в умовах УЗО може сягати значних величин (до кількох сотень нанометрів). За таких умов зменшується ймовірність процесу анігіляції комплексів вакансія- $\text{Si}_i$  і відбувається накопичення вакансій [17, 18] у приповерх-

невій області. Під час дії розтягуючих напружень у поверхневій області можна очікувати коагуляції вакансій у вакансійні комплекси. Цей процес може мати місце у випадках, коли кількість вакансій є великою, і шляхом утворення вакансійних комплексів відбувається мінімізація поверхневої енергії вакансій, які інтенсивно накопичуються під час імплантації при УЗО.

Після завершення процесу імплантації розподіл радіаційних дефектів по глибині має суттєві відмінності для випадку звичайної імплантації (рис. 10, а) і для випадку імплантації з УЗО (рис. 10, б). В зразках, імпантованих з УЗО, поверхневий шар стає насиченим вакансіями, глибше знаходиться шар з імпантованою домішкою, а ще глибше – шар з міжвузловими атомами кремнію. Така ситуація є унікальною для створення умов цілеспрямованого формування або модифікації нанорозмірних приповерхневих шарів та їх параметрів, тобто розробки нової методики акустостимульованої імплантації іонів. Утворення приповерхневої області, збагаченої вакансіями, і переміщення міжвузлових атомів вглиб може пришвидчувати процеси утворення і росту нанокластерів при відпалах, зменшувати небажану радіаційно-прискорену дифузію домішок, сприяти термоактивації електрично-активних домішок та впливати на розподіл і релаксацію механічних напружень в шаруватих структурах.

Щоб встановити як впливає УЗО на дифузію міжвузлових атомів, і чи дійсно формується область, збагачена вакансіями при імплантації іонів в аморфну плівку  $\text{SiO}_2$  і були проведені такі експерименти [8].

#### 4.1. Обробка в дейтерієвій плазмі імпантованих структур

У плівку  $\text{SiO}_2$  товщиною 100 нм на Si КДБ (100) була проведена імплантація іонів  $\text{Ar}^+$  з енергією 40 кеВ та дозою  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Для частини зразків було реалізовано умови *in situ* УЗО (9 МГц, 1 Вт/см<sup>2</sup>). Після імплантації проведено обробку в дейтерієвій плазмі (200 °С, 30 Вт, 0,02 мбар, 40 хвилин) для декорування областей з підвищеною концентрацією вакансій.

На рис. 11 наведено профілі розподілу концентрації дейтерію (сигналу  $\text{D}_2$ ) по глибині зразка після обробки в дейтерієвій плазмі, які були отри-

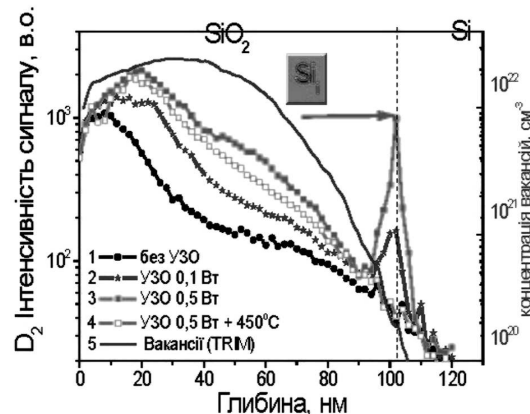


Рис. 11. Профілі розподілу концентрації дейтерію (сигналу  $\text{D}_2$ ) для імпантованих аргонном зразків: 1 – без УЗО, 2 – УЗО 0,1 Вт/см<sup>2</sup>, 3 – УЗО 0,5 Вт/см<sup>2</sup>, 4 – УЗО 0,5 Вт/см<sup>2</sup> + + відпал 450 °С, 5 – розподіл вакансій (розрахунок SRIM)

мані методом мас-спектрометрії вторинних іонів (ВІМС).

Як видно з рисунка, для зразків, які були імпантовані в умовах УЗО (криві 2, 3), концентрація дейтерію в плівці  $\text{SiO}_2$  в декілька разів вища в порівнянні зі зразком без УЗО (крива 1). Кількість накопиченого дейтерію пропорційна концентрації вакансій і, як можна бачити (криві 2 і 3), збільшується при підвищенні потужності ультразвукового збудження. Спостерігається також накопичення дейтерію на внутрішньому інтерфейсі  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . При імплантації з УЗО генерується велика кількість як вакансій, так і міжвузлових атомів. Оскільки, водень/дейтерій декодує дефекти різного типу з різною ефективністю (найбільш ефективно – вакансії), для встановлення домінуючого типу дефектів в плівці  $\text{SiO}_2$  зразки після плазмової обробки були відпалені в інертній атмосфері при температурі 450 °С. При таких відпалах йде активна взаємна анігіляція вакансій та міжвузлових атомів, і у випадку, коли їх локальна концентрація однакова (випадок імплантації без УЗО) відбувається повне відновлення структури плівки, і атоми дейтерію залишають плівку.

Як видно з рисунка, після відпалу (крива 4) концентрація дейтерію (для зразків з УЗО) залишається високою в області розподілу радіаційних дефектів, тобто після анігіляції радіаційних дефектів залишається область, збагачена вакансіями.



#### 4.2. Дифузія атомів бору, імплантованих у кремній

Згідно з запропонованою моделлю, під час імплантації у випадку УЗО має місце просторове розділення точкових дефектів: вакансії знаходяться поблизу поверхні, а міжвузлові дефекти дифундують вглиб кристала. Для дослідження ефектів перерозподілу радіаційних дефектів ( $Si_i$ ) нами були виготовлені тестові зразки  $\delta$ -легованими шарами бору в кремнії (10  $\delta$ -шарів), розмиття яких (при відпалях) має свідчити про надлишкову концентрацію  $Si_i$ . Відомо, що ефект прискореної дифузії бору проявляється в областях, де є надлишкові міжвузлові атоми кремнію.

На рис. 12 наведено профілі розподілу бору в структурі з  $\delta$ -легованими шарами після імплантації іонами кремнію і відпалях при температурі 950 °С.

Крім активного розмиття області другого шару (область імплантації  $Si^+$ ) йде також помітне розмиття третього і частково четвертого  $\delta$ -легованого шару. Це розмиття (3-4 шар) значно інтенсивніше в зразку, імплантованому при УЗО (крива 3), що свідчить про наявність в цих областях надлишкового міжвузлового кремнію. Тобто, можна стверджувати, що саме УЗО при іонній імплантації спричинила переміщення  $Si_i$  вглиб зразка на кілька сотень нанометрів. У зразках з імплантацією з УЗО спостерігається більш значне розмиття глибинних  $\delta$ -шарів, що свідчить про прискорену дифузію туди  $Si_i$ .

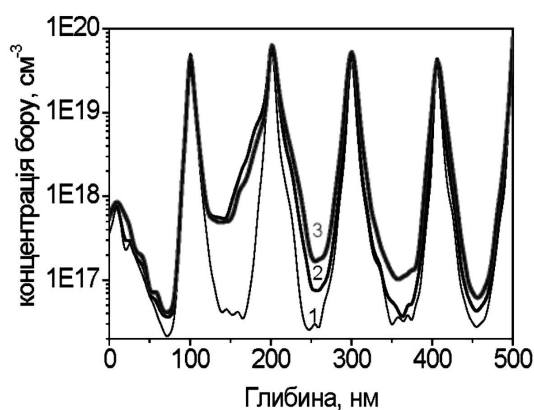


Рис. 12. BIMC профілі розподілу бору після імплантації іонів  $Si^+$  (1) та відпалях в структурі з  $\delta$ -легованими шарами бору: 2 – без УЗО-2, 3 – УЗО-3

#### 5. Висновки

Запропоновано новий метод акусто-стимульованого іонно-променевого легування (синтезу) твердотільних зразків, який дозволяє ефективно управляти перерозподілом радіаційних дефектів, які генеруються під час взаємодії прискорених частинок з твердим тілом. Виявлено низку ефектів, які зумовлені взаємодією прискорених частинок з твердим тілом при *in situ* УЗО а саме:

- прискорена аморфізація поверхневих шарів монокристалічного кремнію під впливом іонного опромінення іонами аргону та бору;
- зменшення впливу радіаційних дефектів на прискорену дифузію (її уповільнення) імплантованого бору, через зменшення кількості міжвузлового кремнію в області розподілу імплантованого бору;
- підвищення (на 5–6%) ступеня релаксації механічних напружень у поверхневих плівках  $SiGe$ , осадженого на поверхню кремнію, при імплантації іонів  $He$ ;
- прискорене формування під час іонно-плазмового окислення вольфраму щільних поверхневих плівок  $WO_3$  з різкими (перехідний шар  $\sim 1$  нм) межами поділу плівка/підкладка;
- прискорене формування і ріст металевих ( $Cu$ ,  $Ag$ ) та напівпровідникових ( $Si$ ) нанокластерів при їх іонно-променевому синтезі в  $SiO_2$  матриці. Модифікація інтерфейсу  $nk-Si/SiO_2$  та збільшення майже вдвічі середнього розміру металевих кластерів.

Представлену роботу виконано при сприянні Грантів МОН України №№ М/175-2007, М/90-2010 та М/212-2011 Міжсвідомчої Науково-технічної програми “Нанофізика та наноелектроніка”, керівником яких був академік НАНУ М.Г. Находкін. Автори також вдячні йому за постійну увагу та цінні поради.

Висловлюємо подяку нашим співробітникам і колегам В.Г. Попову, В.П. Кладьку, О.С. Оберемку за сприяння у виконанні цієї роботи.

1. J.F. Ziegler, *Ion Implantation: Science and Technology* (Academic Press, San Diego, 1988).
2. M. Nastasi and J.W. Mayer, *Ion Implantation and Synthesis of Materials* (Springer, Berlin, 2006).
3. O. Bondarchuk, S. Goysa, I. Koval, P. Melnik, and M. Nakhodkin, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 6421, (2009).

4. D. Krueger, R. Kurps, B. Romanjuk, V. Melnik, and Ja. Olich, Patent US 6358823 B1 (2002).
5. B. Lüthi, *Physical Acoustics in the Solid State* (Springer, NewYork, 2007).
6. А.Р. Челядинский, Ф.Ф. Комаров, УФН **173**(8), 813 (2003).
7. A. Romanyuk, V. Spassov, and V. Melnik, J. Appl. Phys. **99**, 034314 (2006).
8. A. Romanyuk, P. Oelhafen, R. Kurps, and V. Melnik, Appl. Phys. Lett. **90**, 013118 (2007).
9. A. Romanyuk, V. Melnik, Ya. Olikh, J. Biskupek, U. Kaiser, M. Feneberg, K. Thonke, and P. Oelhafen, J. Luminesc. **130**, 87 (2010).
10. V.G. Litovchenko, A.A. Efremov, B.N. Romanyuk, V.P. Mel'nik, and C. Claeys, J. Electrochem. Soc. **145**, 8 (1998).
11. V. Litovchenko, B. Romanyuk, V. Melnik, V. Klad'ko, V. Popov, O. Oberemok, and I. Khatsevich, Solid State Phenom. **178–179**, 17 (2011).
12. A. Romanyuk, P. Oelhafen, R. Steiner, P.M. Nellen, J.C. Reiner, and V. Melnik, Surf. Sci. **595**, 35 (2005).
13. A. Romanyuk, R. Steiner, V. Melnik, and V. Thommen, Surf. Interface Anal. **38**, 1242 (2006).
14. A. Romanjuk, V. Melnik, and P. Oelhafen, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **232**, 358 (2005).
15. B. Romanyuk, D. Krüger, V. Melnik, V. Popov, E. Borshchagovskyi, Ya. Olikh, and V. Soroka, Ukr. J. Phys. **46**, 191 (2001).
16. B. Romanyuk, V. Melnik, Ya. Olikh, V. Popov, and D. Krüger, Semicond. Sci. Technol. **16**, 397 (2001).
17. M.G. Nakhodkin and M.I. Fedorchenko, Metallofiz. Noveish. Tekhnol. **26**, 1639 (2004).
18. N. Nakhodkin, N. Kulish, and T. Rodionova, Phys. Status Solidi A **207**, 316, (2010).
19. D. Krüger, R. Kurps, B. Romanyuk, V. Melnik, and Ya. Olikh, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 1448 (2002).
20. V.P. Melnik, Y.M. Olikh, V.G. Popov, B.M. Romanyuk, Y.V. Goltvyanskii, and A.A. Evtukh, Mater. Sci. Eng. B **124–125**, 327 (2005).
21. O.I. Gudimenko, V.P. Kladko, V.P. Melnik, Ya.M. Olikh, V.G. Popov, B.M. Romanyuk, M.V. Slobodian, and P.P. Kogutyk, Ukr. J. Phys. **53**, 140 (2008).
22. B.M. Romanjuk, V.P. Kladko, V.P. Melnik, V.G. Popov, V.M. Yuchimchuk, A.I. Gudymenko, Ya.M. Olikh, G. Weidner, and D. Kruger, Mater. Sci. Semicond. Process. **8**, 171 (2005).
23. C. Ternon, F. Gourbilleau, C. Dufour, J.L. Doualan, and B. Garrido, J. Luminesc. **99**, 361 (2002).
24. В.А. Красильников, В.В. Крылов, *Введение в физическую акустику* (Наука, Москва, 1984).

Одержано 22.10.14

В.Г. Литовченко,

В.П. Мельник, Б.Н. Романюк

# ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ФАЗ ПРИ АКУСТО-СТИМУЛИРОВАННОМ ИОННО-ЛУЧЕВОМ СИНТЕЗЕ

## Резюме

Представлены результаты исследований взаимодействия ускоренных ионов с твердым телом при *in situ* ультразвуковой обработке. Предложен комбинированный метод акусто-стимулированного ионно-лучевого легирования (синтеза) твердотельных мишеней, который позволяет эффективно управлять перераспределением радиационных дефектов, генерируемых при взаимодействии ускоренных частиц с твердым телом. Использование этого метода позволяет влиять на скорость протекания квазихимических реакций в наноразмерных структурах, стимулировать ускорение либо замедление процессов массопереноса и изменять условия формирования, роста или распада фаз в твердотельных матрицах.

V.G. Litovchenko,

V.P. Melnik, B.M. Romanjuk

# NANO-SIZE PHASE FORMATION AT ACOUSTICALLY STIMULATED ION BEAM SYNTHESIS

## S u m m a r y

The results of researches on the interaction of accelerated ions with a solid at the *in situ* ultrasonic treatment are reported. A proposed combined method of acoustically stimulated ion beam doping of solid-state targets allows one to efficiently control the redistribution of radiation-induced defects that emerge during the interaction of accelerated particles with the solid. This method makes it possible to affect the rate of quasichemical reactions in nano-sized structures, stimulate the acceleration or deceleration of mass transfer processes, and change conditions of formation, growth, and decay of phases in solid-state matrices.