

СОДЕРЖАНИЕ

Том 51, номер 6, 2022

ДИАГНОСТИКА

Спектральный контроль процесса травления меди в высокочастотной плазме дифтордихлорметана

Д. Б. Мурин, С. А. Пивоваренок, А. В. Дунаев, И. А. Чесноков, И. А. Гозулев

403

КВАНТОВЫЕ СЕНСОРЫ

Схема детектирования электрона с помощью туннельной структуры из четырех квантовых точек с асимметрией параметров

А. В. Цуканов

412

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИБОРОВ

Методика итерационного уточнения значений параметров в аналитических моделях микроэлектронных устройств на основе интегральных моп-транзисторов

А. С. Синюкин, А. В. Ковалев

423

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Моделирование адсорбции золота на поверхность дефектного графена

*М. М. Асадов, С. О. Маммадова, С. С. Гусейнова,
С. Н. Мустафаева, В. Ф. Лукичев*

429

Влияние решеточных дефектов на электромиграционную неустойчивость границы соединенных проводящих материалов

Т. М. Махвиладзе, М. Е. Сарычев

443

ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Лазерное плазмохимическое травление поликристаллического алмаза и монокристаллического сапфира

С. В. Редькин, П. П. Мальцев, В. С. Кондратенко, Н. А. Юзеева

452

ПРИБОРЫ

Компьютерный анализ резистивных переключений в структуре на основе микрокристалла селенида висмута

В. В. Сироткин, А. В. Зотов, В. А. Тулин

457

Магнитооптические свойства многослойных структур на основе кобальта и металлов группы хрома для разработки элементов магнитной памяти

*А. В. Проказников, В. А. Папорков, Р. В. Селюков,
С. В. Васильев, О. В. Савенко*

466

ТЕХНОЛОГИЯ

Диэлектрический барьер в субтрактивном процессе формирования системы медной металлизации

*А. А. Орлов, А. А. Резванов, В. А. Гвоздев, Г. А. Орлов, Д. С. Серегин,
П. И. Кузнецов, Т. Блумберг, А. А. Веселов, Т. Сузуки,
Е. Н. Морозов, К. А. Воротилов*

478

Влияние ионно-плазменной обработки на фазовый состав и электросопротивление пленок вольфрама нанометровой толщины

Р. В. Селюков, И. И. Амиров, В. В. Наумов

488

О влиянии состава смеси $\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ на концентрации атомов хлора и кислорода в плазме

И. И. Амиров, М. О. Изюмов, А. М. Ефремов

497

Особенности кинетики гетерогенных процессов при травлении кремния в плазме CF_4 и $\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$

А. В. Мяконьких, В. О. Кузьменко, А. М. Ефремов, К. В. Руденко

505

УДК 537.525

СПЕКТРАЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ В ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ПЛАЗМЕ ДИФТОРДИХЛОРМЕТАНА

© 2022 г. Д. Б. Мурин¹ *, С. А. Пивоваренко¹, А. В. Дунаев², И. А. Чесноков¹, И. А. Гоголев¹¹ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», кафедра
технологии приборов и материалов электронной техники, Шереметевский проспект, 7, Иваново, Россия²ФГБОУ ВО «Ивановская государственная сельскохозяйственная академия им. акад. Д.К. Беляева»,
кафедра естественнонаучных дисциплин, ул. Советская, 45, Иваново, Россия

*E-mail: dim86@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 14.07.2022 г.

Получены и проанализированы спектры излучения плазмы ВЧ разряда дифтордихлорметана при травлении меди. Показано, что излучение плазмы ВЧ разряда представлено атомарными и молекулярными компонентами, предположено, что зависимости интенсивностей линий и полос от внешних условий разряда определяются возбуждением излучающих состояний при прямых электронных ударах. При этом их поведение хорошо согласуется с характером зависимостей скорости травления при тех же условиях.

Ключевые слова: плазма, фреоны, диагностика, активные частицы, травление, спектральный контроль, интенсивности излучения, дифтордихлорметан, медь

DOI: 10.31857/S0544126922700077

1. ВВЕДЕНИЕ

Плазмохимические процессы находят широкое применение в технологии микроэлектроники при проведении плазмохимического и реактивно-ионного травления проводников и полупроводников [1]. Одним из перспективных плазмообразующих газов, который может использоваться для проведения этих процессов, является дифтордихлорметан или фреон R-12 (CF_2Cl_2), который в условиях плазмы диссоциирует с образованием химически активных частиц хлора и фтора [2–5]. Однако широкое применение плазмообразующих сред на основе дифтордихлорметана в технологических целях, в частности для травления таких металлов, как медь, ограничено из-за недостатка исследований, включающих в себя совокупность методов контроля и диагностики как самого технологического процесса травления, так и поверхности обработанных пластин.

В данной работе для контроля и диагностики параметров плазмы дифтордихлорметана был использован метод оптической эмиссионной спектроскопии, основанный на регистрации излучения плазмы в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Привлекательность и широкая распространенность этого метода обусловлена двумя основными факторами:

1) эти методы являются невозмущающими, то есть не требуют введения в плазму зондирующих устройств, организации систем отбора газа из реакционной зоны и т.п. Это, с одной стороны, снимает ограничения контактных методов, возникающие при исследовании химически активной плазмы (коррозия диагностического оборудования, изменение состояния поверхности зондов и т.д.) и, с другой стороны, позволяет получать информацию, отражающую истинные параметры плазмы или процесса;

2) оптико-спектральные методы отличаются относительной простотой аппаратной реализации и хорошо развитой теорией обработки результатов измерений. Последнее предоставляет возможность контроля не только за относительными изменениями концентраций частиц и скоростей процессов, но и за их абсолютными величинами, что в ряде случаев представляет значительный интерес.

Основной сложностью при интерпретации результатов спектральных измерений является неоднозначная взаимосвязь измеряемых интенсивностей излучения и концентраций соответствующих частиц в основном состоянии. Целью данной работы являлось: 1) исследование спектров излучения ВЧ плазмы дифтордихлорметана при травлении меди, 2) точная идентификация излучательных состояний, 3) установление взаимосвязей меж-

ду интенсивностями излучения и концентрациями соответствующих частиц.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по исследованию спектров излучения плазмы дифтордихлорметана при травлении меди проводились на ИСР установке планарного типа Платран 100ХТ. Данная установка предназначена для высокоскоростного плазмохимического и реактивно-ионного травления материалов, продукты реакций которых с плазмообразующими газами на основе хлора, брома и фтора образуют летучие соединения. Установка Платран 100ХТ имеет модульно-блоковую конструкцию и состоит из:

1) плазменного источника с индуктивным возбуждением плазмы “ИПМЗ-1000” и магнитной системой для повышения плотности и однородности плазмы “MATCHPROCМХ-2500” (безэлектродный разряд с ВЧ индуктивным возбуждением плазмы, рабочая частота – 13.56 МГц, подводимая мощность 0–1250 Вт);

2) нагреваемого держателя пластин с механическим прижимом и возможностью подачи газобразного гелия под пластину для выравнивания радиального распределения температуры по пластине и улучшения теплового контакта последней с держателем (встроенный управляемый нагреватель (до 300°C), с развязанным контуром охлаждения);

3) вакуумной системы: турбомолекулярный (TMP-803LMTC SHIMADZU, производительность 800 л/с), форвакуумный (Leybold 25 BCS, производительность 30 м³/ч) насосы (предельного давления остаточных газов порядка $\sim 10^{-6}$ Тор), масляная ловушка, клапаны для форвакуумной откачки и контроля за рабочим давлением (баратрон с верхним пределом измерения 0.1 Тор);

4) системы газо-напуска (4 независимых канала газо-напуска);

5) ВЧ генератора ENY ASG-3B с устройством согласования для подачи смещения на держатель пластины;

6) системы управления (автоматизированное управление основным технологическим процессом и вспомогательными операциями) “Блок контроллеров БК-50”;

7) поршневого воздушного компрессора, (FUBAG), (сжатый воздух 4–6 атм, для работы пневмосистемы установки).

В качестве плазмообразующего газа в данной работе использовался дифтордихлорметан. Дифтордихлорметан брали из баллонов с маркой “чистый” (МРТУ 51–77–66), содержание основного газа не менее 99.985%. В качестве внешних (задаваемых) параметров плазмы выступали вкладываемая мощность (200–1250 Вт), потенциал сме-

щения (0...–107 В), давление газа (1–10 мТор) и температура образца (20–300°C). В качестве обрабатываемого материала была выбрана медь. Образцы данного металла вырезались из медного листа марки М1М (12 × 600 × 1500). На выходе получались пластинки квадратной формы со стороной ~ 1 см (площадь образца ~ 1 см²). До помещения в реактор перед первым взвешиванием поверхность образцов очищалась от масляных, пылевых и жировых загрязнений в толуоле и ацетоне.

Эмиссионные измерения были реализованы непосредственно с использованием плазмохимического реактора с помощью спектрометров AvaSpec–2048–2 и AvaSpec–3648 с фотоэлектрической системой регистрации сигнала и накоплением данных на ЭВМ. Рабочий диапазон длин волн составлял 200–1000 нм, однако наибольшее внимание было уделено участку 200–500 нм, причиной такого выбора послужило наилучшее проявление излучающих компонентов плазмы в данном диапазоне. К торцевой части реактора, содержащей кварцевое стекло (пропускная способность до 200 нм), подводился световод. Он был закреплен на платформе, которая снабжена двумя микровинтами, позволяющими осуществлять вертикальную и горизонтальную наводку световода на ось разряда. Регистрация излучения осуществлялась обратным освещенным детектором с CCD матрицей (2048 элементов) с высокой чувствительностью в ультрафиолетовом (UV) диапазоне длин волн. Далее свет с детектора через оптоволоконный SMA коннектор поступал на спектрометр, а после на ПК. При расшифровке спектров излучения использовались справочники [6, 7].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования спектров излучения (рис. 1) ВЧ плазмы дифтордихлорметана при травлении меди показало, что плазма CF_2Cl_2 является сложной многокомпонентной системой, стационарный состав которой определяется не только процессами диссоциации исходных молекул, но и реакциями атомно- и радикально-молекулярного взаимодействия продуктов диссоциации. Как видно из спектров при травлении меди в ВЧ разряде дифтордихлорметана в исследованных диапазонах условий происходит полное разложение исходной молекулы до атомарного углерода. Об этом свидетельствует не только излучение С, но и СCl. Так как доминирующим механизмом диссоциации молекулы CF_2Cl_2 при электронном ударе являются процессы с отрывом атомов хлора, то образование радикалов СCl может быть обусловлено только реакциями вида $\text{C} + \text{Cl} \rightarrow \text{CCl}$, протекающими как в объеме плазмы, так и на поверхности разрядной камеры. Вышесказанное хорошо согласуется с литературными данными по плазмохимическому травле-

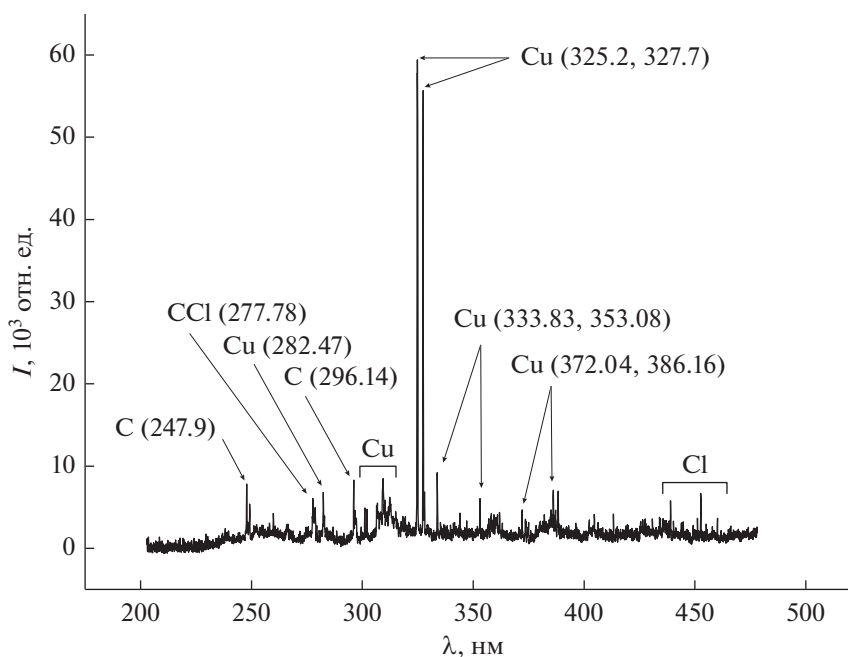


Рис. 1. Спектр излучения плазмы дифтордихлорметана при травлении меди от вкладываемой мощности ($p = 1.4$ мТор, $\tau_{\text{трав}} = 180$ с, $W_{\text{ВЧ}} = 950$ Вт, $U_{\text{СМ}} = 107$ В) к статье.

нию в CF_2Cl_2 [4, 5, 8, 9]. Наиболее интенсивными и стабильно проявляющимися во всем исследованном диапазоне параметров ВЧ разряда являются линии Cu (325.2, 327.7, 333.83, 353.08 нм), Cl (452.67 нм), C (247.9, 296.14 нм) и полоса CCl (277.78 нм). Продукты травления CuCl (433.32, 435.39 нм) нами были так же определены, однако их не удалось проанализировать вследствие слабой интенсивности. Полный список обнаруженных компонентов представлен в табл. 1.

Для дальнейшего анализа влияния времени и внешних параметров разряда на концентрации нейтральных частиц плазмы и кинетику процессов их образования и гибели для каждого сорта частиц необходимо выбрать аналитические линии, отвечающие следующим основным требованиям:

1) высокая интенсивность и отсутствие перекрывания с соседними максимумами во всем исследованном диапазоне параметров разряда.

2) преимущественное возбуждение соответствующего излучающего состояния электронным ударом из основного состояния атома или молекулы и преимущественная спонтанная излучательная дезактивация возбужденного состояния. Первое условие обычно обеспечивается высокими пороговыми энергиями возбуждения, а второе — малым временем жизни возбужденного состояния, исключающем передачу энергии от него другим частицам в ходе соударений.

Основываясь на результатах наших экспериментов [10, 11] можно сделать заключение, что обоим требованиям удовлетворяют атомарные линии Cu

(333.83, 353.08 нм), Cl (452.67 нм) и полоса CCl (277.78 нм). Фактически это означает, что для всех этих излучательных состояний заселенность возбужденного состояния и интенсивность излучения (I) пропорциональны скорости возбуждения $R_{\text{ex}} = k_{\text{ex}} n_e N$, где k_{ex} — константа скорости возбуждения, n_e — концентрация электронов, N — концентрация частиц в основном состоянии. Следовательно, изменение интенсивности излучения несет информацию об изменении концентрации невозбужденных частиц, представляющих основной интерес при анализе и оптимизации плазмохимических процессов с использованием газовых смесей на основе CF_2Cl_2 .

На рис. 2 представлены экспериментальные данные по зависимостям интенсивностей излучения линий Cu (333.83, 353.08 нм), Cl (452.67 нм) и полосы CCl (277.78 нм) от времени травления меди. Можно заметить, что представленные интенсивности излучения практически не изменяются во всем исследованном диапазоне, что хорошо согласуется с характером зависимости скорости травления от времени процесса [10–12].

Из рис. 3а следует, что при напряжениях смещения -61 и -107 В интенсивности излучения линий меди возрастают с увеличением вкладываемой мощности. Это связано с тем, что с увеличением мощности, вкладываемой в разряд, растет концентрация электронов и, следовательно, скорость процессов диссоциации молекул дифтордихлорметана под действием электронного удара.

Таблица 1. Атомарные и молекулярные компоненты, обнаруженные в ВЧ плазме дифтордихлорметана

Элемент	λ (нм)	E_{th} (эВ)	Элемент	λ (нм)	E_{th} (эВ)
CuCl	433.32	—		280.56	9.66
	435.39	—		282.47	5.77
C	247.90	7.68		282.94	9.35
	258.16	—		284.06	10.08
	290.47	13.11		286.35	9.82
	296.14	4.18		287.54	9.46
	296.69	4.18		288.41	9.8
	462.15	2.68		289.83	9.35
	473.39	10.56		290.15	9.76
	474.06	10.56		290.47	9.66
	476.39	10.08		291.10	9.65
	476.93	10.08		291.65	9.33
	477.92	10.08		292.04	9.66
	Cu	204.66		7.44	292.36
205.9		7.66		292.68	9.31
206.89		9.8		293.23	9.3
207.88		7.34		294.25	9.36
208.3		7.58		301.09	5.5
209.62		7.55		301.8	9.72
212.26		9.65		302.11	9.17
217.89		5.68	306.81	5.68	
219.5		7.03	309.93	8.83	
224.10		5.52	311.41	8.81	
226.40		7.11	313.79	9.52	
229.51		6.79	313.9	9.36	
230.24		7.02	324.21	8.92	
234.82		9.06	324.9	3.81	
239.70		6.82	327.45	3.78	
241.41		8.91	327.99	5.42	
241.65		8.94	333.83	5.1	
244.09		5.07	334.9	8.94	
249.76		4.97	335.28	8.93	
254.69		9.7	336.53	8.78	
255.26	9.95	339.79	8.82		
257.46	9.88	344.06	5.24		
260.41	9.73	346.26	7.39		
260.73	9.82	346.72	9.35		
261.78	6.12	347.02	9.07		
267.16	9.79	353.08	5.15		
268.84	9.71	359.41	4.83		
271.88	10.08	360.31	8.83		
274.67	9.66	360.91	5.07		

Таблица 1. Окончание

Элемент	λ (нм)	E_{th} (эВ)	Элемент	λ (нм)	E_{th} (эВ)
Cu	361.89	8.9	Cl	225.09	20.36
	363.16	8.9		243.28	21.05
	364.14	8.8		250.49	20.91
	365.18	8.8		254.29	21.21
	367.05	9.05		265.87	19
	367.65	8.93		299.52	19.85
	368.25	9.09		331.6	18.59
	370.56	8.91		332.83	20.06
	371.3	9.06		383.44	21.48
	372.04	4.97		414.73	11.98
	374.57	8.81		426.46	11.83
	375.94	8.8		432.33	11.85
	376.5	8.81		436.33	11.83
	377.09	9.06		437.90	11.82
	378	8.78		438.97	11.74
	378.35	8.42		439.04	11.85
	379.83	8.83		440.3	11.74
	380.05	8.83		443.84	11.71
	380.34	8.93		447.53	11.76
	381.52	8.82		452.62	11.94
	382.11	8.81		460.1	11.98
	397.92	8.8		462.39	11.96
	402.34	6.86		465.4	11.87
	406.32	6.87		466.12	11.94
	407.47	8.81		725.67	10.63
	408.04	8.81		741.41	10.59
	409.77	8.8		754.71	10.63
	412.07	8.78		771.76	10.59
	417.5	7.8		792.46	10.59
	424.88	7.99		808.67	11.96
	425.16	8.01		819.44	10.50
	427.49	7.74		821.2	10.43
450.89	7.99	833.33	10.47		
453.08	6.55	837.59	10.40		
453.91	7.88	842.82	10.50		
458.55	7.88	857.52	10.47		
465.06	7.73	912.12	10.28		
467.42	7.8	919.17	10.34		
467.76	8.42	928.89	10.54		
469.71	7.88	939.39	10.31		
470.11	8.32	948.7	10.34		
470.38	7.73	949.7	10.34		
Cl ₂	256.4	8.2	F	685.56	14.50
	271.4	—		690.25	14.53
	281.9	—		703.74	14.75
	288.41	—	CCl	277	—
	295.7	—		278	—
306.42	—				

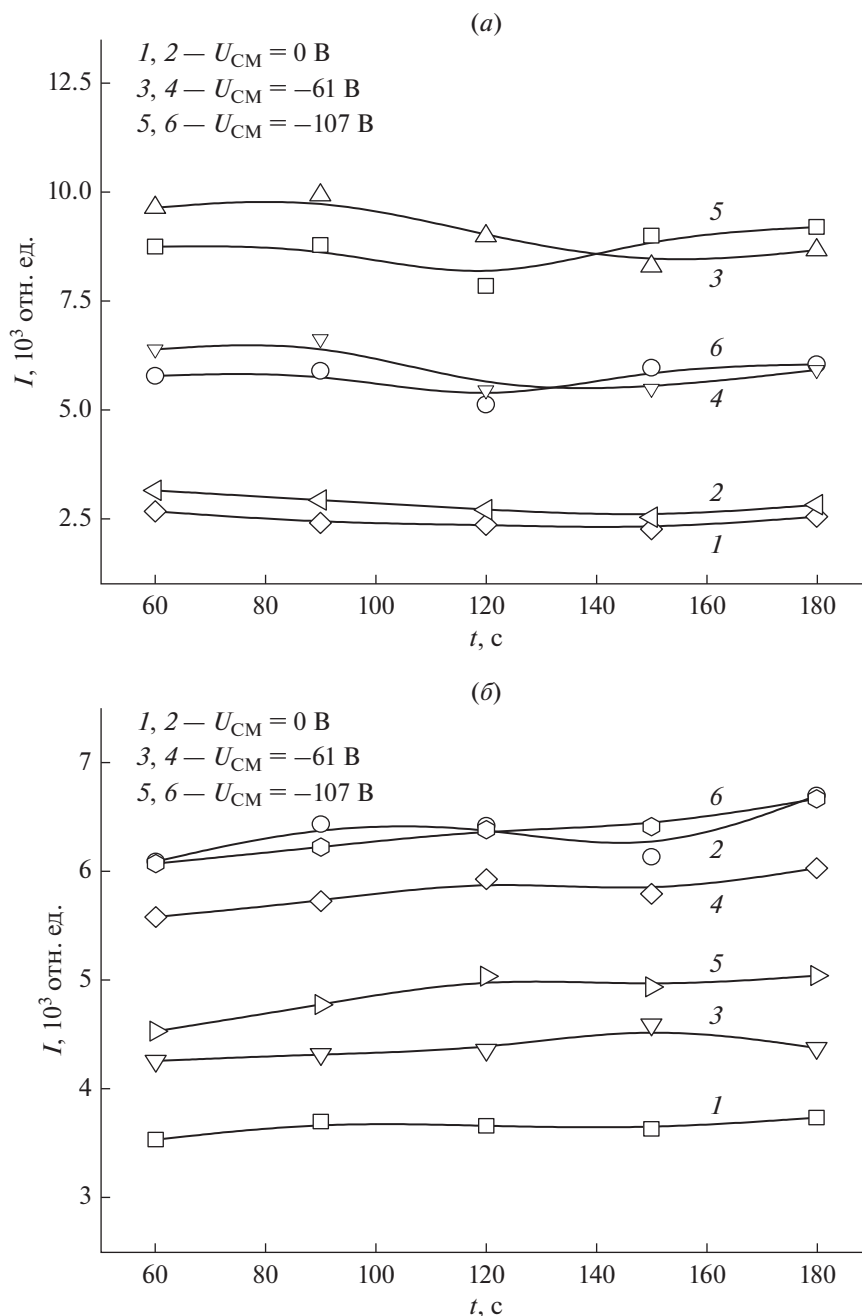


Рис. 2. Зависимости интенсивности излучения (а) линий Cu 333.83 нм (1, 3, 5) и Cu 353.08 нм (2, 4, 6) и (б) линии Sn 277.78 нм (1, 3, 5) в плазме дифтордихлорметана при травлении меди от времени травления ($p = 1.4$ мТор, $W_{Bq} = 950$ Вт).

Это приводит к росту концентрации активных частиц, в нашем случае преимущественно Cl (рис. 3б), что в свою очередь способствует повышению скорости травления и соответственно росту концентрации частиц меди в плазме. При напряжении смещения 0 В интенсивности излучения линий меди практически не изменяются, что хорошо согласуется с данными работ [10, 11] и связано с недостатком энергии ионов (плавающий потенци-

ал) для достижения эффективной скорости ионно-стимулированной десорбции продуктов взаимодействия и деструкции пассивирующей пленки. Во всем исследованном диапазоне значений смещения интенсивности излучения линии Sn и полосы Cu практически линейно возрастают с увеличением вкладываемой мощности (рис. 3б).

Из рис. 4а видно, что при напряжениях смещения -61 и -107 В интенсивности излучения ли-

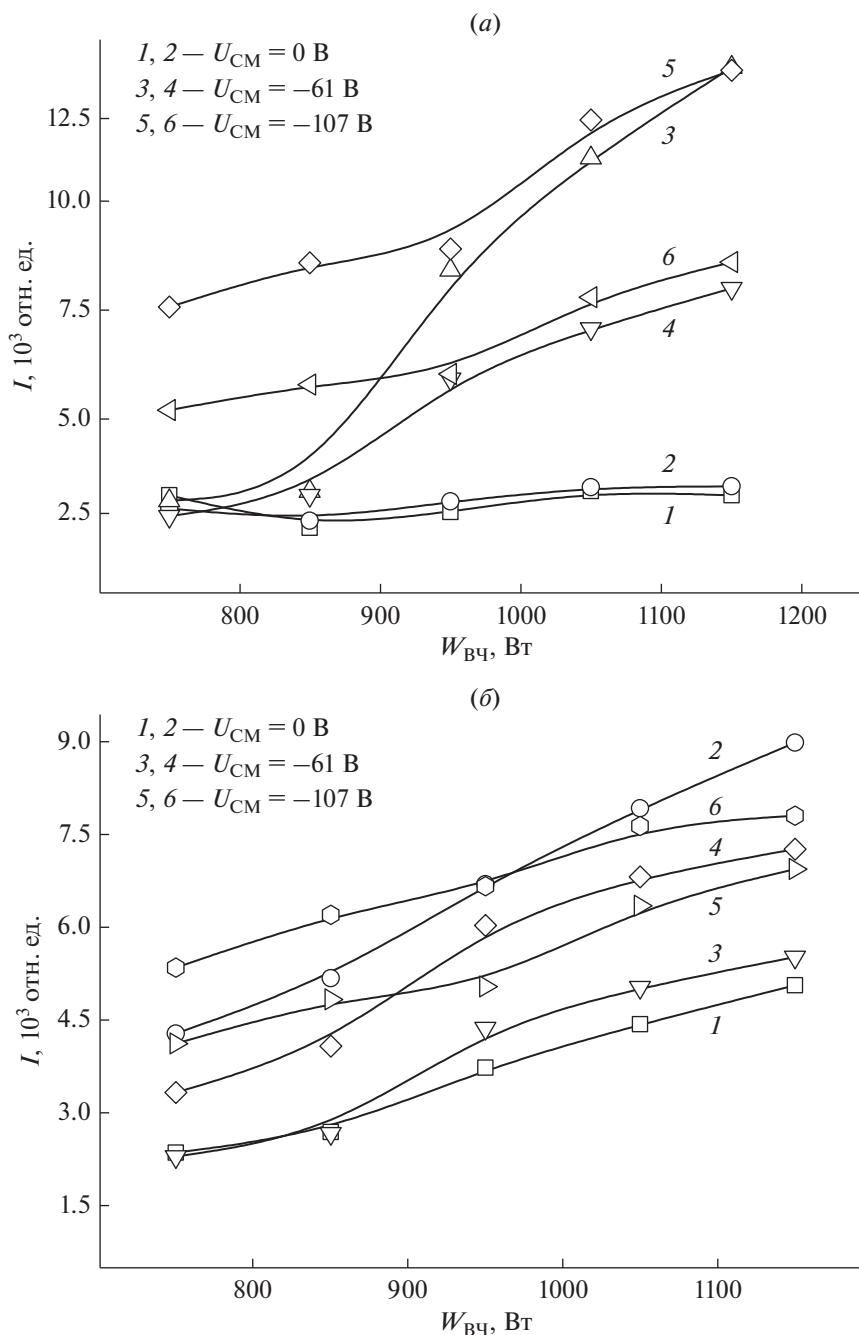


Рис. 3. Зависимости интенсивностей излучения (а) линий Cu 333.83 нм (1, 3, 5) и Cu 353.08 нм (2, 4, 6) и (б) линии Cl 452.67 нм (2, 4, 6) и полосы SCl 277.78 нм (1, 3, 5) в плазме дифтордихлорметана при травлении меди от мощности разряда ($p = 1.4$ мТор, $\tau_{\text{трав}} = 180$ с).

ний Cu 333.83 нм сначала возрастают с увеличением давление газа до 2.8 мТор. Такое поведение зависимостей в исследуемом диапазоне можно объяснить увеличением концентрации активных частиц в плазме и, следовательно, увеличением скорости травления. Однако при дальнейшем увеличении давления газа и концентрации активных частиц (Cl) повышается вероятность рекомбинации последних, в частности через образование моле-

кул SCl (и предположительно CuCl), интенсивность излучения которых возрастает во всем диапазоне давлений. При этом зависимости интенсивности излучения как линий Cl, так и линий Cu 333.83 нм стремятся к насыщению, что хорошо согласуется с характером зависимостей скорости травления в наших работах [10, 11]. В отличие от линий Cu 333.83 нм, интенсивности излучения Cu 353.08 нм при данных напряжениях смещения

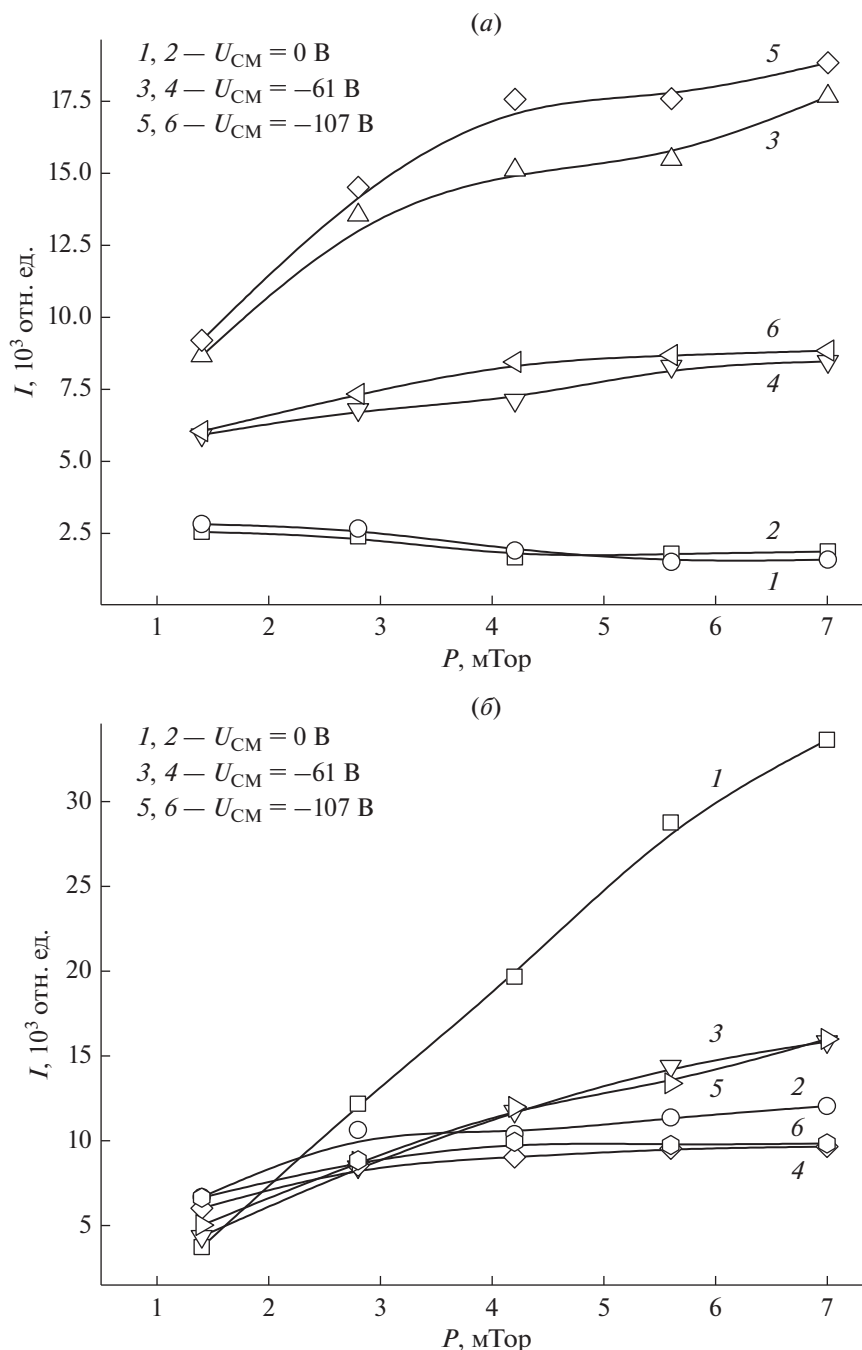


Рис. 4. Зависимости интенсивности излучения (а) линий Cu 333.83 нм (1, 3, 5) и Cu 353.08 нм (2, 4, 6) и (б) линии Si 452.67 нм (2, 4, 6) и полосы Si 277.78 нм (1, 3, 5) в плазме дифтордихлорметана при травлении меди от давления газа ($W_{\text{rf}} = 950$ Вт, $\tau_{\text{трав}} = 180$ с). Д.Б. Мурин, С.А. Пивоваренко, А.В. Дунаев, И.А. Чесноков, И.А. Гоголев.

возрастают незначительно. При отсутствии смещения на подложкодержателе с ростом давления газа интенсивности излучения линий меди быстро снижаются, что подтверждает ранее высказанное предположение о доминировании процессов ионно-стимулированной десорбции продуктов травления и/или разрушения пассивирующей пленки при данном режиме травления. Поведе-

ние зависимостей интенсивности линии Si и полосы Si при этом аналогично ситуациям при напряжениях смещения -61 и -107 В (рис. 4б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода оптической эмиссионной спектроскопии получены и проанализированы

спектры излучения плазмы высокочастотного разряда дифтордихлорметана при травлении меди. Установлено, что при травлении меди в ВЧ разряде дифтордихлорметана в исследованных диапазонах условий происходит полное разложение исходной молекулы до атомарного углерода. Показано, что излучение плазмы ВЧ разряда представлено атомарными и молекулярными компонентами, предположено, что зависимости интенсивностей линий и полос от внешних условий разряда определяются возбуждением излучающих состояний при прямых электронных ударах. При этом их поведение хорошо согласуется с характером зависимостей скорости травления при тех же условиях.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0009.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галперин В.А., Данилкин Е.В., Мочалов А.И. Процессы плазменного травления в микро- и нанотехнологиях / Под ред. Тимошенкова С.П. М.: БИНОМ, 2018. 283 с.
2. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов / Под ред. Данилин Б.С. М.: Энергоатомиздат, 1987. 264 с.
3. Glauco F. Bauerfeldt, Graciela Arbilla // J. Braz. Chem. Soc. 2000. V. 11. № 2. P. 121.
4. Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Мурин Д.Б. Кинетика взаимодействия высокочастотного разряда CCl_2F_2 с арсенидом галлия // Микроэлектроника. 2016. Т. 45. № 5. С. 374–378.
5. Пивоваренок С.А., Бакишина П.И. Влияние состава смеси на электрофизические параметры и спектры излучения плазмы дифтордихлорметана с кислородом и гелием // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 3. С. 231–236.
6. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. М.: Изд. иностр. лит, 1949. 540 с.
7. Свентицкий А.Р., Стриганов Н.С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов. М.: Атомиздат, 1966. 900 с.
8. Yotsombat B., Davydov S., Poolcharuansin P., Vilaithong T. Optical emission spectra of a copper plasma produced by a metal vapour vacuum arc plasma source // Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 1928.
9. Пивоваренок С.А. Влияние добавок Ag и He на кинетику травления GaAs в плазме CF_2Cl_2 // Микроэлектроника. 2017. Т. 46. № 3. С. 231–235.
10. Мурин Д.Б., Дунаев А.В. Структурирование меди в плазменной среде ВЧ-разряда // Микроэлектроника. 2018. Т. 47. № 4. С. 16–20.
11. Мурин Д.Б., Дунаев А.В. Кинетика травления меди в ВЧ-разряде фреона R-12 // Микроэлектроника. 2017. Т. 46. № 4. С. 284–289.
12. Пивоваренок С.А., Мурин Д.Б. Кинетика травления кремния в плазме трифторметана // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 3. С. 223–226.

СХЕМА ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОНА С ПОМОЩЬЮ ТУННЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ИЗ ЧЕТЫРЕХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК С АСИММЕТРИЕЙ ПАРАМЕТРОВ

© 2022 г. А. В. Цуканов*

Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН,
Нахимовский проспект, 34, Москва, 117218 Россия

*E-mail: tsukanov@ftian.ru

Поступила в редакцию 04.05.2022 г.

После доработки 11.07.2022 г.

Принята к публикации 11.07.2022 г.

Предложена схема измерения электронной заселенности полупроводниковой квантовой точки, позволяющая детектировать наличие электрона на расстоянии до 500 нм с пространственным разрешением до 10 нм. В качестве сенсорного элемента используется структура из четырех туннельно-связанных квантовых точек, которая находится в стационарном токовом режиме. Транспортные свойства системы зависят от параметров структуры, ее расстояния до измеряемой точки и от ее состояния. Исследовано влияние пространственной асимметрии некоторых параметров на измерительный контраст. Установлено, что ослабление туннельных связей между КТ и усиление накачки, обеспечивающие рост среднего числа электронов в структуре, а также отстройка энергий уровней центральных и крайних КТ, увеличивают контраст и усиливают пространственное разрешение.

Ключевые слова: полупроводники, квантовые точки, сенсоры, квантовые измерения, транзистор

DOI: 10.31857/S0544126922700156

1. ВВЕДЕНИЕ

Задача экспериментального определения электронной заселенности твердотельных нанообъектов, таких, как квантовые точки (КТ) [1, 2], имеет большое практическое значение. В частности, если двойная КТ (ДКТ) используется для кодировки квантовой информации, то данная процедура соответствует измерению квантового бита (кубита) [3–8]. Заселенность оптически активных многоуровневых КТ может быть установлена в ходе спектроскопического исследования [9–17]. Однако для мелких одноуровневых КТ требуются другие методы. Наиболее распространенным подходом является использование емкостных сенсоров – одноэлектронного транзистора (ОЭТ) [18–23] и квантового точечного контакта [24–26]. В данных устройствах сила тока зависит от внешних электрических полей, в том числе создаваемых электронами КТ, находящимися вблизи них. За тридцать лет, прошедших с момента создания первых ОЭТ [18], технология изготовления емкостных сенсоров шагнула далеко вперед. В настоящее время известно множество различных модификаций ОЭТ. Тем не менее, принцип их действия остается неизменным. Он базируется на зависимости положения энергетического уровня электрона в КТ, расположенной между металли-

ческими контактами (электронными резервуарами), от амплитуды электрического поля. В токовом режиме уровень КТ должен быть ниже (выше) уровня Ферми в контакте-источнике (стоке). Если внешнее поле смещает уровень выше (ниже) уровня Ферми источника (стока), то ток через ОЭТ прекращается. Следовательно, чем ближе уровень КТ находится к уровню Ферми резервуара, тем слабее амплитуда внешнего поля, при которой происходит переключение в режим блокады, а значит, выше чувствительность устройства.

Описанный принцип имеет существенный недостаток – зависимость тока от тепловых флуктуаций энергии Ферми в контактах. Чтобы исключить их влияние на протекание тока, можно заменить одиночную КТ на несколько туннельно-связанных КТ, смещения уровней которых будут определяться пространственным положением данных КТ относительно источника электрического поля [27]. В этом случае ток зависит главным образом от характеристик самих КТ: разностей энергий их уровней и энергий туннелирования электрона между соседними КТ. Выбор геометрии структуры и параметров отдельных КТ открывает больше возможностей для контроля электронного транспорта. Ранее мы исследовали одномерные структуры из трех КТ, для которых были сформулированы

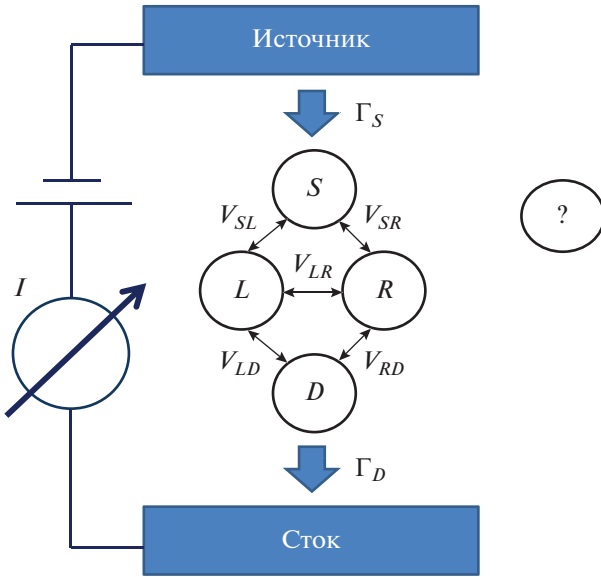


Рис. 1. Туннельная структура из четырех КТ, включенная в схему детектирования электрона в пятой КТ.

критерии их успешного применения в качестве чувствительных элементов электрометрических приборов [27–29].

В данной работе рассматривается двумерная структура из четырех КТ, формирующая два электронных канала между источником и стоком. Представленная модель описывает системы на основе кластеров КТ, получаемых методом самоконденсации Странского–Крастанова, а также массивы донорных атомов фосфора в кремнии, изготовленных путем имплантации. Как следует из расчетов, измерительные свойства структур будут определяться взаимным расположением измеряемого объекта (КТ) и транзистора. Кроме того, существенную роль играет асимметрия параметров, влияющих на электронный транспорт. К их числу относятся отстройки энергий уровней КТ структуры, скорость некогерентной накачки, а также энергии когерентного туннелирования между КТ. Оптимальный режим детектирования с высоким пространственным разрешением реализуется для структур, в которых поддерживается туннельный ток, испытывающий резкие флуктуации при изменении внешнего электрического поля. Увеличение концентрации носителей в каналах структуры за счет создания дисбаланса скоростей на входном и выходном портах также повышает ее восприимчивость к внешним электрическим возмущениям.

2. МОДЕЛЬ ТУННЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим ромбообразную двумерную структуру из четырех туннельно-связанных одноуровневых КТ S, L, R и D , представленную на рис. 1. В

качестве единиц измерения примем эффективные атомные единицы, полагая 1 ат. ед. = $Ry^* = m^* Ry / m_e \epsilon^2$ для энергии и 1 ат. ед. = $a_B^* = a_B m_e \epsilon / m^*$ для длины, где $Ry = 13.6$ эВ – энергия Ридберга, $a_B = 0.52 \times 10^{-10}$ м – радиус Бора, m_e – масса свободного электрона, m^* – эффективная масса электрона, ϵ – диэлектрическая проницаемость полупроводника. Для арсенида галлия GaAs ($\epsilon = 12$ и $m^* = 0.067 m_e$) имеем $Ry^* = 6$ мэВ и $a_B^* = 10$ нм. Энергии уровней КТ равны ϵ_k , им соответствуют им векторы состояний $|k\rangle$ ($k = S, L, R, D$). Электроны из верхнего резервуара попадают в КТ S , затем когерентным образом туннелируют в центральные КТ L и R , и уходят из структуры через КТ D в нижний резервуар.

Гамильтониан структуры представляется в виде суммы одночастичных и двухчастичных гамильтонианов:

$$H = H_0 + H_V + H_{e-e} + H_{e-e,V} + H_{2e-2e,V}. \quad (1)$$

Определив отстройки энергий уровней КТ L, R и D от энергии уровня КТ S , $\delta_k = \epsilon_k - \epsilon_S$, выпишем гамильтониан изолированных КТ (здесь и далее $\hbar = 1$):

$$H_0 = \delta_L |L\rangle\langle L| + \delta_R |R\rangle\langle R| + \delta_D |D\rangle\langle D|. \quad (2)$$

Туннельная связь КТ описывается гамильтонианом

$$H_V = -V_{LS} |L\rangle\langle S| - V_{RS} |R\rangle\langle S| - V_{LD} |L\rangle\langle D| - V_{RD} |R\rangle\langle D| - V_{LR} |L\rangle\langle R| + H.c., \quad (3)$$

где параметры V_{km} задают скорости одночастичного туннелирования между состояниями $|k\rangle$ и $|m\rangle$. Здесь учтено, что электронный транспорт между КТ S и D будет незначительным, и поэтому им можно пренебречь.

Кулоновское взаимодействие электронов приводит к смещению уровней КТ и к модификации туннельных процессов. Эти гамильтонианы имеют вид

$$H_{e-e} = U_{LS} |L, S\rangle\langle L, S| + U_{RS} |S, R\rangle\langle S, R| + U_{LD} |L, D\rangle\langle L, D| + U_{RD} |R, D\rangle\langle R, D| + U_{LR} |L, R\rangle\langle L, R| + U_{SD} |S, D\rangle\langle S, D|, \quad (4)$$

и

$$H_{e-e,V} = U_{LS,R} |L, R\rangle\langle S, R| + U_{RS,L} |R, L\rangle\langle S, L| + U_{LD,R} |L, R\rangle\langle D, R| + U_{RD,L} |R, L\rangle\langle D, L| + U_{LR,S} |L, S\rangle\langle R, S| + U_{LD,S} |L, S\rangle\langle D, S| + U_{RD,S} |R, S\rangle\langle D, S| + U_{LR,D} |L, D\rangle\langle R, D| + U_{LS,D} |L, D\rangle\langle S, D| + U_{RS,D} |R, D\rangle\langle S, D| + H.c. \quad (5)$$

Еще одним проявлением взаимовлияния туннельных и кулоновских эффектов служат корре-

лированные перемещения двух электронов. Отметим, что мы не рассматриваем зарядовые конфигурации, соответствующие заселению уровня КТ двумя электронами, так как энергия их взаимодействия сопоставима с глубиной КТ. С учетом геометрии структуры гамильтониан, характеризующий данные процессы, записывается как

$$H_{2e-2e,V} = U_{LD,SR} |L, D\rangle \langle S, R| + U_{LR,SD} |L, R\rangle \langle S, D| + U_{LR,DS} |L, R\rangle \langle D, S| + U_{LS,DR} |L, S\rangle \langle D, R| + H.c. \quad (6)$$

В качестве базиса для представления оператора плотности ρ системы мы выбираем набор векторов вида $|n_S, n_L, n_R, n_D\rangle$, где числа n_k ($k = S, L, R, D$) в зависимости от нахождения или отсутствия электрона в соответствующей КТ принимают значения 0 или 1. Проекционный оператор $|k\rangle \langle m|$ эквивалентен фермионному оператору $a_k^\dagger a_m$, описывающему перемещение электрона из КТ m в КТ k . Если $k = m$, то его действие сводится к умножению исходного вектора на n_k . Матричные элементы оператора кулоновского взаимодействия, входящие в уравнения (4), (5) и (6), вычисляются по общей формуле (в эффективных атомных единицах)

$$U_{kl,mn} = 2 \iint \frac{\Psi_k^*(\mathbf{r}_1) \Psi_l^*(\mathbf{r}_2) \Psi_m(\mathbf{r}_1) \Psi_n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (7)$$

где $\Psi_k(\mathbf{r}_s)$ – волновая функция электрона с радиусом-вектором \mathbf{r}_s ($s = 1, 2$) в КТ с индексом k (совпадающие индексы заменяются одним). Гамильтониан H_{e-e} задает энергетические сдвиги двухэлектронных состояний и является диагональным в выбранном базисе. С другой стороны, процессы, описываемые гамильтонианом $H_{e-e,V}$, связаны с перемещением одного электрона между двумя КТ под влиянием другого электрона в третьей КТ. Поскольку при этом энергия системы меняется, то данные процессы будут эффективными только при наличии компенсирующего фактора. Например, если отстройка энергий уровней КТ, между которыми туннелирует электрон, соответствует разности энергий кулоновского взаимодействия для этих КТ. Синхронное перемещение двух электронов, исключающее возможность их нахождения в одной КТ, представлено гамильтонианом $H_{2e-2e,V}$. Данное условие выполняется при туннелировании вдоль противоположных ребер структуры ($S-L$ и $D-R$ или $D-L$ и $S-R$).

Структура связана с резервуарами за счет некогерентного туннелирования электрона из источника в КТ S и из КТ D в сток со скоростями Γ_S и Γ_D , соответственно. Эти стохастические процессы описываются в рамках формализма уравнения Линдблада, как и дефазировка одноэлектронных состояний КТ, вызываемая внешними электрическими шумами и взаимодействием с акустическими фононами,

$$d\rho/dt = -i[H, \rho] + \Gamma_S O(|S\rangle \langle vac_S|) + \Gamma_D O(|vac_D\rangle \langle D|) + \sum_{k=L,R,D} \gamma_k O(|k\rangle \langle k| - |S\rangle \langle S|). \quad (8)$$

Здесь γ_k – скорость дефазировки в k -ой КТ относительно КТ S , $|vac_{S(D)}\rangle$ – вакуумное состояние КТ $S(D)$ и O – супероператор Линдблада: $O(A) = \rho A^\dagger - [A^\dagger \rho, \rho]/2$. В начальный момент времени система находится в вакуумном состоянии. Ток на выходе в установившемся режиме $I = e\Gamma_D \rho_{DD}$ пропорционален диагональной компоненте ρ_{DD} матрицы плотности.

Наличие электрона в измеряемой КТ приводит к дополнительным сдвигам энергий одноэлектронных уровней, $\epsilon_k \rightarrow \epsilon_k + U_{k,q}$. Это вызывает изменение стационарного тока через структуру. Таким образом, измеряя ток I и сравнивая его с величиной I_0 , когда электрон в измеряемой КТ отсутствует, можно ответить на вопрос о заселении данной КТ. Количественной мерой, характеризующей точность детектирования электрона, служит измерительный контраст, $C = |(I_0 - I)/I_0|$. Данная функция зависит от параметров уравнения (8). Отметим также, что для проведения измерений необходимо, чтобы внутренний шум детектора был меньше, чем разность величин тока для нейтральной и заряженной КТ. Вместе с тем, задача измерения кубита на двойной КТ (ДКТ) более сложная, поскольку она связана не только с детектированием заряда, но и с определением его местоположения в ДКТ. Следовательно, ток должен заметно меняться для двух близких положений электрона (в соседних КТ). В этом случае можно говорить о дифференциальной электрометрии, открывающей перспективу пространственного мониторинга элементарного заряда на достаточно больших расстояниях от структуры.

3. РАСЧЕТ СТАЦИОНАРНОГО ТОКА ДЛЯ КВАЗИДВУМЕРНЫХ РЕЗОНАНСНО-ТУННЕЛЬНЫХ СТРУКТУР

Как показывают вычисления, энергия кулоновского взаимодействия двух электронов, находящихся в основных состояниях соседних КТ, может быть с хорошей точностью найдена в рамках приближения точечных зарядов. В этом случае штарковские сдвиги уровней КТ рассчитываются по формуле $U = 2/L$, где L – расстояние между центрами КТ. Выберем начало отсчета в точке, находящейся на пересечении диагоналей $L-R$ и $S-D$, и зададим координаты центра измеряемой КТ, X и Y . Центры КТ, входящих в структуру, расположены в точках с координатами $(\pm a_x/2, 0)$ и $(0, \pm a_y/2)$. Точность используемого приближения тем выше, чем лучше выполняется условие $d \ll a_{x(y)}$ (d – диаметр КТ). Энергии V_{mn} одноэлек-

тронного туннелирования между уровнями КТ оцениваются как $V_0 \exp(-\beta L)$, где V_0 и β – подгоночные коэффициенты [28]. Недиagonальные туннельно-кулоновские матричные элементы (2)–(4) оказываются существенно меньше энергий V_{mn} . Выбор потенциала КТ и расстояния между ними позволяет регулировать эти параметры. В нашей работе мы используем следующие значения: $U_{lk,m} = 10^{-4}$ для всех энергий гамильтониана (5) и $U_{lk,mn} = 10^{-5}$ для всех энергий гамильтониана (6), а также скорости дефазировки $\gamma_k = 0.8 \times 10^{-5}$.

Геометрия структуры, предполагающая параллельное протекание тока по нескольким (здесь – двум) каналам должна обеспечить высокий измерительный контраст при условии, что все каналы будут одинаково реагировать на присутствие электрона в измеряемой КТ. Этому требованию можно удовлетворить, располагая КТ на большом расстоянии от центра системы. С практической точки зрения такой дизайн увеличивает результирующую туннельную проводимость структуры, даже если параметры КТ демонстрируют флуктуации, вызванные технологическими отклонениями процесса ее изготовления. Кроме того, учитывается возможность соединения каналов в центральной части. Результаты моделирования указывают на то, что даже наличия одного канала достаточно для измерения зарядового кубита с приемлемой точностью (рис. 2). Как и следовало ожидать, удаление КТ от структуры приводит к падению контраста и приближению величины тока к значению I_0 , см. рис. 2а. Видно, что наибольшее изменение тока наблюдается на двух узких участках вблизи линии $Y = 0$ (экстремумы на рис. 2б). При этом токовый режим, характерный для невозмущенной структуры, восстанавливается при $Y = 0$ для любого расстояния до кубита. Такое поведение тока объясняется тем, что эффективность туннелирования электронов зависит от синхронности штарковских смещений уровней КТ вдоль канала и сохранения пространственной симметрии относительно его центра. Если сдвиги уровней в КТ S и КТ D одинаковы, то ток демонстрирует значение I_0 на широком интервале отстроек их энергий от энергии центральной КТ R . Добавление параллельного канала $S-L-D$ и поперечной туннельной связи $L-R$ сопровождается резким снижением контраста вследствие неэквивалентности влияния измеряемой КТ (находящейся ближе к каналу $S-R-D$) на оба канала. В самом деле, результирующий ток будет складываться из парциальных компонент, одна из которых заметно меньше подвержена воздействию электрона в КТ. Она нивелирует особенности, связанные с КТ, присутствующие на графике второй компоненты. Интересно, что заселенность каждой КТ структуры в отсутствие (или при поддержании симметрии) вза-

имодействия с электроном составляет 0.5, то есть в среднем структура заселена двумя электронами.

Разрыв одной из туннельных связей ($L-D$ или $S-L$) в слабо возмущенном канале приводит к интересным последствиям (рис. 3). Теперь весь ток, протекающий через структуру, проходит через один из участков ($R-D$ или $S-R$) сильно возмущенного канала. Как и для симметричной одноканальной структуры (рис. 2а), участки с сильным изменением тока расположены вдоль линии $Y = 0$. Сравнение графиков для $X = 10$ указывает на более высокий градиент тока для структур с частично подавленной связью.

Рассматривая структурную асимметрию как ресурс, увеличивающий контраст измерения, можно сформулировать общий принцип ее использования. Следует так выбирать конфигурацию КТ-структуры, чтобы 1) присутствие заряженной КТ вызывало сильные изменения тока в каждом из каналов одновременно и 2) пространственная асимметрия каналов способствовала поддержанию разрешающей способности устройства на большом расстоянии до измеряемой КТ.

4. РАСЧЕТ СТАЦИОНАРНОГО ТОКА ДЛЯ КВАЗИДВУМЕРНЫХ СТРУКТУР С АСИММЕТРИЕЙ

Можно предположить, что вышеперечисленные способы контроля стационарного электронного транспорта через структуру, взаимодействующую с заряженной КТ, будут наиболее эффективными, если туннельная связь внутри каналов является неустойчивой. В частности, выбирая отстройки уровней в центральных КТ (L и R) так, чтобы они были существенно больше, чем туннельные матричные элементы, связывающие данные КТ с КТ-портами, мы значительно улучшаем измерительный контраст (рис. 4). Сравнение с резонансным режимом ($\delta_k = 0$, рис. 2) для координаты $X = 10$ указывает на заметное увеличение контраста, причем рост отстроек, а также их разности, способствует этому. Отметим, что в данном случае оба канала одновременно или участвуют в динамике, или оказываются блокированными.

Другой подход базируется на ослаблении туннельных связей между КТ, в результате которого электронный транспорт реагирует на малые изменения потенциала, связанные с нахождением электрона в измеряемой КТ. Ее смещение по вертикали из симметричной конфигурации ($Y = 0$) приводит к падению тока через структуру, заметное даже для $X = 50$. Анализ данных (рис. 5) для двух значений энергий туннелирования (одинаковых для всех связей в структуре) $V_{mn} = 0.01$ и $V_{mn} = 0.005$ говорит о сильной зависимости контраста от данного параметра. Необходимо также помнить, что уменьшение туннельной энергии,

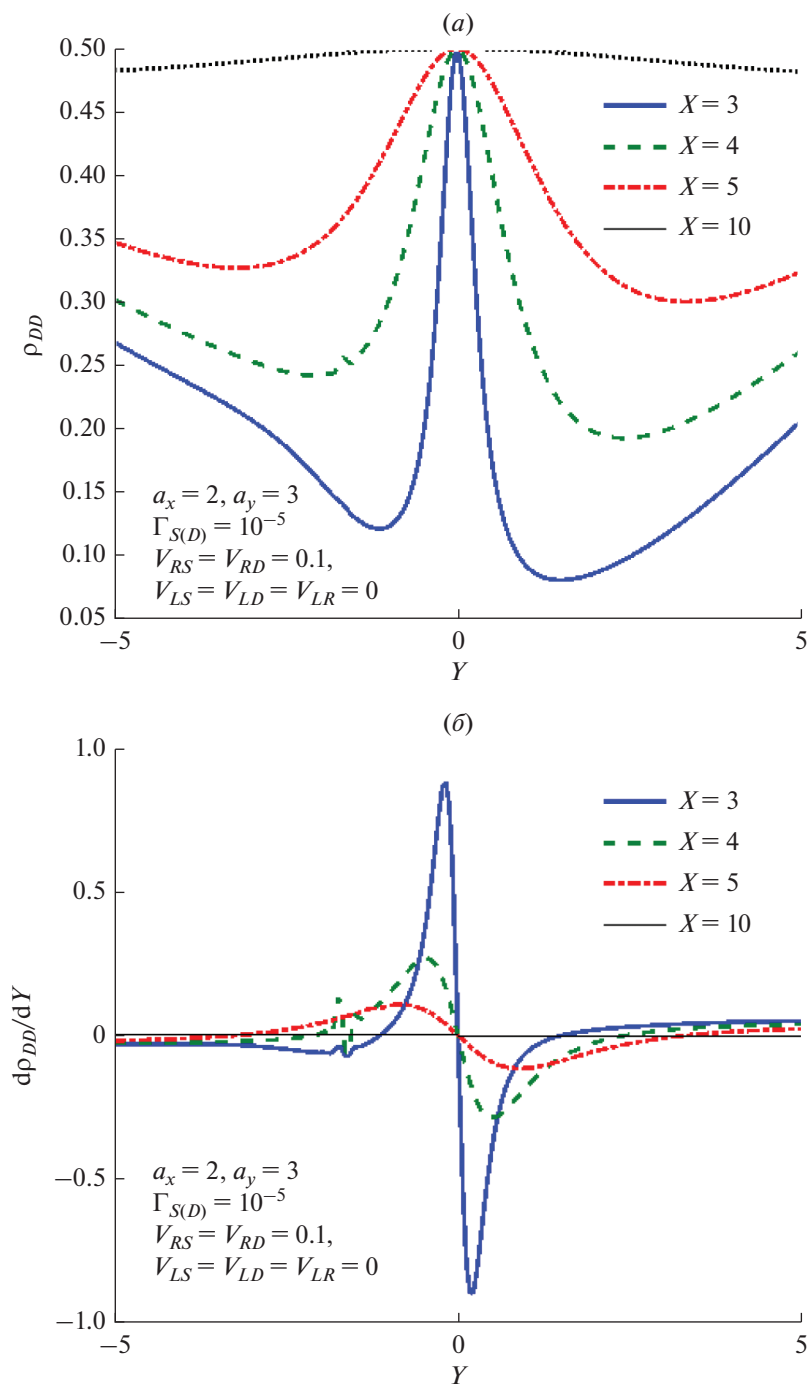


Рис. 2. Ток через квазиодномерную структуру из КТ S , R и D (а) и его производная (б) как функции вертикальной координаты измеряемой КТ для нескольких значений ее горизонтальной координаты. Все величины даны в эффективных атомных единицах.

как и увеличение отстроек, сопровождается снижением максимального тока (а значит, и контраста) вследствие ухудшения транспортных свойств каналов. Нижней границей для параметров V_{mn} является скорость дефазировки γ_k состояний КТ, то есть должно выполняться условие $V_{mn} \gg \gamma_k$. В противном случае стохастические флуктуации

энергий уровней КТ разрушают туннельные связи между ними, что приводит к падению тока. Асимметрия туннельных энергий, как и для отстроек, позволяет изменять профиль тока. Ослабление связей в нижней части структуры (то есть между центральными КТ L и R и КТ D) по сравнению со связями в ее верхней части вызывает сужение пи-

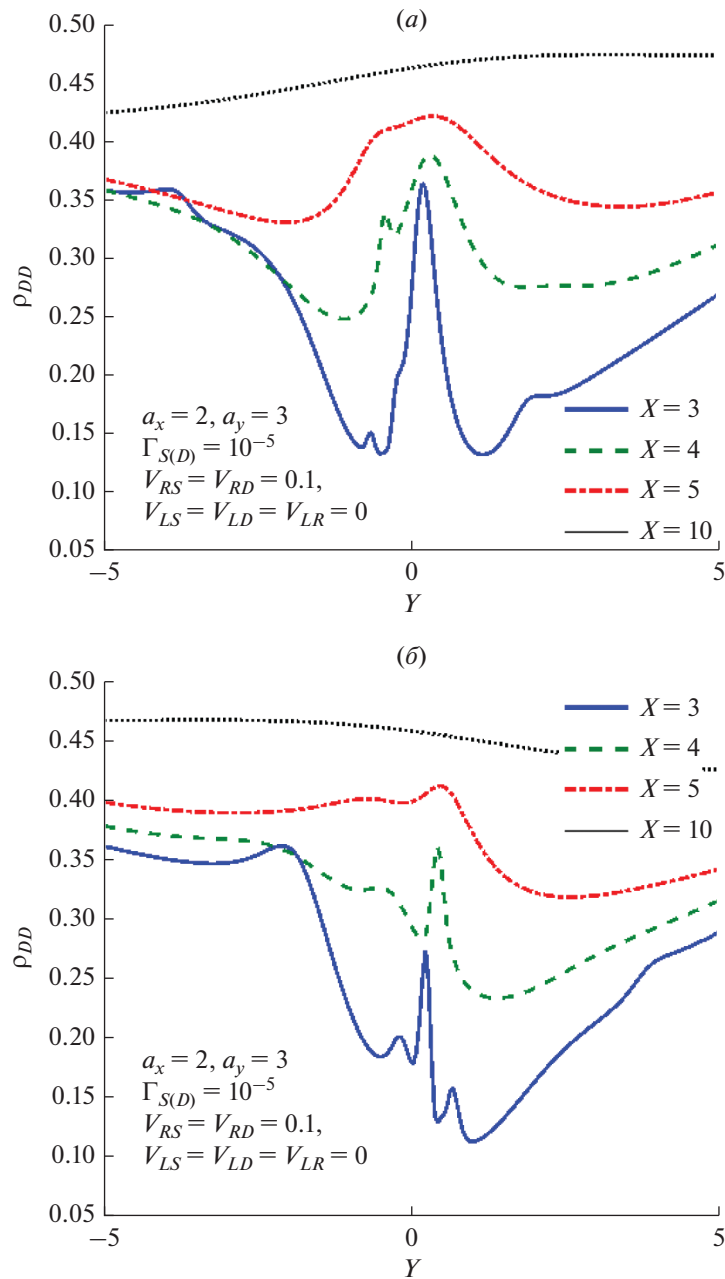


Рис. 3. Ток через квазидвумерную структуру с подавленной туннельной связью $L-D$ (а) и $S-L$ (б) как функции вертикальной координаты измеряемой КТ для нескольких значений ее горизонтальной координаты. Все величины даны в эффективных атомных единицах.

ка, а значит, увеличивает пространственное разрешение. Это объясняется ростом электронной плотности в структуре из-за дисбаланса скоростей туннелирования. Однако пиковое значение при этом быстро уменьшается, так как ток падает. Другие асимметричные конфигурации (ослабление связей в верхней части или между одной нижней и одной верхней связями в разных каналах) не дают сколько-нибудь заметного преимущества по сравнению с только что описанным дизайном

структуры. Добавим, что параметр V_{LR} , характеризующий горизонтальную связь между левым и правым каналами, не оказывает заметного влияния на туннельный ток в вертикальном направлении.

Наконец, контроль скоростей некогерентного туннелирования электронов через входной и выходной порты структуры позволяет управлять ее реакцией на присутствие внешних зарядов. Скорости Γ_S и Γ_D зависят от электронной плотности резервуаров, вычисленной для энергий уровней

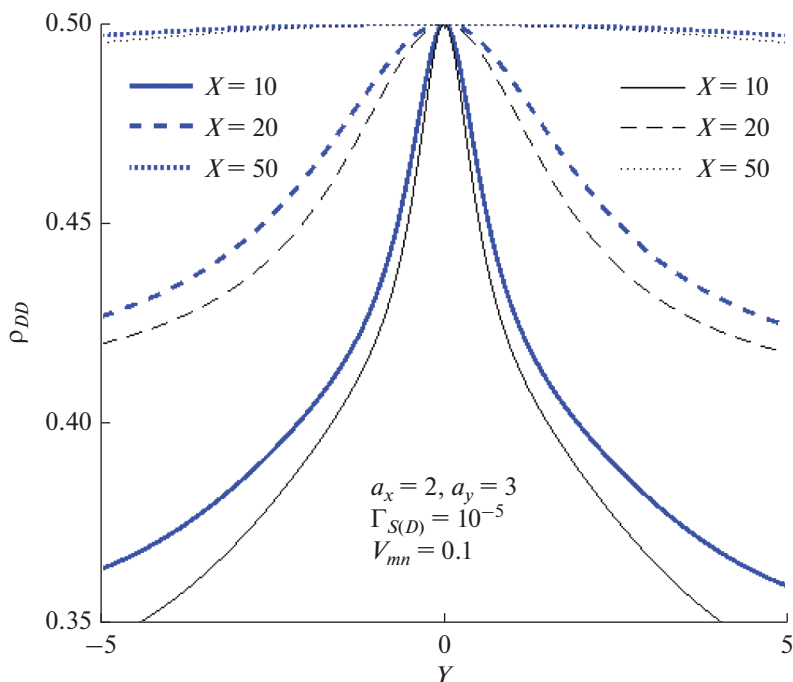


Рис. 4. Ток через квазидвумерную структуру с асимметрией отстроек как функция вертикальной координаты измеряемой КТ для нескольких значений ее горизонтальной координаты. Толстые линии соответствуют набору $\delta_L = 0.6$ и $\delta_R = 0.65$, а тонкие – набору $\delta_L = 0.7$ и $\delta_R = 0.75$. Все величины даны в эффективных атомных единицах.

КТ S и D , и их взаимной геометрии (расстояния между ними, формы и ориентации). Варьируя параметр Γ_S при фиксированном значении Γ_D , то есть генерируя асимметрию пропускной способности нашей системы, рассчитаем ток как функцию местоположения измеряемой КТ. На основании уже полученных результатов нами был сделан вывод о росте чувствительности измерения при ослаблении тока за счет увеличения отстроек и уменьшении энергий когерентного туннелирования, а также создания асимметрии этих параметров. Направление тока через структуру уже задано благодаря дисбалансу уровней Ферми в резервуарах. Увеличение (уменьшение) скорости накачки на входе по отношению к скорости на выходе способствует росту (падению) среднего числа электронов. Можно предположить, что накопление отрицательного заряда будет повышает ее восприимчивость к внешним электрическим полям, а значит, и улучшать ее измерительные свойства. На рис. 6 приведены зависимости тока от вертикальной координаты Y при $X = 10$ при изменении скорости накачки. Мы видим, что условие $\Gamma_S = \Gamma_D = 10^{-6}$ обеспечивает приемлемый уровень точности при заданной скорости туннелирования $V_{mn} = 0.01$. Увеличение Γ_S на два порядка приводит к росту тока и контраста, причем средняя электронная плотность в КТ также возрастает с 0.5 до 1. И наоборот, усиление отвода электронов из структуры значительно ухудшает ее транс-

портные и сенсорные возможности (тонкая кривая на рис. 6). С учетом небольшой глубины КТ единичная заселенность, достигаемая при $\Gamma_S = 10^{-4}$, является максимальной, и дальнейшее увеличение скорости накачки будет нецелесообразно. Построим для данного значения координатные зависимости тока (рис. 7). Можно отметить, что с увеличением расстояния до измеряемой КТ контраст падает быстрее, чем для структур с асимметрией отстроек или с минимизацией туннелирования. Поэтому следует применять все три подхода к оптимизации процедуры детектирования одновременно, наращивая восприимчивость тока к внешним полям. Графики зависимостей среднего числа электронов от скорости накачки (рис. 8) помогают лучше понять, как влияет поле электрона КТ на стационарный ток. Заряженная КТ, которая расположена на значительном расстоянии от структуры, может, тем не менее, существенно модифицировать туннельный ток через нее. Первоначально при малых скоростях накачки ($\Gamma_S \ll \Gamma_D$) в системе присутствуют одно- и двухэлектронная компоненты. После того, как скорость накачки достигает значений $\Gamma_S \approx \Gamma_D$, они быстро убывают, а трехэлектронная компонента демонстрирует резкий рост и доминирует на широком интервале значений. Монотонное возрастание четырехэлектронной компоненты отражает переход в режим насыщения при $\Gamma_S \gg \Gamma_D$ и нахождению в каждой из КТ в среднем по одному электрону.

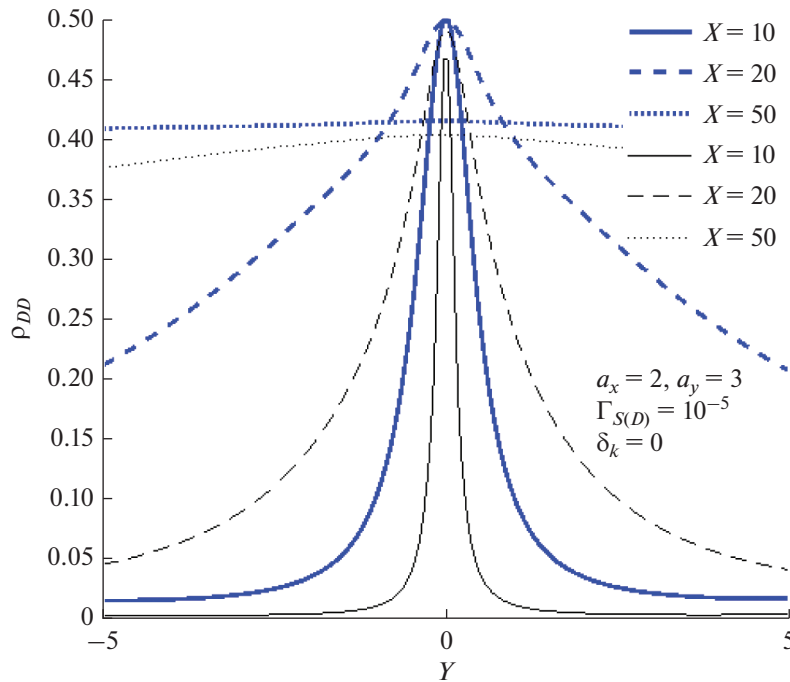


Рис. 5. Ток через квазидвумерную структуру для двух значений туннельной энергии как функции вертикальной координаты измеряемой КТ для нескольких значений ее горизонтальной координаты. Толстые линии соответствуют $V_{mn} = 0.01$, а тонкие – $V_{mn} = 0.005$. Все величины даны в эффективных атомных единицах.

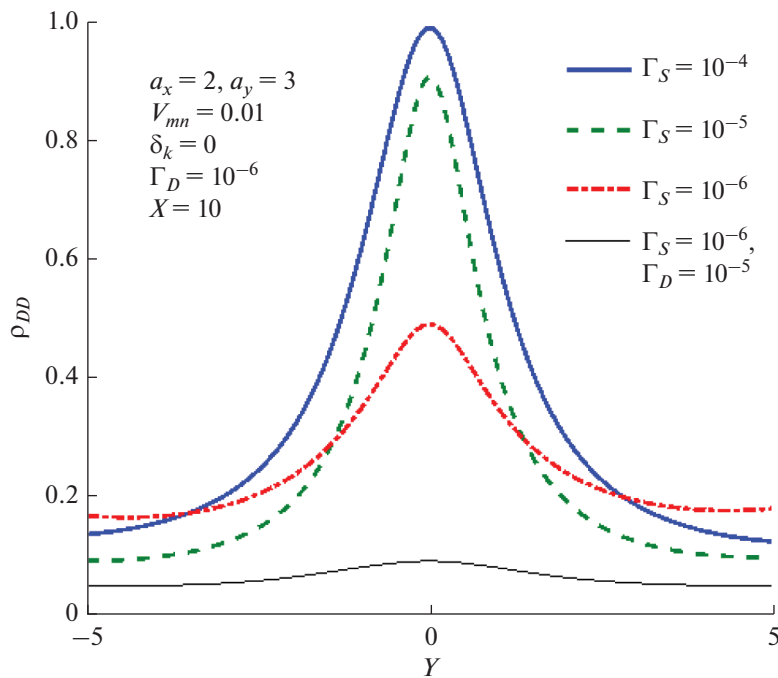


Рис. 6. Ток через квазидвумерную структуру как функция вертикальной координаты измеряемой КТ для нескольких значений скорости накачки. Все величины даны в эффективных атомных единицах.

трон. Однако данный переход в случае нахождения электрона в измеряемой КТ наблюдается при гораздо больших скоростях накачки, чем в случае

его отсутствия. Если же КТ пустая, то четырех-электронная компонента становится превалирующей уже при $\Gamma_S = 10\Gamma_D$. В целом, этот результат

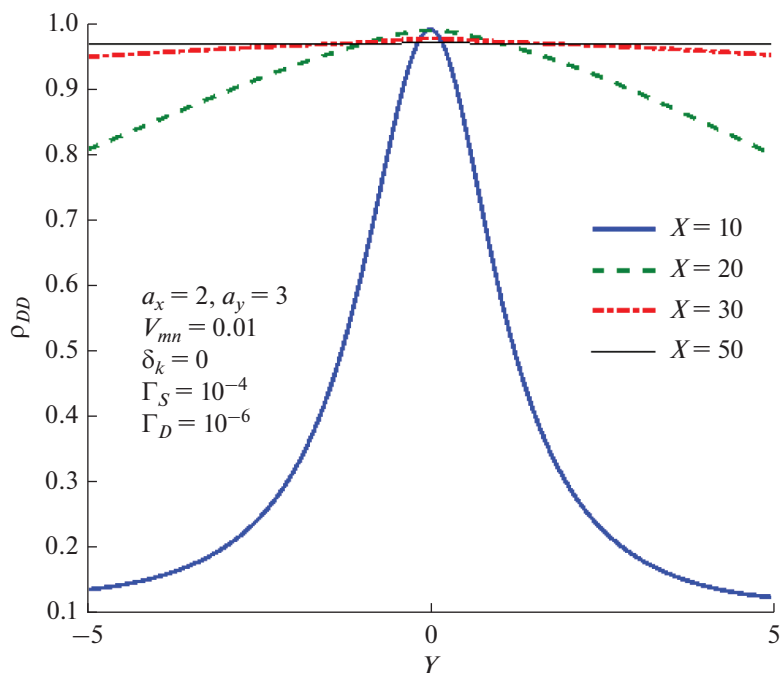


Рис. 7. Ток через квазидвумерную структуру как функция вертикальной координаты измеряемой КТ для нескольких значений горизонтальной координаты. Все величины даны в эффективных атомных единицах.

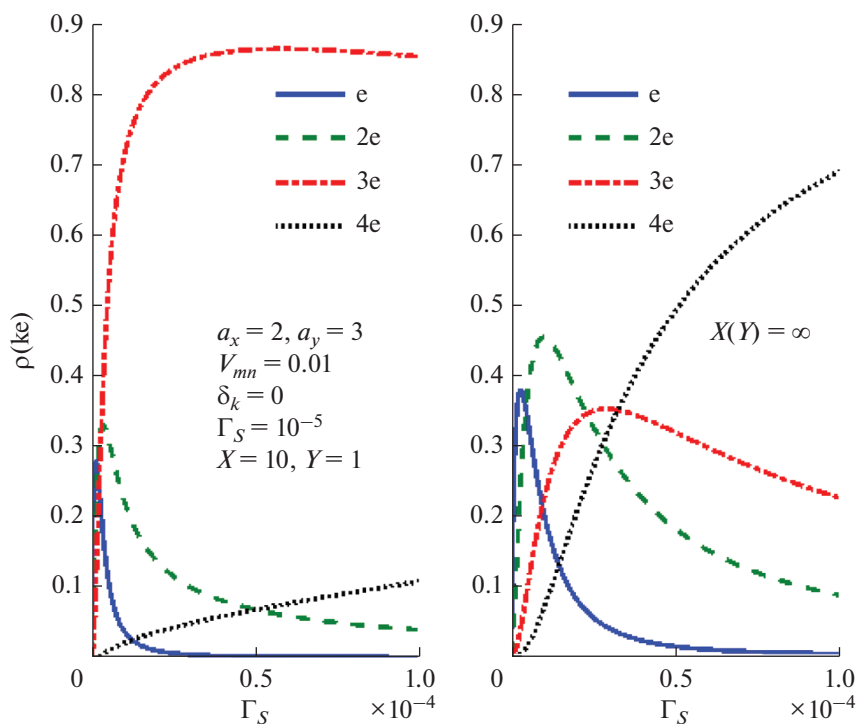


Рис. 8. Графики зависимостей электронных компонент как функций скорости накачки при наличии заряженной КТ (слева) и в ее отсутствие (справа). Все величины даны в эффективных атомных единицах.

объясняется на основе общих соображений электростатики: поле отрицательно заряженной измеряемой КТ, расположенной вблизи структуры

с током, препятствует прохождению электронов через ближайшие к ней КТ вследствие кулоновского отталкивания одноименных зарядов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовление наноструктур на основе КТ для их использования в квантовой информатике и метрологии требует не только высокоточного позиционирования КТ в полупроводниковой матрице, но и контроля их взаимодействия, в частности, туннелирования электронов между ними. Зависимость этого процесса от внешних электрических полей открывает возможность детектирования элементарных зарядов в окрестности структуры и определения их пространственного положения. Данный эффект лежит в основе принципа действия емкостных сенсорных устройств, таких, как одноэлектронный транзистор.

Технология формирования кристаллических КТ позволяет создавать упорядоченные планарные массивы со сложными внутренними связями, баланс между которыми определяет каналы протекания наноамперного тока между источником и стоком. Эти структуры уже нельзя называть одноэлектронными, поскольку они могут содержать количество электронов, равное числу КТ, входящих в них. Данное обстоятельство открывает новые перспективы для инженерии квантовой динамики носителей и разработке детекторов с более высокими характеристиками, чем у ОЭТ. Одним из подходов к реализации этой стратегии является настройка каналов в режим, неустойчивый по отношению к внешним полям (то есть демонстрирующий резкие изменения тока при малых вариациях амплитуд полей). В нашей работе такая настройка предполагает нарушение пространственной симметрии распределения параметров, входящих в гамильтониан структуры.

Численное моделирование стационарного тока указывает на увеличение контраста и разрешающей способности измерения, если туннельная связь ослаблена настолько, что энергии туннелирования оказываются заметно меньше, чем энергии кулоновского взаимодействия электронов. При этом создание асимметрии с целью оптимизации измерительного контраста эффективно для отстроя в нерезонансном режиме, а также для скоростей некогерентного туннелирования на входе и выходе. Удовлетворительная разрешающая способность может быть достигнута на значительных (до 500 нм) расстояниях до ДКТ с характерным размером 15–20 нм. Дальнейшая оптимизация может быть связана с усложнением системы токовых каналов, с использованием двухэлектронного заселения широких КТ, с привлечением обменных эффектов в случае неполяризованных резервуаров, а также с инженерией туннельно-кулоновских процессов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № FFNN-2022-0016 “Фундаментальные и прикладные исследования в обла-

сти разработки методов высокоточного моделирования и контроля элементной базы квантовых компьютеров”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Joyce B.A., Kelires P.C., Naumovets A.G., Vvedensky D.D.* Quantum Dots: Fundamentals, Applications, and Frontiers (NATO Science Series, 2003).
2. *Kouwenhoven L.P., Austing D.G., Tarucha S.* Few-electron quantum dots // *Rep. Prog. Phys.* 2001. V. 64. P. 701.
3. *Barenco A., Deutsch D., Ekert A., Jozsa R.* Conditional quantum dynamics and logic gates // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 74. P. 4083.
4. *Fedichkin L., Yanchenko M., Valiev K.A.* Coherent charge qubits based on GaAs quantum dots with a built-in barrier // *Nanotechnology.* 2000. V. 11. P. 387.
5. *Fujita T., Kiyama H., Morimoto K., Teraoka S., Allison G., Ludwig A., Wieck A.D., Oiwa A., Tarucha S.* Nondestructive real-time measurement of charge and spin dynamics of photoelectrons in a double quantum dot // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 110. P. 266803.
6. *Openov L.A.* Resonant electron transfer between quantum dots // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 60. P. 8798.
7. *Tsukanov A.V.* Entanglement and quantum-state engineering in the optically driven two-electron double-dot structure // *Phys. Rev. A.* 2005. V. 72. P. 022344.
8. *Цуканов А.В., Катеев И.Ю.* Квантовые операции на зарядовых кубитах с электростатическим управлением в полупроводниковых резонаторах // *Микроэлектроника.* 2013. Т. 42. С. 246.
9. *Stinoff E.A., Scheibner M., Bracker A.S., Ponomarev I.V., Korenev V.L., Ware M.E., Doty M.F., Reinecke T.L., Gammon D.* Optical signatures of coupled quantum dots // *Science.* 2006. V. 311. P. 636.
10. *Muñoz-Matutano G., Royo M., Climente J.I., Canet-Ferrer J., Fuster D., Alonso-González P., Fernández-Martínez I., Martínez-Pastor J., González Y., González L., Briónes F., Alén B.* Charge control in laterally coupled double quantum dots // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. P. 041308R.
11. *Mohan A., Nevou L., Gallo P., Dwir B., Rudra A., Kapton E., Faist J.* Photocurrent spectroscopy of site-controlled pyramidal quantum dots // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 031110.
12. *Цуканов А.В.* Квантовые точки в фотонных молекулах и квантовая информатика. Часть I // *Микроэлектроника.* 2013. Т. 42. С. 403.
13. *Цуканов А.В.* Квантовые точки в фотонных молекулах и квантовая информатика. Часть II // *Микроэлектроника.* 2014. Т. 43. С. 163.
14. *Цуканов А.В., Катеев И.Ю.* Квантовые вычисления на квантовых точках в полупроводниковых микрорезонаторах. Часть I. // *Микроэлектроника.* 2014. Т. 43. С. 323.
15. *Цуканов А.В., Катеев И.Ю.* Квантовые вычисления на квантовых точках в полупроводниковых микрорезонаторах. Часть II. // *Микроэлектроника.* 2014. Т. 43. С. 403.
16. *Цуканов А.В., Катеев И.Ю.* Квантовые вычисления на квантовых точках в полупроводниковых микро-

- резонаторах. Часть III // Микроэлектроника. 2015. Т. 44. С. 79.
17. *Tsukanov A.V., Kateev I.Yu.* Optical measurement of double-dot population using photon transmission via three coupled microresonators // *Laser Physics*. 2021. V. 31. P. 065201.
 18. *Kastner M.A.* The single-electron transistor // *Rev. Mod. Phys.* 1992. V. 64. P. 849.
 19. *Hanke U., Galperin Yu.M., Chao K.A.* Charge sensitivity of a single electron transistor // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65. P. 1847.
 20. *Brenning H., Kafanov S., Duty T., Kubatkin S., Delsing P.* An ultrasensitive radio-frequency single-electron transistor working up to 4.2 K // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. P. 114321.
 21. *Krupenin V.A., Presnov D.E., Zorin A.B., Niemeyer M.N.* Aluminium single electron transistors with islands isolated from the substrate // *J. Low Temp. Phys.* 2000. V. 118. P. 287.
 22. *Ono Y., Fujiwara A., Nishiguchi K., Inokawa H., Takahashi Y.* Manipulation and detection of single electrons for future information processing // *Journ. Appl. Phys.* 2005. V. 97. P. 031101.
 23. *Barthel C., Kjaergaard M., Medford J., Stopa M., Marcus C.M., Hanson M.P., Gossard A.C.* Fast sensing of double-dot charge arrangement and spin state with a radio-frequency sensor quantum dot // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 81. P. 161308.
 24. *Petta J.R., Johnson A.C., Marcus C.M., Hanson M.P., Gossard A.C.* Manipulation of a single charge in a double quantum dot // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. P. 186802.
 25. *Dovzhenko Y., Stehlik J., Petersson K.D., Petta J.R., Lu H., Gossard A.C.* Nonadiabatic quantum control of a semiconductor charge qubit // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. P. 161302.
 26. *Simmons C.B., Thalakulam M., Shaji N., Klein L.J., Qin H., Blick R.H., Savage D.E., Lagally M.G., Copper-smith S.N., Eriksson M.A.* Single-electron quantum dot in Si/SiGe with integrated charge sensing // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 213103.
 27. *Цуканов А.В.* Одноэлектронный транзистор на линейной структуре из трех туннельно-связанных КТ с электрическим и оптическим управлением // *Микроэлектроника*. 2019. Т. 48. С. 334.
 28. *Tsukanov A.V.* Measurement of a charge qubit using a single-electron transistor based on a triple quantum dot // *Phys. Rev. A*. 2019. V. 100. P. 062305.
 29. *Цуканов А.В., Катеев И.Ю.* Квантовый чип с оптимизированной туннельной структурой для измерения зарядового кубита на двойной квантовой точке // *Микроэлектроника*. 2020. Т. 49. № 2. С. 83.

УДК 621.382.3:621.314

МЕТОДИКА ИТЕРАЦИОННОГО УТОЧНЕНИЯ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ В АНАЛИТИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МОП-ТРАНЗИСТОРОВ

© 2022 г. А. С. Синюкин¹, *, А. В. Ковалев¹, **

¹Дизайн-центр микроэлектронной компонентной базы для систем искусственного интеллекта Южного федерального университета, ул. Шевченко, 2, корпус "К", Таганрог, Ростовская область, 347922 Россия

*E-mail: sinyukin@sfedu.ru**E-mail: avkovalev@sfedu.ru

Поступила в редакцию 16.06.2022 г.

После доработки 11.07.2022 г.

Принята к публикации 11.07.2022 г.

Физические модели МОП-транзисторов, применяемые при проектировании современных интегральных микросхем, характеризуются высокой точностью, что позволяет с заданной степенью достоверности моделировать их работу. Однако они также отличаются высокой сложностью, из-за чего их непрактично использовать при анализе и прогнозировании работы проектируемых устройств. Поэтому для оценивания и прогнозирования обычно применяются менее точные, но более компактные аналитические модели транзисторов и устройств на их основе. В то же время не всегда при расчетах и оценивании значения всех параметров, составляющих уравнения модели, могут быть известны с достаточной степенью точности. В статье, на примере разработанной ранее аналитической модели умножителя напряжения и результатов моделирования разработанного по технологии КМОП 180 нм умножителя напряжения, представлена методика уточнения значений параметров аналитических моделей, описывающих устройства на основе интегральных МОП-транзисторов.

Ключевые слова: аналитическое моделирование, интегральные МОП-транзисторы, физическая модель МОП-транзистора, подпороговый режим работы, умножитель напряжения

DOI: 10.31857/S0544126922700132

1. ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день МОП-транзисторы являются одними из ключевых компонентов, на основе которых строятся аналоговые, цифровые и аналого-цифровые микроэлектронные устройства. Особенно велика роль МОП-транзисторов при проектировании интегральных микросхем, в связи с чем существует потребность в точном и достоверном воспроизведении их физических, конструктивных, технологических и схемотехнических особенностей. С этой целью разработаны высокоточные физические модели МОП-транзисторов, например MOS9, BSIM3, BSIM4 [1] и другие. Такие модели могут включать сотни уравнений, содержащих тысячи параметров, ввиду чего они позволяют описывать и моделировать устройства на основе МОП-транзисторов с высокой степенью точности, сопоставимой с результатами измерения экспериментальных образцов. Для выполнения подобного моделирования применяются сложные САПР, например от компаний Synopsys, Mentor Graphics и Cadence [2]. В свою очередь достоверные значения ряда пара-

метров для этих моделей устанавливаются в процессе итерационного экстрагирования параметров путем исследования нескольких изготовленных образцов транзисторов разных размеров. Следствием такого комплексного подхода оказывается высокая сложность моделей, в результате чего они малоприменимы для аналитических расчетов и прогнозирования.

При разработке микроэлектронных устройств, особенно на ранних стадиях проектирования, для прогнозирования их работы и оценки параметров во многих случаях удобнее пользоваться более компактными аналитическими моделями. Однако и в этом случае чем точнее будут выбраны значения параметров при оценочных расчетах, тем меньшей будет погрешность результатов этих расчетов по сравнению с результатами измерения или высокоточного моделирования. С целью снижения погрешности, возникающей при аналитических расчетах, предлагается методика уточнения или определения неизвестных значений параметров компактных аналитических моделей,

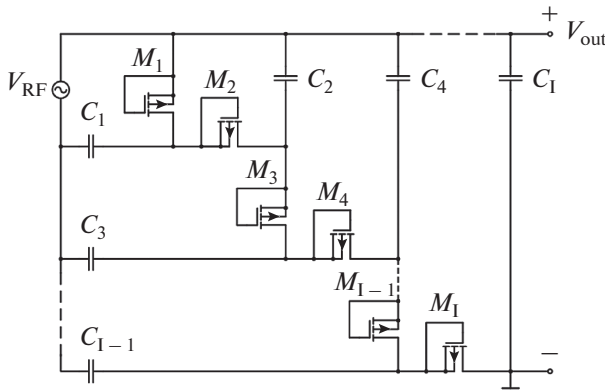


Рис. 1. Схема модифицированного умножителя напряжения на p -канальных диодно-включенных МОП-транзисторах [3, 4].

характеризующих микроэлектронные устройства на основе интегральных МОП-транзисторов.

2. МЕТОДИКА УТОЧНЕНИЯ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ АНАЛИТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Методика рассматривается на примере разработанных ранее моделей многокаскадных умножителей напряжения [3, 4], в основу которых были положены модель наноразмерных транзисторов EKV [5] и модель умножителя Диксона [6]. Умножители напряжения широко применяются в качестве компонента источников питания в беспроводных пассивных (безбатарейных) микроустройствах, которые используются в сетях беспроводных датчиков [7–9], в приложениях интернета вещей [10–12] и радиочастотной идентификации [13–15], при мониторинге целостности конструкций [16, 17] и в других областях. В модифицированной схеме умножителя (рис. 1) выводы подложки p -канальных МОП-транзисторов в диодном включении соединены с выводами затворов и стоков этих транзисторов, благодаря чему значительно снижается негативное влияние эффекта подложки на характеристики транзисторов. В результате этого значение тока транзисторов и падения напряжения на транзисторах остается приблизительно постоянным независимо от числа каскадов.

К особенностям используемых моделей умножителя можно отнести то, что они, во-первых, описывают работу устройства в режимах, соответствующих областям слабой и сильной инверсии МОП-транзисторов, а во-вторых, учитывают реальные падения напряжения на транзисторах в диодном включении при увеличении числа умножающих каскадов. Модели содержат выражения для определения напряжения на выходах контуров умножителя (каждый каскад включа-

ет в себя два контура, то есть $N = 2I$, рис. 1), тока транзисторов в диодном включении и падения напряжения на этих транзисторах. Выражения модели, характеризующей работу умножителя в области слабой инверсии МОП-транзистора, записываются следующим образом [3]:

$$V_{i+1} = V_i + \frac{C}{C + C_S} V_a - V_d, \quad (1)$$

$$I_d = I_0 \exp\left(\frac{nV_d - V_{T0}}{n\phi_T}\right), \quad (2)$$

$$V_d = \phi_T \ln\left(\frac{I_d}{I_0} + \frac{V_{T0}}{n}\right), \quad (3)$$

где V_{i+1} – напряжение на выходе $(i + 1)$ -го контура; V_i – напряжение на выходе i -го контура; C – емкость конденсатора связи; C_S – паразитная емкость; V_a – амплитуда входного напряжения; V_d – падение напряжения на диодно-включенном транзисторе; I_d – ток стока диодно-включенного транзистора; I_0 – характеристический ток МОП-транзистора; n – параметр наклона; V_{T0} – пороговое напряжение транзистора; ϕ_T – температурный потенциал.

Выражения модели, характеризующей работу в области сильной инверсии, запишутся следующим образом [3]:

$$V_{i+1} = V_i + \frac{C}{C + C_S} V_a - V_d - \frac{I_d}{f(C + C_S)}, \quad (4)$$

$$I_d = K(nV_d - V_{T0}), \quad (5)$$

$$V_d = \frac{I_d}{Kn} + \frac{V_{T0}}{n}, \quad (6)$$

где f – частота входного сигнала; K – технологический коэффициент.

Согласно предлагаемой методике для уточнения значений параметров в аналитических моделях многокаскадных умножителей напряжения в первую очередь необходимо осуществить измерение или высокоточное моделирование искомого умножителя для получения значений напряжений на выходах каждого каскада, которые принимаются за истинные. В работе такое моделирование осуществлялось для построенного по КМОП-технологии TSMC 180 нм восьмикаскадного умножителя напряжения в программных модулях Virtuoso ADE и Spectre в составе САПР Cadence. Моделирование выполнялось с использованием моделей BSIM4 с учетом паразитных элементов, экстрагированных из топологии умножителя посредством САПР Calibre Interactive.

Методика применяется, если значение одного из параметров модели неизвестно, либо известно с недостаточной степенью точности. В этом случае используется известное или предполагаемое значение уточняемого параметра, и осуществляется расчет по выражениям (1)–(3) или (4)–(6) с

использованием известных параметров. Выражения (1)–(3) применяются при амплитуде входных напряжений ниже порогового напряжения ($V_a < V_{T0}$), а выражения (4)–(6) – при амплитуде входных напряжений выше порогового ($V_a > V_{T0}$). Результат расчета – значения напряжений на выходах умножающих каскадов – сравнивается с результатом высокоточного моделирования (измерения).

В зависимости от результата сравнения либо значение уточняемого параметра принимается за корректное, либо осуществляется изменение значения уточняемого параметра и повторение расчета. Таким образом, процесс уточнения является итерационным и продолжается до тех пор, пока соответствие результатов расчета и результатов моделирования (истинных результатов) не достигнет заданной точности. При осуществлении итерационных процессов применяются хорошо отработанные методы оптимизации, которые позволяют избежать расходимости процессов и промахов [18]. Критерием точности соответствия результатов A является сумма разностей Δ_n между значениями напряжений на выходах каждого каскада для истинного и расчетного значений (сумма отклонений расчетных значений $V_{n,calc}$ от значений $V_{n,sim}$, полученных из моделирования):

$$A = \sum_{n=1}^N |\Delta_n|,$$

$$\Delta_n = V_{n,sim} - V_{n,calc}.$$

Сумма разностей A в идеальном случае стремится к нулю, а на практике должна достигать какого-то установленного значения, соответствующего точности определения интересующего параметра. При осуществлении итерационного уточнения параметров важно, чтобы значения остальных параметров были известны с необходимой степенью точности. Рассматриваемая методика может применяться и для многофакторного уточнения, когда нужно определять значение более одного параметра – в этом случае используются методы многофакторной оптимизации [18].

3. РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ УТОЧНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ

Для примера рассмотрим уточнение до единицы нА значения тока I_d транзисторов в диодном включении при работе в области слабой инверсии. В данном случае параметры, составляющие выражения (1)–(6), можно разделить на следующие категории:

а) параметры, значения которых известны из схемы и топологии: ширина канала транзистора ($W = 8.75$ мкм), длина канала транзистора ($L = 250$ нм), емкость конденсаторов (емкость еди-

ничного конденсатора, $C = 500$ фФ), паразитная емкость $C_S = 26.32$ фФ;

б) параметры, значения которых известны из технологической документации: пороговое напряжение $V_{T0} = 0.262$ В, параметр наклона $n = 1.497$, подвижность носителей заряда $\mu = 0.025$ м²/В с, удельная емкость затвор-канал $C_{ox} = 8.5 \times 10^{-3}$ Ф/м²; дрейфовая скорость насыщения $v_{sat} = 8 \times 10^4$ м/с.

в) задаваемые параметры: амплитуда входного напряжения $V_a = 0.2$ В ($< V_{T0}$), частота входного сигнала $f = 2.45$ ГГц;

г) уточняемый параметр: значение тока транзисторов I_d , соответствующее току, протекающему в множителе напряжения;

д) рассчитываемые параметры: характеристический ток I_0 , технологический коэффициент K .

Значения характеристического тока I_0 рассчитывалось по выражению [19]:

$$I_0 = \mu C_{ox} \frac{W}{L} (n-1) \varphi_T^2 = 2.4988 \text{ мкА}.$$

При моделировании устанавливались следующие значения параметров: $V_a = 0.2$ В ($< V_{T0}$); $f = 2.45$ ГГц; сопротивление нагрузки $R = 100$ МОм.

В первой итерации значение тока I_d было принято за 14 нА (исходя из приближенной оценки: $I_d = V_{out}/R = 1.3679$ В/100 МОм ≈ 14 нА). При этом значение критерия A составило 4.6853 В, что соответствует усредненной погрешности аналитической модели 81.27%. Во второй итерации значение тока принималось за 1 мкА, и в этом случае значение A оказалось равным 3.5687 В, а усредненная погрешность составила 52.98%. Затем было выполнено еще несколько расчетных итераций, в результате чего было установлено, что в наибольшей степени истинному значению тока с учетом заданной степени точности соответствует значение $I_d = 170$ нА, при этом значение критерия A составило 0.0816 В, а усредненная погрешность модели – 3.16%.

Если же необходимо определить значение тока при работе умножителя в области сильной инверсии, например, с точностью до десятых долей мкА при амплитуде входного напряжения $V_a = 0.7$ В ($> V_{T0}$) при сохранении значений остальных параметров, то уточненное значение I_d составляет 1.0 мкА, при значении $A = 0.3512$ и соответствующей погрешности аналитической модели в 2.44%. Значение технологического коэффициента K рассчитывалось по выражению [20]

$$K = W v_{sat} C_{ox} = 5.95 \times 10^{-3} \frac{\text{А}}{\text{В}}.$$

Результаты уточнения значения тока при работе в области слабой ($V_a = 0.2$ В) и сильной ин-

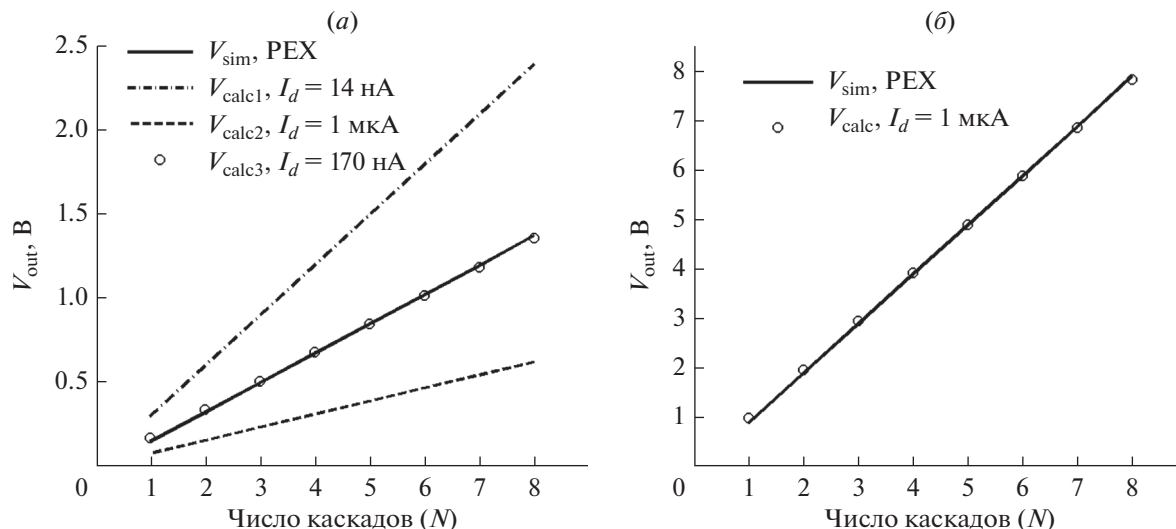


Рис. 2. Результаты итерационного уточнения значения параметра I_d (V_{sim} – результаты моделирования, V_{calc} – результаты расчетов) при работе умножителя в режиме слабой (а) и сильной (б) инверсии.

версии ($V_a = 0.7$ В) представлены соответственно на рис. 2а и рис. 2б.

Таким образом, при достижении необходимой степени точности соответствия и использовании действительных значений остальных параметров можно утверждать, что установленное значение искомого параметра соответствует действительности со степенью достоверности, определяемой заданной степенью точности итерационного процесса и точностью оценочных моделей.

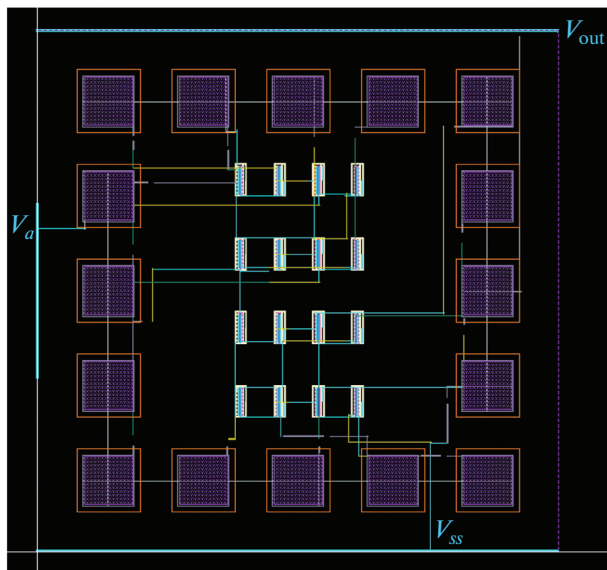


Рис. 3. Топология восьмикаскадного умножителя, построенная в Virtuoso Layout Suite по технологии КМОП 180 нм.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАЗРАБОТКИ ИНТЕГРАЛЬНОГО УМНОЖИТЕЛЯ НАПРЯЖЕНИЯ

Разработка многокаскадного умножителя напряжения для беспроводных пассивных микрочипов выполнялась в САПР Virtuoso (Cadence) и Calibre Interactive (Mentor Graphics) по технологии КМОП 180 нм (TSMC). Моделирование разрабатываемого восьмикаскадного умножителя в программном модуле Virtuoso ADE (Spectre) на первых этапах разработки проводилось без учета влияния паразитных элементов. После построения топологии (рис. 3) и извлечения паразитных сопротивлений и емкостей посредством САПР Calibre Interactive было также проведено моделирование работы устройства с учетом влияния экстрагированных паразитных элементов (post-layout simulation). Площадь, занимаемая умножителем на кристалле, составила 0.029 мм^2 ($170 \times 170 \text{ мкм}$).

Сравнение результатов моделирования умножителя без учета и с учетом влияния извлеченных паразитных элементов для различных значений входных напряжений представлено на рис. 4. Из рисунка видно, что, во-первых, качественно результаты моделирования для обоих случаев соответствуют друг другу, что свидетельствует о корректности построения топологии согласно схеме умножителя. Во-вторых, заметно, что результаты моделирования умножителя без учета влияния паразитных элементов отклоняются от результатов моделирования с учетом их влияния в среднем на 17.9%. Такой характер зависимостей объясняется тем, что при схемном моделировании не учитывается вклад, вносимый паразитными сопротивлениями и емкостями при прохождении

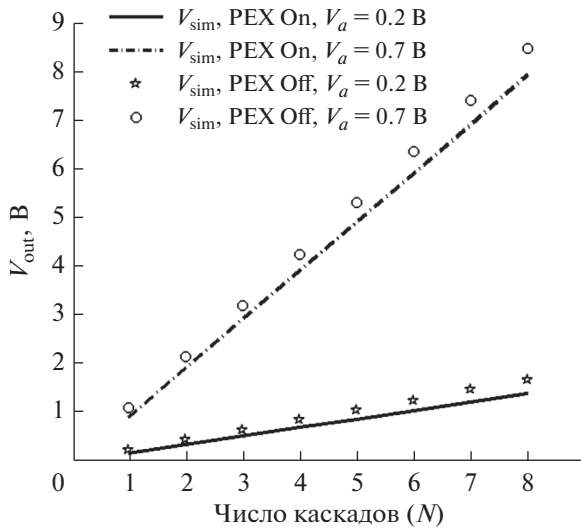


Рис. 4. Зависимость выходного напряжения от числа каскадов и входного напряжения при моделировании с учетом (PEX On) и без учета (PEX Off) экстрагированных паразитных элементов.

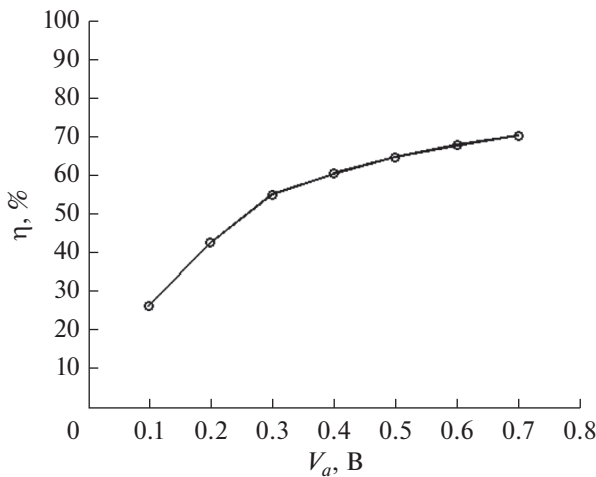


Рис. 5. Зависимость эффективности умножения от входного напряжения.

тока в умножителе во время процессов зарядки и разрядки конденсаторов.

На рис. 5 показана зависимость эффективности умножения напряжения для разных амплитуд входного напряжения, полученная из результатов моделирования умножителя с учетом экстрагированных паразитных элементов и выражения для определения эффективности [3]

$$\eta = \frac{V_{out, sim}}{2NV_a} \times 100\%, \quad (7)$$

где \$V_{out, sim}\$ — выходное напряжение умножителя, установленное из моделирования.

Как видно из рисунка, при амплитуде входного напряжения ниже порогового напряжения (\$V_{T0} = 0.262\$ В) эффективность умножения напряжения существенно снижается, тогда как изменение эффективности в области сильной инверсии значительно слабее — при увеличении амплитуды в два раза эффективность увеличивается всего на 12%. Из выражения (7) и рис. 5 можно установить оценочное значение амплитуды входного напряжения, необходимое для работы системы, питаемой источником на основе разработанного умножителя. Поскольку напряжение питания для используемой технологии составляет 1.8 В, то с учетом предполагаемого снижения напряжения на стабилизаторе минимальное значение амплитуды составляет приблизительно 0.26 В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье представлена методика, применимая в случаях, когда значения параметров аналитических моделей микросистемных устройств неизвестны или известны с недостаточной степенью точности. Реализация методики основывается на использовании данных, полученных в результате измерения или высокоточного моделирования разрабатываемого устройства и принимаемых за образец для сравнения с результатами расчетов по аналитическим моделям. Таким образом, предлагаемая методика может служить для уточнения и определения параметров аналитических моделей электронных устройств, построенных на основе интегральных МОП-транзисторов, что позволяет значительно снизить погрешность этих моделей.

Также в работе представлены результаты разработки интегрального восьмикаскадного умножителя напряжения по технологии КМОП 180 нм для пассивных беспроводных устройств. Показано, что эффективность умножения напряжения в подпороговой области составляет от 25 до 50%, что позволяет получать выходное напряжение порядка 2.1 В при амплитудах входного напряжения от 260 мВ. Такого уровня выходного напряжения достаточно для формирования напряжения питания и обеспечения работы элементной базы технологии КМОП 180 нм.

Работа выполнена в рамках проекта “Разработка и исследование методов и средств мониторинга, диагностики и прогнозирования состояния инженерных объектов на основе искусственного интеллекта” (задание № FENW-2020-0022, номер работы в ЮФУ № ЛАБ0110/2020-01ДЦ).

При выполнении работы использовались программно-аппаратные средства ЦКП “Микросистемная техника и электронная компонентная база” МИЭТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dabhi C.K.* BSIM4 4.8.2 MOSFET Model / C.K. Dabhi, A. Dasgupta, H. Agrawal, N. Paydavosi, T.H. Morshed, D.D. Lu, W. Yang, M.V. Dunga, X. Xi, J. He, W. Liu, Kanyu, M. Cao, X. Jin, J.J. Ou, M. Chan // Berkeley, CA, University of California, 2020. 184 p.
2. Custom IC / Analog / RF Design / [Электронный ресурс]: https://www.cadence.com/en_US/home/tools/customic-analog-rf-design.html // Cadence Design Systems, (дата обращения: 09.06.2022).
3. *Sinyukin A.S., Konoplev B.G.* Integrated CMOS Microwave Power Converter for Passive Wireless Devices // Russian Microelectronics. 2021. V. 50. № 3. P. 219–227.
4. Пат. 199930 Российская Федерация, МПК H02J 7/00 (2006.01), H02J 7/02 (2006.01), H02J 7/10 (2006.01). Умножитель напряжения для маломощных приложений / Б.Г. Коноплев, А.С. Синюкин; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО “Южный федеральный университет” – № 2020117338; заявл. 26.05.20; опубл. 29.09.20, Бюл. № 28. 9 с.
5. *Enz C.C.* Charge-based MOS transistor modeling / C.C. Enz, E.A. Vittoz // Chichester, West Sussex, Wiley, 2006. 303 p.
6. *Dickson J.F.* On-Chip High-Voltage Generation in MNOS Integrated Circuits Using an Improved Multiplier Technique // IEEE Journal of Solid-state Circuits. 1976. V. SC-11. № 3. P. 374–378.
7. *Taghadosi M., Albasha L., Quadir N.A., Rahama Y.A., Qaddoumi N.* High Efficiency Energy Harvesters in 65nm CMOS Process for Autonomous IoT Sensor Applications // IEEE Access. 2018. V. 6. P. 2397–2409.
8. *Zhang G., Wu D., Jia J., Gao W., Cai Q., Xiao W., Yu L., Tao S., Chu Q.* Architecture Characteristics and Technical Trends of UHF RFID Temperature Sensor Chip // Active and Passive Electronic Components. 2018. V. 2018. Article ID 9343241. P. 1–8.
9. *Sung G.-M., Chou H.-Y., Chen Z.-W.* Radio Frequency Energy Harvesting IC for ISM-915 MHz and 2.45 GHz Wireless Transmitter // 2021 IEEE International Future Energy Electronics Conference (IFEEEC), Taipei. 2021. P. 1–5.
10. *De Souza C.P., Villarim A.W.R., Baiocchi O.* A 20 mV Rectifier for Boosting Internet of Natural Things (IoNT) // 2018 IEEE 9th Annual Information Technology, Electronics and Mobile Communication Conference (IEMCON), Vancouver. 2018. P. 401–405.
11. *Swangpattaraphon N.* The Y.-K. Design Consideration of 433.92 MHz ISM Band RF Rectifier for Wireless IoT Cloud Application // 2019 IEEE 9th Annual Computing and Communication Workshop and Conference (CCWC), Las Vegas. 2019. P. 685–689.
12. *Guler U., Jia Y., Ghovanloo M.* A Reconfigurable Passive Voltage Multiplier for Wireless Mobile IoT Applications // IEEE Transactions on Circuits and Systems – II: Express Briefs. 2020. V. 67. № 4. P. 615–619.
13. *Beriain A., Solar H., Duroc Y., Tedjini S.* UHF RFID Voltage Multiplier design from a harmonic communication perspective // 2021 XXXIVth General Assembly and Scientific Symposium of the International Union of Radio Science (URSI GASS), Rome. 2021. P. 1–4.
14. *Wagih M., Savanth A., Gamage S., Weddell A.S., Beeby S.* CMOS UHF RFID Rectifier Design and Matching: an Analysis of Process and Temperature Variations // 2021 IEEE International Conference on RFID Technology and Applications (RFID-TA), Delhi. 2021. P. 271–274.
15. *Chun A.C.C., Ramiah H., Mekhilef S.* Wide Power Dynamic Range CMOS RF-DC Rectifier for RF Energy Harvesting System: A Review // IEEE Access. 2022. V. 10. P. 23948–23963.
16. *Takaacs A., Okba A., Aubert H., Charlot S., Calmon P.-F.* Recent Advances in Electromagnetic Energy Harvesting and Wireless Power Transfer for IoT and SHM Applications // 2017 IEEE International Workshop of Electronics, Control, Measurement, Signals and their Application to Mechatronics (ECMSM), Donostia. 2017. P. 1–4.
17. *Li P., Long Z., Yang Z.* RF Energy Harvesting for Batteryless and Maintenance-Free Condition Monitoring of Railway Tracks // IEEE Internet of Things Journal. 2021. V. 8. № 5. P. 3512–3523.
18. *Snyman J.A.* Practical Mathematical Optimization: Basic Optimization Theory and Gradient-Based Algorithms / J.A. Snyman, D.N. Wilke // 2nd ed., Berlin: Springer, 2018, 372 p.
19. *Reynders N.* Ultra-Low-Voltage Design of Energy-Efficient Digital Circuits / N. Reynders, W. Dehaene // Cham, Springer, 2015, 192 p.
20. *Baker R.J.* CMOS: circuit design, layout, and simulation. Hoboken, NJ, Wiley, 2010. 1177 p.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ЗОЛОТА
НА ПОВЕРХНОСТЬ ДЕФЕКТНОГО ГРАФЕНА© 2022 г. М. М. Асадов^{1, 2, *}, С. О. Маммадова³, С. С. Гусейнова³,
С. Н. Мустафаева³, В. Ф. Лукичев^{4, **}¹Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1143 Азербайджан²Научно-исследовательский институт геотехнологических проблем нефти, газа и химии АГУНП, пр. Азадлыг, 20, Баку, AZ-1010 Азербайджан³Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ-1143 Азербайджан⁴Физико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской академии наук, Нахимовский просп., 36, корп. 1, Москва, 117218 Россия

*E-mail: mirasadov@gmail.com

**E-mail: lukichev@ftian.ru

Поступила в редакцию 31.05.2022 г.

После доработки 09.07.2022 г.

Принята к публикации 09.07.2022 г.

Представлены результаты теоретического исследования локальных структурных изменений и адсорбционных характеристик поверхности графена (GP) в присутствии комплекса “вакансия + адатом Au_{ads}”. На основе теории функционала плотности (DFT) рассчитаны адсорбционные свойства Au_{ads} на поверхности графеновых суперъячеек, содержащих 50 атомов углерода с вакансиями (GP⟨Au_{ads}⟩, GP_V⟨Au_{ads}⟩). Определена стабильная конфигурация суперъячеек GP_V⟨Au_{ads}⟩ с комплексом “вакансия + адатом Au_{ads}”. Рассчитано влияние адатома Au_{ads} на зонную структуру и локальный магнитный момент в GP_V⟨Au_{ads}⟩. Анализ электронной структуры проводился на основе равновесной атомной конфигурации GP_V⟨Au_{ads}⟩, локальной плотности электронных состояний и с учетом спиновой поляризации. Расчеты проводились с использованием обменно-корреляционного функционала в приближении локальной электронной спиновой плотности (LSDA).

Ключевые слова: графен, вакансия, адсорбция атома золота, DFT LSDA, магнитный момент

DOI: 10.31857/S054412692270003X

1. ВВЕДЕНИЕ

Графен (GP) исследуется как перспективный материал, например, для формирования двумерной подложки, в нанoeлектронике и спинтронике. Известны экспериментальные [1–3] и теоретические [4–10] данные об исследовании адсорбции различных металлов, в том числе и золота, на поверхности графена.

Адсорбция атомов (адатом) металлов на поверхность графена является эффективным способом поляризации носителей заряда [2]. Изучение магнетизма в графене показало, что формирование локального магнитного момента в GP зависит как от концентрации, так и от геометрии дефектов на поверхности [3].

Ab initio расчеты адсорбции металлов, в частности, золота (Au_{ads}) на поверхность графена

GP⟨Au_{ads}⟩ [4–10] показывают, что вычисленные характеристики (энергия адсорбции [4–8], магнитный момент [6]) зависят от различных факторов: от метода расчета [5, 9], структуры адатома [7], места адсорбции (сверху, мостовое и полое положения) [4, 5], расстояния связи (*d*) между адатомом и поверхностью [5, 8], характера взаимодействия между адатомом и графеном [6–9], электронной структуры подложки GP [9, 10].

В известных работах по адсорбции Au_{ads} на поверхность GP в основном изучали бездефектный GP с использованием разных обменно-корреляционных функционалов (Exchange-correlation Functionals – *E_{XC}*). Однако, как известно, поверхностные дефекты, заметно влияют на электронные, магнитные, механические свойства поверхности. С учетом этого актуальным является исследование

адсорбционных и электронных свойств поверхности в присутствии комплекса “вакансия + адатом Au_{ads}” структуры GP_V⟨Au_{ads}⟩.

Цель работы – Ab-initio расчет энергии адсорбции Au_{ads} на поверхности графеновых суперъячеек GP⟨Au_{ads}⟩ и GP_V⟨Au_{ads}⟩ с точечными дефектами (V – вакансия).

2. МОДЕЛЬ И МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчеты зонной структуры дефектного графена проводили на основе теории функционала плотности (DFT). Исследовали суперъячейки Au-адсорбированного графена GP⟨Au_{ads}⟩ и GP_V⟨Au_{ads}⟩, содержащего вакансию. Расчеты проводили с помощью программного пакета Atomistix ToolKit при температуре $T = 0$ К [11, 12]. Использовали суперъячейки GP, содержащие 50 атомов углерода.

Электронная конфигурация свободного атома важна для правильного описания химической связи в системе. Использовались следующие электронные конфигурации для атомов: Au – [Xe]4f¹⁴4d¹⁰4s¹, C – [He]2s²2p². Состояния [Xe] и [He] относятся к остовным. Основное состояние как атома золота (4f¹⁴4d¹⁰4s¹), так и углерода (2s²2p²) являются состоянием с открытой оболочкой. Для таких состояний учитывали эффекты спиновой поляризации.

Обменно-корреляционный функционал E_{XC} рассчитывали в приближении локальной электронной спиновой плотности (LSDA) в параметризации Пердю–Цунгера [13]. В расчетах использовали постоянную решетки графена, равную ее оптимизированному значению. Для интегрирования в обратном пространстве использовалась схема Монхорста–Пака [14] с сеткой из 5 × 5 × 5 k-точек в зоне Бриллюэна.

Расчет электронной структуры суперъячеек размером 5 × 5 GP_V⟨Au_{ads}⟩ проводили с учетом основных состояний атомов Au и углерода в k-точках выборки суперъячейки графена в зоне Бриллюэна по линиям M–Г–K–M. Это позволяет проследить за дисперсией точек Дирака на краях зоны Бриллюэна.

DFT-расчеты проводили для трех разных центров адсорбции Au_{ads} (111) на графене [4]: мостиковое положение В-сайт (Au_{ads} расположен в мостиковом участке между C–C связи на GP), углубления в центре Н-сайт (Au_{ads} расположен в центре шестичленного кольца C–C связи на GP) и расположение адатома сверху Т-сайт (Au_{ads} расположен в тетраэдрической конфигурация C–C связи на GP) (рис. 1).

Расчеты энергии адсорбции адатомов Au_{ads} и магнитных свойств на поверхности графеновых структур проводили в оптимизированных суперъячейках GP. Кинетическая энергия отсечки при обменной корреляции составляла 500 эВ, которая обеспечивала сходимость по полной энергии 10⁻⁵ эВ/ячейка. Каждую исследуемую суперъячейку предварительно релаксировали с допусками максимальной силы 0.01 эВ/Å, напряжения 0.01 эВ/Å³ и максимальным смещением 0.001 Å соответственно.

Энергию адсорбции адатома Au_{ads} рассчитывали по формуле [12]

$$E_{ads}^{atom} = \frac{1}{m+n} E_{total}(\text{graphene} + \text{Au}_{ads}) - \left[mE_{iso}^C(\text{graphene}) + nE_{iso}^{Au}(\text{Au}_{ads}) \right], \quad (1)$$

где E_{ads}^{atom} – энергия связи адатома Au_{ads} с поверхностью графена, $E_{total}(\text{graphene} + \text{Au}_{ads})$ – полная энергия комплекса (graphene + Au_{ads}), т.е. энергия кристаллического графена с адсорбированным атомом, $mE_{iso}^C(\text{graphene})$ – полная энергия изолированного графена, $E_{iso}^{Au}(\text{Au}_{ads})$ – полная энергия изолированного адатома Au_{ads}, m и n – количество атомов углерода и адатома в графене соответственно. Энергию изолированного атома рассчитывали в вакуумном “ящике”, размеры которого совпадали с размерами суперъячейки кристаллической пластины графена.

Деформацию монослоя графена при адсорбции Au_{ads} (111) рассчитывали по формуле: $\frac{d_{C-C}^{free} - d_{C-C}^{ads}}{d_{C-C}^{free}} \times 100$, где d_{C-C}^{free} и d_{C-C}^{ads} – длины связи C–C в свободном и адсорбированном монослоях графена.

Полные и парциальные магнитные моменты оценены по известной методике. Обменные интегралы в гамильтониане учтены в следующем виде: $H = -\sum_{i \neq j} J_{ij} S_i S_j$, где J_{ij} – параметры магнитного обменного взаимодействия между атомами i и j , S_i – полный спин атома i . Магнитный момент атома i связан со спином S_i следующим соотношением: $M_i = g \mu_B S_i$, где g – фактор Ланде (гиромагнитный множитель), μ_B – магнетон Бора (элементарный магнитный момент).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В графене, как известно, каждый атом углерода связан с тремя другими атомами углерода. В соответствии с sp²-гибридизацией атома углерода, ко-

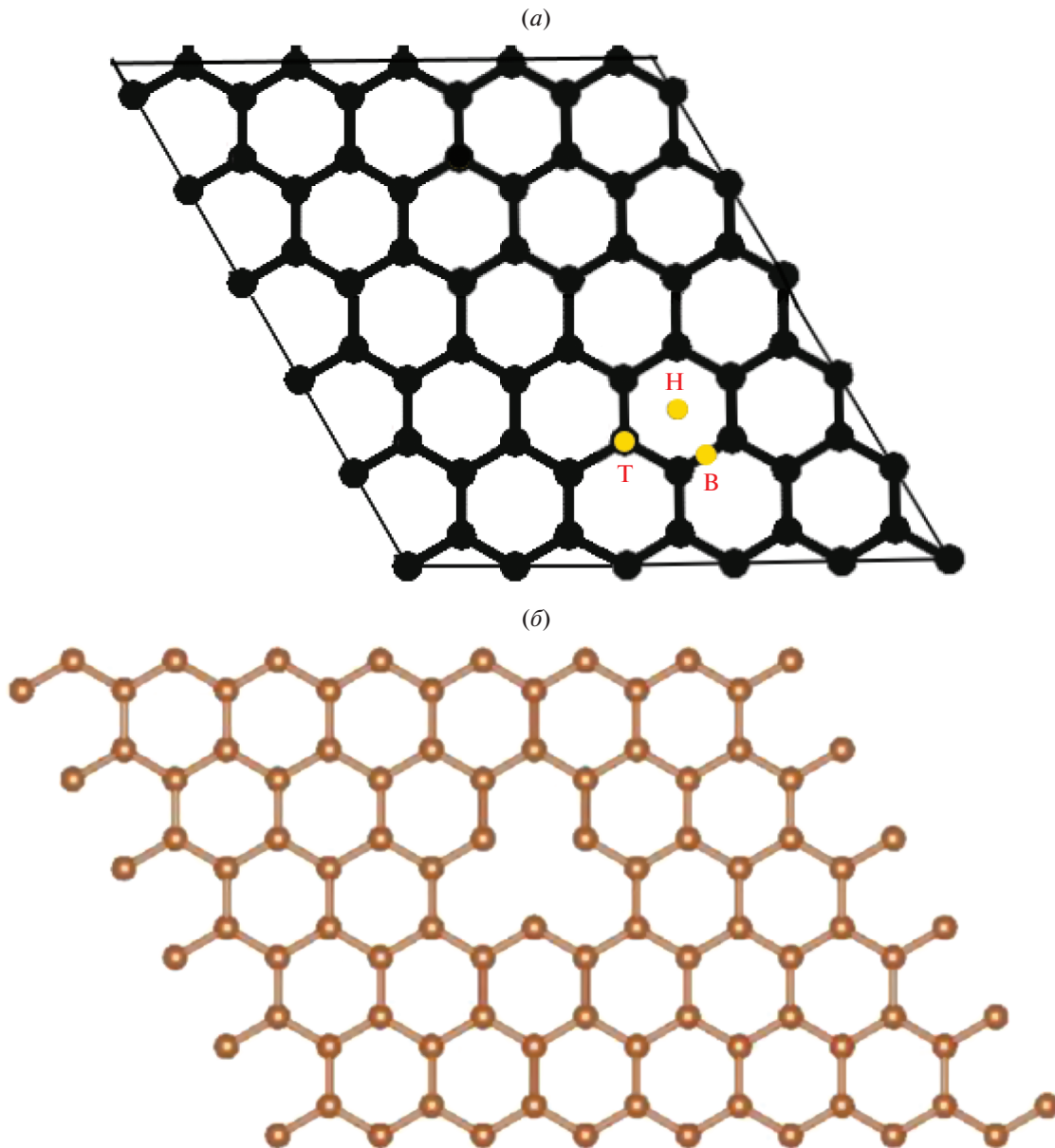


Рис. 1. Адсорбционные центры 5×5 суперъчейки монослоя графена. В-сайт (мостиковое расположение; расположение в центре связи С–С); Т-сайт (тетраэдрический сайт; расположение сверху); Н-сайт (гексагональный сайт; расположение в центре шестичленного кольца). *a* – бездефектный графен, *б* – графен с одной вакансией, *в* – графен с одной вакансией и адатомами.

торый имеет два $2s$ - и два $2p$ -электрона в валентном состоянии, длина связи С–С в графене меняется.

Согласно DFT-расчетам с использованием E_{xc} LDA (аппроксимация локальной плотности) длина связи С–С в чистом графене (1.41 \AA), была меньше, чем длина связи С–Au в изученных нами структурах $GP\langle Au_{ads} \rangle$ и $GP_V\langle Au_{ads} \rangle$.

3.1. Адсорбция

Энергия связи E_{ads}^{atom} адатома с поверхностью зависит, в частности, от длины связи (d) между

адатомом и поверхностью. Очевидно, что если среднее расстояние d большое, то E_{ads}^{atom} должна быть малой. В случае большого расстояния связи между адатомом и поверхностью проявляется физическая адсорбция. Если расстояние связи короткое, то E_{ads}^{atom} должна увеличиться за счет химической адсорбции.

Адсорбция Au на GP зависит от времени пребывания (t) адатома и его пройденного расстояния (λ) до подложки перед десорбцией. Эти величины свя-

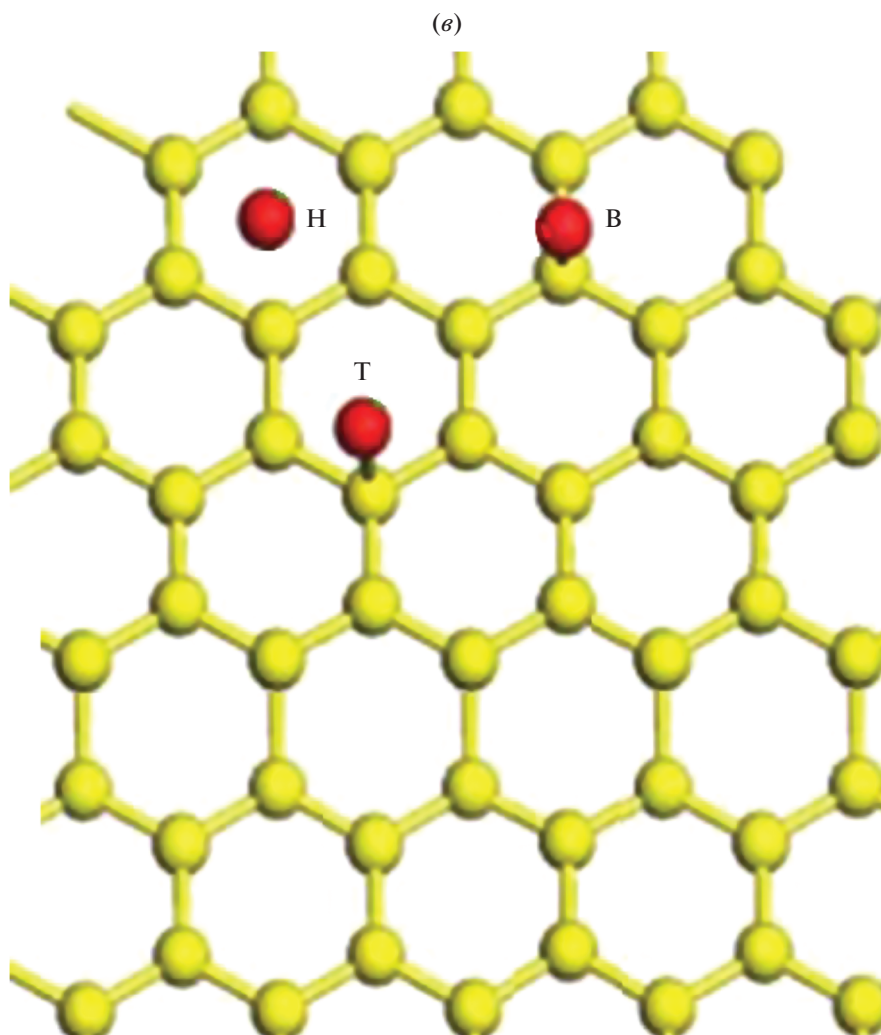


Рис. 1. Окончание.

заны с энергиями атомов для адсорбции $E_{\text{ads}}^{\text{atom}}$ и поверхностной диффузии $E_{\text{d}}^{\text{atom}}$ соотношением

$$\tau = v_{\text{ads}}^{-1} \exp\left(\frac{E_{\text{ads}}^{\text{atom}}}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (2)$$

где v_{ads} – частота попыток десорбции, k_{B} – постоянная Больцмана, T – температура. Тогда для λ можем написать

$$\lambda = \frac{a}{2} \sqrt{\frac{v_{\text{d}}}{v_{\text{ads}}}} \exp\left(\frac{E_{\text{ads}}^{\text{atom}} - E_{\text{d}}^{\text{atom}}}{2k_{\text{B}}T}\right), \quad (3)$$

где a – расстояние одного прыжка атома, v_{d} – частота попыток диффузии. С учетом экспериментальных данных по кинетике осаждения из паровой фазы и роста частиц Au на тонкие подложки графита [15, 16] расстояние λ для Au, в частности, при комнатной температуре составляет ~ 400 нм. С учетом этого из (3) экспериментальным путем

для адсорбции золота на графите получено значение $E_{\text{ads}}^{\text{atom}} = -0.64$ эВ.

Атомные структуры $\text{GP}\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ и $\text{GP}_{\text{V}}\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ предварительно релаксировали методом DFT LDA. Первоначально атом Au помещался на расстоянии 2.5 \AA от поверхности графена. А монослой графена был “заморожен”. В конце релаксации сумма всех сил, действующих в системе, составляла ≤ 0.001 эВ/Å. Атомные структуры $\text{GP}\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ и $\text{GP}_{\text{V}}\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ для трех различных конфигураций (В-сайт, Н-сайт и Т-сайт) расположения Au_{ads} после релаксации сравнивали.

Деформация монослой графена при адсорбции Au_{ads} незначительная. Установленные нами равновесные параметры решеток, позиции атомов углерода в графене и адатома Au_{ads} согласуются с данными [4–7]. Определены длины связей между атомами углерода в графене, дистанции

между парами атомов Au–C для систем GP⟨Au_{ads}⟩ и GP_V⟨Au_{ads}⟩ после релаксации. В системе GP⟨Au_{ads}⟩ среднее расстояние между атомами углерода и золота, составило $d_{eq}^T = 2.56 \text{ \AA}$ для места связывания атомов Au–C сверху (Т-сайт). Это согласуется с данными $d_{eq}^T = 2.61 \text{ \AA}$ [7].

На рис. 2 показана схема оптимизированных нами 5 × 5 суперъячеек GP⟨Au_{ads}⟩ и GP_V⟨Au_{ads}⟩.

В этом случае энергия связи E_{ads}^{atom} характеризует разность энергий релаксированной структуры GP по отношению к той же структуре GP, в которой атом Au находится в вакууме.

Начальное расположение адатома Au_{ads} (111) на поверхности GP после релаксации системы GP_V⟨Au_{ads}⟩ незначительно изменяется. Это связано с тем, что адсорбированный атом Au_{ads} (111) создает область локального сжатия поверхности с вакансией GP_V.

Сравнивали энергии адсорбции E_{ads}^{atom} для Au_{ads}, адсорбированного по трем позициям: сверху (Т-сайт), мостовой (В-сайт) и полый (Н-сайт). Для систем GP⟨Au_{ads}⟩ и GP_V⟨Au_{ads}⟩ более стабильными оказались конфигурации связывания атомов Au_{ads}–C адатом сверху (Т-сайт).

Расчеты E_{ads}^{atom} адатомов Au_{ads} на поверхности графена с использованием функционала LDA показывают чуть завышенные значения E_{ads}^{atom} по сравнению с LSDA данными. Учет спиновой поляризации в LSDA расчетах позволяет корректировать LDA расчетную величину E_{ads}^{atom} .

Учитывая спиновое расщепление атома золота, корректировали также энергию обменного взаимодействия в GP⟨Au_{ads}⟩ и GP_V⟨Au_{ads}⟩. В этом случае LSDA-расчетная величина E_{ads}^{atom} уменьшается, что находится в согласии с расчетами [4, 5].

В табл. 1 приведены результаты наших DFT-LSDA расчетов для 5 × 5 суперъячеек GP⟨Au_{ads}⟩ и GP_V⟨Au_{ads}⟩ на основе графена в сопоставлении с известными данными.

Результаты расчета E_{ads}^{atom} для суперъячейки на основе бездефектного графена GP⟨Au_{ads}⟩ аналогичны результатам работ [4, 5]. E_{ads}^{atom} адатома Au_{ads} в мостовой (В-сайт) и полый (Н-сайт) положениях вырождены, т.е. Au_{ads} может легко диффундировать сверху на поверхность GP в системе GP⟨Au_{ads}⟩.

Таблица 1. DFT LSDA рассчитанные энергии адсорбции адатома Au_{ads} (эВ/атом) на 5 × 5 суперъячейках GP⟨Au_{ads}⟩ и GP_V⟨Au_{ads}⟩ и равновесное среднее расстояние (d_{eq}^T) между атомами Au–C. Данные LSDA показаны для места связывания атомов Au–C, где адатом Au_{ads} расположен сверху (Т-сайт) поверхности

Структура, E_{XC} функционал	E_{ads}^T , эВ/атом	d_{eq}^T , Å
GP⟨Au _{ads} ⟩		
LDA [4]	–0.77	>2
LDA [5]	–0.732	2.22
GGA [6]	–0.107	2.82
GGA [7]	–0.310	2.61
PBE [8]	–0.51	2.33
LSDA	–0.41	2.56
GP _V ⟨Au _{ads} ⟩		
LSDA	–3.36	2.21

Рассчитанное равновесное расстояние d_{eq}^T (Å) между адатомом Au_{ads} и ближайшим атомом C на плоскости графена составляет 2.56 Å, что согласуется с данными [4–8]. Вычисленное расстояние d_{eq}^T (Å) мало зависит от функционала, используемого в DFT-расчете. Значение d_{eq}^T (Å) меньше для системы с моновакансией графена GP_V⟨Au_{ads}⟩, чем для бездефектного графена GP⟨Au_{ads}⟩.

Как видно из табл. 1, энергия адсорбции Au_{ads} на графене с одиночной вакансией GP_V⟨Au_{ads}⟩ почти на порядок меньше, чем на “чистом” графене GP⟨Au_{ads}⟩. Этот эффект стабилизации структуры обусловлен гибридизацией *d*-орбиталей Au: [Xe] 4*f*¹⁴ 4*d*¹⁰ 4*s*¹ с оборванными связями *sp*², присутствующими в соседних атомах углерода GP, с одиночной вакансией.

3.2. Энергия образования дефекта

В реальных условиях любой кристалл не является идеальным, а содержит различные дефекты. А свойства, в частности, механические, электрофизические, оптические и физические свойства твердофазных материалов, зависят от концентрации и энергии образования различного типа дефектов.

Если на поверхности рядом с адсорбируемым атомом находится вакансия, то возможно перемещение атомов (как адсорбированных, так и собственных атомов) по вакансионному механизму. Вероятность нахождения вакансии “рядом”

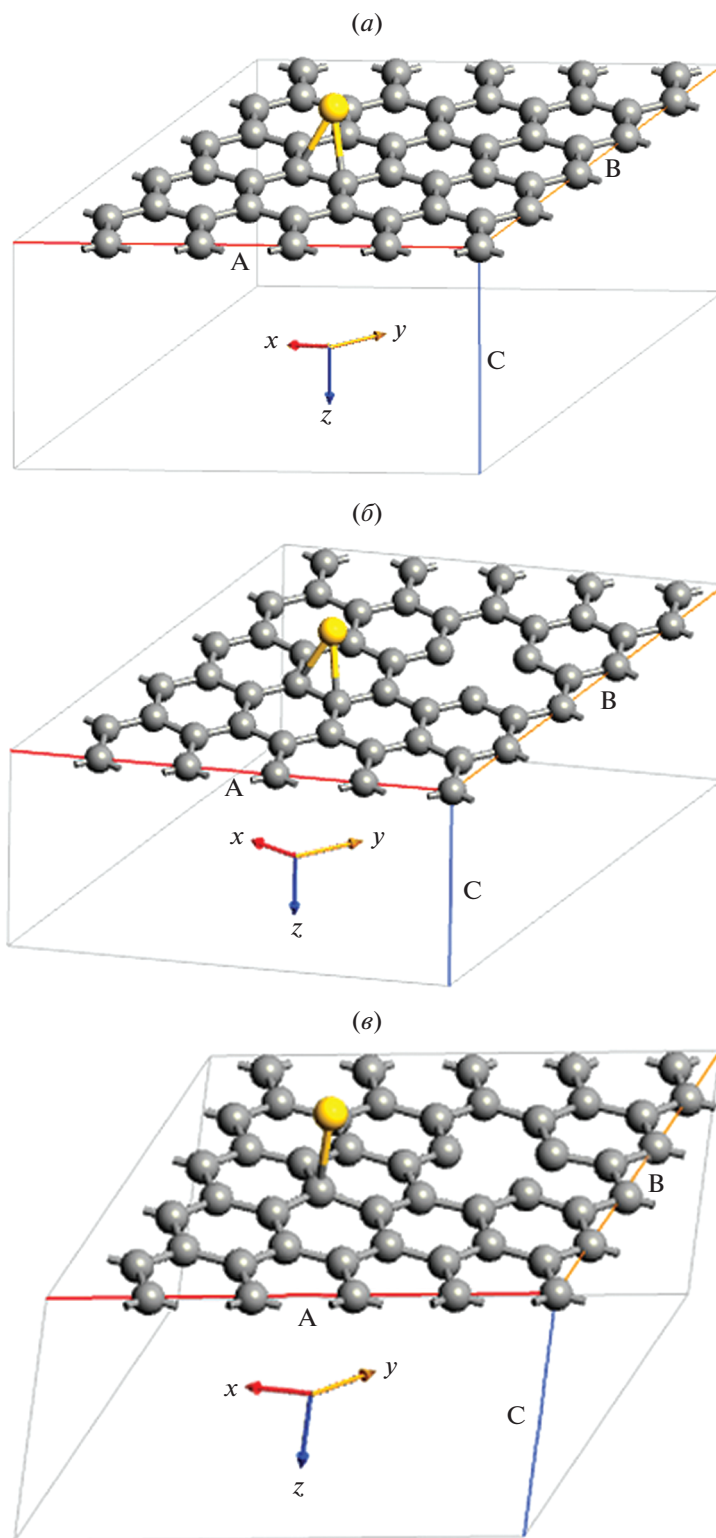


Рис. 2. Геометрическая модель расположения адатома Au_{ads} на монослое 5×5 суперъчейки графена, содержащей 50 атомов углерода: (а) суперъчейка графена $\text{GP} \langle \text{Au}_{\text{ads}} \rangle$ с Au_{ads} расположенным в мостиковом участке (В-сайт) между С–С связью, (б) суперъчейка дефектного графена $\text{GP}_V \langle \text{Au}_{\text{ads}} \rangle$ с одной вакансией, где Au_{ads} расположен в мостиковом участке (В-сайт) между С–С связью, (в) суперъчейка дефектного графена $\text{GP}_V \langle \text{Au}_{\text{ads}} \rangle$ с одной вакансией, где Au_{ads} расположен сверху (Т-сайт) над атомом углерода.

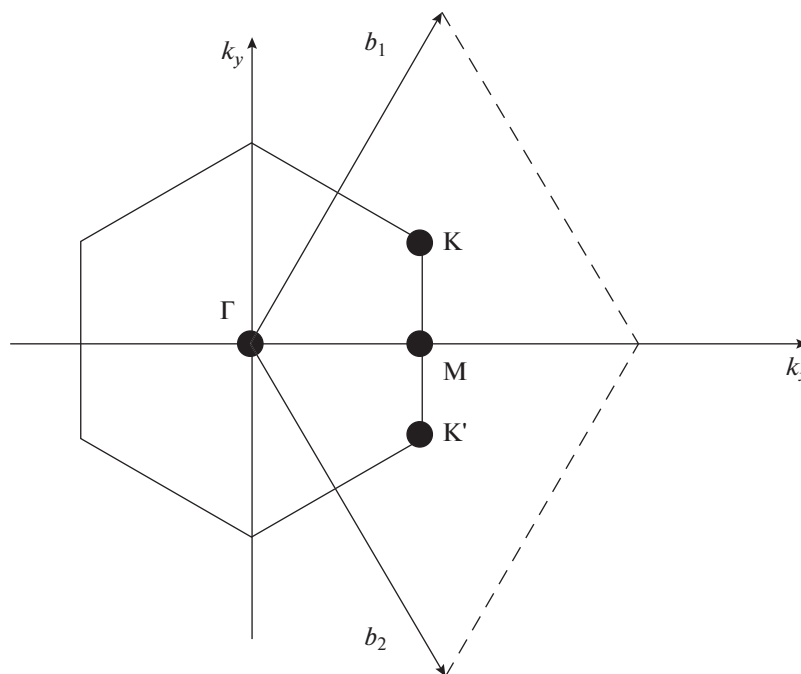


Рис. 3. Гексагональная зона Бриллюэна графена. К, К' – точки Дирака.

тем больше, чем больше концентрация вакансий в кристалле. Поскольку энергия связи примесных и собственных атомов с атомами решетки различна, то и скорости гетеродиффузии и самодиффузии будут отличаться друг от друга. Скорость диффузии по вакансионному механизму в основном определяется концентрацией и энергией точечных дефектов.

В случае графена с одной вакансией (SV) вычислили энергию образования вакансии [11]

$$E_f^{SV} = E(SV - \text{graphene}) - \frac{(m-1)}{m} E(\text{graphene}), \quad (4)$$

где $E(\text{graphene})$ – энергия суперъячейки исходного графена, содержащей m атомов углерода, $E(SV - \text{graphene})$ – энергия такой же суперъячейки дефектного графена, в которой один атом углерода удален из ячейки.

Энергии образования одиночной вакансии на графене, вычисленные с функционалами LDA и LSDA ($E_f^{SV} = 7.46$ эВ), совпадают, и они лишь немного выше, чем энергия, полученная с функционалом PBE ($E_f^{SV} = 7.3$ эВ [11]; 7.7 эВ [3]).

3.3. Зонная структура $GP_V \langle Au_{ads} \rangle$

Вершина валентного состояния и нижняя часть состояния проводимости чистого графена, как известно, вырождены в точках Дирака (рис. 3) зоны Бриллюэна. Вычисленная нами зонная струк-

тура 5×5 суперъячеек вдоль направлений высокой симметрии М-Г-К-М на основе монослоя графена с адатомом Au_{ads} представлена на рис. 4.

Валентная зона чистого графена соприкасается с соседними энергетическими зонами с нулевой запрещенной зоной $E_g = E_c - E_v \approx 0$ эВ (E_c – зона проводимости, E_v – валентная зона). В отсутствие примесных атомов, а также дефектов решетки, движение электронов внутри E_g запрещено. Однако, расположение энергетических зон в графене похоже на расположение зон в полупроводниках и поэтому проводимость полуметалла графена хуже, чем у металлов.

На рис. 4а показана электронная зонная структура чистого графена вдоль линии высокой симметрии зоны Бриллюэна. Монослой графена имеет полупроводниковую зонную структуру с нулевой запрещенной зоной. Как видно из рис. 4а валентная зона и зона проводимости графена соединяются в точке Дирака (в точке К-симметрии) с нулевой плотностью состояний.

Энергетические полосы валентного состояния и состояния проводимости чистого графена GP характеризуются линейной дисперсией вблизи энергии Ферми в точке Г зоны Бриллюэна. Такая зонная структура графена (рис. 4а) приводит к нулевой эффективной массе электронов и дырок, и высокой подвижности носителей заряда в точке Дирака. Зонная структура графеновой плоскости представляет прямозонный полупроводник.

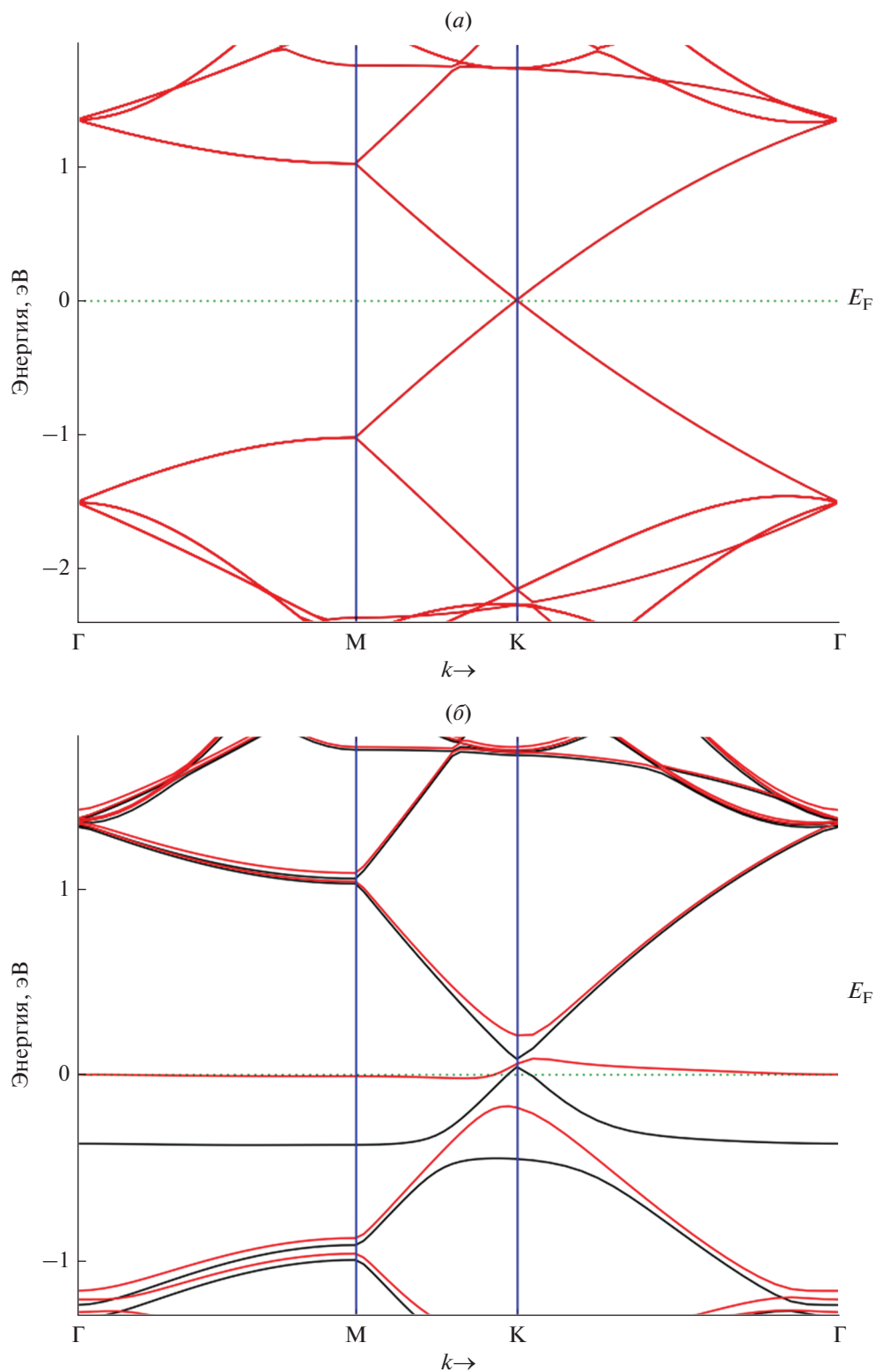


Рис. 4. Рассчитанная электронная зонная структура 5×5 суперъчейки на основе графена с адатомом Au_{ads} $\text{GP}\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ вдоль основных направлений М-Г-К-М гексагональной зоны Бриллюэна. *a* – чистый графен, *б* – $\text{GP}\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$, *в* – $\text{GP}_{\text{V}}\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$. Уровень Ферми (E_{F}) равен нулю. Ада том адсорбирован на Т-сайте графена.

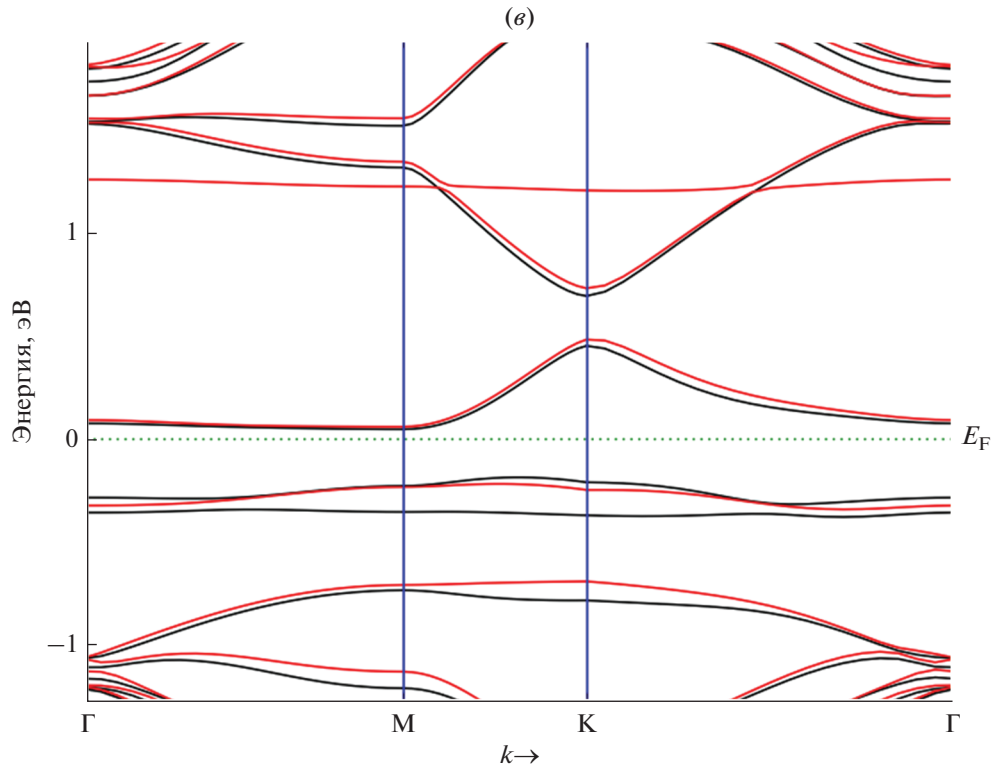


Рис. 4. Окончание.

Зонная структура графена, содержащего адатом $\text{GP}\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$, характеризуется дырочной природой проводимости (рис. 4б). Это связано с тем, что одновалентный адатом Au_{ads} является акцептором для четырехвалентного углерода. В результате ковалентной связи $\text{Au}-\text{C}$ один электрон отсутствует в одной из четырех ковалентных связей, являющихся частью решетки графена.

Аналогичное происходит также в структуре $\text{GP}_V\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ с участием вакансии (рис. 4в). Атом Au_{ads} устанавливает ковалентную связь с одним из четырех соседних атомов углерода. Для установки связи с тремя другими атомами углерода у атома золота нет валентного электрона. В этом случае он захватывает валентные электроны из ковалентной связи между соседними атомами углерода. Поэтому в структуре $\text{GP}_V\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ адатом Au_{ads} становится отрицательно заряженным ионом и графен имеет дырочную проводимость.

Как видно из рис. 4б и в, минимум энергии валентной зоны и максимум энергии зоны проводимости графеновых структур находятся в разных точках зоны Бриллюэна. Т.е. эти структуры аналогичны непрямозонным полупроводникам. В структуре $\text{GP}\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ формируется запрещенная зона шириной ~ 0.1 эВ. Другими словами, внедре-

ние вакансии в структуру $\text{GP}\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ приводит к расширению запрещенной зоны $\text{GP}_V\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$.

3.4. Плотность состояний (DOS)

На рис. 5 представлены полная и парциальные спин-поляризованные плотности состояний (PDOS) атомов золота 5×5 суперъячеек $\text{GP}\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ и $\text{GP}_V\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ с моновакансией. Показаны плотности состояний электронов со спином соответственно вверх и вниз.

Анализ полных и парциальных спин-поляризованных плотностей электронных состояний 5×5 суперъячеек графена показывает, что комплекс “вакансия + адатом Au_{ads} ” на поверхности приводит к изменению DOS вблизи уровня Ферми. Заметный вклад в DOS вблизи уровня Ферми вносят d -электроны золота.

Таким образом, расположение энергетических уровней и, следовательно, плотности состояний зависят от свойств графена (например, размера и концентрации вакансии) и вклада от природы донорного атома, поставляющего свободный электрон.

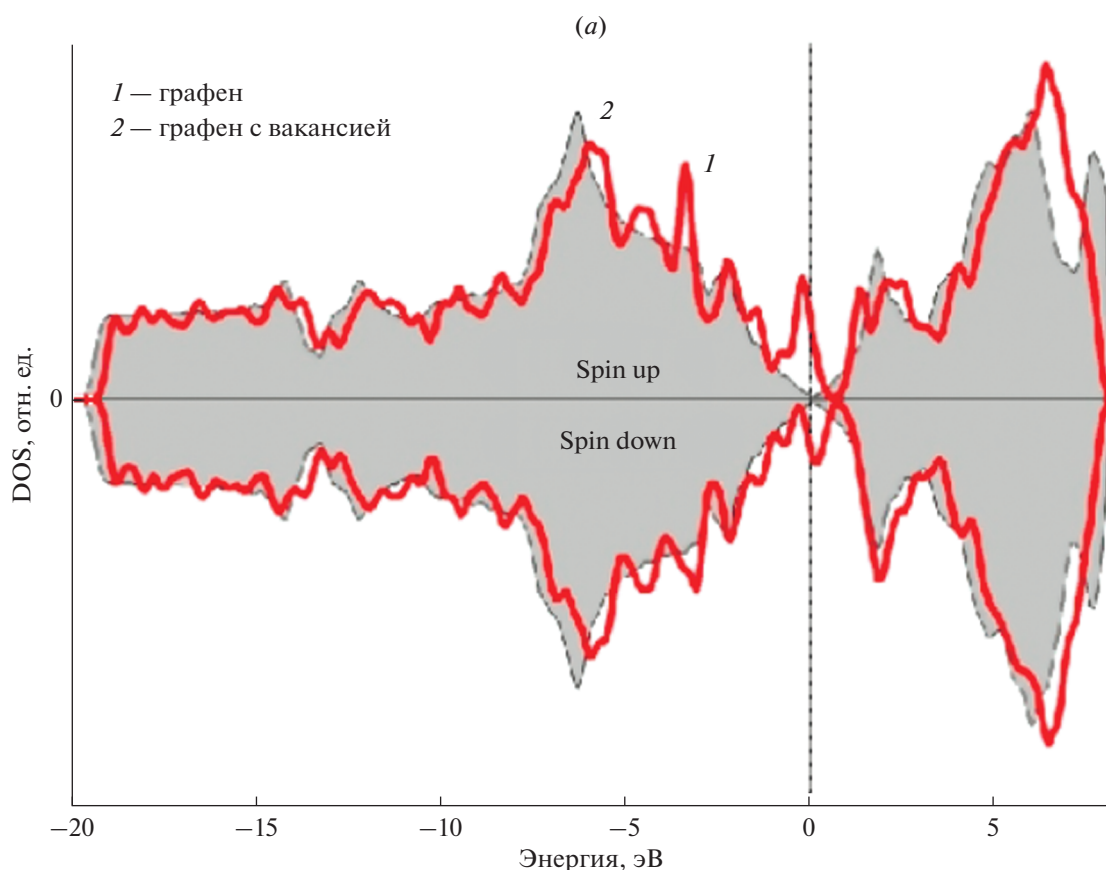


Рис. 5. Рассчитанные полная и парциальные плотности состояний (PDOS) 5×5 суперъчейки графена для s -, p -, d -электронов Au_{ads} : (а) DOS суперъчейки графена, 1 – “чистый” графен; 2 – графен с моновакансией, (б) PDOS суперъчейки $\text{GP}\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$, (в) PDOS суперъчейки $\text{GP}_V\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ с моновакансией.

3.5. Магнитный момент

Экспериментальные данные для магнитных свойств $\text{GP}\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ и $\text{GP}_V\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ отсутствуют. Для суперъчейки графена без дефектов магнитный момент (m_{cell} (μ_B)) должен быть равен нулю.

Магнетизм изучали методом DFT с одной вакансией углерода в суперъчейке $\text{GP}_V\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$. В этом случае принимали, что вакансия изолирует-

ся и исключается взаимодействие между возможными точечными дефектами в кристалле.

Увеличение количества вакансий в GP привело бы к взаимодействию между дефектами, что усилило бы делокализацию волновой функции электронов в области недостатка углерода. Т.е. для расчета рассматривали предельный случай, где из суперъчейки $\text{GP}_V\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ удаляли один атом углерода, связанный с другими атомами углерода.

Таблица 2. DFT LSDA рассчитанные положение адатома Au_{ads} на поверхности графена (h_a), среднее расстояние от “закрепленного” атома углерода C (d_{eq}) до Au_{ads} и общая намагниченность (m_{cell}) адатома Au_{ads} , адсорбированного на 5×5 суперъчейках $\text{GP}\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ и $\text{GP}_V\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$. Данные показаны для места связывания атомов Au–C, где адатом Au_{ads} расположен сверху (Т-сайт) поверхности (GP)

Структура	h_a (Å)	d_{eq}^T (Å)	m_{cell} (μ_B)
$\text{GP}\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$	2.59	2.48	0.91 [6]
$\text{GP}\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$	3.10	2.56	0.80
$\text{GP}_V\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$	2.75	2.21	1.01

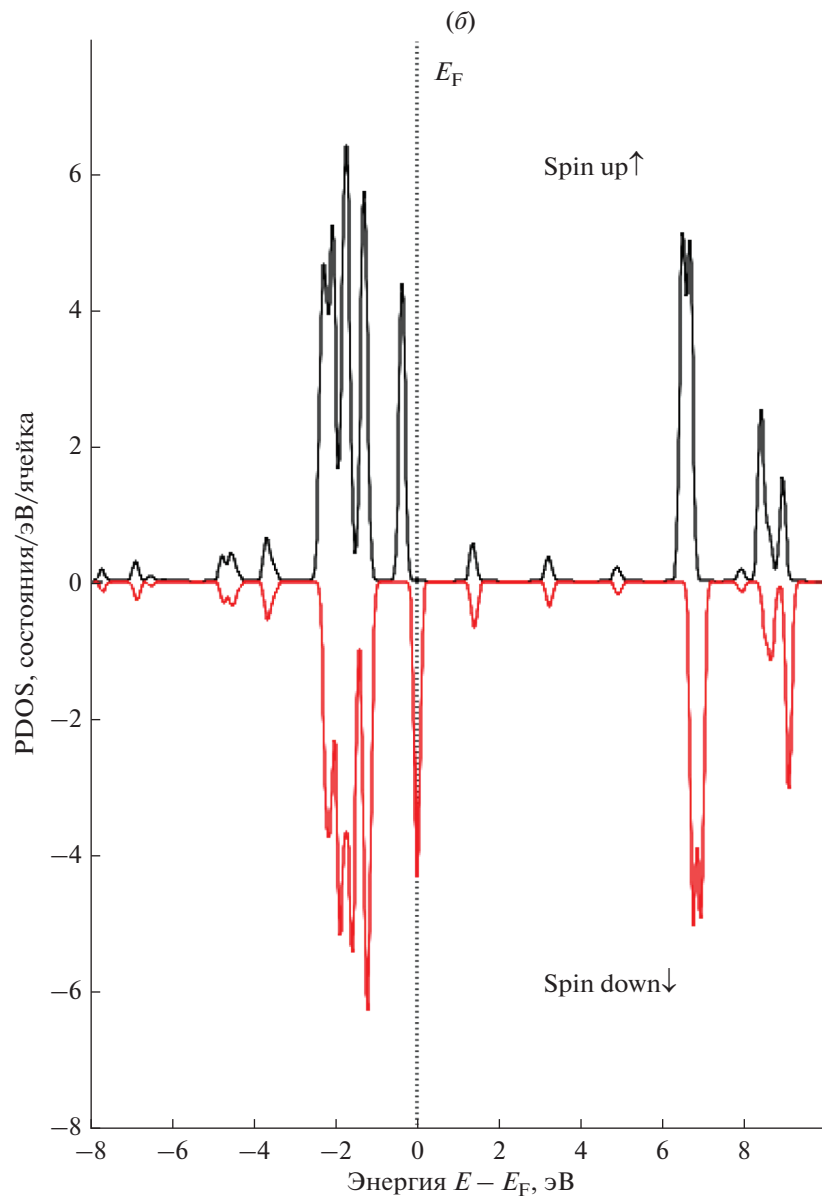


Рис. 5. Продолжение.

Присутствие вакансии в структуре и $\text{GP}_V\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ приводит к возникновению магнитного упорядочения. DFT расчеты указывают на то, что в суперъячейке $\text{GP}_V\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ имеет место локальное ферромагнитное спиновое упорядочение. Другими словами, система $\text{GP}_V\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ на основе графена с точечным дефектом (вансия), как и аналогичные дефектные графеновые системы [11, 12], имеет локальный магнитный момент.

В табл. 2 представлены рассчитанные нами магнитные моменты для структур $\text{GP}\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ и $\text{GP}_V\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$.

Таким образом, ферромагнетизм в суперъячейке $\text{GP}_V\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ возникает за счет вакансии углерода и взаимодействия адатома Au_{ads} ($4f^{14}4d^{10}4s^1$) с атомами углерода. Атом золота с незаполненным уровнем вносит вклад в общую намагниченность $\text{GP}_V\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$.

Для суперъячейки графена с моновакансией углерода вычисленный магнитный момент больше $1 \mu_B$ (табл. 2). Значение μ_B для $\text{GP}_V\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ отличается от значений для аналогичных структур, например, $\text{GP}_V\langle\text{Ge}_{\text{ads}}\rangle$ $1.77 \mu_B$ [12]. Высокая плотность состояний вблизи поверхности Ферми дает полный магнитный момент, что подтверждает форми-

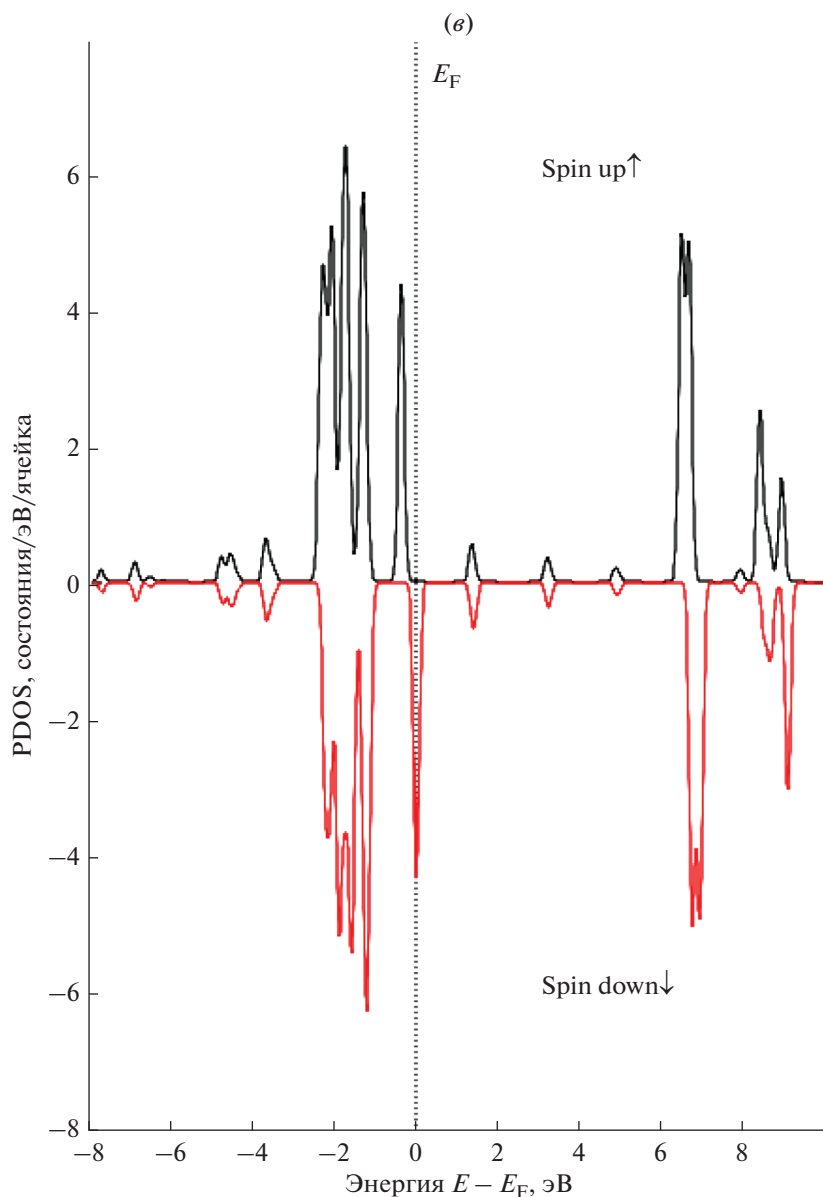


Рис. 5. Окончание.

рование ферромагнетизма в дефектном графене $GP_V \langle Au_{ads} \rangle$ за счет вакансий углерода.

Установлено, что в зависимости от расстояния вакансии углерода до комплекса $Au_{ads}-C$ на поверхности графена, локальный магнитный момент может как увеличиваться (в случае вакансии углерода C50), так и уменьшаться (в случае вакансии C25).

ВЫВОДЫ

DFT-LSDA расчеты 5×5 суперъячеек $GP \langle Au_{ads} \rangle$ и $GP_V \langle Au_{ads} \rangle$ показали следующие.

Расположение адсорбированных атомов золота сверху (тетраэдрическая конфигурация; Т-сайт) атома углерода в поверхностном монослое графена энергетически более предпочтительно, чем в мостиковых участках между C—C связями (В-сайт) и в углублениях в центре шестичленного кольца C—C связи (Н-сайт) ячейки графена.

Рассчитаны энергия образования вакансии углерода на графене ($E_f^{SV} = 7.46$ эВ), зонная структура и плотность состояний в адсорбционных комплексах $GP \langle Au_{ads} \rangle$ и $GP_V \langle Au_{ads} \rangle$. Такие структуры важны для электротранспортных свойств графеновых материалов, где носители заряда лока-

лизованы и их движение включает диффузионный процесс.

LDA-расчетные энергии адсорбции ($E_{\text{ads}}^{\text{T}}$) атома золота (Au_{ads}) на суперъячейках графена имеют относительно низкие значения, которые характерны, например, для металлов подгруппы железа. Учет спиновой поляризации позволяет корректировать значения энергии адсорбции Au_{ads} указанных графеновых структур. LSDA рассчитанное значение энергий связи с учетом спиновой поправки выше в среднем на 0.34 эВ чем LDA-расчетная $E_{\text{ads}}^{\text{T}}$.

Показано, что энергия адсорбции Au_{ads} структуры $\text{GP}_V\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ ниже, чем у бездефектного $\text{GP}\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$. Энергия адсорбции в $\text{GP}\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ и $\text{GP}_V\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ зависит от дефектности поверхности и уменьшается с уменьшением степени дефектности.

Как и энергия адсорбции рассчитанные LSDA магнитные моменты (μ_B) для суперъячеек 5×5 графена с моновакансией (GP_V) и бездефектной ячейки с адсорбированным атомом Au_{ads} отличаются друг от друга. С учетом спин-орбитального взаимодействия и расщепления f -атомных состояний Au рассчитанный общий магнитный момент суперъячейки $\text{GP}\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ составляет $0.8 \mu_B$. В суперъячейке $\text{GP}_V\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ с моновакансией вклад в локальный магнитный момент вносит также атом Au. В этом случае значение общего магнитного момента $\text{GP}_V\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ увеличивается и составляет $1.01 \mu_B$. Магнитный момент около вакансии зависит от места расположения вакансии на поверхности. В 5×5 суперъячейке $\text{GP}\langle\text{Au}_{\text{ads}}\rangle$ для вакансии углерода, например, C50 и C25 значение парциального магнитного момента составляет 0.83 и $0.65 \mu_B$ соответственно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (проект EIF-BGM-4-RFTF1/2017-21/05/1-M-07) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-57-06001 № Az_a 2018).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zanella I., Fagan B.S., Mota R., Fazzio A. Electronic and Magnetic Properties of Ti and Fe on Graphene // The Journal of Physical Chemistry C. 2008. V. 112. № 25. P. 9163–9167. <https://doi.org/10.1021/jp711691r>
- Ding J., Qiao Z., Feng W., Yao Y., Niu Q. Engineering quantum anomalous/valley Hall states in graphene via metal-atom adsorption: An ab-initio study // Physical Review B. 2011. V. 84. № 19. 195444–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.195444>
- Singh R., Kroll P. Magnetism in graphene due to single-atom defects: dependence on the concentration and packing geometry of defects // Journal of Physics: Condensed Matter. V. 21. № 19. P. 196002–7. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/19/196002>
- Nakada K., Ishii A. Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation // Solid State Communications. 2011. V. 151. № 1. P. 13–16. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.10.036>
- Amft M., Lebègue S., Eriksson O., Skorodumova N.V. Adsorption of Cu, Ag, and Au atoms on graphene including van der Waals interactions // Journal of Physics: Condensed Matter. 2011. V. 23. № 39. P. 395001–10. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/39/395001>
- Srivastava M.K., Wang Y., Kemper A.F., Cheng H.-P. Density functional study of gold and iron clusters on perfect and defected graphene // Physical Review B. 2012. V. 85. № 16. P. 165444–13. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.165444>
- Castillo R.M.D., Sansores L.E. Study of the electronic structure of Ag, Au, Pt and Pd clusters adsorption on graphene and their effect on conductivity // The European Physical Journal B. 2015. V. 88. № 248. P. 1–13. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2015-60001-2>
- Trentino A., Mizohata K., Zagler G., Längle M., Mustonen K., Susi T., Kotakoski J., Ahlgren E.H. Two-step implantation of gold into graphene // 2D Materials. 2022. V. 9. № 025011. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ac4e9c>
- Engel J., Francis S., Roldan A. The influence of support materials on the structural and electronic properties of gold nanoparticles – a DFT study // Physical Chemistry Chemical Physics. 2019. rsc.li/PCCP. <https://doi.org/10.1039/c9cp03066b>
- Plant S.R., Cao L., Yin F., Wang Z.W., Palmer R.E. Size-dependent propagation of Au nanoclusters through few-layer graphene // Nanoscale. 2014. V. 6. P. 1258–1268. <https://doi.org/10.1039/c3nr04770a>
- Асадов М.М., Мустафаева С.Н., Гусейнова С.С., Лукичев В.Ф., Тагиев Д.Б. Ab initio моделирование влияния расположения и свойств упорядоченных вакансий на магнитное состояние монослоя графена // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 5. С. 680–689. [Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F., Tagiev D.B. Ab initio modeling of the location and properties of ordered vacancies on the magnetic state of a graphene monolayer // Physics of the Solid State. 2021. V. 63. № 5. P. 680–689.] <https://doi.org/10.1134/S1063783421050036>
- Асадов М.М., Мустафаева С.Н., Гусейнова С.С., Лукичев В.Ф. DFT моделирование электронной структуры и адсорбция германия в упорядоченном графене с вакансией // Микроэлектроника. 2022. Т. 51. № 2. С. 125–139. [Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F. DFT Electronic Struc-

- ture Simulation and Adsorption of Germanium in Ordered Graphene with a Vacancy. Russian Microelectronics. 2022. V. 51. № 2. P. 83–96.]
<https://doi.org/10.1134/S1063739722010024>
13. *Perdew J.P., Zunger A.* Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Physical Review B. 1981. V. 23. № 10. P. 5048–5079.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.23.5048>
 14. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* Special points for Brillouin-zone integrations. Physical Review B. 1976. V. 13. № 12. P. 5188–5192.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.13.5188>
 15. *Arthur J.R., Cho A.Y.* Adsorption and desorption kinetics of Cu and Au on (0001) graphite. Surface Science. 1973. V. 36. № 2. P. 641–660.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(73\)90409-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(73)90409-3)
 16. *Anton R., Kreuzer P.* In situ TEM evaluation of the growth kinetics of Au particles on highly oriented pyrolytic graphite at elevated temperatures. Physical Review B. 2000. V. 61. № 23. P. 16077–16083.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.16077>

**МОДЕЛИРОВАНИЕ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

УДК 539.4530.6

**ВЛИЯНИЕ РЕШЕТОЧНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ЭЛЕКТРОМИГРАЦИОННУЮ
НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ГРАНИЦЫ СОЕДИНЕННЫХ
ПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ**© 2022 г. Т. М. Махвиладзе¹, М. Е. Сарычев¹¹Физико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской академии наук,
Нахимовский проспект, 36/1, Москва, 117218 Россия

*E-mail: sarych@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.05.2022 г.

После доработки 24.06.2022 г.

Принята к публикации 24.06.2022 г.

Развита модель, описывающая влияние неравновесных кристаллических дефектов на кинетику неустойчивости формы границы (интерфейса) слоев соединенных проводящих материалов, возникающей в результате электромиграции ионов этих материалов. Механизм возникновения неустойчивости учитывает действие механических напряжений в системе, включая напряжения, которые обусловлены разнородностью материалов подложки и осажденной на нее пленки (остаточные напряжения). Получены общие соотношения, описывающие зависимость условий возникновения неустойчивости пространственно-периодического возмущения изначально плоского интерфейса и характерных времен ее развития от концентраций неравновесных решеточных дефектов в объемах соединенных материалов. Для более детального анализа и оценок рассмотрены два частных случая, когда интерфейс образован соединением двух одинаковых материалов и когда соединенные материалы существенно различаются так, что в одном из них диффузионной подвижностью ионов можно пренебречь.

Ключевые слова: диффузия, электромиграция, эффективный заряд, интерфейс, решеточные дефекты

DOI: 10.31857/S0544126922700065

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее важных процессов, определяющих надежность функционирования многослойных межсоединений в микро- и наноэлектронных элементах, является возникновение неустойчивости формы межслойных границ (интерфейсов) вследствие массопереноса, возникающего под действием ионной электромиграции [1–3]. Простейшая модель развития такого рода неустойчивости была предложена в работе [1], а в работах [2, 3] она получила дальнейшее развитие путем учета ряда существенных физических факторов.

В частности, в работе [2] было показано, что важную, а во многих случаях определяющую, роль в развитии неустойчивости интерфейса между двумя проводящими материалами может играть не только электромиграция непосредственно в самом интерфейсе, но и электромиграция в объемах соединенных материалов. В работе [2] был развит последовательный теоретический метод учета соответствующих электромиграционных процессов, позволивший прояснить степень их влияния на проблему деградации интерфейсов.

В последующей работе [3] модель, предложенная в работе [1], была обобщена в связи с необхо-

димостью исследования реальной ситуации, когда слой одного из материалов осажден на подложку и в этом слое возникают остаточные механические напряжения, которые часто оказывают решающее воздействие на кинетику развития неустойчивости интерфейса.

Результаты работ [2–4] показывают, что условия возникновения неустойчивости интерфейса и характерные времена нарастания возмущений зависят от его прочностных характеристик таких, как коэффициент поверхностного натяжения и работа обратимого разделения соединенных материалов. В то же время в работах [5, 6] была развита теория, позволяющая установить количественную связь этих прочностных характеристик с дефектностью материалов, сильно влияющей на деградацию интерфейсных соединений.

На базе результатов, полученных ранее в работах [3–7], в настоящей работе теоретически исследован механизм влияния неравновесных решеточных дефектов на кинетику развития электромиграционной неустойчивости формы интерфейсов проводящих материалов с учетом действия остаточных механических напряжений. Получены и аналитически изучены зависимости условий неустой-

чивости пространственно-периодического возмущения изначально плоского интерфейса от его прочностных характеристик, и от концентраций неравновесных решеточных дефектов в объемах соединенных материалов. Для ряда практически важных случаев даны оценки концентраций дефектов, при которых имеют место заметные изменения условий возникновения неустойчивости, а также оценки соответствующих характерных времен нарастания неустойчивости.

2. МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОМИГРАЦИОННОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ФОРМЫ ИНТЕРФЕЙСОВ

Рассмотрим бесконечно протяженный плоский интерфейс (плоскость (x, z)), образованный двумя проводящими материалами 1 (нижний) и 2 (верхний). Будем считать, что материал 2 представляет полубесконечный по оси y слой (ось y направлена вверх, от материала 1 к 2, а $y = 0$ отвечает плоскости интерфейса), а материал 1 – плоский слой толщины H , лежащий на подложке и располагающийся в полуплоскости $y < 0$ ($y = -H$ – граница материала 1 и подложки). Считаем, что все величины, относящиеся к соединенным материалам 1 и 2, не зависят от координаты z и z -компонента вектора смещения для всех точек системы равна нулю, то есть применимо приближение плоской деформации [8].

Различие микроскопических характеристик материала подложки и лежащего на ней слоя материала 1, а также технологические операции формирования этого слоя приводят к остаточным механическим напряжениям σ_∞ в нем [9]. В настоящей модели, как и в работах [3, 9], будем считать, что напряжение σ_∞ в слое материала 1 направлено вдоль оси x , не зависят от x и y и носит характер сжатия ($\sigma_\infty > 0$) или растяжения ($\sigma_\infty < 0$).

Пусть, кроме того, в направлении от материала 1 к материалу 2 вдоль оси y приложено электрическое поле, вызывающее электрический ток и электромиграцию ионов [9] обоих материалов, приводящую к массопереносу и в определенных условиях к возникновению неустойчивости формы интерфейса. В настоящей работе, как и в [1, 3], для простоты ограничимся учетом электромиграции только в самом интерфейсе, и в описании кинетики неустойчивости интерфейса с учетом действия остаточных механических напряжений используем модель, развитую в [3].

Рассмотрим в рамках сформулированных выше условий кинетику пространственно-периодического возмущения плоского интерфейса, которое имеет вид:

$$h(x, t) = A(t) \sin \omega x, \quad (1)$$

где h – изменение профиля интерфейса вдоль оси y , отсчитываемое от его исходного положения – плоскости $y = 0$; A – амплитуда, зависящая от времени t , $\omega = 2\pi/\lambda$ и λ – длина волны. Амплитуда $A(t)$ предполагается малой по сравнению с λ , поэтому далее при анализе ограничимся линейным по $A(t)$ приближением (см. также [1–3]).

Как было получено в работе [3], кинетика возмущения (1) определяется системой уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x} (J_1 + J_2), \\ \frac{\partial h}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x} [\xi J_1 - (1 - \xi) J_2], \end{aligned} \quad (2)$$

где $u = u_1 - u_1^{(0)} + u_2$, $u_{1,2}(x)$ – упругие смещения интерфейса вдоль оси y со стороны материалов 1 и 2, вызванные возмущением (1) и остаточным напряжением σ_∞ , вклад которого $u_1^{(0)} = \epsilon_0^{(1)} H = \text{const}$ ($\epsilon_0^{(1)} = -v_1(1 + v_1)\sigma_\infty/E_1$, где $v_{1,2}$ и $E_{1,2}$ – коэффициент Пуассона и модуль Юнга материалов 1 и 2, соответственно); $\xi = u_2/u = G_1/(G_1 + G_2) = \text{const}$, $G_{1,2} = E_{1,2}/2(1 - v_{1,2}^2)$; $J_{1,2}$ – потоки объема за счет ионного переноса вдоль интерфейса [3]:

$$J_p = -L_p [\mp \gamma \nabla_x K + q_p \nabla_x \phi + \nabla_x \sigma + \nabla_x (\Delta F_p)], \quad (3)$$

где $L_p = \delta D_p \Omega_p / kT$, γ – коэффициент поверхностного натяжения интерфейса, Ω_p – атомарные объемы в материалах 1 и 2; $q_p = Z_p^* / \Omega_p$, Z_p^* – эффективные заряды ионов в потоке электронов (электронном ветре) [10], $\phi = \phi(x, t)$ – электрический потенциал вдоль профиля интерфейса,

$$\begin{aligned} K &= K(x, t) = h_{xx} / (1 + h_x^2)^{3/2} \approx \\ &\approx h_{xx} = -A(t) \omega^2 \sin(\omega x) \end{aligned} \quad (4)$$

– локальная кривизна профиля интерфейса ($h_x = \partial h / \partial x$, $h_{xx} = \partial^2 h / \partial x^2$, причем в (3) верхний знак перед γ относится к материалу 1, а нижний – к материалу 2); $\sigma(x, t)$ – нормальные напряжения, действующие в интерфейсе на поверхность каждого из соединенных материалов со стороны другого материала вследствие возмущения (1) [1–3]; $\Delta F_p(x, t)$ – изменение свободной энергии (в расчете на единицу объема) за счет возникновения упругих деформаций поверхности p -го материала в интерфейсе в результате действия возмущения (1) и подложки.

Используя для электрического потенциала $\phi = \phi(x, t)$ в интерфейсе результаты [1], полученные решением соответствующего двумерного уравнения Лапласа для распределений потенциалов $\phi_1(x, y)$ и $\phi_2(x, y)$ в смежных материалах 1 и 2, имеем:

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi_1(x, y = h(x, t)) = \\ &= \varphi_2(x, y = h(x, t)) = -\frac{2\rho_1\rho_2}{\rho_1 + \rho_2} jh(x, t), \end{aligned} \quad (5)$$

где ρ_p – удельные сопротивления материалов, j – плотность тока, текущего поперек интерфейса под действием приложенного электрического поля.

Величины $\sigma(x, t)$ и $\Delta F_p(x, t)$, входящие в (3), определяются компонентами тензора механических напряжений σ_{ik} (где $i, k = x, y, z$), вызываемых в интерфейсе возмущением (1). Используя приближение плоской деформации, представим отличные от нуля компоненты $\sigma_{ik} = \sigma_{ik}(x, y)$ в следующем виде [8]:

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \frac{\partial^2 \chi}{\partial y^2}, \quad \sigma_{yy} = \frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2}, \quad \sigma_{xy} = -\frac{\partial^2 \chi}{\partial x \partial y}, \\ \sigma_{zz} &= \nu_p(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}), \end{aligned} \quad (6)$$

где $\chi(x, y)$ – бигармоническая функция (так называемая функция напряжения [6], удовлетворяющая уравнению $\Delta^2 \chi = 0$), ν_p – коэффициент Пуассона в соответствующем материале.

В работе [3] получены и проанализированы общее решение для функции $\chi(x, y)$ в областях $y \geq 0$ (материал 2) и $y \leq 0$ (материал 1), отвечающее малому возмущению (1), и соответствующие выражения для компонент тензора напряжений σ_{ik} , учитывающие граничное условие $\sigma_{xy}(x, y = 0) = 0$, а также отвечающие им компоненты по закону Гука компоненты тензора упругих деформаций $\epsilon_{ik}^{(p)}$ в материалах 1 и 2 ($p = 1, 2$). Используя найденные в [3] выражения для $\epsilon_{ik}^{(p)}$ и учитывая, что согласно общему определению компонент тензора деформации [8] $\epsilon_{yy}^{(p)} = \partial w_p / \partial y$, где $w_p = w_p(x, y)$ – распределение смещений вдоль оси y в p -ом материале, то есть $w_1(x, y = 0) = u_1$ и $w_2(x, y = 0) = u_2$, а также условие $H\omega \gg 1$, имеем (см. [3])

$$\begin{aligned} u_1 &= \int_{-H}^0 \epsilon_{yy}^{(1)} dy = \frac{2(1 - \nu_1^2)}{E_1 \omega} \sigma + u_1^{(0)} \equiv \sigma / \omega G_1 + u_1^{(0)}, \\ u_2 &= -\int_0^\infty \epsilon_{yy}^{(2)} dy = \frac{2(1 - \nu_2^2)}{E_2 \omega} \sigma \equiv \sigma / \omega G_2, \end{aligned} \quad (7)$$

где $\sigma = a(t)\omega^2 \sin(\omega x) = \sigma_{yy}(x, y = -0) = -\sigma_{yy}(x, y = +0)$, откуда следует соотношение:

$$\begin{aligned} u &\equiv (u_1 - u_1^{(0)}) + u_2 = \sigma / \omega G \equiv U(t) \sin(\omega x), \\ G &= G_1 G_2 / (G_1 + G_2). \end{aligned} \quad (8)$$

Используя также общее выражение для свободной энергии деформированного состояния $\Delta F_p = \sigma_{ik} \epsilon_{ik}^{(p)} / 2$ [8] и выражения для компонент

тензоров напряжения и деформации, в [3] было получено, что с точностью до членов первого порядка малости по $a \sim U \sim A$:

$$\Delta F_1 \approx \frac{1}{4G_1^*} [(1 - \nu_1)\sigma_\infty^2 + 2(1 - 2\nu_1)\sigma_\infty G U \omega \sin(\omega x)], \quad (9)$$

где $G^* = E/2(1 + \nu)$ – модуль сдвига деформируемого материала и учтено соотношение $a = (G/\omega)U$ (см. (8)). При этом выражение для ΔF_2 оказывается уже второго порядка малости по $a \sim U \sim A$ и поэтому может не учитываться в выражении (3) для потока J_2 , так как остальные слагаемые в нем содержат вклады первого порядка по этим величинам. Таким образом, из (9) и (3) получим

$$\begin{aligned} J_1 &= J_1^{(0)} - L_1(1 - 2\nu_1)(G\sigma_\infty/2G_1^*)\omega^2 U \cos(\omega x), \\ J_2 &= J_2^{(0)}, \end{aligned} \quad (10)$$

где $J_p^{(0)}$ – потоки при $\sigma_\infty = 0$ (см. также [1]).

Подставляя соотношения (3)–(10) в уравнения (2) и сохраняя в них только члены первого порядка по амплитудам $A(t)$ и $U(t)$, получим систему линейных уравнений:

$$\frac{dA}{dt} = a_{11}A + a_{12}U, \quad \frac{dU}{dt} = a_{21}A + a_{22}U, \quad (11)$$

где коэффициенты a_{mn} ($m, n = 1, 2$) даются выражениями:

$$\begin{aligned} a_{11} &= -\omega^4 \gamma [\xi L_1 + (1 - \xi)L_2] + \omega^2 [\xi \overline{Z_1^*} L_1 - \\ &\quad - (1 - \xi) \overline{Z_2^*} L_2] j \rho, \\ a_{12} &= \omega^3 G [(1 - \xi)L_2 - \xi L_1] - \\ &\quad - \omega^3 G \xi L_1 (1 - 2\nu_1) (\sigma_\infty / 2G_1^*), \\ a_{21} &= -\omega^4 \gamma (L_1 - L_2) + \omega^2 (\overline{Z_1^*} L_1 + \overline{Z_2^*} L_2) j \rho, \\ a_{22} &= -\omega^3 G (L_1 + L_2) - \omega^3 G L_1 (1 - 2\nu_1) (\sigma_\infty / 2G_1^*) \end{aligned} \quad (12)$$

и $\rho = 2\rho_1\rho_2/(\rho + \rho)$, j – плотность электрического тока, протекающего перпендикулярно интерфейсу.

Стандартное решение системы (11) имеет вид:

$$\begin{aligned} A(t) &= A(0)[g \exp(\zeta_+ t) + (1 - g) \exp(\zeta_- t)], \\ U(t) &= U(0)[s \exp(\zeta_+ t) + (1 - s) \exp(\zeta_- t)], \end{aligned} \quad (13)$$

где $A(0)$ и $U(0)$ – некоторые начальные значения малых амплитуд A и U , $\{g, s\}$ – собственный вектор матрицы $\{a_{mn}\}$, а ζ_\pm – ее собственные числа, которые, как следует из уравнений (11), даются выражениями

$$\zeta_\pm = \frac{a_{11} + a_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{a_{11} + a_{22}}{2}\right)^2 - (a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21})}. \quad (14)$$

Таким образом, из соотношений (13), (14) следует, что исходная плоская форма интерфейса бу-

дет неустойчивой относительно действия малых возмущений вида (1), если, по крайней мере, одно из собственных значений $\zeta_{\pm} = \zeta_{\pm}(\omega)$ окажется положительным (в этом случае амплитуда возмущения (1) будет экспоненциально расти со временем). Соответственно, для устойчивости плоского интерфейса необходимо, чтобы оба собственных числа $\zeta_{\pm} \leq 0$, определяемые выражениями (14), были отрицательны при одних и тех же значениях параметров системы.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОМИГРАЦИОННОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ИНТЕРФЕЙСА ОТ ДЕФЕКТНОСТИ СОЕДИНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Из выражений (12) и (14) непосредственно следует, что кинетика изменения возмущения (1), включая условия неустойчивости интерфейса и характерные времена нарастания амплитуды возмущения, зависят в том числе и от таких величин как коэффициент поверхностного натяжения интерфейса γ и коэффициенты диффузии ионов соединенных материалов в интерфейсе $D_{1,2}$ (поскольку $L_{1,2} \sim D_{1,2}$).

Отметим, что γ является одной из характеристик адгезионной прочности интерфейса, а коэффициенты диффузии $D_{1,2}$, как было показано в [5], связаны с другой ее важнейшей характеристикой W_a – работой обратимого разделения интерфейса. Обобщая очевидным образом модель, развитую в [4], на диффузию ионов обоих материалов в интерфейсе, эту связь, которая имеет место для энергии активации диффузии $E_{D_{1,2}} (D_{1,2} \sim \exp(-E_{1,2}/kT))$, в случае вакансионного механизма можно записать соотношением

$$E_{D_i} = \alpha_i + \chi_i W_a, \quad (15)$$

где α_i и χ_i – положительные константы ($i = 1, 2$), причем α_i – энергию активации диффузии иона i -го материала на его свободной поверхности, а χ_i определяется микрохарактеристиками взаимодействия атомов материалов 1 и 2 через интерфейс и дается выражением:

$$\chi_i = z_i \pi^2 \lambda_i^2 / 2n_{li} \delta_c^2, \quad (16)$$

где z_{li} – число ближайших соседей (координационное число) иона из граничной плоскости i -материала в граничной плоскости другого материала; λ_i – усредненное изменение расстояния между ионом в граничной плоскости i -материала, попавшим в седловую точку энергетического барьера, отделяющего его от вакансии в соседнем узле этой плоскости, и его ближайшими соседями в граничной плоскости другого материала; n_{li} – ко-

личество связей между атомами граничных плоскостей со стороны i -материала в интерфейсе в расчете на единицу его площади; δ_c – минимальное расстояние между материалами 1 и 2, начиная с которого они могут рассматриваться как разделенные.

В то же время, как было показано ранее в работах [5, 6], на адгезионные характеристики γ и W_a в сильной степени могут влиять концентрации неравновесных решеточных дефектов в объемах соединенных материалов 1 и 2. Например, если такими дефектами являются атомарные примеси внедрения или замещения, то

$$\gamma(C_1, C_2) = \gamma^{(0)} - kTb \left\{ \frac{A(h_1)}{\Omega_1} \ln \left(1 + \frac{h_1 C_1}{1 - C_1} \right) + \frac{A(h_2)}{\Omega_2} \ln \left(1 + \frac{h_2 C_2}{1 - C_2} \right) \right\}, \quad (17)$$

и

$$W_a(C_1, C_2) = W_a^{(0)} + \sum_{i=1}^2 \frac{kT}{\Omega_i} \left\{ bA(h_i) \ln \left[\frac{1 + (h_i - 1)C_i}{1 - C_i} \right] - d_i A(h_{si}) \ln \left[\frac{1 + (h_{si} - 1)C_i}{1 - C_i} \right] \right\}, \quad (18)$$

где для (17) и (18) $C_{1,2}$ – соответствующие безразмерные концентрации (доли) атомов примесей внедрения, $\gamma^{(0)} = \gamma(C_1 = 0, C_2 = 0)$, $W_a^{(0)} = W_a(0, 0)$ – работа разделения в отсутствии этих примесей, $h_i = K_{ai}/K_{di}$ (безразмерный параметр), K_{ai} , K_{di} – константы скорости процессов адсорбции и десорбции примесей при их обмене между объемом i -го материала и границей; $h_{si} = K_{ai}^{(s)}/K_{di}^{(s)}$ (безразмерный параметр); $K_{ai}^{(s)}$ и $K_{di}^{(s)}$ – константы скорости процессов адсорбции и десорбции примесных атомов на свободной поверхности i -го материала (d_i – толщина приповерхностного слоя i -го материала, в котором эти процессы происходят): $A(h_i) = (h_i - 1)/h_i$ для примеси замещения и $A(h_i) = 1$ для примеси внедрения (то же самое для $A(h_{si})$) Ω_1 и Ω_2 – удельные объемы, приходящиеся на один атом (молекулу) в материалах 1 и 2, соответственно, b – ширина интерфейса. Отметим, что в (18) подразумевается, что концентрации C_1 и C_2 неравновесных примесей определяются внешними источниками и поэтому могут быть равными нулю. Аналогичные зависимости были получены и для вакансий (см., например, [4]).

Таким образом, изменяя концентрации неравновесных дефектов в материалах 1 и 2, можно при данных внешних условиях (температура, плотность тока, остаточные механические напряжения) влиять на возможность возникновения нарастания возмущений (1) и величины характер-

ных времен этого нарастания. Ниже применение соотношения (17), (18) будут применены к результатам описания кинетики неустойчивости интерфейса с помощью системы уравнений (11) с учетом зависимости коэффициентов a_{ik} от величин γ и W_a .

4. НЕКОТОРЫЕ ПРАКТИЧЕСКИ ВАЖНЫЕ ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ И ОЦЕНКИ

Используя изложенные выше теоретические результаты, проанализируем, какое влияние может оказать дефектность смежных материалов на неустойчивость формы интерфейса, описываемую системой уравнений (11) с коэффициентами (12). Ввиду сложности решения этой задачи в общем случае ограничимся здесь рассмотрением двух частных, но достаточно показательных и наглядных, примеров, допускающих к тому же аналитическое исследование и проведение практически полезных оценок.

1. Пусть интерфейс представляет собой границу, образованную одинаковыми материалами. Конкретным примером такого рода могут служить межзеренные границы в поликристаллическом проводнике со структурой типа “бамбук” [11], когда роль “подложки” выполняет является зерно, смежное с одним из тех, что образуют рассматриваемую межзеренную границу. Далее в этом пункте, для определенности, будем под интерфейсом понимать именно межзеренную границу.

Тогда, согласно выражениям (12), коэффициенты a_{mn} принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} a_{11} &= -\omega^4 \gamma L, \\ a_{12} &= -\omega^3 GL(1 - 2\nu_1)(\sigma_\infty/4G^*), \\ a_{21} &= 2\omega^2 \bar{Z}^* L j \rho, \\ a_{22} &= -2\omega^3 GL[1 + (1 - 2\nu)(\sigma_\infty/4G^*)], \end{aligned} \quad (19)$$

где $L = L_1 = L_2 = \delta D_l \Omega / kT$, $D_l = D_1 = D_2$, $\Omega = \Omega_1 = \Omega_2$, $\bar{Z}^* = Z^*/\Omega$, $Z^* = Z_1^* = Z_2^* < 0$, $\rho = \rho_1 = \rho_2$, $G_1 = G_2 = G$ (то есть $\xi = G_1/(G_1 + G_2) = 1/2$), $\nu_1 = \nu_2 = \nu$, $G_1^* = G_2^* = G^*$.

Из выражений (14) следует, что простейшим достаточным условием, обеспечивающим положительность корня ζ_+ и означающем неустойчивость интерфейса, является неравенство: $a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} < 0$. Подставляя в это неравенство выражения (19), получим, что условие неустойчивости интерфейса принимает следующий вид:

$$\omega^2 \gamma [1 + (1 - 2\nu)(\sigma_\infty/4G^*)] + (1 - 2\nu)(\sigma_\infty/4G^*) \bar{Z}^* j \rho < 0. \quad (20)$$

Учитывая тот факт, что для металлов $\bar{Z}^* < 0$ [10] и что $|\sigma_\infty|/4G^* \ll 1$ [3, 9], из соотношения (20)

следует также, что это условие может выполняться, когда σ_∞ и j – одного знака; далее для конкретности считаем σ_∞ и j положительными. В этом случае для длин волн нарастающих возмущений получим следующее соотношение [3]

$$\begin{aligned} \lambda &> 2\pi(1 + \mu)/\sqrt{(1 - 2\nu)(\sigma_\infty/4G^*)(\bar{Z}^* j \rho/\gamma)} \equiv \\ &\equiv \lambda_0(1 + \mu), \end{aligned} \quad (21)$$

в котором $\mu = (1 - 2\nu)\sigma_\infty/8G^*$, причем $|\mu| \ll 1$.

Согласно результатам работы [3], для типичных металлов, например Al, в отсутствие неравновесных дефектов (то есть $C_1 = C_2 = 0$ для примесей), при плотностях токов $j \sim (10^9 - 10^{11})$ А/м² и $\sigma_\infty \sim 10$ МПа соотношение (21) дает оценку величины λ_0 :

$$\begin{aligned} \lambda_0 &= 2\pi/\sqrt{(1 - 2\nu)(\sigma_\infty/4G^*)(\bar{Z}^* j \rho/\gamma)} \approx \\ &\approx 10/\sqrt{|j|} \text{ (м)} \approx (10 - 10^2) \text{ мкм}, \end{aligned} \quad (22)$$

при получении которой считалось, что $\gamma = \gamma^{(0)} \approx 1$ Дж/м² [3]. Однако при наличии в материале зерен неравновесных дефектов величина $\gamma = \gamma(C)$, где $C = C_1 = C_2$, может достаточно сильно отличаться от $\gamma^{(0)}$.

В рассматриваемом случае (межзеренной границы), выделяя в выражении (22) для λ_0 зависимость от $\gamma(C)$ и внешних условий (j и σ_∞), получим

$$\lambda_0 \sim \sqrt{\gamma(C)/\sigma_\infty} j, \quad (23)$$

откуда следует, что при заданных j и σ_∞ за счет зависимости $\gamma(C)$ границу спектра λ_0 можно сдвигать либо в более коротковолновую, либо в более длинноволновую область.

Действительно, в соответствии с результатами работы [5] зависимость (17) в случае одинаковых материалов вместо (17) имеет место выражение

$$\gamma(C) = \gamma^{(0)} - kTb \frac{A(h)}{\Omega} \ln \left(1 + \frac{hC}{1 - C} \right), \quad (24)$$

где $h = h_1 = h_2$. Например, для примеси внедрения ($A(h) = 1$) зависимость $\gamma(C)$ убывает с ростом C и обращается в ноль при некоторой концентрации $C = C^*$. Приравнявая (24) к нулю, получим

$$C^* = \frac{\beta - 1}{\beta - 1 + h}, \quad \beta = \exp(\gamma^{(0)} \Omega / bkT). \quad (25)$$

Для комнатных температур ($kT \approx 0.025$ эВ), $\gamma = \gamma^{(0)} \approx 1$ Дж/м², $\Omega \sim 10^{-29}$ м³, $b \approx 3 \times 10^{-10}$ м (эти значения использованы в оценке (22)) параметр $\beta \sim 10^3 \gg 1$. Используя также для адсорбции при-

меси внедрения оценку $h \sim 10^8$ [4], из (25) получим $C^* \sim \beta/h \sim 10^{-5}$.

Таким образом, при концентрациях $C < C^* \sim 10^{-5}$, но вблизи $C^* \sim 10^{-5}$, можно ожидать значительного отклонения в меньшую сторону оценки (29) для нижней границы λ_0 диапазона неустойчивости. Например, задавая $\gamma(C) = 0.1\gamma^{(0)}$, получим из (24), что соответствующая концентрация примеси C определяется уравнением (25), но $\beta = \exp(0.9\gamma^{(0)}\Omega/bkT)$. Тогда при тех же значениях остальных параметров, получим $\beta \sim 0.5 \times 10^3 \gg 1$ и $C \sim \beta/h \sim 5 \times 10^{-6} \approx 0.5C^*$, и оценка λ_0 по (22) дает $\lambda_0 \approx 3(1-10)$ мкм.

Отметим еще два обстоятельства, которые следует учитывать при оценке возможности возникновения неустойчивости интерфейса типа межзеренной границы. Во-первых, из (24) следует, что при концентрации примеси внедрения $C > C^*$ коэффициент поверхностного натяжения границы $\gamma(C)$ становится отрицательным [5]. Тогда из (21), (22) имеем, что неустойчивость должна возникать только при разных знаках j и σ_∞ . Во-вторых, как получено в работе [12], величина эффективного заряда Z^* в межзеренной границе зависит от температуры и текстуры смежных зерен, что, согласно (20), также должно влиять на граничную длину волны, так как $\lambda_0 \sim 1/\sqrt{|Z^*|}$. В частности, расчеты, проведенные в [12] для алюминия, показали, что $|Z^*|$ растет с уменьшением температуры.

2. Рассмотрим теперь, противоположный случай, когда интерфейс образован существенно разными материалами, в одном из которых (для определенности, в материале 2) диффузионная подвижность ионов значительно меньше, чем в другом. Тогда в соотношениях (22) можно положить $D_2 = 0$, то есть $L_2 = 0$, и из (22) получаем:

$$\begin{aligned} a_{11} &= -\omega^4 \xi \gamma L_1 + \omega^2 \xi \overline{Z_1^*} L_1 j \rho, \\ a_{12} &= -\omega^3 \xi G L_1 - \omega^3 \xi G L_1 (1 - 2\nu_1) (\sigma_\infty / 2G_1^*), \\ a_{21} &= -\omega^4 \gamma L_1 + \omega^2 \overline{Z_1^*} L_1 j \rho, \\ a_{22} &= -\omega^3 G L_1 - \omega^3 G L_1 (1 - 2\nu_1) (\sigma_\infty / 2G_1^*). \end{aligned} \quad (26)$$

Отметим, что такого рода ситуация обычно имеет место в металлизации для интерфейса между слоем проводника (например, Al или Cu) и барьерным слоем, который делается из материала с низкой диффузионной подвижностью ионов (например, нитрид титана TiN [3] или рутений Ru [13, 14]).

Для выражений (26) выполняется точное равенство $a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = 0$ и, следовательно, согласно решению (14), получаем $\zeta_- = 0$, а

$$\zeta_+ = a_{11} + a_{22} = -\omega^2 L_1 [(\omega^2 \xi \gamma + \omega G - \xi \overline{Z_1^*} j \rho) + \omega G (1 - 2\nu_1) (\sigma_\infty / 2G_1^*)], \quad (27)$$

откуда следует, что положительность корня ζ_+ (то есть неустойчивость интерфейса) имеет место при выполнении условия:

$$\omega^2 \xi \gamma + \omega G - \xi \overline{Z_1^*} j \rho + \omega G (1 - 2\nu_1) (\sigma_\infty / 2G_1^*) < 0, \quad (28)$$

где теперь при анализе будем считать, что $\gamma = \gamma(C_1, C_2)$.

Учитывая, что $|\sigma_\infty| / 2G_1^* \ll 1$ [3], из (28) имеем, что это условие заведомо выполняется, когда $j < 0$, $\sigma_\infty < 0$ (растяжение) и $0 < \omega \leq \omega_1$, где

$$\omega_1 = \frac{1}{2\xi\gamma} \left[-G + \sqrt{G^2 + 4\xi^2 \gamma \overline{Z_1^*} j \rho} \right] \quad (29)$$

– положительный корень уравнения, получающегося приравниванием к нулю суммы первых трех слагаемых в левой части (28) [3]. Отсюда также следует, что имеет место спектр неустойчивых возмущений по длинам волн $\lambda = 2\pi/\omega$, который дается соотношением $\lambda \geq \lambda_1$, где $\lambda_1 = 2\pi/\omega_1$.

Возмущение (1) с длиной волны λ_1 нарастают с характерным временем $\tau_+ = 1/\zeta_+$:

$$\tau_+(\omega_1) = 1/\zeta_+ = 1/\omega_1^3 L_1 G (1 - 2\nu_1) (|\sigma_\infty| / 2G_1^*), \quad (30)$$

где теперь, учитывая соотношения (15), (17) и (18), будем считать, что

$$\gamma = \gamma(C_1, C_2), \quad (31)$$

$$L_1 = L_1(C_1, C_2) \sim D_1 \sim \exp[-E_{D1}(C_1, C_2)/kT],$$

то есть зависят от концентраций неравновесных кристаллических дефектов в материалах 1 и 2.

Анализ оценок по соотношениям (29) и (30) для интерфейса Al – TiN, показывает [3], что в (29) имеет место неравенство:

$$4\xi^2 \gamma \overline{Z_1^*} j \rho / G^2 \sim 10^{-19} j \text{ (А/м}^2\text{)} \ll 1,$$

которое заведомо выполняется для плотностей токов $\sim (10^{12} - 10^{13})$ А/м² и при учете возможной растущей зависимости $\gamma = \gamma(C_1, C_2)$, так как этот рост, согласно (17), слабо-логарифмический. В силу этого условия выражение (29) сводится к $\omega_1 \approx (\xi/G) \overline{Z_1^*} j \rho$, которое не связано с величинами γ и W_a , зависящими от концентраций неравновесных дефектов. Таким образом, сохраняется

оценка граничной длины волны неустойчивых возмущений $\lambda_1 \sim (10^2 - 10^4)$ мкм, полученная в [3].

Иначе обстоит дело с величиной характерного времени $\tau_+ = 1/\zeta_+$ нарастания возмущения с длиной волны λ_1 . Из выражений (30), (31) следует, что, поскольку $1/D_1 \sim \exp[E_{D1}(C_1, C_2)/kT]$, то

$$\tau_+(\omega_1) = \tau_+^{(0)}(\omega_1) \exp[\Delta E_{D1}(C_1, C_2)/kT], \quad (32)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta E_{D1}(C_1, C_2) &= E_{D1}(C_1, C_2) - E_{D1}^{(0)}, \\ E_{D1}^{(0)} &= E_{D1}(C_1 = 0, C_2 = 0), \\ \tau_+^{(0)}(\omega_1) &= \tau_+(\omega_1)|_{E_{D1}^{(0)}}, \end{aligned}$$

то при наличии неравновесных дефектов, оценка, полученная в [3] для $\tau_+^{(0)}(\omega_1)$, может существенно изменяться как в ту, так и в другую сторону.

Чтобы показать это, ограничимся в (32) для простоты случаем, когда примесь внедрения введена только в материал 2. Тогда из соотношений (15), (18) имеем:

$$\begin{aligned} \Delta E_{D1}(C_2) &= \chi_1 kT \frac{1}{\Omega_2} \times \\ &\times \left\{ b \ln \left[\frac{1 + (h_2 - 1)C_2}{1 - C_2} \right] - d_2 \ln \left[\frac{1 + (h_{s2} - 1)C_2}{1 - C_2} \right] \right\}, \quad (33) \end{aligned}$$

где $\Delta E_{D1}(C_2) = E_{D1}(C_1 = 0, C_2) - E_{D1}^{(0)}$ – добавка к энергии активации диффузии собственных ионов материала 1 в интерфейсе, обусловленная примесью внедрения в материал 2. Анализ выражения (33) и результаты работы [4] показывают, что уже за счет достаточно малых концентраций примеси внедрения в материале 2 можно сильно уменьшить или увеличивать $\tau_+(\omega_1)$. Считаем далее, что $C_2 \ll 1$ и $C_2 h_2, C_2 h_{s2} \gg 1$ (то есть $h_2 \gg 1$ и $h_{s2} \gg 1$) [4] и приравняем для удобства проведения оценок $\Delta E_{D1}(C_2)$ в (14) к $\varepsilon E_{D1}^{(0)}$, где ε – численный коэффициент, который может быть как положительным (рост $\Delta E_{D1}(C_2)$ и $\tau_+(\omega_1)$), так и отрицательным (соответственно, уменьшение $\Delta E_{D1}(C_2)$ и $\tau_+(\omega_1)$). Тогда, решая уравнение (33) относительно C_2 , получим выражение для оценки концентрации примеси в зависимости от величины коэффициента ε :

$$C_2 = (h_{s2}^{d_2/b} / h_2)^{b/(b-d_2)} \exp[\varepsilon E_{D1}^{(0)} \Omega_2 / \chi_1 kT (b - d_2)]. \quad (34)$$

Из (34) видно, что порядок величины C_2 в сильной степени определяется соотношением толщин интерфейса b и приповерхностного слоя d_2 в материале 2. Так, положив для определенности $\lambda_1 \leq \delta_c/2$, $n_{I1} \approx \Omega_2^{-2/3}$, $z_{I1} \sim 1$ (эти величины нужны для оценки χ_1) и $b = 3 \text{ \AA}$, $d_2 = 2 \text{ \AA}$, $\Omega_2 \sim \Omega_1 \approx 10^{-29} \text{ м}^3$ [15] и приняв для примеси внедрения $E_{D1}^{(0)} \sim 1 \text{ эВ}$

[4], при комнатных температурах $kT \approx 0.025 \text{ эВ}$ из (34) получим для дальнейшей оценки C_2 выражение:

$$C_2 = (h_{s2}^2 / h_2^3) \exp(16\varepsilon). \quad (35)$$

Если, исходя из аррениусовской зависимости величин h_2 и h_{s2} от температуры, как и в [4] принять, что при комнатной температуре ($kT \approx 0.025 \text{ эВ}$) для примеси внедрения имеет место оценка $h_2, h_{s2} \sim 10^8$, то из (35) получим, что, например, при $\varepsilon = 0.3$ (то есть $\Delta E_{D1}(C_2) = 0.3 E_{D1}^{(0)} \sim 0.3 \text{ эВ}$) концентрация примеси, необходимая для такого увеличения энергии активации, составляет $C_2 \sim 10^{-6}$. В соответствие с (32) такая концентрация приводит к увеличению времени нарастания возмущений $\tau_+(\omega_1) \approx \tau_+^{(0)}(\omega_1) 10^5$, причем оценки согласуются со сделанными выше допущениями $C_2 h_2, C_2 h_{s2} \gg 1$.

Однако, если $h_2 \gg 1$ и $h_{s2} \gg 1$, но разного порядка, то возможно уменьшение энергии активации диффузии E_{D1} . Пусть, например, $h_2 \approx 10^6$ и $h_{s2} \approx 10^8$, что в рамках аррениусовского представления $h_2 \sim \exp(\Delta E_2/kT)$, $h_{s2} \sim \exp(\Delta E_{s2}/kT)$ при комнатных температурах отвечает отличию разниц энергий активации десорбции и адсорбции примеси ($\Delta E_{s2} - \Delta E_2$) на свободной поверхности и в интерфейсе лишь на 0.1 эВ, в то время как для примеси внедрения $\Delta E_{s2}, \Delta E_2 \sim 1 \text{ эВ}$. Тогда при тех же, как и выше, значениях толщин b и d_2 и других параметров, из (16) при $\varepsilon = -0.1$ (то есть $\Delta E_{D1}(C_2) = -0.1 E_{D1}^{(0)} \sim -0.1 \text{ эВ}$) и комнатных температурах получим оценку $C_2 \sim 10^{-4}$ (что также согласуется с исходным допущением). В этих условиях согласно (32) имеет место уменьшение времени $\tau_+(\omega_1) \approx \tau_+^{(0)}(\omega_1) 10^{-2}$ (ускорение развития неустойчивости) за счет введения примеси. В условиях ускоренных экспериментов по тестированию надежности, когда $T = (500 - 600) \text{ К}$ ($kT \approx 0.05 \text{ эВ}$), из (32) получим, что время развития неустойчивости интерфейса становится значительно короче: $\tau_+(\omega_1) \approx \tau_+^{(0)}(\omega_1) 10^{-4}$.

Отметим, что согласно (30) и (32) на границе спектра неустойчивости $\lambda \geq \lambda_1$ время ее нарастания при заданной температуре и плотности тока определяется неравновесной дефектностью материалов и величиной остаточных напряжений:

$$\tau_+(\omega_1) \sim \exp[\Delta E_{D1}(C_1, C_2)/kT] / |\sigma_\infty|.$$

Поэтому, если, например, при $\Delta E_{D1} < 0$, как было получено в последней оценке, присутствие дефектов приводит к уменьшению $\tau_+(\omega_1)$ (ускорению роста неустойчивости), то за счет уменьше-

ния остаточных напряжений можно увеличить время развития неустойчивости.

Отметим также, что в работе [3] была выделена еще одна длина волны возмущения (1), при которой возможна неустойчивость интерфейса. Она отвечает случаю, при которой обращается в нуль сумма первого и последнего членов в левой части условия неустойчивости (28), то есть, когда $\sigma_\infty < 0$ и $\omega = \omega_2$, где

$$\omega_2 \equiv 2\pi/\lambda_2 = \frac{G}{2\xi\gamma}(1 - 2\nu_1)(|\sigma_\infty|/G_1^*). \quad (36)$$

В этом случае, согласно (27)

$$\tau_+(\omega_2) = 1/\omega_2^2 L_1 [\xi(Z_1^*/\Omega_1)\rho j - \omega_2 G],$$

и для того, чтобы выполнялось $\tau_+(\omega_2) > 0$, необходима положительность знаменателя. Это возможно только при $Z_1^* j > 0$, то есть с учетом того, что $Z_1^* < 0$, – при $j < 0$, и если одновременно имеет место $\xi(Z_1^*/\Omega_1)\rho j > \omega_2 G$. Последнее условие может регулироваться как величиной плотности тока, так и за счет зависимости $\gamma = \gamma(C_1, C_2)$, поскольку из (36) имеем $\omega_2 \sim 1/\gamma(C_1, C_2)$. В частности, если неравновесными точечными дефектами являются атомы примеси замещения, то как следует из (17) и результатов работы [5] зависимость $\gamma = \gamma(C_1, C_2)$ может быть как монотонно растущей, так и убывающей. Величина $\tau_+(\omega_2)$ при этом будет определяться еще и зависимостью $L_1 = L_1(C_1, C_2) \sim D_1$, то есть аналогично (32): $\tau_+(\omega_2) \sim \exp[\Delta E_{D1}(C_1, C_2)/kT]$.

Таким образом, полученные оценки показывают, что в зависимости от соотношения адсорбционных (относительно решеточных дефектов) свойств интерфейса и свободных поверхностей соединенных материалов, а также соотношения толщин интерфейса и приповерхностных слоев материалов, изменение дефектности самих материалов может приводить как к ускорению развитию неустойчивости интерфейса, так и к замедлению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние неравновесных кристаллических дефектов на кинетику неустойчивости формы границы (интерфейса) слоев соединенных проводящих материалов, возникающей в результате электромиграции ионов этих материалов. Механизм возникновения неустойчивости учитывает действие механических напряжений в системе, включая напряжения, которые обусловлены разнородностью материалов подложки и осажденного на нее слоя (остаточные напряжения). Получены зависимости условий неустойчивости пространственно-периодиче-

ского возмущения изначально плоского интерфейса от его прочностных характеристик (коэффициента поверхностного натяжения и работы обратимого разъединения) и тем самым от концентраций неравновесных решеточных дефектов в объемах соединенных материалов.

Для более детального анализа и оценок рассмотрены два частных случая, когда интерфейс образован соединением двух одинаковых материалов и когда соединенные материалы существенно различаются так, что в одном из них диффузионной подвижностью ионов можно пренебречь. В этих случаях аналитически исследованы зависимости границ диапазонов длин волн возмущения, для которых именно остаточные механические напряжения приводят к росту со временем его амплитуды, от дефектности материалов, образующих интерфейс. Проанализированы также характерные времена нарастания амплитуды возмущения формы интерфейса в этих диапазонах длин волн как функции концентраций решеточных дефектов в материалах. Получено, что в зависимости от микроструктурных свойств материалов введение дефектов может приводить к расширению или сужению указанных диапазонов и к увеличению или уменьшению характерных времен развития неустойчивости. Выполнены оценки таких изменений.

Результаты работы представляют интерес для улучшения технологии изготовления и повышения надежности функционирования проводящих элементов микро- и нанoeлектронных схем. В частности, их применение и развитие могут оказаться полезными для дальнейшего внедрения в практику металлизации, различных ее элементов с использованием рутения или кобальта, например, в качестве барьерного слоя в медной металлизации или в качестве самих проводящих слоев – см., например, [13, 14] и недавние материалы компаний Applied Materials (<https://3dnews.ru/970911>), Микрон (<https://www.mikron.ru>) и Imec (<https://3dnews.ru/990638>, <https://3dnews.ru/971666>, <https://3dnews.ru/970779>), представленные на их сайтах.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № FFNN-2022-0019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klinger L., Levin L., Srolovitz O.* Morphological stability of a heterophase interface under electromigration conditions // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. № 9. P. 6834–6839.
2. *Гольдштейн Р.В., Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е.* Электромиграционная неустойчивость границы соединенных проводящих твердотельных материалов // *Физ. Мезомех.* 2016. Т. 19. № 6. С. 19–26.
3. *Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е.* Неустойчивость границ проводящих слоев элементов интеграль-

- ных схем под действием электрического тока и механических напряжений // Физ. мезомех. 2022. Т. 25. № 1. С. 26–34.
4. Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е. Влияние точечных дефектов на скорость электромиграции по границе соединенных материалов // Микроэлектроника. 2020. Т. 49. № 6. С. 450–458.
 5. Гольдштейн Р.В., Сарычев М.Е. Влияние дефектов решетки на поверхностное натяжение границы раздела материалов // Поверхность. 2004. № N8. С. 93–97.
 6. Гольдштейн Р.В., Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е. Влияние примесей на работу отрыва по границе соединенных материалов // Поверхность. 2009. № N12. С. 73–78.
 7. Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е. Влияние точечных дефектов на возникновение электромиграции в проводнике с примесью // Микроэлектроника. 2021. Т. 50. № 5. С. 376–383.
 8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. Теоретическая физика Т. 7. М.: Наука, 1987. 246 с.
 9. Panat R., Hsia J., Cahill D.G. Evolution of surface waviness in thin films via volume and surface diffusion // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 1. P. 013521(1–7).
 10. Валиев К.А., Гольдштейн Р.В., Житников Ю.В., Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е. Моделирование разрушения и долговечности тонкопленочных металлических проводников интегральных микросхем // Физ. мезомех. 2008. Т. 11. № 2. С. 57–88.
 11. Chen N., Li Z., Wang H., Sun J. Grain boundary void growth in bamboo interconnect under thermal residual stress field // J. Appl. Phys. 2007. 101 (3). P. 033535-1–033535-6.
 12. Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е. Моделирование влияния структуры межзеренной границы на эффективные заряды ионов в процессах электромиграции // Микроэлектроника. 2019. Т. 48. № 6. С. 430–438.
 13. Bernasconi R., Magagnin L. Ruthenium as diffusion barrier layer in electronic interconnects // J. Electrochem. Soc. 2019. V. 166. № 1. P. D3219–D3225.
 14. Красников Г.Я., Горнев Е.С., Резванов А.А. Перспективные материалы для микроэлектроники и их применение // В рамках научной сессии: “Новые материалы с заданными функциями и высококачественные наноматериалы для создания элементной базы информационно-вычислительных и управляющих систем”. Москва: ОНИТ РАН, 2018.

ЛАЗЕРНОЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО САПФИРА

© 2022 г. С. В. Редькин^{a, b, *}, П. П. Мальцев^{a, b}, В. С. Кондратенко^b, Н. А. Юзеева^b

^aФедеральное государственное автономное научное учреждение Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники им. В.Г. Мокерова Российской АН (ИСВЧПЭ РАН), Москва, Россия

^bФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “МИРЭА – Российский технологический университет” (РТУ МИРЭА), Москва, Россия

*E-mail: sergeiredckin@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.04.2022 г.

После доработки 11.05.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2022 г.

В работе представлены результаты экспериментов по лазерному плазмохимическому травлению алмаза и сапфира применительно к технологическому процессу разделения пластин на кристаллы со сформированными на их поверхности электронных приборов с топологическими проектными нормами.

Ключевые слова: лазер, алмаз, сапфир, плазмохимическое травление

DOI: 10.31857/S0544126922050064

1. ВВЕДЕНИЕ

Все существующие на сегодняшний день лазерные методы разделения пластин на кристаллы основаны на термическом воздействии на твердое тело (материал пластины). Закономерности воздействия лазерного излучения хорошо и полно рассмотрены в работе [1] и представлены на рис. 1.

Из рисунка видно, что в зависимости от подведенной энергии результаты воздействия на твердое тело различны – от простого нагрева до плавления, закипания и выброса материала подложки на ее поверхность. При этом протекают различные физические процессы:

– при простом нагреве подведенная энергия рассеивается в кристаллической решетке пластины и никаких изменений материала не происходит;

– при плавлении происходит переход кристаллической решетки в аморфное состояние, это необратимо;

– при закипании расплава происходит образование газо-паровой фазы и выброс материала пластины на поверхность и на все, что на ней находится – готовые приборы.

В основе всех существующих лазерных технологических процессов разделения пластин на кристаллы лежит воздействие на материал пластины образующейся равновесной плазмы. Для устране-

ния (в какой-то мере) последствий воздействия применяют:

– обдув воздухом или инертным газом зоны плавления [2];

– смыв выбросов струей воды [3] с одновременным более эффективным охлаждением, по сравнению с предыдущим способом;

– следующий метод практически то же самое, только луч лазера вводится в струю воды, которую используют как световод [4, 5];

– лазерный управляемый метод термораскалывания (ЛУТ) [6, 7] использует сразу два лазера с различными длинами волн (УФ лазер и лазер на CO₂) и обдувом газом;

– метод STEALTH DICING, когда фокусировка лазера осуществляется не на поверхность пластины, а на определенную глубину, где целенаправленно формируют дефекты и полости с последующим механическим раскалыванием [8].

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для того чтобы уйти от перегрева (плавления) материала подложки, необходимо уйти от его нагрева и вводить энергию лазера в газовую среду, которую следует выбирать таким образом, чтобы интенсифицировать протекание химических реакций взаимодействия компонент газовой среды и твердого тела. Необходимым условием такого

Модификация поверхности с использованием лазерного воздействия

Этапы взаимодействия лазерного излучения с материалом

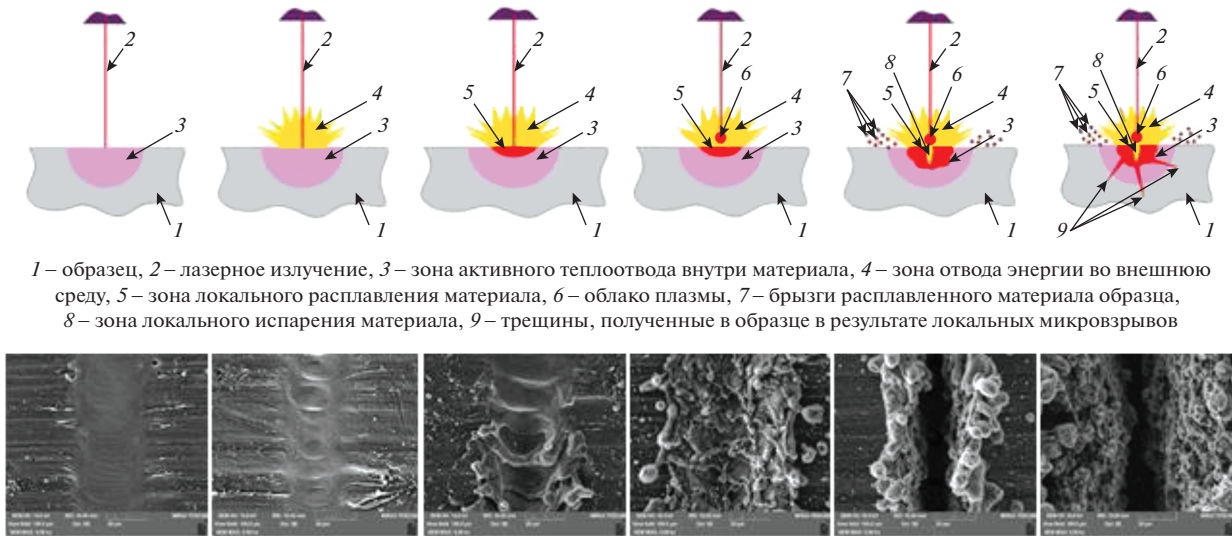


Рис. 1. Закономерности воздействия лазерного излучения на твердое тело [1].

процесса должно быть условие не превышения порога введения энергии в твердое тело выше простого нагрева, когда энергия рассеивается в кристаллической решетке за счет колебательных степеней свободы атомов без ее изменений (остывает), а это возможно, если большая часть энергии от лазера будет вводиться в газовую фазу и плазма будет образовываться именно в газовой фазе, а не за счет материала подложки [2]. Это возможно лишь в одном случае – в случае оптического пробоя газовой фазы и это является вторым необходимым условием. Достаточным условием является летучесть продуктов протекающих химических реакций. Как только разряд загорится в газовой фазе, энергия от лазера будет “перекачиваться” именно в него, поскольку именно в нем имеется достаточное количество свободных электронов, которые воспринимают энергию от электромагнитного поля. Таким образом, образуется плазма с заданным составом, который подготавливается целевым образом – продукты химических реакций должны быть летучими. За время в четверть периода падающего электромагнитного поля электроны должны набирать энергию достаточную для ионизации нашей специально созданной газовой среды. Поскольку для различных подложек (алмаз, сапфир, кремний и т.д.) требуются различные газовые смеси, то возможен случай, что электроны не смогут набрать энергию, достаточную для ионизации. В этом случае газовую смесь следует обогатить легко ионизируемой компонентой, например аргоном. Такова схема создания плазмы в газовой среде при проведении технологическо-

го процесса травления твердого тела (пластин) в фокусе лазерного луча. Для того чтобы обеспечить вышеуказанные условия необходимо просто снизить рабочее давление и, тем самым, обеспечить увеличение длин свободного пробега электронов. При пониженном давлении плазма становится неравновесной (энергии электронов и ионов отличаются на порядки) в отличие от плазмы при атмосферном давлении, как в случае метода скрайбирования и его модификаций, где плазма равновесная (энергии электронов и ионов практически одинаковы). Известно, что в неравновесной плазме интенсивно протекают химические реакции, и мы можем управлять ими, изменяя внешние условия проведения эксперимента или технологического процесса (давление, состав газовой смеси, длина волны лазера, параметры лазерной обработки – амплитуда импульса, его длительность, скважность). При такой схеме технологического процесса фрагментирования пластин должна отсутствовать зависимость результатов от кристаллографии пластин (вогнутые, выпуклые стенки кристаллов в зависимости от кристаллографических направлений). Все вышеуказанное необходимо подтвердить экспериментом, что мы и сделали.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты мы проводили на экспериментальных макетных установках с использованием лазера на парах меди и ультрафиолетового лазера. В качестве объектов фрагментирования использовались поликристаллические алмазные

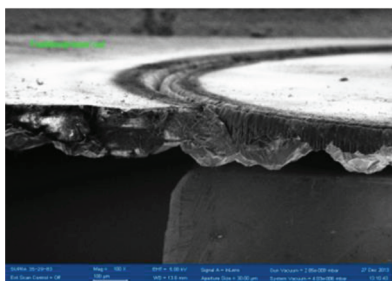


Рис. 2. Традиционная обработка, выброс материала на поверхность, его модификация в графит и фуллерены.

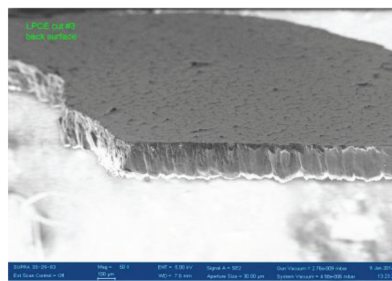


Рис. 3. Излом и лазерная плазмохимическая обработка, абсолютно без выброса и модификации.



Рис. 4. Увеличенные кристаллиты после лазерной плазмохимической обработки.

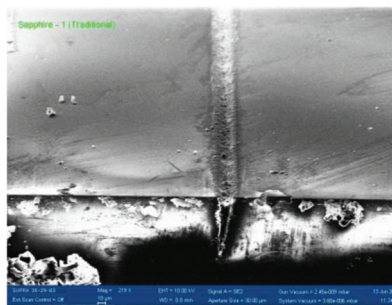


Рис. 5. Традиционная лазерная обработка, выброс материала на поверхность.

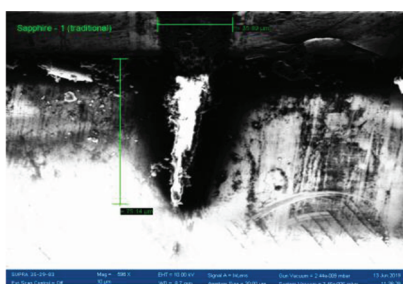


Рис. 6. Профиль традиционной обработки, аспектное отношение 2, профиль – клинообразный.

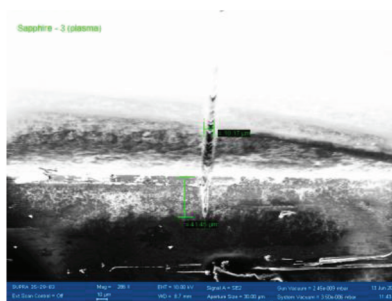


Рис. 7. Лазерная плазмохимическая обработка, отсутствие выброса, профиль травления приближается к прямоугольному, аспектное отношение 4.

пластины диаметром 76 мм и пластины монокристаллического сапфира диаметром 50 мм. Обе экспериментальные установки оснащены безмасляной вакуумной системой, 4-х канальной газовой системой. Некоторые параметры использованных лазеров:

– на парах меди

- а) длины волн – 510.6 и 578.2 нм;
- б) средняя мощность – 5.3 Вт;
- в) частота следования импульсов – 100 кГц;
- г) длительность импульса – 20 нс;

д) расходимость пучка – близка к дифракционной;

– УФ диапазона

- а) длина волны – 355 нм;
- б) средняя мощность – 5.3 Вт;
- в) частота следования импульсов – 100 кГц;
- г) расходимость пучка – близка к дифракционной.

В экспериментах с алмазом использовались следующие газы: CF_4 , SF_6 , O_2 , Ar. Из них составлялись различные смеси, также использовался чистый кислород (O_2). В экспериментах с сапфи-

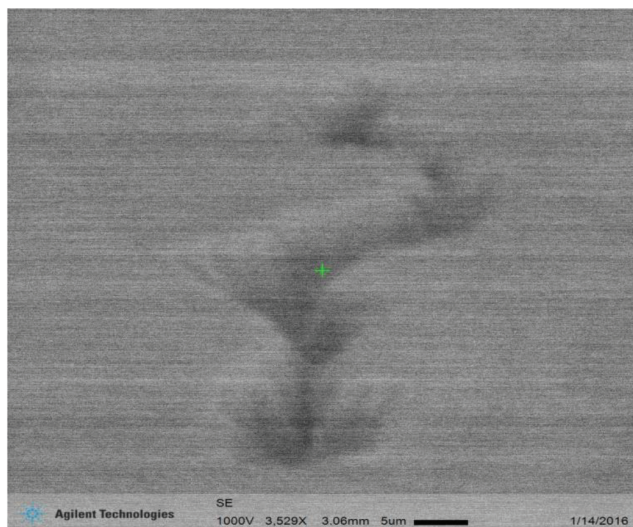


Рис. 8 Фрагмент сапфировой пластины после лазерной плазмохимической обработки (травления).

ром использовался водород (H_2). Все эксперименты проводились по двум направлениям:

- традиционная лазерная обработка (скрайбирование) при атмосферном давлении в воздушной среде;
- лазерная плазмохимическая обработка.

Важно отметить, что для физической корректности все параметры лазеров по указанным направлениям экспериментальных работ оставались неизменными. Эксперименты отличались только тем, что при плазмохимической обработке создавались условия для оптического пробоя в специально подобранной газовой среде. Оптический пробой легче осуществляется при пониженном давлении в реакторе, что и реализовывалось в диапазоне рабочих давлений: $6 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$ Торр. Продукты протекающих химических реакций откачивались вакуумной системой. Следует отметить, что в экспериментах с алмазом хорошо “работает” как фторидная газовая смесь, так и чистый кислород, а с сапфиром – водород. На рис. 2–4 представлены результаты обработки алмазных пластин.

На рис. 5–7 представлены результаты обработки пластин из сапфира. Как видно из рис. 5 и 6, ни о какой точности обработки говорить не приходится, поскольку имеет место не контролируемый выброс материала подложки на поверхность. Отметим, что ширина канавки (без учета зоны выброса на каждую из сторон) составляет 35.83 мкм. Это традиционная обработка – скрайбирование. На рис. 7 представлены результаты плазмохимической обработки: ширина канавки – 10.17 мкм, абсолютно отсутствует выброс материала пластины на поверхность.

Следует отметить, что на всех рисунках представлены результаты за один проход лазерного луча.

Преимущество предлагаемого метода плазмохимического травления взамен термического скрайбирования (и всех его модификаций, которые указывались выше), очевидно и бесспорно. Это относится как к алмазу, так и к сапфиру.

Нельзя не остановиться еще на одном преимуществе – отсутствию зависимости следа после обработки от кристаллографических направлений в подложке. На рис. 8 представлен фрагмент сапфировой пластины после плазмохимической обработки (травления), где видны все преимущества метода:

- отсутствие выброса материала пластины;
- канавка травления может быть любой формы и не зависит от кристаллографических направлений;
- отсутствие какой-либо модификации материала пластины.

Таким образом, нами предлагается абсолютно новый метод лазерной плазмохимической обработки подложечных материалов применительно к операции фрагментирования пластин на кристаллы. Наиболее актуально это относится к кристаллам выполненным по проектным нормам, т.е. ниша применения предлагаемой технологии это nano технологии изготовления электронных приборов. Предлагаемый метод фрагментирования пластин на кристаллы является новым технологическим направлением.

По результатам экспериментальных работ нами получены два патента РФ [9, 10].

В заключение, выражаем особую благодарность Лауреату Государственной Премии СССР А.С. Скрипниченко за содействие и помощь в проведении экспериментов с поликристаллическим алмазом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ryzhenkov A.V., Dasayev M.R., Ryzhenkov O.V., Kurshakov A.V.* On Parameters of Normalized Different – Scale Relief Created on Brass Surfaces by Means of Laser // International Journal of Applied Engineering Research. V. 12. № 19(2017) pp. 8824 – 8829.
2. *Вакс Е.Д., Миленский М.Н., Сапрыкин Л.Г.* Практика прецизионной лазерной обработки. Москва: Техносфера, 2013. 696с.
3. *Вакс Е.Д., Соколова Н.Э., Соколов Б.М. и др.* Лазерная обработка отверстий в рубиновых технических камнях. ЛДНТП, Ленинград, 1975.
4. *Перцев А.А., Конохов М.В., Щербаков К.А.* Способ обработки материалов в жидкой среде. Патент RU 2692153 МПК В23К 26/146, 26/36, 26/20, Опубл. 21.06.2019, Бюл. № 18.

5. *Башта П.* Лазерная резка методом Laser Microjet. Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 3/2010, с. 1–5.
6. *Кондратенко В.С.* Способ резки хрупких материалов. Патент RU 2024441, МКИ С03 В33/2, Оpubл. 15.12.1994, Бюл. № 23.
7. *Кондратенко В.С., Кудж С.А.* Прецизионная резка стекла и других хрупких материалов методом лазерного управляемого термораскалывания (обзор) // Стекло и керамика. 2017. № 3. с. 5–12.
8. *Oliver Hampt, Frank Siegel, Reiner Kling, Andreas Ostedort.* Laser Dicing of Silicon: comparison of ablation mechanisms a novel technology of termally induced stress // Journal of Laser Micro/Nanoengineering. V. 3. № 3. 2008.
9. *Аристов В.В., Мальцев П.П., Редькин С.В., Скрипниченко А.С., Павлов В.Ю.* Способ прецизионной лазерно – плазмохимической резки пластин. Патент RU № 2537101 С1 МПК H01L 21/302. Оpubл. 27.12.2014, Бюл. № 36.
10. *Гамкрелидзе С.А., Мальцев П.П., Редькин С.В., Кондратенко В.С., Скрипниченко А.С., Стыран В.В.* Способ лазерной плазмохимической резки пластин. Патент RU №2731167 С1, МПК H01L 21/302. Оpubл. 31.08.2020, Бюл. № 25.

УДК 004.942/537.312

КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ РЕЗИСТИВНЫХ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЙ В СТРУКТУРЕ НА ОСНОВЕ МИКРОКРИСТАЛЛА СЕЛЕНИДА ВИСМУТА

© 2022 г. В. В. Сироткин¹*, А. В. Зотов¹, В. А. Тулин¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, ул. Академика Осипяна, 6, Московская область, Черноголовка, 142432 Россия

*E-mail: sirotkin@iptm.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принята к публикации 12.07.2022 г.

Ранее предложенная модель “критического поля” применена для анализа результатов экспериментальных исследований резистивных переключений в структуре на основе микрокристалла (“чешуйки”) селенида висмута. Данная структура имеет несколько высокорезистивных состояний. При этом переключающие напряжения лежат в диапазоне от -0.8 до $+0.8$ В. При анализе, как и в других работах, посвященных мемристивным структурам на основе селенида висмута, изменения резистивного состояния рассматриваемой структуры полагаются связанными с формированием или разрушением проводящих каналов через высокоомный поверхностный слой. Кроме того, сделано предположение о том, что в этой структуре основными источниками проводящих каналов могут служить многочисленные металлические нановыступы, внедренные в поверхностный слой в зоне его контакта с прижимным управляющим электродом (тонким острием серебряной проволоки). С помощью моделирования показано, что принятые предположения позволяют объяснить как наличие у исследуемой структуры нескольких высокорезистивных состояний, так и особенности переходов в эти состояния.

Ключевые слова: мемристор, резистивные переключения, селенид висмута, компьютерное моделирование

DOI: 10.31857/S0544126922700144

1. ВВЕДЕНИЕ

Все более интенсивные исследования различных структур, проявляющих мемристивные свойства, обусловлены перспективой их использования в качестве нового поколения энергонезависимой памяти, а также (что стало особенно актуально в последнее время) основы для построения нейроморфных вычислительных систем [1, 2]. Важным направлением подобных исследований является поиск материалов, функциональные характеристики которых позволяют формировать мемристивные структуры, имеющие несколько низкорезистивных (НРС) и/или высокорезистивных состояний (ВРС), а также работающих при небольших (менее вольт) переключающих напряжениях.

Ранее в работах [3–5] была продемонстрирована возможность создания мемристивных структур на основе селенида висмута (Bi_2Se_3). В работе [6] было показано, что в структуре, которая представляет собой микрокристалл Bi_2Se_3 (“чешуйку” толщиной ~ 600 нм), зажаты между тонким острием серебряной проволоки (диаметр острия ~ 100 мкм)

и широким медным основанием, могут реализовываться несколько ВРС. При этом величины напряжений, меняющих резистивное состояние этой структуры, лежат в диапазоне от -0.8 до $+0.8$ В. Проведенные в [6] эксперименты выявили некоторые особенности переходов структуры из НРС в ВРС. Эти особенности требуют подробного теоретического анализа, поскольку их адекватная интерпретация позволит оптимизировать исследуемую структуру для ее возможного практического применения.

Резистивные переключения в структурах на основе Bi_2Se_3 , полагаются связанными с образованием или разрушением проводящих (перколяционных) каналов через тонкий поверхностный слой, имеющий более высокое сопротивление, чем исходный материал [3–5]. Предполагается, что поведение проводящих каналов управляется эффектом Пул–Френкеля и электродиффузией ионов селена.

В работе [7] с помощью моделирования было продемонстрировано, что в случае планарной структуры на Bi_2Se_3 с напыленным металличе-

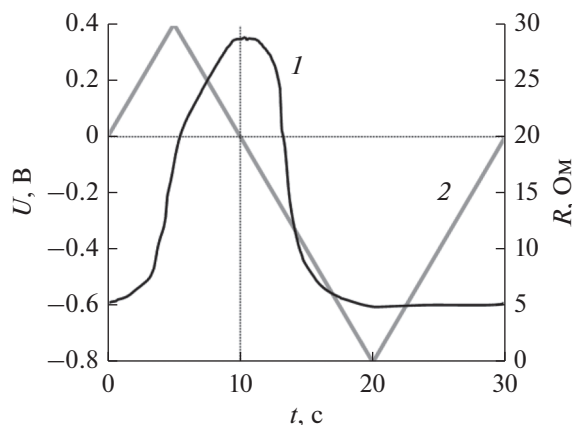


Рис. 1. Изменение сопротивления R структуры, содержащей микрокристалл Bi_2Se_3 , при подаче пилообразного напряжения U (кривые 1 и 2, соответственно).

ским микроразмерным электродом инициировать образование проводящих каналов может не только край этого электрода, но и нановыступы на нем, направленные вглубь поверхностного слоя. Это объясняется тем, что вокруг таких нановыступов, как и у края электрода, формируются зоны с сильным локальным повышением напряженности электрического поля. В подобных зонах указанные выше процессы должны протекать наиболее интенсивно.

В [7] в качестве рабочего инструмента использовалась модель “критического поля” (МКП) [8, 9]. В этой модели полагается, что изменение проводимости поверхностного слоя происходит в тех его областях, где напряженность электрического поля превышает некоторое критическое значение E_c . В зависимости от полярности приложенного напряжения удельная проводимость таких областей либо возрастает до величины $\sigma_{\text{НРС}}$, либо возвращается к исходному низкому значению $\sigma_{\text{ВРС}}$. Основой МКП служит уравнение, описывающее растекание тока в рассматриваемой структуре и связывающее распределение в ней удельной проводимости σ с распределением электрического потенциала ϕ :

$$\nabla[\sigma\nabla\phi] = 0. \quad (1)$$

Расчеты резистивных переключений в МКП происходят пошагово. На каждом шаге по текущему распределению удельной проводимости с помощью (1) определяется распределение электрического потенциала. Далее, если в структуре обнаруживаются области, в которых согласно алгоритму МПК значение σ изменилось, то происходит переход к следующему шагу. В противном случае процесс переключения полагается завершенным.

В данной статье подход, развитый в [7], применяется для анализа и интерпретации экспериментальных результатов, полученных в [6].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Рис. 1 демонстрирует изменение сопротивления R структуры, содержащей микрокристалл Bi_2Se_3 , при подаче пилообразного напряжения $U(t)$ (см. также [6], рис. 4). Скорость изменения напряжения равна 80 мВ/с. В качестве управляющего электрода выступает серебряная проволока. Видно, что при прохождении положительной части управляющего сигнала с максимальным значением $U_{\text{set}} = 0.4$ В сопротивление структуры возрастает с исходных ~ 5 до ~ 28 Ом. После воздействия отрицательной части “пилы” с минимальным значением напряжения $U_{\text{reset}} = -0.8$ В сопротивление структуры возвращается к исходной величине.

Важно обратить внимание на то, что если переход структуры из ВРС в НРС полностью завершается после прохождения переднего фронта отрицательной части пилообразного напряжения, то переход из НРС в ВРС происходит как при нарастании положительного управляющего сигнала, так и при его убывании.

Более подробно особенности перехода структуры из НРС в ВРС представлены на рис. 2а. На рисунке показаны зависимости $R(t)$ для двух разных значений U_{set} : 0.4 и 0.52 В. На приведенных зависимостях можно выделить три характерных участка, следующих друг за другом. На участке I $0 \leq U(t) \leq U_s$ ($U_s \sim 0.25$ В) сопротивление структуры меняется незначительно. Участок II, на котором R быстро увеличивается, завершается после прохождения “пилой” максимума (т.е. значения U_{set}). На участке III повышение сопротивление структуры продолжается, но с меньшей скоростью. Этот участок заканчивается при достижении напряжения $U_f \sim 0.1$ В.

Здесь следует отметить, что изменение величины U_{set} с 0.4 до 0.52 В привело к увеличению сопротивления структуры в ВРС с ~ 28 до ~ 56 Ом. Таким образом, с помощью варьирования в небольших пределах значения U_{set} можно получить несколько хорошо отличимых ВРС структуры (подробности см. в [6]).

На зависимостях $R(t)$, приведенных на рис. 2а, интерес для теоретического анализа и интерпретации представляют следующие особенности. (А) Процесс быстрого увеличения сопротивление структуры начинается после достижения некоторого порогового напряжения U_s . (Б) Скорость роста R в пределах участка II меняется слабо, в то время как U варьируется в достаточно широких пределах. (В) На участке III продолжается плавное повышение сопротивления структуры, не-

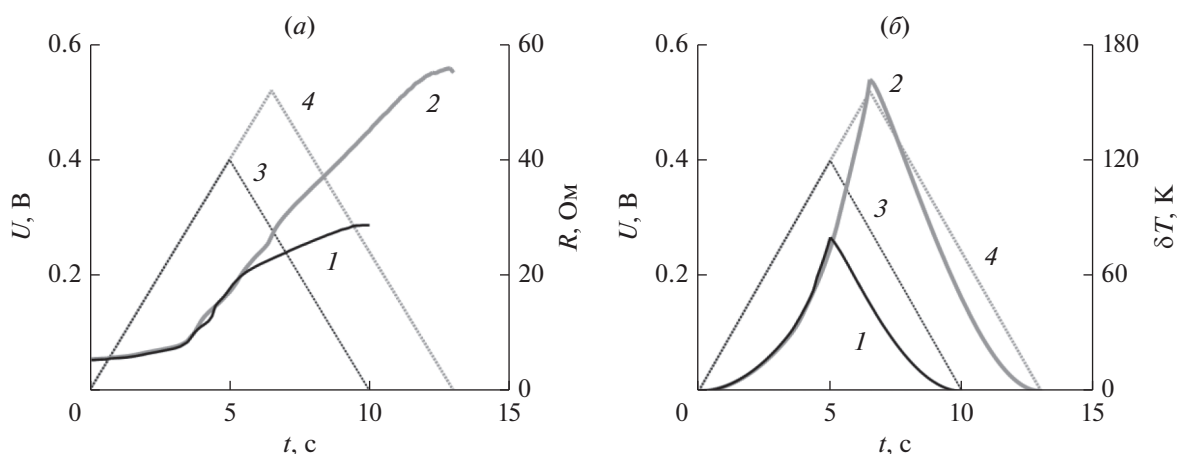


Рис. 2. (а) Переход структуры, содержащей микрокристалл Bi_2Se_3 , из НРС в ВРС (кривые 1 и 2) при подаче пилообразного напряжения, имеющего разные максимальные значения: 0.4 и 0.52 В (кривые 3 и 4, соответственно). (б) Максимальный перегрев структуры δT (кривые 1 и 2) при прохождении управляющих сигналов, таких же, как на рисунке слева. Данные получены с помощью упрощенной одномерной модели, описанной в [6].

смотря на снижение напряжения, прикладываемого к структуре. При этом скорость изменения R зависит от величины U_{set} . Она тем выше, чем больше U_{set} . (Г) Процесс роста R прекращается при напряжении U_f , заметно меньшем, чем U_s .

3. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

При моделировании использовались значения параметров, которые были подобраны, опираясь на данные ранее выполненных работ, посвященных исследованию резистивных переключений в структурах на основе Bi_2Se_3 [3–7]. Толщина структуры (z_s) полагалась равной 600 нм. Толщина поверхностного слоя (z_L) составляла 32 нм. Задавались следующие величины удельных сопротивлений: исходного (объемного) Bi_2Se_3 – 1.4×10^{-3} Ом см, поверхностного слоя (ρ_L) – 5×10^3 Ом см. Удельное сопротивление проводящих каналов (ρ_{cc}) менялось от варианта к варианту. При этом соотношение $\delta_{cc} = \rho_L/\rho_{cc}$ могло принимать значения: 50, 100, 200 и 400. Варьирование величины ρ_{cc} отражало тот факт, что поверхностный слой является дефектным и, следовательно, как его свойства, так и свойства образующихся в нем проводящих каналов могут заметно меняться от одного участка структуры к другому. Величина критической напряженности электрического поля E_C в МКП была равна 2×10^5 В/см.

Металлические нановыступы, внедренные в поверхностный слой в зоне его контакта с управляющим электродом, считались распределенными равномерно по этой зоне и идентичными друг другу. Это позволило при моделировании явно отследить зависимость характеристик резистивных переключений от размеров нановыступов.

Для исключения взаимного влияния нановыступов при резистивных переключениях, расстояние между ними выбиралось равным $3z_L$. Таким образом, подразумевалось, что в случае управляющего электрода с диаметром d_{sc} , имеющем величину ~ 100 мкм, в поверхностный слой внедрен примерно миллион нановыступов ($N_{np} \sim 10^6$). Предварительно проведенные расчеты показали, что такое большое число нановыступов (источников проводящих каналов) позволяет не рассматривать вклад, который вносит в изменение сопротивления структуры кольцообразный проводящий канал, формирующийся на краю управляющего электрода. Величина N_{np} , в сочетании с соотношением $d_{sc} \gg z_s$, также сделала возможным пренебречь влиянием на результаты моделирования разного расположения нановыступов относительно края управляющего электрода.

На основе выше сказанного, моделирование всей структуры было сведено к рассмотрению лишь небольшой “элементарной” ячейки, имеющей вид прямоугольного параллелепипеда с латеральными размерами $3z_L \times 3z_L$. Вертикальный размер ячейки соответствовал толщине микрокристалла Bi_2Se_3 . На верхней грани ячейки устанавливалось управляющее напряжение. В центре этой грани находился тестируемый нановыступ. Нижняя грань полагалась заземленной. На боковых гранях задавались однородные условия Неймана.

В качестве тестовых использовались нановыступы четырех размеров: три кубических с длиной ребра 1, 2 и 3 нм, а также один в виде прямоугольного параллелепипеда со сторонами $3 \times 3 \times 1$ нм³. Далее эти нановыступы обозначаются: P1, P2, P3 и P4, соответственно.

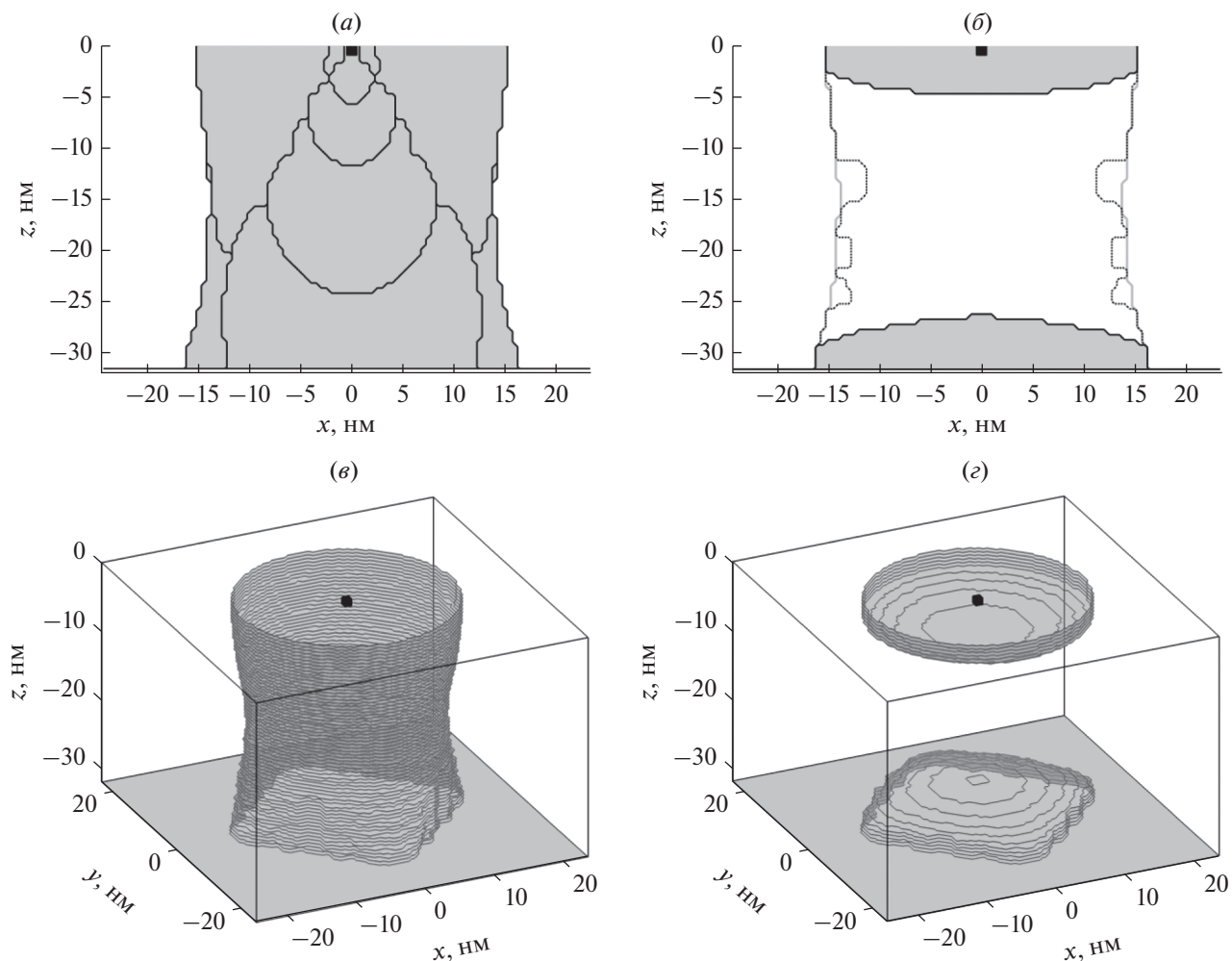


Рис. 3. Результаты расчетов по МКП для “элементарной” ячейки с нановыступом P1 при $\delta_{cc} = 400$. Слева – состояние поверхностного слоя после перехода ячейки из исходного состояния в НРС, справа – после последующего перехода в ВРС. Сверху – двумерные сечения центральной части ячейки плоскостью XZ , проходящей через середину нановыступа. Снизу – ее 3D проекции. См. также дополнительную информацию в тексте.

Переходы структуры в НРС моделировались при напряжении на управляющем электроде $U_{НРС} = -0.4$ В, переходы в ВРС – при $U_{ВРС} = 0.4$ В (если не указано иначе).

Расчеты осуществлялись с помощью компьютерной программы, которая являлась модификацией программы, ранее использованной в [7].

4. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов по МКП для “элементарной” ячейки с нановыступом P1 при $\delta_{cc} = 400$ представлены на рис. 3. Сверху показаны двумерные сечения центральной части ячейки плоскостью XZ , проходящей через середину нановыступа, снизу – ее 3D проекции. Рис. 3а демонстрирует процесс перехода ячейки из исходного состояния в

НРС. Кривые, приведенные на рисунке, отражают этапы развития проводящего канала (шаги в рамках МКП). Канал зарождается у нановыступа. По мере продвижения вглубь канал расширяется. После достижения каналом нижней границы поверхностного слоя происходит значительное утолщение его верхней части. В результате, как уже отмечалось в [7], сформировавшийся проводящий канал имеет поперечные размеры, намного превышающие размеры нановыступа (рис. 3а и 3в). В данном случае наименьший поперечный размер канала (наблюдаемый в его средней части) равен примерно 30 нм.

Образование проводящего канала вызывает уменьшение сопротивления “элементарной” ячейки с нановыступом P1 при $\delta_{cc} = 400$ с исходных 96.9 до 6.12 МОм. Для структуры, содержащей примерно миллион таких ячеек, это эквива-

лентно изменению сопротивления в пределах, которые установлены в экспериментах, выполненных в [6].

На рис. 3б и 3г показано состояние поверхностного слоя в окрестностях нановыступа Р1 после завершения перехода ячейки из НРС в ВРС. На рисунках видно, что после перехода верхняя и нижняя части проводящего канала остались не разрушенными. Для наглядности на рис. 3б серыми кривыми очерчены контуры канала до разрушения. Частичное сохранение канала в ВРС объясняется следующим образом. При выбранных параметрах в рамках формализма МКП разрушение канала происходит там, где из-за искривления его поверхности возникают зоны, в которых напряженность электрического поля равна или превышает критическое значение E_C . На рис. 3б пунктиром показано состояние проводящего канала на третьем расчетном шаге моделирования рассматриваемого перехода. Видно, что в обсуждаемом случае на начальной стадии перехода зоны критического поля формируются в средней части канала, о чем говорит образование в этом месте каверн. Поскольку каверны вызывают еще большее искривление поверхности проводящего канала, процесс его дальнейшего разрушения продолжает интенсивно развиваться именно в этой области. После размыкания канала на нижнюю и верхнюю части процесс разрушения существенно замедляется из-за резкого изменения конфигурации электрического поля. Разрушение канала останавливается после сглаживания оставшихся частей до состояния, исключающего присутствие на их поверхности зон критического поля.

Расчеты показали, что повышение переключающего напряжения (в диапазоне от выбранных 0.4 В до максимальных 0.8 В) приводит к уменьшению остаточных частей проводящего канала вплоть до их полного исчезновения. Таким образом, если при $U_{ВРС} = 0.4$ В сопротивление “элементарной” ячейки в конце перехода равно 95.1 МОм, то при $U_{ВРС} = 0.8$ В оно возвращается к исходному значению 96.9 МОм.

На рис. 4 представлены варианты проводящего канала, сформировавшиеся при переходе “элементарной” ячейки из исходного состояния в НРС при разных сочетаниях значений δ_{cc} и размеров нановыступов. Вариации указанных параметров имеют следствием заметные изменения как размеров проводящего канала, так и его формы. Уменьшение δ_{cc} при сохранении размеров кубического нановыступа вызывает сужение либо канала целиком, либо отдельных его частей (ср. рис. 3в, 4а, 4в и 4д). Увеличение кубического нановыступа при неизменном δ_{cc} сначала приводит к уменьшению размеров канала (ср. рис. 3в и 4б), а затем к их росту (ср. рис. 4б и 4г). Переход от кубического нановыступа Р3 к “сплюсненному” Р4 замет-

Таблица 1. Сопротивление “элементарной” ячейки [МОм] после ее перехода из исходного состояния в НРС при разных сочетаниях значений δ_{cc} и размеров нановыступов (см. дополнительную информацию в тексте)

δ_{cc}	P1	P2	P3	P4
50	54.6	51.0	41.0	43.7
100	27.3	26.8	21.7	26.8
200	16.2	11.5	9.77	9.96
400	6.12	11.4	4.17	4.67

Таблица 2. Минимальное значение напряжения $U_{ВРС}$ [В], которое гарантирует запуск процесса разрушения проводящего канала, образовавшегося после перехода “элементарной” ячейки из исходного состояния в НРС, при разных сочетаниях значений δ_{cc} и размеров нановыступов (см. дополнительную информацию в тексте)

δ_{cc}	P1	P2	P3	P4
50	0.365	0.392	0.337	0.402
100	0.345	0.356	0.382	0.360
200	0.372	0.363	0.400	0.339
400	0.371	0.405	0.344	0.368

ней сказывается на форме канала, чем на его размерах (ср. рис. 4г и 4е). Соответственно отмеченным изменениям проводящего канала и вариациям соотношения δ_{cc} меняется сопротивление “элементарной” ячейки в НРС (табл. 1). Кроме того, это влечет за собой изменение минимального значения напряжения $U_{ВРС}$, гарантирующего запуск процесса разрушения канала при последующем переходе из НРС в ВРС (табл. 2).

Экспериментальные данные, приведенные в [6], получены для структуры, которая в процессе измерений многократно переводилась из одного резистивного состояния в другое. Моделирование показало, что даже повторные переходы “элементарной” ячейки сначала в НРС, а затем в ВРС, которые следуют за начальным циклом переключений исходное состояние – НРС–ВРС, могут приводить к существенно различающимся результатам для однотипных резистивных состояний (ср. рис. 3 и 5). В “повторном” НРС проводящий канал имеет заметно большие размеры и более сложную форму (ср. рис. 3в и 5а). А в “повторном” ВРС осталась неразрушенной только нижняя часть канала (ср. рис. 3г и 5б).

На рис. 6 представлено пошаговое изменение сопротивления “элементарной” ячейки с нановыступом Р1 при $\delta_{cc} = 400$ во время ее перехода в ВРС после предшествовавшего перехода исходное состояние – НРС. Сравняются первые шесть шагов реализации МКП, при которой использу-

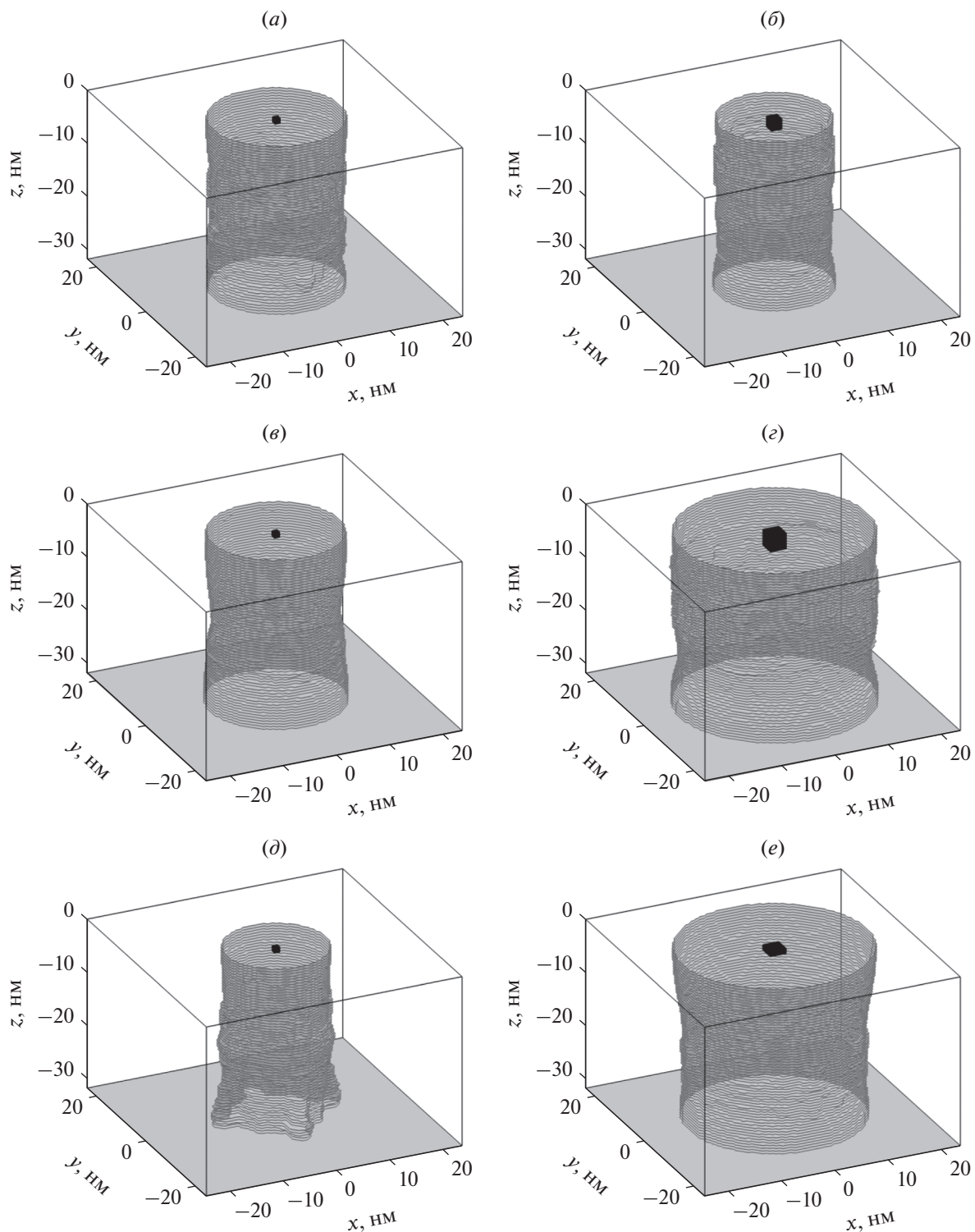


Рис. 4. Варианты проводящего канала, сформировавшиеся при переходе “элементарной” ячейки из исходного состояния в НРС при разных сочетаниях значений δ_{cc} и размеров нановыступов. Слева – варианты с нановыступом P1 при δ_{cc} равном: (a) 200, (б) 100 и (в) 50. Справа – варианты при $\delta_{cc} = 400$ с нановыступами: (б) P2, (з) P3, (e) P4.

ется набор ранее оговоренных значений входных параметров, и реализаций, у которых набор этих значений изменен тем или иным образом.

Данные на рис. 6a позволяют оценить влияние формы (кривизны поверхности) проводящего канала на величину $U_{ВРС}$, достаточную для протекания

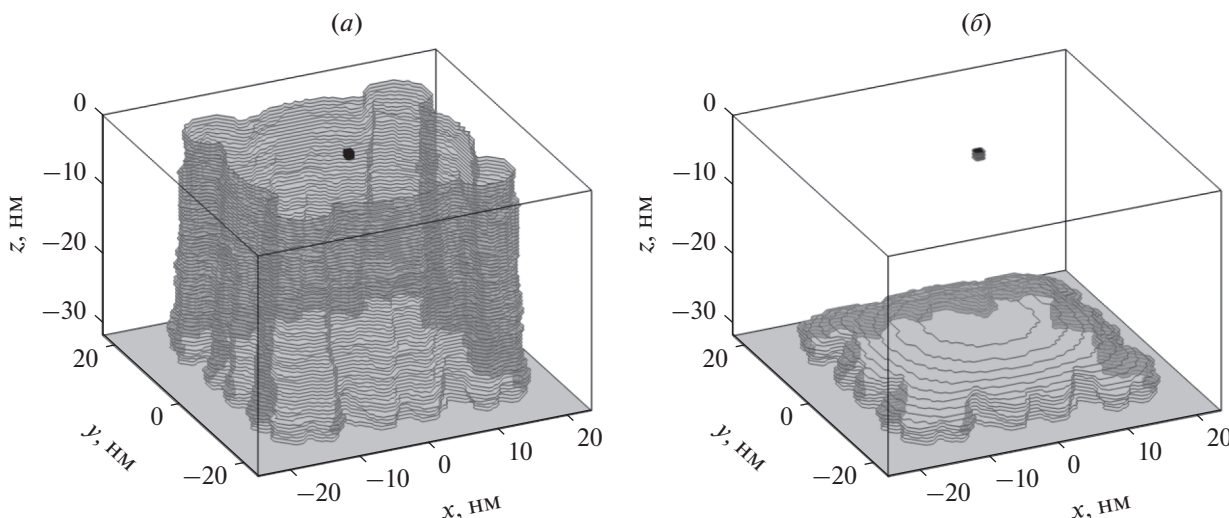


Рис. 5. Состояние поверхностного слоя в “элементарной” ячейке с нановыступом P1 при $\delta_{cc} = 400$: (а) после завершения переходов исходное состояние – НРС – ВРС – НРС, (б) после последующего перехода в ВРС.

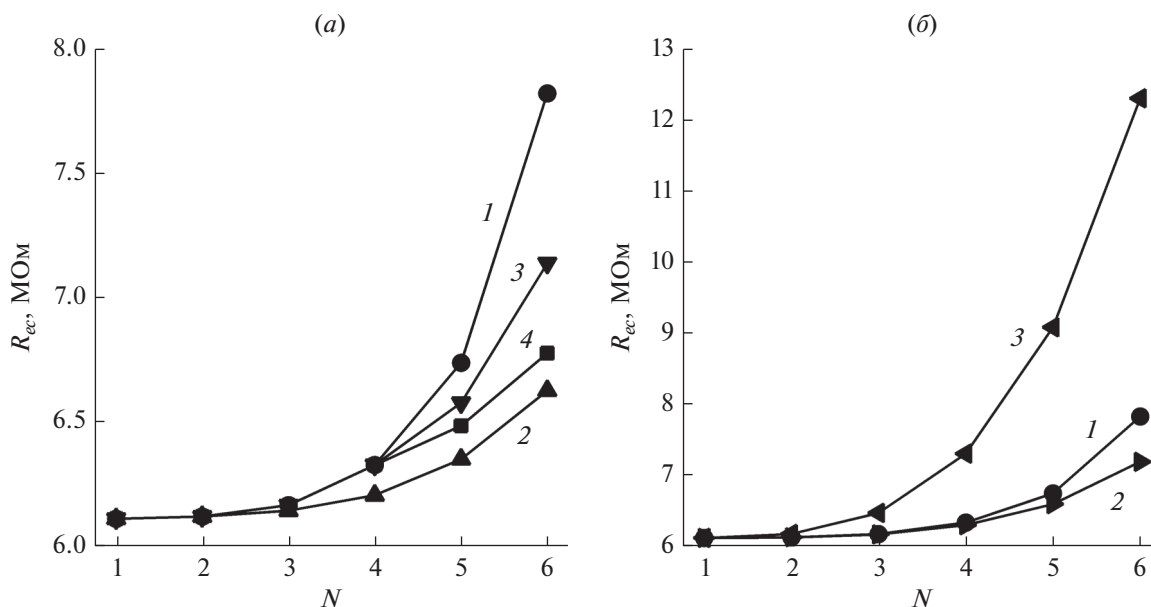


Рис. 6. Пошаговое изменение сопротивления “элементарной” ячейки с нановыступом P1 при $\delta_{cc} = 400$ во время ее перехода в ВРС после предшествующего перехода исходное состояние – НРС. Представлены первые шесть шагов реализаций МКП, отличающихся значениями входных параметров. (а) При реализации МКП с некоторого шага меняется $U_{ВРС}$. Кривая 1 – все шаги выполнены при 0.4 В. Кривая 2 – первые два шага выполнены при 0.4 В, остальные при 0.35 В. Кривая 3 – первые четыре шага выполнены при 0.4 В, остальные при 0.35 В. Кривая 4 – первые четыре шага выполнены при 0.4 В, остальные при 0.3 В. (б) При реализации МКП меняются значения $U_{ВРС}$ и E_C . Кривая 1 – $U_{ВРС} = 0.4$ В и $E_C = 2 \times 10^5$ В/см. Кривая 2 – $U_{ВРС} = 0.35$ В и $E_C = 1.8 \times 10^5$ В/см. Кривая 3 – $U_{ВРС} = 0.35$ В и $E_C = 1.7 \times 10^5$ В/см.

ния процесса его разрушения. Для ориентира приведен график, полученный при ранее выбранном значении 0.4 В (кривая 1). Необходимо отметить, что в рассматриваемых условиях процесс разрушения канала не стартует при значениях меньших 0.371 В (табл. 2). Однако, после запуска этого процесса при 0.4 В и образования каверн на по-

верхности канала (рис. 3б) дальнейшее его разрушение становится возможным при значении 0.35 В (кривые 2 и 3) или даже при 0.3 В (кривая 4). Из рисунка следует вывод о том, что чем позже происходит снижение $U_{ВРС}$ (т.е. чем более многочисленны и развиты каверны), тем меньше это снижение сказывается на темпе роста сопротивления “эле-

ментарной” ячейки (ср. кривые 1, 2 и 3) и тем более значительным оно может быть (см. кривые 1, 3 и 4).

Рис. 6б демонстрирует пошаговые изменения сопротивления анализируемой “элементарной” ячейки при разных сочетаниях значений $U_{ВРС}$ и E_C . Кривая 1, полученная при исходном наборе значений входных параметров, опять выступает в роли эталона для сравнения. Видно, что снижение критической напряженности электрического поля на 10% (с 2×10^5 до 1.8×10^5 В/см) позволяет процессу разрушения проводящего канала осуществляться при пониженном напряжении переключения – 0.35 В (кривая 2). Правда, при этом разрушение канала замедляется (ср. кривые 1 и 2). При снижении E_C на 15% и при том же значении $U_{ВРС}$ процесс разрушения канала уже происходит намного интенсивней, чем в “эталонном” варианте (ср. кривые 1 и 3).

Заканчивая изложение результатов моделирования, следует подчеркнуть, что, несмотря на небольшое число рассмотренных вариантов (очевидно, что разнообразие конфигураций нановыступов в реальной структуре несравненно выше), выявленные с помощью МКП закономерности позволяют приступить к анализу особенностей экспериментальных данных из [6], на которые было обращено внимание в начале этой статьи (см. раздел ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ).

Наличие некоторого порогового значения управляющего напряжения, при превышении которого начинается быстрое увеличение сопротивления исследуемой структуры при ее переходе из НРС в ВРС (особенность А), хорошо согласуется с данными, полученными с помощью МКП. Из табл. 2 следует, что минимальные величины напряжения $U_{ВРС}$, которые гарантируют запуск процесса разрушения различных вариантов проводящего канала, довольно плотно сконцентрированы вокруг среднего для этой таблицы значения 0.3688 В. У одиннадцати вариантов (из шестнадцати) отклонение от этого значения составляет ± 0.025 В ($\pm 6.8\%$), у пяти – ± 0.005 В ($\pm 1.4\%$).

Слабое изменение скорости роста сопротивления структуры в пределах участка II, выделенного на зависимостях $R(t)$ при анализе рис. 2, при довольно заметном варьировании управляющего сигнала (особенность Б) можно объяснить, исходя из двух очевидных предположений: из-за шероховатости прижимного электрода формируется огромное количество проводящих каналов; эти каналы имеют большое разнообразие размеров, форм и, соответственно, значений сопротивления (в качестве примеров см. рис. 3, 4 и табл. 1). Таким образом, при переходе из НРС в ВРС длительность разрушения каналов может быть заметно разной. Кроме того, также сильно может отличаться вклад разрушаемых каналов в процесс роста общего сопротивления структуры. А вовлеченность в этот

процесс очень большого числа каналов может сделать его относительно плавным.

Выше приведенные факторы, дополненные сделанным на основе данных рис. 6а выводом о возможности продолжения разрушения проводящих каналов при заметном снижении напряжения в случае достаточно большой кривизны некоторой части их поверхности (из-за многочисленных и развитых каверн), могут объяснить сохранение плавного роста сопротивления структуры в условиях спада положительного управляющего сигнала (особенность В). Отмеченная при этом зависимость скорости роста R от величины U_{set} может быть связана с разогревом структуры в процессе перехода структуры из НРС в ВРС. На рис. 2б представлены результаты, полученные с помощью упрощенной одномерной модели, описанной в [6]. Видно, что максимальный перегрев структуры δT меняется вслед за управляющим сигналом. И чем большего значения достигает управляющий сигнал, тем больше величина δT . Учитывая характер процессов, которые, как считается, ответственны за поведение проводящих каналов (см. ВВЕДЕНИЕ), можно предположить, что разогрев структуры должен снижать величину критической напряженности электрического поля E_C . В свою очередь, снижение E_C должно приводить к уменьшению значений управляющего сигнала, при которых возможно разрушение проводящих каналов, а также повышать интенсивность этого процесса (см. рис. 6б).

Утверждения, использованные для объяснения особенности В, могут быть применены и для объяснения того, что процесс заметного роста сопротивления структуры прекращается при напряжении, существенно меньшем, чем напряжение, при котором этот процесс начинается (особенность Г).

В завершение анализа важно подчеркнуть, что все перечисленные выше факторы в совокупности могут объяснить и самый главный экспериментальный результат из [6] – наличие у рассматриваемой структуры нескольких ВРС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье с помощью компьютерного моделирования был выполнен анализ результатов экспериментальных исследований резистивных переключений в структуре на основе микрокристалла (“чешуйки”) селенида висмута [6]. Эта структура характеризуется наличием у нее несколько высокорезистивных состояний, а также тем, что переключающие напряжения не превышают ± 0.8 В.

Интерпретация экспериментальных данных была проведена в рамках модели “критического поля”, предложенной в [8, 9]. При этом были использованы два предположения, которые в том

или ином виде ранее уже рассматривались в работах [3–7], посвященных мемристивным структурам на основе селенида висмута: (1) резистивные переключения в исследуемой структуре связаны с образованием или разрушением проводящих каналов через тонкий высокоомный поверхностный слой; (2) источниками зарождения проводящих каналов являются многочисленные нановыступы, внедренные в поверхностный слой в зоне его контакта с прижимным управляющим электродом (тонким острием серебряной проволоки).

С помощью моделирования было продемонстрировано, что как существование у исследуемой структуры нескольких высокорезистивных состояний, так и особенности, наблюдаемые при переходах в эти состояния, могут быть обусловлены тем, что процесс разрушения проводящих каналов в данном случае может быть преимущественно связан с эволюцией каверн, первоначально формирующихся на наиболее искривленных участках поверхности этих каналов. Именно специфическим поведением этих каверн, выявленным при компьютерном анализе, и возможным изменением свойств поверхностного слоя, вызванным разогревом структуры во время переходов, можно объяснить экспериментально наблюдаемые результаты.

Авторы выражают свою признательность Н.А. Тулиной за плодотворное обсуждение материала данной статьи.

Выполнение данной работы финансировалось за счет гранта РФФИ № 19-29-03011мк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li Y., Wang Z., Midya R., Xia Q., Yang J.J.* Review of memristor devices in neuromorphic computing: materials sciences and device challenges // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. № 50. P. 503002.
2. *Lee S.H., Zhu X., Lu W.D.* Nanoscale resistive switching devices for memory and computing applications // *Nano Res.* 2020. V. 13. № 5. P. 1228–1243.
3. *Tulina N.A., Rossolenko A.N., Shmytko I.M., Kolesnikov N.N., Borisenko P.N., Bozhko S.I., Ionov A.M.* Rectification and resistive switching in mesoscopic heterostructures based on Bi_2Se_3 // *Materials Letters*. 2015. V. 158. P. 403–405.
4. *Тулина Н.А., Россоленко А.Н., Шмытько И.М., Колесников Н.Н., Борисенко Д.Н., Сироткин В.В., Борисенко И.Ю.* Частотные свойства гетероструктур на основе селенида висмута в эффектах резистивных переключений: эксперимент, численное моделирование // *Известия РАН, сер. Физическая*. 2016. Т. 80. № 6. С. 741–743.
5. *Тулина Н.А., Россоленко А.Н., Шмытько И.М., Колесников Н.Н., Борисенко Д.Н., Сироткин В.В., Борисенко И.Ю., Тулин В.А.* Исследование динамических эффектов в мемристивных структурах на основе селенида висмута. Нужен ли мемристору “хвост шаттла” // *Известия РАН, сер. Физическая*. 2019. Т. 83. № 6. С. 813–817.
6. *Zotov A.V., Sirotkin V.V., Il'in A.I., Trofimov O.V., Borisenko P.N., Kolesnikov N.N., Tulin V.A.* Multilevel memristive structures based on bismuth selenide microcrystals // *Chaos, Solitons and Fractals*. 2021. V. 143. P. 110542.
7. *Сироткин В.В.* Компьютерное исследование влияния неоднородностей металлического контакта на резистивные переключения в гетероструктуре на основе селенида висмута // *Микроэлектроника*. 2021. Т. 50. № 5. С. 363–369.
8. *Тулина Н.А., Сироткин В.В., Борисенко И.Ю., Иванов А.А.* Моделирование резистивных переключений в гетероструктурах на основе оксидных соединений // *Известия РАН, сер. Физическая*. 2013. Т. 77. № 3. С. 297–299.
9. *Tulina N.A., Borisenko I.Yu., Sirotkin V.V.* Bipolar resistive switchings in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ // *Solid State Communications*. 2013. V. 170. № 1. P. 48–52.

УДК 537.624.7

МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА И МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ХРОМА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ЭЛЕМЕНТОВ МАГНИТНОЙ ПАМЯТИ

© 2022 г. А. В. Проказников¹, *, В. А. Папорков², Р. В. Селюков¹,
С. В. Васильев¹, О. В. Савенко²

¹Ярославский филиал Физико-технологического института
им. К.А. Валиева РАН, ул. Университетская, 21, Ярославль, 150007 Россия

²Ярославский государственный университет
им. П.Г. Демидова, ул. Советская, 14, Ярославль, 150003 Россия

*E-mail: prokaznikov@mail.ru

Поступила в редакцию 28.06.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принята к публикации 12.07.2022 г.

Исследованы магнитные структуры, сформированные методом магнетронного распыления, на основе кобальта и буферных слоев металлов группы хрома. Электронная микроскопия показывает однородность поверхности структур на основе Cr и Mo и неоднородности структур на основе W. Рентгеноструктурный анализ свидетельствует о присутствии α - и β -фаз в пленке W. Толщины пленок были определены с помощью рентгеновской рефлектометрии. Магнитооптические измерения свидетельствуют о наличии магнитной анизотропии в плоскости пленок в системах Co/Cr, Co/Mo и отсутствии таковой в системе Co/W. Перпендикулярная магнитная анизотропия обнаружена и исследована в многослойных структурах на основе кобальта и платины. Проведены оценки физических параметров, важных для формирования магнитной памяти на основе указанных систем.

Ключевые слова: кобальт, тонкие пленки, магнитная память, рентгеновская дифракция, рентгеновская рефлектометрия, магнитооптический эффект Керра, магнитная анизотропия, взаимодействие Дзялошинского-Мория

DOI: 10.31857/S0544126922700119

1. ВВЕДЕНИЕ

Металлические пленки кобальта являются предметом постоянного внимания с научной и технологической точки зрения с целью применения в большом количестве технологических приложений [1]. Во многом это обусловлено привлекательными электрическими, механическими и физическими свойствами кобальта, такими как большим сопротивлением к электромиграции и меньшей подверженностью диффузии по сравнению с медью при увеличении таких параметров как сила тока и температура [2]. Идеальная тонкопленочная магнитная записывающая среда состоит из высококоэрцитивных магнито-анизотропных зерен, размеры которых много меньше, чем размер ячейки, соответствующей биту информации. Кроме того магнитные зерна должны быть однородными по размерам и магнитно изолированными (без обменного взаимодействия между отдельными зернами) [3]. Как правило, при изготовлении типичных магнитных носителей используются сплавы на ос-

нове кобальта (Co) (см., например, [3, 4] и ссылки в них). Эти сплавы кобальта (например, Co–Cr–Ta, Co–Cr–Pt, Co–Cr–Pt–Ta, Co–Cr–Ta–V и др.) с различными веществами наносятся на слой хрома, которые задают определенную ориентацию роста магнитных кристаллитов, обогащенных кобальтом и окруженных немагнитными веществами с избытком хрома (см. [3, 4] и ссылки в них). Остальные элементы в составе сплавов улучшают микроструктуру системы и соотношение сигнал-шум. Типичным композитным сплавом, составляющим основу продольной магнитной записи является $\text{Co}_{64}\text{Cr}_{24}\text{Pt}_8\text{V}_4$ с гексагональной плотноупакованной структурой (ГПУ).

Наличие слоев таких металлов как хром, молибден, вольфрам интересны тем, что, во-первых, позволяют сформировать магнитные структуры на основе кобальта с осью анизотропии, расположенной в плоскости пленки кобальта, и, во-вторых, в этих материалах наблюдаются волны зарядовой и спиновой плотностей (см., на-

пример, [5–8]). Исследование хрома и металлов группы хрома (Cr, Mo, W) обусловлено наличием, в частности, в хrome волн зарядовой и спиновой плотностей, что определяет наблюдающиеся при комнатной температуре анитиферромагнитные (температура Нееля хрома $T_N = 311$ К [7]) свойства хрома (см., например, [7, 9–12] и ссылки в них). Формирование волн зарядовой и спиновой плотности связано с особым строением поверхностей Ферми (см., например, [13] и ссылки в ней). Подробный обзор исследований в этой области представлен, в частности, в работе [6]. Волны зарядовой плотности наблюдаются также в слоистых соединениях дихалькогенидов переходных элементов типа MX_2 , где $M = Ta, Nb$ и $X = Se, Te, S$, в которых причина формирования волн зарядовой плотности связана с особыми геометрическими свойствами фермиевской поверхности электронов слоистых металлов [14].

Исследовательские работы в области создания высокоплотной памяти обуславливают поиск магнитных материалов с сильной магнитной анизотропией, имеющей одноосную анизотропию и нормальную по отношению к поверхности ориентацию оси легкого намагничивания [15]. Подобными материалами, в частности, являются сплавы элементов группы хрома (Cr, Mo, W) с кобальтом в различных пропорциях. В работе [15] указывается на возможность появления перпендикулярной анизотропии в поликристаллических пленках $Co_{100-x}W_x$ ($0 < x < 30$), а также в аморфных пленках Gd_xCo_{100-x} ($17 < x < 25$) [16]. Таким образом, научные исследования ведутся с целью получить возможность управления формированием магнитных структур для создания систем с заданным направлением оси легкого намагничивания: либо лежащей в плоскости тонкой магнитной пленки, либо перпендикулярно ее поверхности.

Исследованные в данной работе системы на основе указанных выше материалов имеют в настоящее время важное значение с точки зрения поиска подходящих материалов, в том числе для спинтроники, выбора оптимальной структуры, ее состава и технологии ее создания для формирования систем с заданными магнитными свойствами, в том числе на основе локализованных магнитных конфигураций (скирмионов).

2. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Нанесение металлических пленок Cr, Mo, W и Co нанометровой толщины производилось методом магнетронного распыления. На подложки из Si, либо SiO_2 наносился слой металла нанометро-

вой толщины: для хрома толщина слоя составляла 50 нм, для молибдена – 50 нм, для вольфрама – 20 нм. Затем наносился слой кобальта толщиной 6 нм. Подложки из кремния и оксида кремния использовались в виду отсутствия на дифрактограммах широкого аморфного гало по сравнению с подложками из покровного стекла (см., например, [15]). В результате были сформированы три типа структур: Co/Cr/Si (толщина Co – 6 нм, Cr – 50 нм), Co/Mo/SiO₂ (толщина Co – 6 нм, Mo – 50 нм), Co/W/SiO₂ (толщина Co – 6 нм, W – 20 нм).

Съемка θ - 2θ дифрактограмм и полюсных фигур проводилась на дифрактометре ДРОН-3М с использованием излучения CuK_α при напряжении на трубке 30 кВ и анодном токе 30 мА. Монохроматизация излучения трубки обеспечена графитовым кристалл-монохроматором на первичном пучке.

Для уточнения характеристик нанесенных металлических покрытий производились исследования рентгеновских дифрактограмм на дифрактометре ARL X'TRA фирмы “Thermo Fisher Scientific”.

3. МЕТОДИКА МАГНИТО-ОПТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Исследования проводились при комнатной температуре согласно методике, детально изложенной в работе [17]. Образец помещался между полюсами электромагнита, создающего магнитное поле частотой 30 Гц с амплитудой до 400 Э, достаточной для магнитного насыщения образца [17]. Поляризованный в плоскости падения (p -волна) лазерный пучок света с длиной волны $\lambda = 633$ нм и диаметром 1 мм падал на поверхность пленки под разными углами и при разной ориентации образцов относительно плоскости падения и магнитного поля в стандартной конфигурации для измерений магнитооптического экваториального эффекта Керра (МОЭЭК), то есть внешнее магнитное поле направлено перпендикулярно плоскости падения. Измерялась величина:

$$\delta = \Delta I / I(0), \quad (1)$$

где $\Delta I = I(H) - I(0)$. Здесь $I(H)$ – интенсивность света, отраженного от намагниченной поверхности, а $I(0)$ – интенсивность света, отраженного от ненамагниченной поверхности, H – напряженность магнитного поля. Значение ΔI пропорционально переменной составляющей тока фотоприемника, $I(0)$ пропорционально постоянной составляющей тока. Коэффициент отражения определялся, как отношение постоянной составляющей интенсивности отраженной волны $I(0)$ к интенсивности I_{in} падающей волны: $R = I(0) / I_{in}$. Зависимость величины δ от напряженности маг-

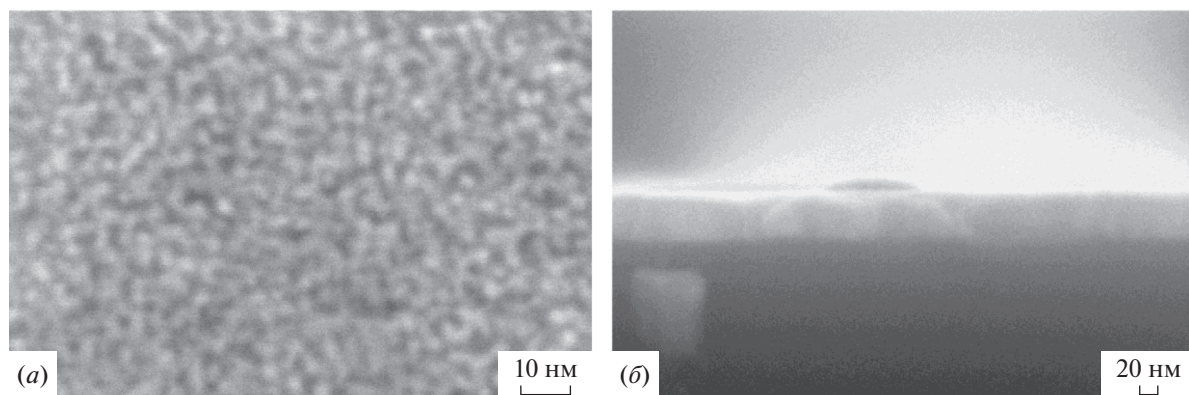


Рис. 1. Текстура поверхности образца Co/Cr/Si (толщина Co – 6 нм, Cr – 50 нм) (а), поперечный скол системы Co/Cr/Si (б).

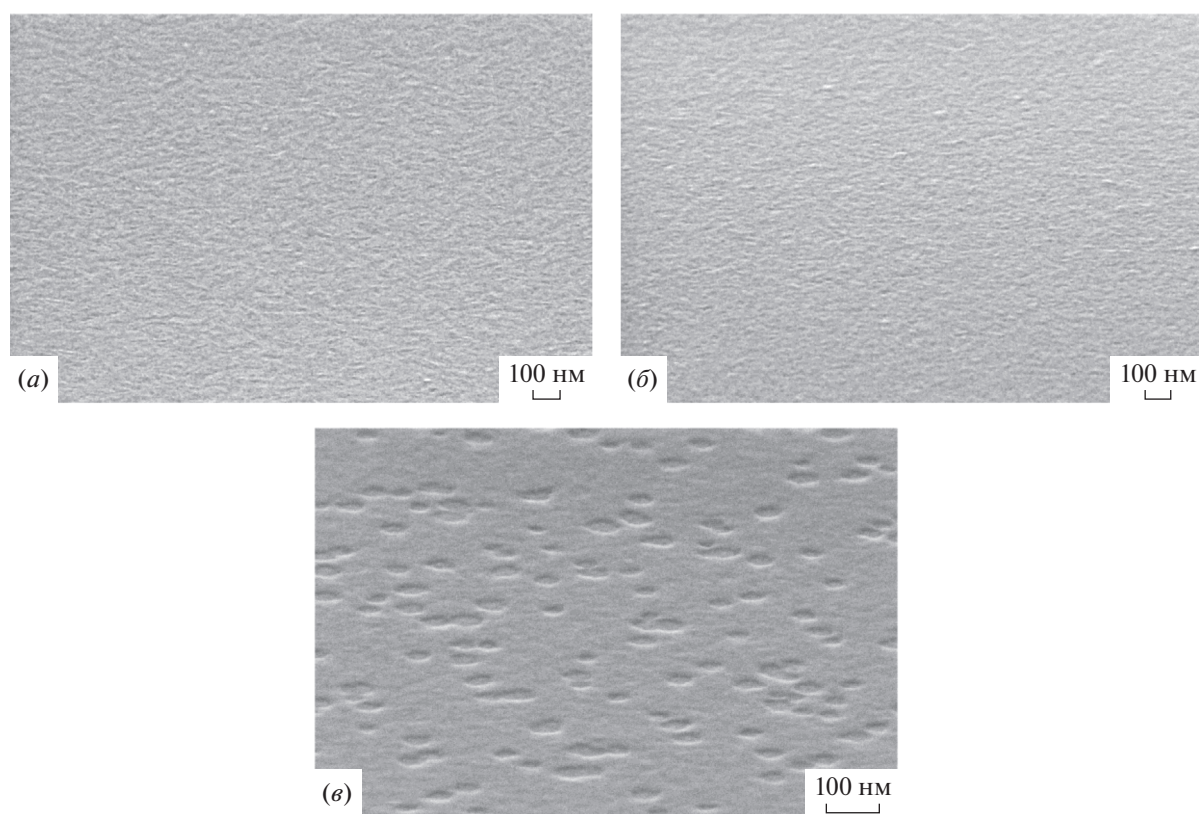


Рис. 2. Поверхности образцов: Co/Cr/Si (толщина Co – 6 нм, Cr – 50 нм) (а), образцов Co/Mo/SiO₂ (толщина Co – 6 нм, Mo – 50 нм) (б), образцов Co/W/SiO₂ (толщина Co – 6 нм, W – 20 нм) (в).

нитного поля $\delta(H)$ представляла собой магнито-оптическую петлю гистерезиса (МОПГ).

4. ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ МАГНИТНЫХ СТРУКТУР

Поверхность сформированной структуры Co/Cr/Si и ее поперечный скол приведены на

рис. 1, на котором хорошо заметна поликристалличность верхней пленки.

На дифрактограмме структуры Co/Cr/Si (см. рис. 3а) кроме дифракционных пиков Si наблюдается только пик Cr (110) при $2\theta \sim 44.6^\circ$. Для структуры Co/Mo/SiO₂/Si кроме пиков подложки наблюдаются пик Mo (110) при $2\theta \sim 40.3^\circ$, а также широкий пик при $2\theta \sim 45^\circ$, который вероятно, яв-

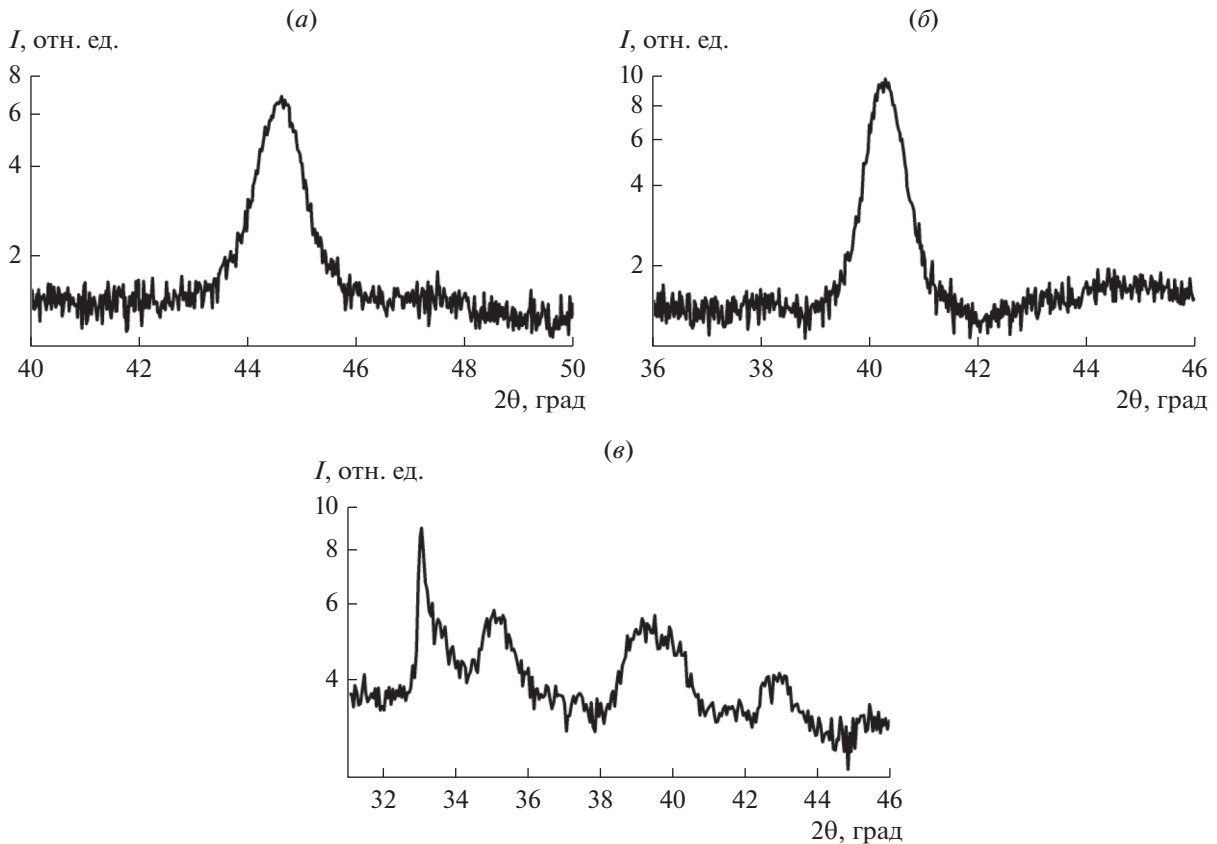


Рис. 3. Дифрактограммы для образцов Co/Cr/Si (толщина Co – 6 нм, Cr – 50 нм) (а), Co/Mo/SiO₂ (толщина Co – 6 нм, Mo – 50 нм) (б), Co/W/SiO₂ (толщина Co – 6 нм, W – 20 нм) (в).

ляется максимумом α-Co (002) (см. рис. 3б). На дифрактограмме образца Co/W/SiO₂/Si присутствуют пики β-W (200), (210), (211), а также пик α-W (110) при 2θ ~ 40°, который полностью не разрешается с пиком β-W (210) (см. рис. 3в).

На основе анализа данных рентгеновских дифрактограмм можно сделать вывод, что все пленки на основе Cr, Mo, W являются поликристаллическими, текстурированными и содержат кристаллиты α-фазы, имеющей объемно-центрированную кубическую решетку (ОЦК). Слои вольфрама в нашем случае содержат различные фазы (α и β), причем β-фаза с решеткой типа A15 является метастабильной [18], нетекстурированной. Наличие α- или β-фазы определяется условиями роста пленки и ее толщиной [18]. Таким образом, сформированные посредством магнетронного распыления слои вольфрама неоднородны как с точки зрения морфологии, так и фазового состава. Это приводит к отсутствию анизотропии магнитных свойств у данных образцов, как показывают настоящие исследования.

Из анализа профиля дифракционного пика, проведенного по методу аппроксимаций [19] (см.

рис. 3), размер области когерентного рассеяния (ОКР) для структуры Co/Cr/Si получается порядка 9 нм. Размер ОКР для структуры Co/Mo/SiO₂ получается порядка 12 нм.

Для более детального изучения свойств сформированных структур было выполнено их исследование методом рентгеновской рефлектометрии. Исследования проводились на линии излучения CuK_{α1} с длиной волны λ = 0.1541 нм. На рентгенограмме (см. рис. 4) хорошо заметны осцилляции Киссига [20] от тонкой пленки металла на поверхности подложки. Осцилляции Киссига появляются только в однородных тонких пленках с малой поверхностной шероховатостью и являются результатом интерференции между отраженным рентгеновским лучом от поверхности и интерфейса с другим слоем или подложкой [21]. Наличие осцилляций демонстрирует хорошую интерференцию во всей структуре.

Общая толщина *t* слоя металла (кобальт и хром) оценивается по осцилляциям Киссига, согласно данной статье [21] по формуле:

$$2t(\sin\theta_{n+1} - \sin\theta_n) = \lambda, \tag{2}$$

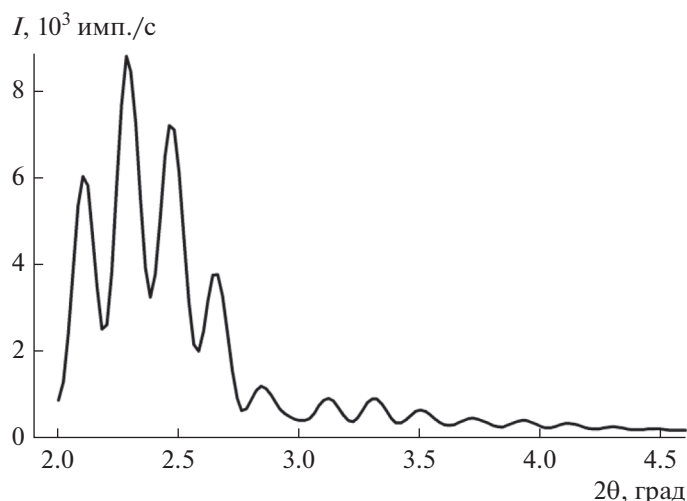


Рис. 4. Рентгенограмма системы Co/Cr/Si соответственно толщинами 6 нм/50 нм/0.4 мм при рассеянии на малые углы.

где $2\theta_n$ – угол, определяющий положение n -го экстремума на рис. 4. Оценки общей толщины металлической пленки по формуле (2) приблизительно по порядку дают величину 55 нм. Замечая, что каждый пятый минимум не является эквидистантным с остальными, можно получить приблизительную оценку слоя кобальта по формуле (2). Толщина слоя кобальта оценивается согласно формуле (2) приблизительно в 6.9 нм, и оценка ее имеет большую погрешность по сравнению с оценкой общей толщины.

В научной литературе приводятся также другие формулы, связывающие параметры осцилляций Киссига с толщиной металлической пленки. Из анализа положений экстремумов осцилляций Киссига может быть оценена толщина пленки t также согласно следующей формуле [22]:

$$\sin^2 \theta_n = n^2 \lambda^2 / 4t^2 + \sin^2 \theta_c, \quad (3)$$

где θ_n – угол, определяющий положение n -го максимума, n – порядковый номер максимума, θ_c – критический угол, от которого начинается отсчет порядкового номера максимума.

Для исключения неизвестных параметров строился график зависимости $\sin^2 \theta_n$ от n^2 согласно формуле (3) и по наклону прямой оценивалась толщина металлической пленки. Оценка толщины металлических слоев, полученная по осцилляциям Киссига на основании выражения (3) с помощью быстрого Фурье-преобразования, дает соответственно для хрома 43.8 ± 4 нм, для кобальта – 8.1 ± 0.8 нм. Оценка общей суммарной толщины обоих слоев дает оценку – 52 ± 5 нм. Оценки по формулам (2) и (3) согласуются в пределах точности с величинами, полученными из технологических данных процессов магнетронного распыле-

ния (общая толщина – 56 нм, толщина слоя кобальта – 6 нм), а также с измерениями по поперечному сколу образцов Co/Cr/Si, представленному на рис. 1б, который дает общую величину толщины пленки порядка 52 нм.

Полюсная фигура (110) для 50 нм пленки хрома со слоем кобальта 6 нм, осажденными последовательно на кремний, представлена на рис. 5а. В данном случае наклон оси текстуры слабый. Аппроксимация полюсной фигуры функцией псевдо-Фойгта показывает, что угол ее наклона от нормали к поверхности равен примерно 1° . Полюсная фигура (110) для пленки молибдена 50 нм со слоем кобальта 6 нм, осажденными на SiO₂, представлена на рис. 5б и показывает сравнительно слабую аксиальную текстуру (110). Аппроксимация дает значение угла наклона оси текстуры от нормали, равное 2° . Таким образом, сформированные методом магнетронного распыления текстуры для систем Co/Cr/Si и Co/Mo/SiO₂ имеют весьма слабое отклонение оси текстуры от вертикали.

Исследование магнитооптических свойств указанных трех типов структур представлено на рис. 6. Как это видно из рисунка, у образцов типа Co/W/SiO₂ отсутствует магнитная анизотропия, тогда как у образцов типа Co/Cr/Si, Co/Mo/SiO₂ постоянная анизотропии имеет порядок $K_u^{(Co)} = 4 \times 10^5$ Дж/м³, что характерно для кобальта.

5. ОБСУЖДЕНИЕ

Важным соотношением при разработке устойчивых систем магнитной памяти является следующее: $K_u^{(Co)} V > 40 k_B T$ (см., например, [4]), обеспечивающее долговременное хранение информации,

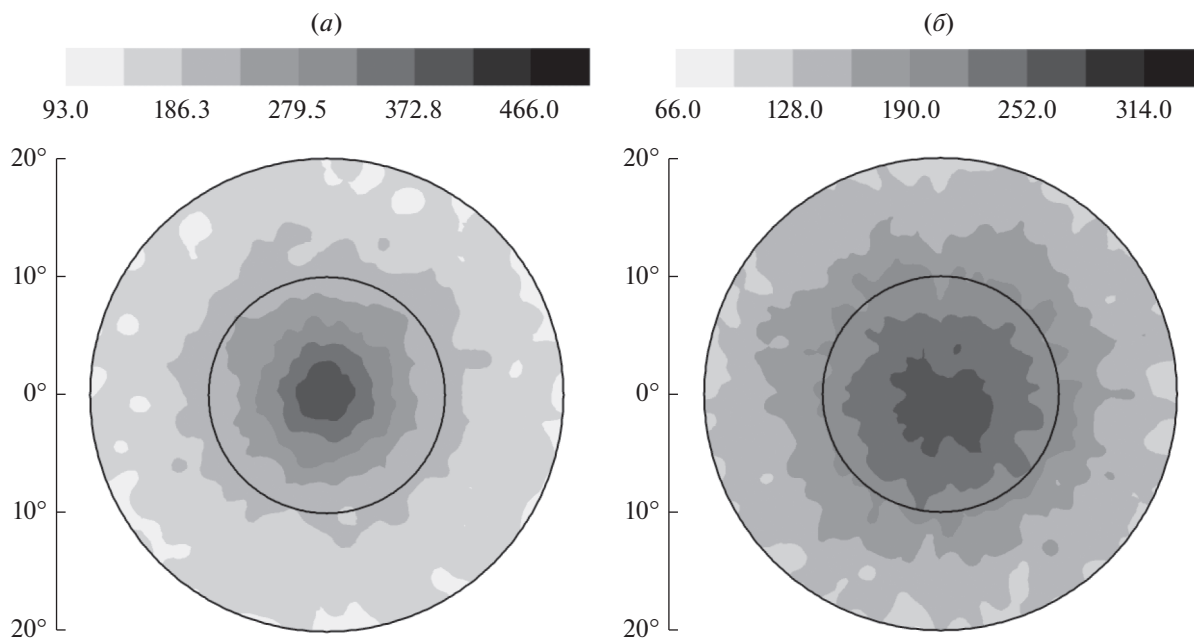


Рис. 5. Полюсная фигура для Co/Cr/Si (толщина Co – 6 нм, Cr – 50 нм) (а); полюсная фигура для Co/Mo/SiO₂ (толщина Co – 6 нм, Mo – 50 нм) (б).

представленной в виде магнитных кластеров. Оценки по формуле $K_u^{(Co)} V > 40k_B T$ [4] дают для радиуса кристаллита r порядка 3 нм (диаметр – 6 нм) $K_u^{(Co)} = 4.4 \times 10^5$ Дж/м³ = 4.4×10^6 эрг/см³, где $V = (4\pi/3)r^3$.

В нашем случае область когерентного рассеяния (ОКР) для хрома (Cr) оценивается по порядку величины ~9 нм, а область когерентного рассеяния для молибдена (Mo) получается порядка ~12 нм, оцененные по методу аппроксимаций [19] (см. рис. 3а, б). Эти величины (9, 12 нм) сравнимы с оценками размеров кристаллитов (6 нм), которые являются оптимальными для долговременного хранения информации в случае ферромагнитных материалов, представленной посредством магнитной записи [4]. Размеры кристаллитов, которые формируются при магнетронном распылении указанных металлов, имеют порядок ~10 нм. Увеличение размеров кристаллитов ведет к многодоменности магнитных областей [4] в случае ферромагнитных материалов. Для системы Co/Pd многодоменные структуры формируются при размерах d магнитных островков 5 мкм–50 нм, тогда как однодоменные структуры появляются при меньших $d \leq 50$ нм размерах [4].

Отметим, что для формирования устойчивых, компактных, локализованных на нанометровых масштабах магнитных конфигураций (скирмионов) необходимо наличие перпендикулярной составля-

ющей намагниченности (см., например, [23]). Подбором соответствующих параметров (состава сплава, толщины пленки, соответствующего буферного слоя и др.) можно добиться в исследуемых в настоящей работе системах наличия перпендикулярной составляющей намагниченности [15, 16]. Требуется более детальные исследования в этой области, чтобы реализовать оптимальную технологию для формирования устойчивых при комнатной температуре магнитных конфигураций, локализованных на наномасштабах.

Важным фактом магнетизма пленок Co–W является значительная перпендикулярная составляющая в магнитной анизотропии, приводящая к “закритическому” магнитному состоянию [15]. Состояние с неколлинеарной магнитной структурой при толщинах тонкой магнитной пленки больше некоторой характерной величины часто называют “закритическим” или “страйп” состоянием [24]. Привлекательным в системе Co–W является зависимость магнитных свойств сплава от концентраций входящих в него компонентов, толщины магнитной пленки и типа интерфейса нижнего, буферного слоя [15]. Этот факт обуславливает выбор для исследования в настоящей работе всей группы металлов Cr, Mo, W с целью поиска оптимальных параметров системы с заданными магнитными свойствами и разработки технологии ее приготовления. Отметим, что имеется иная технология формирования магнитных пленок на основе Co–W, основанная на электрохимическом

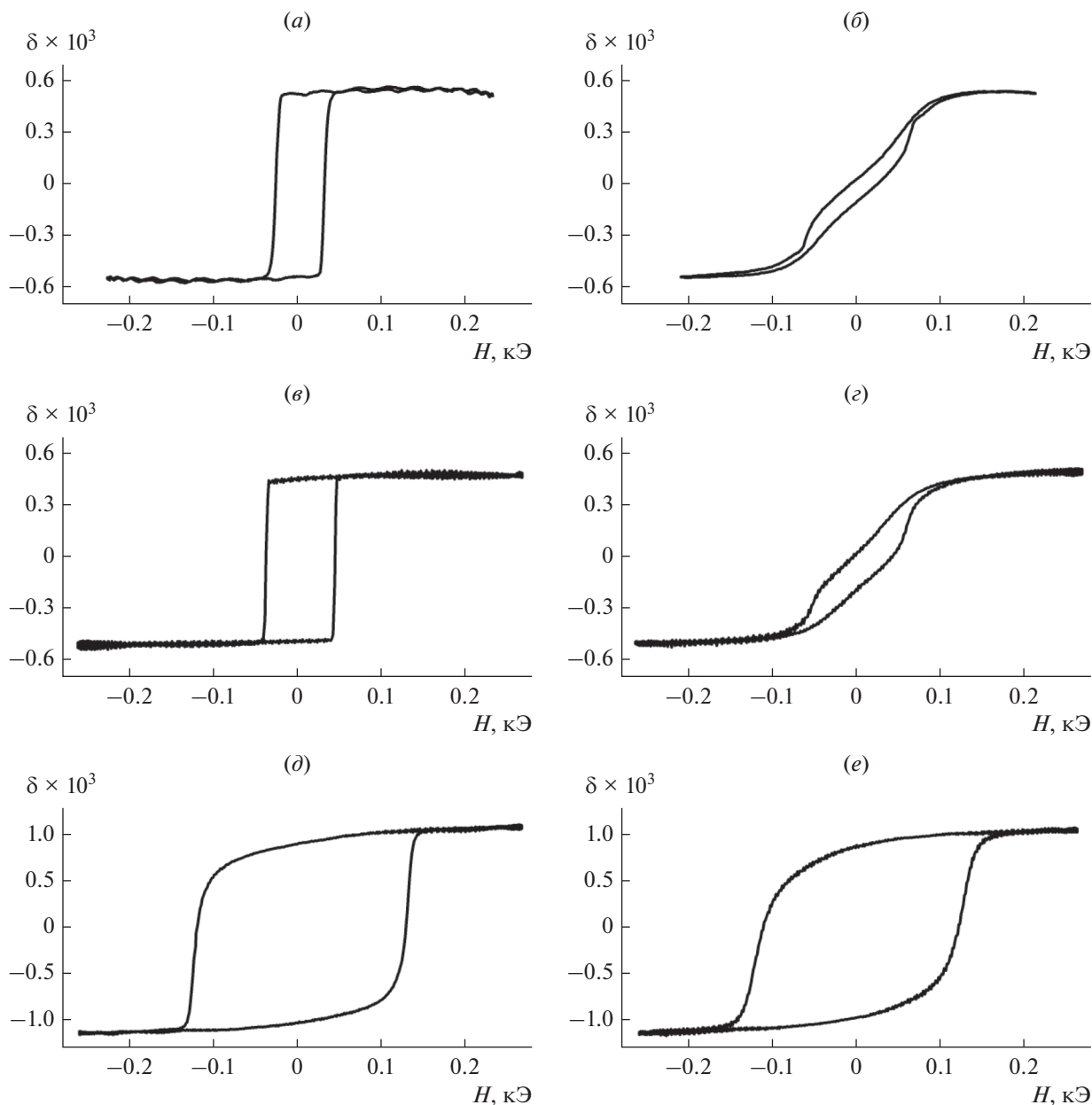


Рис. 6. Магнито-оптические петли гистерезиса в экваториальной конфигурации для образцов Co/Cr/Si (толщины: Co – 6 нм, Cr – 50 нм) (а, б), образцы Co/Mo/SiO₂ (толщины: Co – 6 нм, Mo – 50 нм) (в, г), образцы Co/W/SiO₂ (толщины: Co – 6 нм, W – 20 нм) (д, е). Столбец слева – для осей легкого намагничивания, столбец справа – для осей тяжелого намагничивания.

осаждении (см., например, [25]), в отличие от описанного в работе [15] метода магнетронного распыления.

Для формирования скирмионов необходимо выполнение ряда физических условий. Как показали исследования [24, 25], параметрами, стабилизирующими формирование скирмионов, являются взаимодействие Дзялошинского-Мория (ДМ), анизотропия, обменная энергия, магнитостатическая энергия. Параметром,

описывающим относительный вклад взаимодействия ДМ, является следующий [26]:

$$k = \frac{D}{D_c} = \frac{\pi D}{4(AK_{\text{eff}})^{1/2}}, \quad (4)$$

где D – параметр Дзялошинского-Мория, A – обменный параметр, D_c – критическое значение параметра ДМ, $K_{\text{eff}} = K + K_d$, K_{eff} – эффективная константа анизотропии, K – константа анизотро-

пии, $K_d \sim \mu_0 M_s^2$, M_s – намагниченность насыщения, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Гн/м – магнитная постоянная. В тонких, магнитных многослойных пленочных системах подбором соответствующих параметров добиваются наличия существенного вклада ДМ взаимодействия [26]. Величину K_{eff} , стоящую в знаменателе выражения (3), можно минимизировать посредством, в частности, уменьшения плотности магнитостатической энергии $E_{\text{st}} = \mu_0 M_s^2 / 2$. Практически этого можно достигнуть путем подбора концентрации составляющих элементов в сплавах типа $\text{Co}_{100-x}\text{W}_x$ [15, 16]. Кроме того, в этих сплавах имеет место перпендикулярная поверхности пленки составляющая анизотропии, что также обеспечивает стабильность скирмионов [27, 28]. Существенными физическими величинами в этом случае являются свойства интерфейса и толщина магнитных пленок [24].

Направление оси анизотропии в системах на основе кобальта может быть различным. Технологические условия, среди которых можно выделить реализацию соотношения Питча-Шрадера (Pitsch-Schrader relationship) [3, 4], позволяют сформировать структуры с легкой осью магнитной анизотропии, лежащей в плоскости пленки кобальта. Этот факт широко используется для формирования записывающей магнитной среды с продольной намагниченностью. Соотношения Питча-Шрадера связывают определенные ориентации между граничащими слоями кобальта и хрома: $(11\bar{2}0)_{\text{hcp}} \parallel (001)_{\text{bcc}}$ и $[0001]_{\text{hcp}} \parallel [110]_{\text{bcc}}$ в “бикристалле” [3, 4]. Здесь аббревиатура *hcp* означает гексагональную плотно упакованную структуру (ГПУ), а аббревиатура *bcc* означает объемноцентрированную кубическую (ОЦК) решетку. Выполнение условий Питча-Шрадера приводят к хорошо известному соотношению для Co_{hcp} и Cr_{bcc} , обеспечивая направление оси легкого намагничивания (ОЛН) кобальта вдоль границы интерфейса Co/Cr .

При выполнении условий Питча-Шрадера ось легкого намагничивания для сплавов кобальта (Co) направлена вдоль двух направлений по отношению к ориентациям слоев атомов хрома (Cr) – вдоль $\text{Cr}[110]$ и $\text{Cr}[1\bar{1}0]$, что приводит к формированию так называемого бикристалла (см., например, [3]). В исследуемом случае наносился слой чистого кобальта (толщиной 6 нм) на слой хрома (толщиной 50 нм) на кремниевой подложке. На представленном рис. 2 заметно преимущественное направление сформированной текстуры. Этот факт, по-видимому, определяет одноосную магнитную анизотропию в указанном образце с нанесенным сверху методом магнетронного распыления слоем кобальта. Подобного типа морфо-

логическая структура наблюдалась и у слоев молибдена (Mo толщиной 50 нм) на SiO_2 , у которого также присутствовала одноосная магнитная анизотропия для нанесенных сверху слоев кобальта. Однако у слоев вольфрама (W толщиной 20 нм) на SiO_2 подобная морфологическая структура отсутствовала. Отсутствовала также и анизотропия магнитных свойств слоев напыленного методом магнетронного распыления кобальта. Кроме того, пленка W была сплошной, однако в матрице одной фазы присутствовали включения другой фазы на масштабах порядка 100 нм, и рентгеновские исследования зарегистрировали наличие двух фаз в пленке вольфрама (см., например, [18]). Все эти особенности морфологий различных сформированных структур представлены на рис. 2.

По сравнению со структурами на основе хрома и молибдена, структуры с нанесенным слоем вольфрама имеют неоднородную структуру (см. рис. 2). Вольфрам, в отличие от хрома и молибдена, имеет ряд особенностей в физических и химических свойствах, отмеченных в научной литературе. Как подчеркивалось в работе [29], вольфрам оказывается менее склонным, чем молибден, к образованию кластерных халькогенидов и халькогалогенидов, чего нельзя было ожидать, придерживаясь принципа простой аналогии в свойствах металлов одной группы. Такое положение объясняется меньшей изученностью к настоящему моменту химии вольфрама вообще, но с другой стороны, истоки отличий могут уходить в природу этих элементов, принадлежащих к разным *d*-переходным рядам [29]. Островковая структура формирования хрома на поверхности вольфрама отмечалась в работе [6], в которой приведены соответствующие фотографии поверхности структур со сформированными островками. В более ранних исследованиях также указывалось на разницу в поведении сплавов хрома с молибденом и сплавов хрома с вольфрамом [30]. При температурах 1700°C обе системы дают одинаковый результат в сплавах, тогда как при температурах ниже 1430°C система Cr–W распадается на два компонента с различными составами [28]. По этой причине структуры на основе вольфрама в настоящем исследовании представляют собой показательный пример того, как свойства материалов одной группы могут значительно отличаться друг от друга.

Отметим тот факт, что после отжига в вакууме при температуре 500°C в течение 30 мин структуры типа Co/Cr/Si стали магнитно однородными, то есть исчезла ось тяжелого намагничивания. Таким образом, имеется возможность управления магнитными свойствами исследуемых структур.

Таким образом, изготовление структур на основе сплавов кобальта с металлами группы хрома

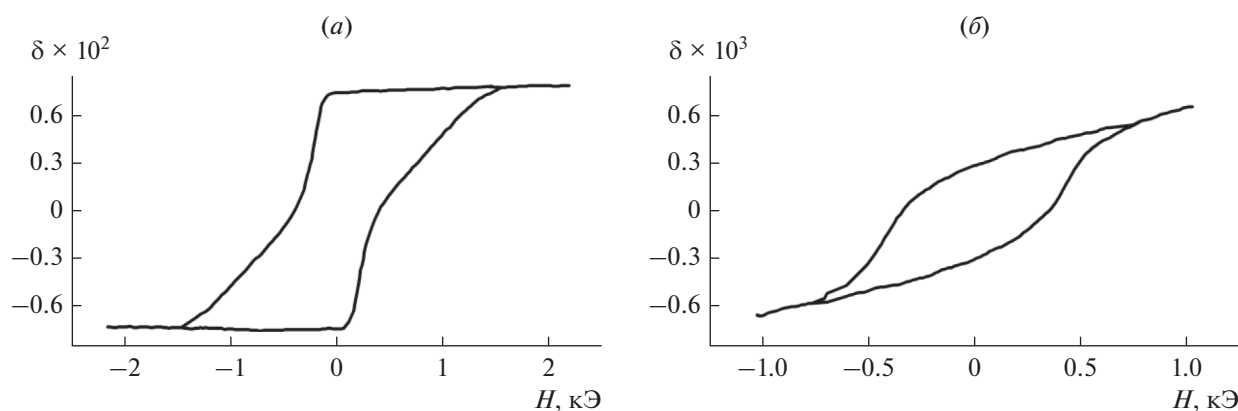


Рис. 7. Петля гистерезиса МОПЭК для многослойной пленки Co/Pt (а). Петля гистерезиса МОЭЭК для многослойной пленки Co/Pt при угле падения света 60° (б).

(Cr, Mo, W), которые имеют ось анизотропии в плоскости пленки, хорошо изучено и технологически реализовано [3, 4]. Остается проблема реализации в этих соединениях перпендикулярной к поверхности пленки намагниченности [15]. Решение этой проблемы может быть представлено, в частности, методами электрохимического осаждения системы Co–W из соответствующих растворов [23].

Перпендикулярная плоскости пленки намагниченность была получена и исследована авторами в многослойных структурах со следующей конфигурацией слоев: Al₂O₃ (1 нм)/(Pt(0.5 нм)/Co(0.3 нм)) 10 слоев/Pt(0.5 нм)/кремниевая подложка. Проведенные исследования позволили оценить величину взаимодействия Дзялошинского-Мория (ДМ) в многослойной пленочной структуре Co/Pt. Вследствие интерфейсного взаимодействия ДМ образец обладал одноосной анизотропией с осью легкого намагничивания (ОЛН), ориентированной перпендикулярно плоскости. Намагничивание производилось двумя способами: в первом – вдоль ОЛН, при этом измерялся полярный эффект Керра (МОПЭК), во втором – перпендикулярно ОЛН (в плоскости пленки), при этом измерялся экваториальный эффект Керра (МОЭЭК).

Для оценки постоянной взаимодействия ДМ исходим из соответствующего вклада в Гамильтониан взаимодействия между соседними спинами i -м и j -м (см., например, [23]):

$$H_{\text{DMI}} = \bar{D}_{ij} \cdot [\bar{S}_i \times \bar{S}_j], \quad (5)$$

где \bar{D}_{ij} – постоянная взаимодействия ДМ размерности энергии, \bar{S}_i, \bar{S}_j – вектора соседних спинов.

Для слоистой системы Pt/Co/Pt с двумя атомными слоями Co соответствующая плот-

ность энергии определяется согласно следующему выражению:

$$E_{\text{DM}} \approx -(D_{ij}^2 S^4) / (A t^2 a^2), \quad (6)$$

где D_{ij} – константа интерфейсного взаимодействия Дзялошинского-Мория размерности Дж, S – величина спина, A – параметр обменного взаимодействия, t – толщина пленки кобальта, a – межатомное расстояние для кобальта.

Результаты магнитооптических измерений при намагничивании в плоскости пленки (перпендикулярно ОЛН) и перпендикулярно ей (вдоль ОЛН) представлены на рис. 7. По петле гистерезиса для полярного эффекта определялась величина, соответствующая намагниченности насыщения. В эксперименте при намагничивании в плоскости (перпендикулярно ОЛН) путем линейной экстраполяции определялось поле, соответствующее насыщению. Приравнивая плотности энергий E_{\parallel} и E_{\perp} , получим:

$$E_{\text{DM}} = -(M_s B_0 + \mu_0 M_s^2 / 2), \quad (7)$$

где M_s – намагниченность насыщения кобальта, B_0 – индукция поля, соответствующего намагниченности насыщения кобальта при намагничивании перпендикулярно ОЛН (поле анизотропии).

Из рис. 7 видно, что при намагничивании вдоль ОЛН величина МОПЭК, соответствующего намагниченности насыщения, составляет 0.0075, тогда как при намагничивании в перпендикулярном направлении величина МОЭЭК составляет 0.0006 в поле 1 кЭ. Принимая во внимание, что значения МОПЭК и МОЭЭК, соответствующие намагниченности насыщения, являются величинами одного порядка, линейно экстраполируем зависимость $\delta(H)$ на рис. 7б до значения 0.0075. В результате поле, соответствующее намагниченности насыщения, составит $H_0 \approx 12$ кЭ, что соответствует индукции $B_0 = 1.2$ Тл. На основании

формул (6) и (7) величина взаимодействия ДМ оценивается согласно выражению:

$$D_{ij} = \left(\frac{\mu_0 M_s^2 + 2M_s B_0}{2} \frac{Aa^2 t^2}{2S^4} \right)^{1/2}. \quad (8)$$

Подставляя в формулу (8) значения: $\mu_0 M_s = 1.83$ Тл, $B_0 \approx 1.2$ Тл, $A = 1.3 \times 10^{-11}$ Дж/м, $a \approx 0.22$ нм, $t = 0.5$ нм — толщина пленки, $S \approx 3/2$, получим для величины постоянной взаимодействия Дзялошинского-Мория — $D_{ij} \approx 2.0 \times 10^{-22}$ Дж = 1.3 мэВ. Для сопоставления с экспериментальными данными, приведенными в научной литературе, удобнее от значения D_{ij} для постоянной взаимодействия ДМ, определяющей влияние соседних спинов, перейти к значениям D , определяющим плотность энергии на единицу поверхности. Для этого воспользуемся тем, что концентрация атомов в твердом теле определяется согласно $n \sim 5 \times 10^{28} - 10^{29} \text{ м}^{-3}$, при этом поверхностная концентрация атомов соответствует $n_s \sim 3.6 \times 10^{18} - 2.1 \times 10^{19} \text{ м}^{-2}$. Умножая полученную из формулы (8) оценку на соответствующие значения n_s , получаем для константы взаимодействия ДМ: $D \sim 0.72 - 4.3$ мДж/м². Полученная оценка хорошо согласуется с оценками, приведенными в научной литературе (см., например, [23, 28]). В работе [23] приведена оценка $D \sim 0.19 \pm 0.05$ мДж/м² для многослойной системы Pt/Co/W, при этом подчеркивается, что это значение занижено ввиду достаточно толстого слоя кобальта (порядка 2 нм) в то время как наша оценка соответствует двум атомарным слоям. В работе [28] приведена оценка для системы Pt/Co/Pt $D \sim 3$ мДж/м², которая хорошо согласуется с нашей оценкой на основе магнитооптических измерений.

Целью настоящего исследования является поиск возможностей создания структур с перпендикулярной к поверхности анизотропией. Разработка технологических методов создания структур с перпендикулярной анизотропией позволит продвинуться в области реализации систем магнитной памяти на локализованных магнитных вихрях, свойства которых исследовались в работах [31, 32]. Одним из направлений поисков формирования устойчивых магнитных вихревых структур является создание сложного рельефа различной кривизны, что способствует появлению эффективных сил, эквивалентных необходимым для поддержания устойчивого вихревого состояния [31–33]. Сочетание возможностей технологического синтеза материалов, имеющих перпендикулярную к поверхности анизотропию, с формированием структур с искривленной геометрией соответствующей кривизны позволит существенно про-

двинуться на пути реализации магнитной памяти и логических элементов на скирмионах.

ВЫВОДЫ

Магнетронным распылением сформированы различные типы многослойных структур с различными буферными слоями, состоящие из поверхностного слоя кобальта, напыленного на пленки хрома (Co/Cr/Si), молибдена (Co/Mo/SiO₂), вольфрама (Co/Mo/SiO₂) различной толщины и морфологии. Полученные образцы исследовались посредством сканирующей электронной микроскопии, которая показала однородность морфологии поверхности для подложек с хромом, молибденом и неоднородность слоев с вольфрамом. Проведен рентгеноструктурный анализ сформированных структур, который показал однородность слоев хрома, молибдена и неоднородность слоев вольфрама по фазовому составу. На рентгенограммах обнаружены осцилляции Киссига, которые свидетельствуют о хорошей однородности сформированных пленок на основе хрома и молибдена. Анализ осцилляций позволил определить толщины нанометровых размеров для отдельных металлических слоев. Полусные фигуры показывают отклонение оси текстуры от нормали к поверхности порядка 1°–2° для систем кобальт/хром, кобальт/молибден. Проведенные исследования магнитооптических свойств сформированных структур обнаруживают анизотропию магнитных свойств систем кобальт/хром, кобальт/молибден и отсутствие таковой у системы кобальт/вольфрам. Проведены оценки физических параметров, важных для формирования магнитной памяти на основе указанных систем, таких как размер металлических кристаллитов, направление их ориентации, фазовый состав металлических пленок. В многослойных структурах на основе нанослоев кобальта и платины обнаружена и исследована магнитооптическими методами перпендикулярная поверхности анизотропия магнитных свойств. На основе магнитооптических измерений проведены оценки постоянной взаимодействия Дзялошинского-Мория, которые показали хорошее соответствие данным, имеющимся в научной литературе. Полученные в работе результаты позволяют понять направление исследований для осуществления синтеза систем с перпендикулярной поверхности магнитной анизотропией, что необходимо для создания магнитной памяти на локализованных магнитных конфигурациях (скирмионах).

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов.

Авторы выражают искреннюю признательность И.И. Амирову за помощь в изготовлении структур, В.В. Наумову за нанесение пленок.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № FFNN-2022-0018 “Фундаментальные и поисковые исследования в области создания приборных структур и активных сред для хранения информации на основе элементов спинтроники и мемристорного эффекта” с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Диагностика Микро- и Наноструктур”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaloyeros A.E., Pan Y., Goff J., Arkles B.* Cobalt thin films: trends in processing technologies and emerging applications // *ECS Jour. Sol. State Sci. Techn.* 2019. V. 8(2). P. 119–152.
2. *Zanders D., Liu J., Obenluneschloss J., Bock C., Rogalla D., May L., Nolan M., Barry S.T., Devy A.* Cobalt metal ALD: Understanding the mechanism and role the zinc alkyl precursors as reductant for low-resistivity Co thin films // *Chem. Mater.* 2021. V. 33. P. 5045–5057.
3. *Wang S.X., Taratorin A.M.* Magnetic information storage technology // Academic Press. London, UK, 1999.
4. *Krishnan K.M.* Fundamentals and applications of magnetic materials. Oxford University Press. NY, USA. 2016. 794 p.
5. *Rotenberg E., Freelon B.K., Koh H., Bostwick A., Rossnagel K., Schmid A., Kevan S.D.* Electron states and spin density wave phase diagram in Cr(110) films // *New Journal of Physics.* 2005. V. 7. P. 114.
6. *Maurer T.* Ladungsdichtemodulationen an unterschiedlichen Probensystemen: Chrom an Wolfram (110), Iridiumditellurid und Eisen auf Rhodium, Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, 2015, 102 S.
7. *Blundell S.* Magnetism in Condensed Matter. Oxford University Press Inc. Oxford, NY. 2001. 238 p.
8. *Subhan M.K.B., Suleman A., Moore G., Phu P., Hoesch M., Kurebayashi H., Howard C.A., Schofield S.R.* Charge density waves in electron-doped molybdenum disulfide // *Nano Lett.* 2021. V. 21. P. 5516–5521.
9. *Kimball J.C., Falikov L.M.* Antiferromagnetism in an chromiumlike itinerant-electron model // *Phys. Rev. Lett.* 1968. V. 20. № 21. P. 1164–1166.
10. *Tsunoda Y., Kunitomi N., Teraoka Y., Kanamori Y.* Strain wave in pure chromium // *Sol. State Commun.* 1974. V. 14. P. 287–289.
11. *Hill J.P., Helgesen G., Gibbs D.* X-ray scattering study of charge- and spin-density waves in chromium // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51. № 16. 10336–10344.
12. *Hu Y., Zhang T., Zhao D., Chen C., Ding S., Yang W., Wang X., Li C., Wang H., Feng D., Zhang T.* Real-space observation of incommensurate spin density wave and coexisting charge density wave on Cr (001) surface // *Nature Commun.* 2022. V. 13. P. 445.
13. *Mattheiss L.F.* Fermi surface in tungsten // *Phys. Rev.* 1965. V. 139. № 6A. P. A1893–A1904.
14. *Булаевский Л.Н.* Структурные переходы с образованием волны зарядовой плотности // *УФН.* 1976. Т. 120. Вып. 2. С. 259–271.
15. *Васьковский В.О., Волочаев М.Н., Горьковенко А.Н., Кравцов Е.А., Лепаловский В.Н., Фещенко А.А.* Структурные особенности и магнитные свойства пленок Co–W // *ФТТ.* 2021. Т. 63. Вып. 7. С. 915–922.
16. *Vas'kovskii V.O., Gor'kovenko A.N., Adanakova O.A., Svalov A.V., Kulesh N.A., Stepanova E.A., Kudjukov E.V., Lepalovskii V.N.* Spontaneous reorientation in Gd–Co amorphous films // *Phys. Metals and Metallography.* 2019. V. 120. № 11. P. 1055–1062.
17. *Бучин Э.Ю., Ваганова Е.И., Наумов В.В., Панорков В.А., Проказников А.В.* // *Письма в ЖТФ.* 2009. Т. 35. Вып. 13. С. 8–17.
18. *Karabacak T., Mallikarjunan A., Singh J.P., Ye D., Wang G.-C., Lu T.-M.* β -phase tungsten nanorod formation by oblique-angle deposition. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83. № 15. P. 3096–3098.
19. *De Keijser Th.T., Langford J.I., Mittemeijer E.J., Vogels A.B.P.* Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening // *J. Appl. Cryst.* 1982. V. 15. P. 308–314.
20. *Kiessig H.* Interferenz von Roentgen Strahlen an dünnen Schichten // *Annalen der Physik.* 1931. B. 10. H. 7. S. 51–788.
21. *Poulopoulos P., Grammatikopoulos S., Trachylis D., Biswas G., Dragatsikas I., Velgakis M.J., Politis C.* Growth and optical properties of microcrystalline titania films for optoelectronics and photovoltaics // *Journ. Surf. Interf. Mater.* 2015. V. 3. P. 52–59.
22. *Miller A.M., Lemon M., Choffel M.A., Rich S.R., Harvel F., Johnson D.C.* Extracting information from X-ray diffraction patterns containing Laue oscillations // *Zeitschrift für Naturforschung B.* 2022. V. 77(4–5)b. P. 313–322.
23. *Lin T., Liu H., Poellath S., Zhang Y., Ji B., Lei N., Yun J.J., Xi L., Yang D.Z., Xing T., Wang Z.L., Sun L., Wu Y.Z., Yin L.F., Wang W.B., Shen J., Zweck J., Back C.H., Zhang Y.G., Zhao W.S.* Observation of room-temperature magnetic skyrmions in Pt/Co/W structures with large spin-orbit coupling. // *Phys. Rev. B.* 2018. V. 98. P. 174425.
24. *Саланский Н.М., Ерухимов М.Ш.* Физические свойства и применение магнитных пленок. Наука. Новосибирск. 1975. 223 с.
25. *Tsyntsaru N.* Electrodeposition of cobalt-tungsten alloys and their application for surface engineering. // *Russian Journ. Electrochem.* 2016. V. 52. № 11. P. 1041–1047.
26. *Bogdanov A., Hubert A.* The properties of isolated magnetic vortex // *Phys. Stat. Sol. (b).* 1994. V. 186. P. 527–543.
27. *Zang J., Cros V., Hoffmann A. (eds).* Topology in Magnetism. Springer series in Solid State Science. V. 192.

- Springer International Company. 2018. Springer. Switzerland. 416 p.
28. *Tejo F., Riveros A., Escrig J., Guslienکو K.Y., Chubykalo-Fesenko O.* Distinct magnetic field dependence of Neel skyrmion sizes in ultrathin nanodots // *Sci. Reports*. 2018. V. 8. P. 6280.
 29. *Федоров В.Е.* Халькогениды и халькогалогениды ниобия, молибдена, вольфрама и рения со связями металл-металл (синтез, строение, свойства). Автореферат на соискание ученой степени доктора химических наук. Новосибирск, 1990.
 30. *Trzebiatowski W., Ploszek H., Lobzowski J.* X-ray analysis of chromium-molibdenum and chromium-tungsten alloys. // *Analytical Chemistry*. 1947. V. 19. № 2. P. 93–95.
 31. *Prokaznikov A.V., Paporkov V.A.* Study of the Magneto-optical properties of structures on curved surfaces for creating memory elements on magnetic vortices // *Russian Micrielectronics*. 2020. V. 49. № 5. P. 358–371.
 32. *Prokaznikov A.V., Paporkov V.A., Chirikov V.A.* Controlling the Position of a Magnetic Vortex on a Nanostructured Surface in Magnetic Memory Elements // *Russian Micrielectronics*. 2022. V. 51. № 1. P. 1–15.
 33. *Prokaznikov A.V., Paporkov V.A.* Magneto-optical response of metallized nanostructural arrays with a complex relief on the surface of silicon wafers // *Russian Micrielectronics*. 2019. V. 48. № 1. P. 43–58.

УДК 621.3.049.771.12

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ БАРЬЕР В СУБТРАКТИВНОМ ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ СИСТЕМЫ МЕДНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

© 2022 г. А. А. Орлов^{1, 2, *}, А. А. Резванов^{1, 2}, В. А. Гвоздев¹, Г. А. Орлов³, Д. С. Серегин³, П. И. Кузнецов¹, Т. Блумберг⁴, А. А. Веселов⁴, Т. Сузуки⁴, Е. Н. Морозов⁵, К. А. Воротилов³

¹АО “Научно-исследовательский институт молекулярной электроники”,
улица Академика Валиева, 6/1, Зеленоград, Москва, 124460 Россия

²Московский физико-технический институт (НИУ),
Институтский переулок, 9, Долгопрудный, 141701 Россия

³МИРЭА – Российский технологический университет,
Проспект Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

⁴Picosun Oy, Masalantie, 365, Masala, FI-02430 Finland

⁵ПАО “Микрон”, улица Академика Валиева, 6/1, Зеленоград, Москва, 124460 Россия

*E-mail: aorlov@niime.ru

Поступила в редакцию 21.04.2021 г.

После доработки 12.05.2022 г.

Принята к публикации 12.05.2022 г.

Статья посвящена исследованию различных способов формирования диэлектрических диффузионных барьеров между открытыми участками меди и органосиликатным low- k диэлектриком в субтрактивном методе формирования системы металлизации, в котором сначала формируют линии металла, а затем осаждают low- k диэлектрик. В качестве low- k диэлектрика использовались пленки плотного и пористого органосиликатного стекла, осажденные методом химического осаждения из растворов. Проведено сравнение барьерных слоев AlN, сформированных методом атомно-слоевого осаждения, и барьеров SiCN, осажденных методом химического осаждения из газовой фазы, стимулированного плазмой. Продемонстрировано успешное формирование модельной структуры медной металлизации с использованием барьеров AlN.

Ключевые слова: low- k диэлектрики, субтрактивный подход, барьерные слои, медная металлизация

DOI: 10.31857/S0544126922700107

1. ВВЕДЕНИЕ

С уменьшением топологических размеров элементов интегральных схем (ИС) возникает необходимость применения новых материалов и технологий, используемых на этапе формирования системы металлизации, так как RC-задержка, перекрестный шум и потребляемая мощность, связанные с протеканием заряда по близкорасположенным ультратонким проводникам, начинают играть критическую роль в производительности и энергоэффективности конечных элементов [1, 2]. Согласно международной дорожной карте по развитию устройств и систем (IRDS), начиная с технологических норм 90 нм, на замену классической алюминиевой металлизации и диоксиду кремния (SiO₂; диэлектрическая проницаемость которого составляет $k \approx 3.9$) пришли медь (Cu), удельное сопротивление которой меньше, чем у алюминия (1.7 мкОм см по сравнению с 2.8 мкОм см у алюминия), и low- k диэлектрик (диэлектрик с ди-

электрической постоянной ниже, чем у диоксида кремния) [3, 4]. На текущий момент, в качестве low- k диэлектрика обычно используют материалы на основе органосиликатных стекол (OSG диэлектрик), где уменьшение диэлектрической проницаемости материала, согласно уравнению Клаузиуса-Моссотти, происходит за счет снижения поляризуемости вещества на единицу объема. Для этого, первоначально в структуре классического диоксида кремния производилась замена кремний–кислородных связей на кремний–углеродные путем замещения части мостиковых атомов кислорода на терминальные метильные CH₃ группы (SiOCH диэлектрик). Однако для дальнейшего уменьшения диэлектрической проницаемости в такой диэлектрический материал вводят искусственную пористость.

Несмотря на успехи в создании высокопористых диэлектрических пленок с очень низким значением диэлектрической проницаемости ($k \approx 2.3$), суще-

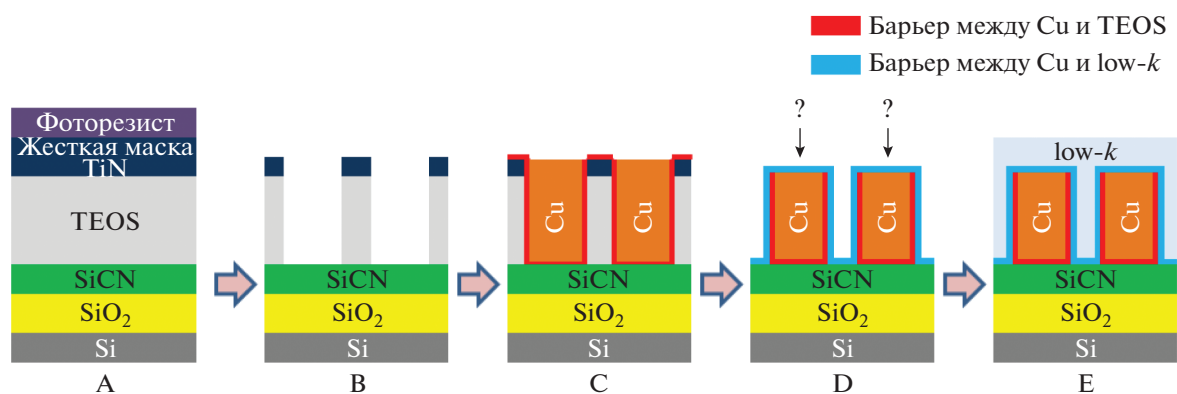


Рис. 1. Схема субтрактивного процесса формирования медной металлизации: А, В) формирование жертвенного слоя (тетраэтоксисилан – TEOS), в котором с помощью процесса ПХТ формируются траншеи; С) осаждение барьерного слоя (TaN/Ta) с последующим осаждением меди; D) ХМП полученной структуры и удаление жертвенного диэлектрика (в растворе плавиковой кислоты) и осаждение дополнительного барьера с целью закрыть открытые участки меди; E) заполнение промежутков между проводниками low-*k* диэлектриком.

ствуют большие трудности с внедрением этих материалов в производство интегральных схем (ИС). Во-первых, пористость резко ухудшает механические и термические свойства материала, что сказывается на стадии сборки ИС и ее последующем функционировании [5]. Во-вторых, в классическом процессе интеграции (Dual Damascene) пористый диэлектрик подвергается плазмохимическому травлению (ПХТ). Во время процесса ПХТ на диэлектрик воздействуют радикалы, ионы и фотоны вакуумного ультрафиолета (ВУФ), что приводит к разрушению гидрофобных Si–CH₃ связей и замещению их гидрофильными Si–ОН связями. Дополнительно, на стенки сформированных траншей в диэлектрике в технологии Dual Damascene наносятся барьерные слои для предотвращения диффузии Cu в структуру диэлектрика. Более того, нанесение металлических диффузионных барьеров на поверхность диэлектрика может также привести к проникновению атомов металла в пористую структуру диэлектрика [6, 7]. Во всех этих процессах свойства пленки low-*k* диэлектрика сильно деградируют. Под деградацией диэлектрика понимается увеличение диэлектрической проницаемости, снижение пробойного напряжения low-*k* материала и уменьшение времени жизни во время эксплуатации прибора (снижение надежности) [8].

В настоящее время предложены различные методы для защиты пористого low-*k* диэлектрика от деградации такие как: метод заполнения пор жертвенным полимером из раствора [9] или газовой фазы [10] (позволяет предотвратить проникновение радикалов вглубь диэлектрика), криогенное травление с предварительным заполнением пор газом, в котором будет производиться травление [11, 12] (основан на абсорбции и десорбции газа при изменении температуры, обеспечивает

временное заполнение пор). Однако указанные методы все равно приводят к незначительной деградации диэлектрика и добавлению дополнительных операций в технологический маршрут.

Согласно IRDS, в системе металлизации технологий с топологическими нормами 32 нм и ниже используется SiOCH диэлектрик со значением диэлектрической проницаемости 2.7–3.2, так как, на текущий момент, отсутствуют надежные и эффективные методы интеграции диэлектрических материалов с $k < 2.7$ [3].

В процессе Damascene формирования уровня системы металлизации электрическое соединение элементов СБИС создается за счет предварительного формирования траншей в диэлектрическом слое и последующем их заполнением металлом [13]. Для исключения деградации диэлектрика рассматривается вопрос о возможном переходе к субтрактивному процессу формирования системы металлизации, который отрасль использовала для создания Al металлизации. В данном процессе предварительно формируют медные проводники, а затем проводят осаждение диэлектрика [14–18].

На рис. 1 схематично показан процесс изготовления медной системы металлизации с использованием субтрактивного процесса.

Медь легко диффундирует в диэлектрик под действием теплового или электрического воздействия. Более того, в отличие от алюминия, где электромиграция, в основном, происходит по границе между зернами, у меди электромиграция наблюдается по открытой поверхности [19, 20]. Это происходит, в частности, вследствие того, что после ХМП верхней поверхности медного проводника последняя очень слабо прилипает к диэлектрику, покрывающему проводник [21]. В результате, по этой границе энергия активации атомной (вакансионной) диффузии оказывается значительно мень-

ше, чем на межзеренной границе. В то же время поверхностная диффузия практически невозможна в алюминиевой металлизации, так как ее поверхность всегда покрыта естественным окислом Al_2O_3 .

По этим причинам поверхность меди должна быть окружена хорошим диффузионным барьерным слоем. Обычно, барьерный слой по бокам и снизу линии представляет собой металлический слой Ta/TaN (TaN обеспечивает хорошую адгезию к диэлектрику, а Ta хорошую смачиваемость зародышами медного слоя), а сверху линии диэлектрическую барьерную пленку [22, 23]. Эффективность диэлектрического барьера и его адгезия к слою меди намного хуже, чем у металлического барьера. Однако использование того же слоя TaN/Ta является весьма проблематичным, ввиду технологических сложностей из-за необходимой высокой селективности осаждения на линиях меди [24]. Более того, дополнительное осаждение TaN/Ta существенно увеличит толщину диэлектрического барьера, что, в свою очередь, приведет к нежелательному увеличению RC-задержки.

Таким образом, основной проблемой субтрактивного метода является поиск материала барьера для исключения контакта открытых участков меди с *low-k* диэлектриком и нового метода осаждения такого материала. К данному барьерному слою предъявляются строгие требования, так как он должен быть достаточно тонким, чтобы избежать существенного роста RC-задержки. С другой стороны, его толщина должна быть достаточной для предотвращения диффузии ионов и атомов меди. Таким образом, было решено исследовать методы формирования потенциальных диэлектрических барьерных слоев между открытыми участками меди и *low-k* диэлектриком.

2. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

В настоящее время ведется интенсивный процесс поиска новых материалов для диэлектрических барьеров между открытыми участками меди и *low-k* диэлектриком, а также новых методов их формирования, так как с уменьшением проектных норм толщина барьерных слоев также снижается [25]. Для интеграции в технологический процесс материал должен обладать следующими характеристиками: иметь хорошую адгезию к нижележащим слоям, препятствовать диффузии и электромиграции меди, не пропускать пары воды для предотвращения окисления меди. Потенциальными барьерными слоями могут являться следующие диэлектрические материалы: SiCN ($k \approx 4.8$), CuSiN ($k \approx 4.6$; используется в качестве дополнительного барьера к SiCN), AlN ($k \approx 9.0$). Пленки SiCN и CuSiN были сформированы из газовой фазы (PECVD) на установке AMAT Producer. Для формирования диэлектрической пленки AlN использо-

вался метод атомно-слоевого осаждения (Atomic Layer Deposition – ALD) и установка R-200 Advanced (Picosun). О деталях процесса нанесения исследуемых барьеров будет рассказано далее.

Субтрактивный метод формирования системы металлизации не предполагает плазменного травления *low-k* диэлектрика. Однако, при этом, требуется равномерное заполнение промежутков между проводниками. Классический метод формирования диэлектрических слоев из газовой фазы не всегда (например, в случае близко расположенных проводников с расстоянием между ними $\leq 30-40$ нм для технологий с проектными нормами 32 нм и ниже) обеспечивает требуемые свойства равномерного и сплошного заполнения промежутка. В данной работе используется метод химического осаждения из раствора (Chemical Solution Deposition – CSD), который позволяет легко формировать пленки с минимальными значениями диэлектрической постоянной, а также отлично подходит для заполнения узких промежутков. Пленкообразующий раствор был приготовлен в результате гидролиза и конденсации тетраэтоксисилана (TEOS, 99.999%, Sigma Aldrich) и метилтриэтоксисилана (MTEOS, 99.9%, Sigma Aldrich) в спиртовой среде (этанол, 2-пропанол) в присутствии катализатора HCl (37%) в следующем соотношении компонентов: $[Si(OC_2H_5)_4 + CH_3Si(OC_2H_5)_3]/H_2O/HCl = 1/4/0.002$ [26]. Раствор термостатировали при температуре 60°C в течение 3 часов при постоянном перемешивании. После этого часть раствора использовали для формирования плотных пленок органосиликатного стекла (OSG), а в другую часть, добавляли поверхностно-активное вещество (ПАВ) Brij 30 $[C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH]$ 19.3 вес. % (относительно массы алкоголятов кремния) и использовали для нанесения пористых пленок органосиликатного стекла (*p*-OSG). Гидроксильные группы конденсируются и образуют кремний-кислородную структуру, в то время как концевые метильные CH_3 группы (содержащиеся в MTEOS), которые не подвергаются гидролизу, не участвуют в процессе конденсации. В результате образуется каркас подобный каркасу кремния с мостиковыми атомами кислорода ($-Si-O-Si-$) вместе с концевыми метильными группами, преимущественно расположенными на стенках пор. Молекулы ПАВ Brij 30 при достижении некой критической концентрации взаимодействуют между собой, образуя органический шаблон для матричного материала, который удаляется путем термодеструкции в процессе отжига пленки. Подробнее методы формирования, структурные и физические свойства пористых органосиликатных пленок, сформированных с использованием Brij 30, изложены в [27–29].

Нанесение пленок проводилось на пластины диаметром 200 мм с тестовыми элементами в виде

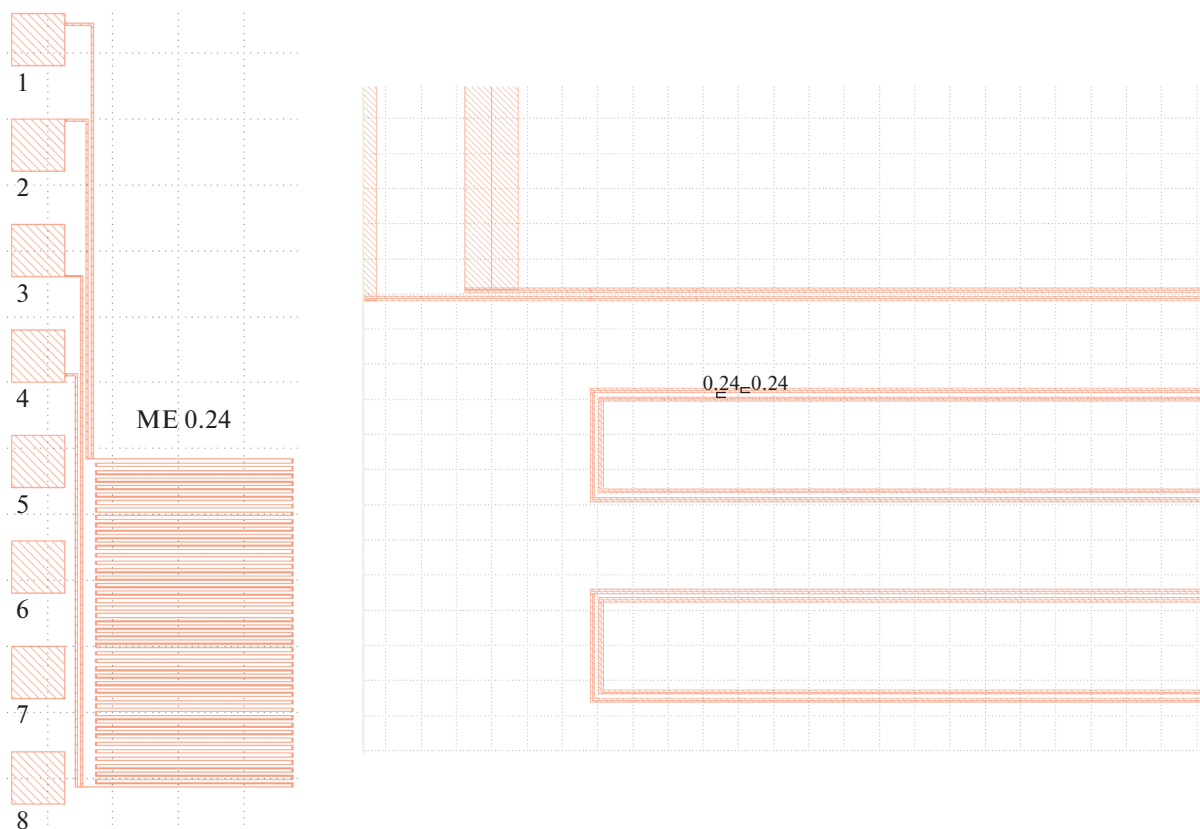


Рис. 2. Схематичное изображение тестового элемента в виде параллельных змеек: общий вид и увеличенный фрагмент дорожек соответственно.

параллельных медных змеек (рис. 2) с выведенными контактными площадками (высота проводников 0.2 мкм). Расстояние между параллельными медными проводниками варьируется от 90 до 640 нм (схематичное изображение тестовых медных структур представлено на рис. 3). Оработка нанесений на подложках с тестовыми элементами проводилась на установке нанесения SOG растворов фирмы Brewer Science SVX200, включающей в себя модуль центрифугирования и модуль нагревания (hot-plate). Нанесение раствора осуществлялось вручную путем подачи из дозатора жидкого прекурсора на подложку, расположенной на спиннере. Скорость вращения центрифуги составляла 2500 оборотов/мин. Сушка пленок осуществлялась на hot-plate на первом этапе при 100–150°C (мягкий отжиг) в течение 30 мин; на втором этапе в печи в диапазоне температур 400°C (спекание). В результате мягкого отжига формируется каркас диэлектрика, а высокотемпературный отжиг позволяет сформировать пористую структуру.

Электрофизические показания снимались на измерительном стенде на базе зондовой установки Cascade Summit 12000B-AP и измерителя полу-

проводниковых устройств Keysight B1500A. Перед началом измерений образцы подвергались термообработке при 350°C в течение 15 мин для удаления адсорбированной влаги.

3. ПЛАЗМОСТИМУЛИРОВАННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРА CuSiN ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Диэлектрический барьер CuSiN перед осаждением SiCN формировался на открытой поверхности меди для предотвращения диффузии меди в диэлектрик. Для формирования указанного барьера использовалась следующая схема [30]:

- Удаления оксида меди после ХПМ в водородсодержащей плазме аммиака NH_3 ($T = 350^\circ\text{C}$, $P = 3.9$ Торр, $W = 150$ Вт, 15 с). Продувка в азоте N_2 ;

- Обработка поверхности меди триметилсиланом $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ ($T = 350^\circ\text{C}$, $P = 3.2$ Торр, 20 с) для образования CuSi_x в результате твердофазной реакции на поверхности. Продувка в гелии He;

- Экспонирование поверхности в плазме NH_3 ($T = 350^\circ\text{C}$, $P = 3.9$ Торр, $W = 500$ Вт, 20 с), для

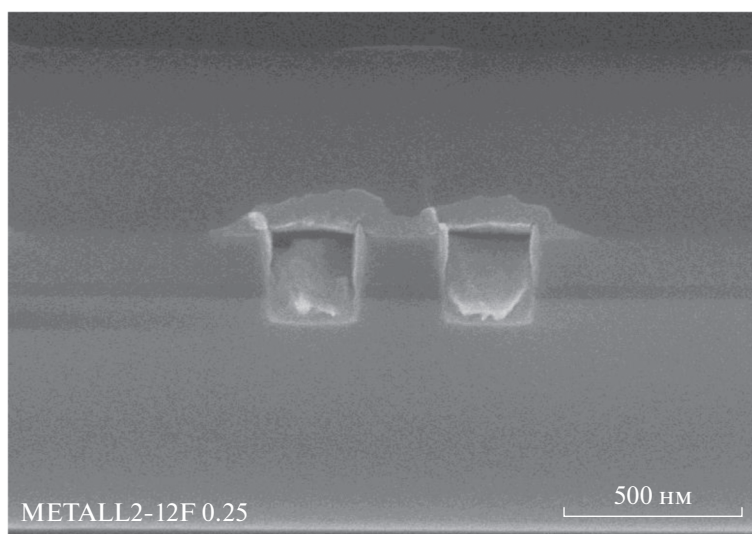


Рис. 3. Снимок РЭМ в режиме контраста одного уровня медной металлизации со структурой Si/SiO₂/TaN/Ta/Cu seed/Cu/CuSiN/пористый low-*k* диэлектрик.

формирования диэлектрического слоя CuSiN. Продувка в N₂.

На рис. 3 представлен снимок растрового электронного микроскопа (РЭМ) в режиме контраста одного уровня медной металлизации со структурой Si/SiO₂/TaN/Ta/Cu seed/Cu/CuSiN/пористый low-*k* диэлектрик.

Барьер CuSiN обычно используется как дополнительный к основному диффузионному барьеру (например, SiCN, позволяя улучшить адгезию к меди и существенно увеличить срок службы при испытаниях на электромиграцию [31]), так как в своем составе имеет 80% атомов меди (атомов кремния Si 12% и атомов азота N 8%), которые способны диффундировать в low-*k* диэлектрик, что и наблюдается на рис. 3.

4. ПЛАЗМОСТИМУЛИРОВАННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРА SiCN ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Формирование диэлектрического слоя SiCN включает в себя следующие этапы:

- предварительная обработка этиленом C₂H₄;
- формирование диэлектрического слоя SiCN на пластине за счет реакции двух потоков газов аммиака NH₃ и CH₃ на поверхности. Таким образом, на медных проводниках, представляющих собой параллельные линии, был сформирован диэлектрический барьер SiCN толщиной 8 нм.

На рис. 4 представлены снимки растрового электронного микроскопа в режиме контраста сформированных структур с диэлектрическим барьером SiCN.

Наличие светлой области над медными проводниками, которая наблюдается на рис. 4, свидетельствует о проникновении в пористый диэлектрик меди (наблюдается атомарная диффузия меди) и необходимости оптимизации режимов формирования барьерного слоя. Отсутствие некоторых медных проводников вызвано технологическими особенностями в процессе скола для получения снимков РЭМ.

Итогом эксперимента по PECVD формированию диэлектрических барьеров является тот факт, что создание тонкой и равномерной по толщине пленки требует высокой равномерности газовых и плазменных потоков по камере и оптимизации режимов формирования барьерных слоев, описанных в научно-технической литературе. Более того, использование данного метода для формирования диэлектрических барьеров нанометровой толщины, в случае близко расположенных линий может привести к слипанию материала в области краев. В этом случае будет затруднено дальнейшее осаждение диэлектрика в сформированные траншеи.

Одним из перспективных методов для устранения указанных выше проблем может оказаться атомно-слоевое осаждение [32]. Метод ALD позволяет сформировать на поверхности любой структуры равномерную по толщине пленку на большой площади пластины, что особенно важно в узких металлических линиях. Также, данный метод, из-за особенности технологии, позволяет сформировать пленку практически любой толщины (с точностью до атомного слоя) и обладает хорошей воспроизводимостью.

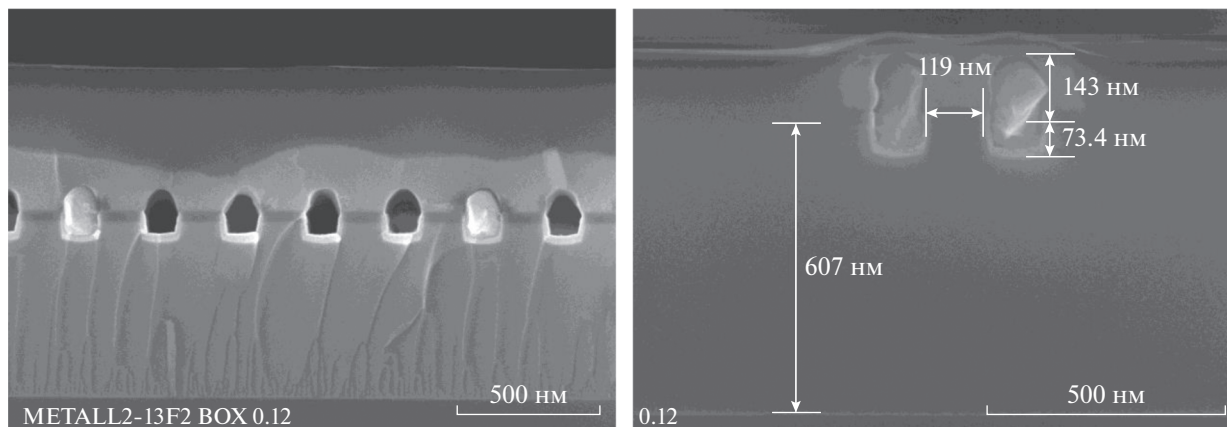


Рис. 4. Снимки РЭМ в режиме контраста одного уровня медной металлизации со структурой Si/SiO₂/TaN/Ta/Cu seed/Cu/ CuSiN/SiCN (толщина 8 нм)/пористый low-*k* диэлектрик.

5. АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРА AlN

В данной части работы исследовался материал нитрид алюминия AlN в качестве диффузионного барьера между открытыми участками меди и low-*k* диэлектриком в субтрактивном методе. В патенте [33] материал AlN использовался в качестве диффузионного барьера между медью и low-*k* диэлектриком в технологии Dual Damascene. В ALD способе нанесения пленки AlN в качестве одного из прекурсоров используется плазма NH₃. В статье [34] показано, что воздействие плазмы газа NH₃ на SiOCH диэлектрик приводит к замещению гидрофобных Si—CH₃ связей гидрофильными Si—OH связями, что, в свою очередь, приводит к изменению свойств диэлектрика (увеличение диэлектрической проницаемости за счет последующей адсорбции влаги). Однако в используемом нами подходе, барьерный слой AlN формируется до заполнения зазоров между медными проводниками, что исключает сам факт воздействия аммиачной плазмы на low-*k* диэлектрик.

Для нанесения диэлектрической пленки AlN на сформированные параллельные медные проводники использовалось оборудование Роснащенное генератором сверхвысокочастотной плазмы с частотой 2.45 ГГц. Установка работала в режиме удаленной плазмы (remote plasma); температура ALD процесса составляла 350°C. Продукты реакции удалялись с помощью газа азота N₂; в качестве несущего газа для генератора плазмы использовался аргон Ar. Подаваемая на генератор мощность составляла 2000 Вт. В качестве прекурсоров использовались триметилалюминий (ТМА) Al(CH₃)₃ и плазма аммиака NH₃. Процесс нанесения диэлектрической пленки AlN методом ALD представляет собой циклическое повторение следующих последовательных этапов до достижения необходимой толщины:

— обработка пластины прекурсором ТМА в течение 0.1 с и последующая продувка азотом N₂ в течение 8 с;

— обработка пластины плазмой газа NH₃ в течение 14 с и последующая продувка азотом N₂ в течение 4.5 с.

Процесс осаждения слоя AlN был реализован и на структуре (рис. 2), и на сплошном слое меди.

На рис. 5 в качестве примера показана измеренная карта толщины диэлектрической пленки по пластине диаметром 200 мм (целевая толщина AlN составляет 4 и 10 нм соответственно).

Из рис. 5 видно, что однородность нанесения диэлектрической пленки AlN по центру пластины достаточно хорошая, однако происходит нарушение равномерности по краям пластины. На данном этапе не стояла задача оптимизации процесса нанесения AlN, но, безусловно, на следующих этапах необходимо повысить однородность формирования пленки по поверхности пластины (не хуже 3%).

На структуру с медными проводниками, которые уже покрыты AlN, была нанесена пленка пористого OSG low-*k* диэлектрика со значением диэлектрической проницаемости 2.3 (целевое значение, измеренное на спутнике — кремниевая пластина со слоем диэлектрика толщиной 120 нм), а также пленка плотного OSG диэлектрика (без добавления структурообразующего ПАВ) со значением диэлектрической проницаемости 3.3 для формирования пластины спутника. На рис. 6 в качестве примера представлено схематичное изображение итоговой структуры с low-*k* диэлектриком.

На рис. 7 показана схема электрофизических измерений. Перед измерением емкости *C* между двумя параллельными медными проводниками проводились измерения емкости и сопротивления между контактными площадками (КП) одной

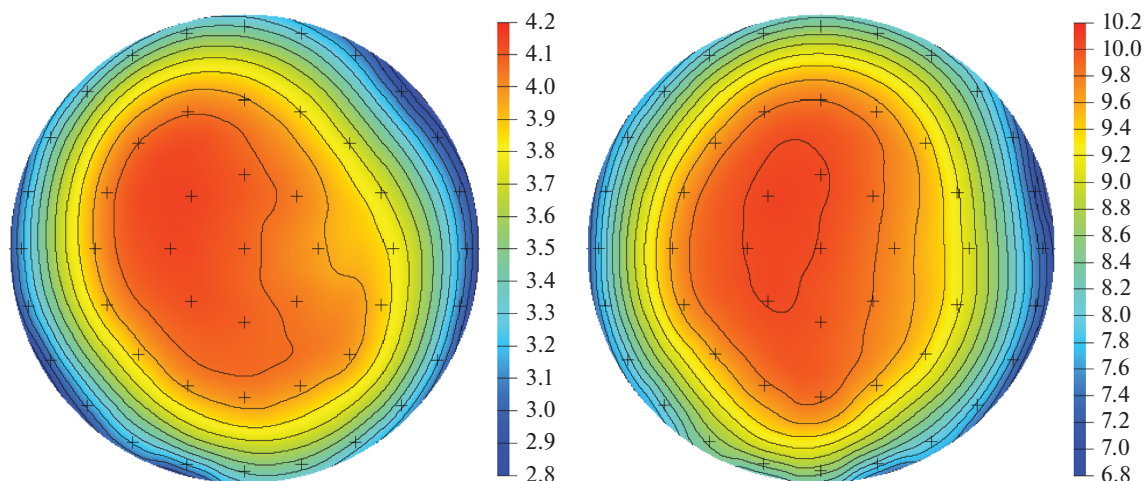


Рис. 5. Карта распределения толщины нанесенной ALD методом диэлектрической пленки по кремниевой пластине с целевым значением толщины AlN 4 и 10 нм соответственно.

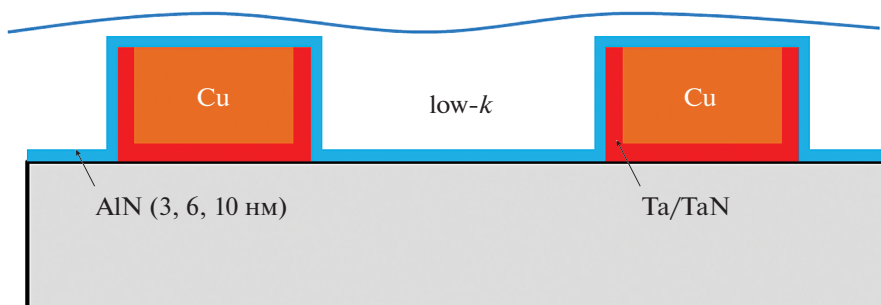


Рис. 6. Схематичное изображение тестовой структуры с low- k диэлектриком.

линии с целью определения целостности медных проводников после нанесения диэлектрика. Емкость между проводниками измерялась на частотах 1, 10, 100 и 1000 кГц; ток утечки измерялся между контактными площадками 1 и 3.

На рис. 8 представлены снимки растрового электронного микроскопа в режиме контраста сформированных структур с диэлектрическим барьером AlN толщиной 3, 6 и 10 нм соответственно.

Из рис. 8 видно, что для всех образцов не наблюдается видимой атомарной диффузии меди через диэлектрический барьер AlN.

На рис. 9 приведены данные измерения емкости на нескольких частотах f между двумя близлежащими медными линиями с расстоянием между проводниками 640 нм (толщина AlN составляет 3 нм; измерения проводились при температуре образцов 250°C) для образцов с пористым p -OSG low- k диэлектриком и плотным OSG диэлектриком.

В табл. 1 приведены значения тока утечки, измеренного между контактными площадками 1 и 3, для образцов с пористым p -OSG low- k диэлек-

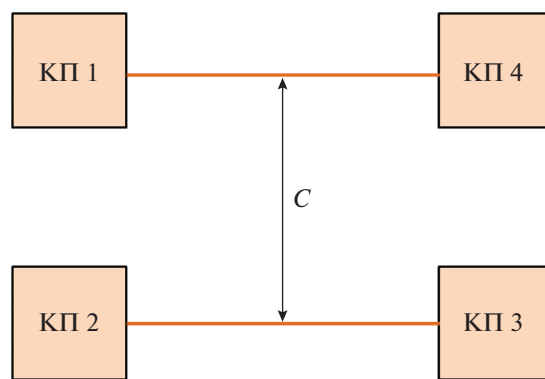


Рис. 7. Схема электрофизических измерений экспериментальных структур.

триком и плотным OSG диэлектриком (расстояние между медными линиями 640 нм; толщина AlN составляет 3 и 6 нм; измерения проводились при температуре образцов 250°C для удаления адсорбированной влаги из атмосферы.

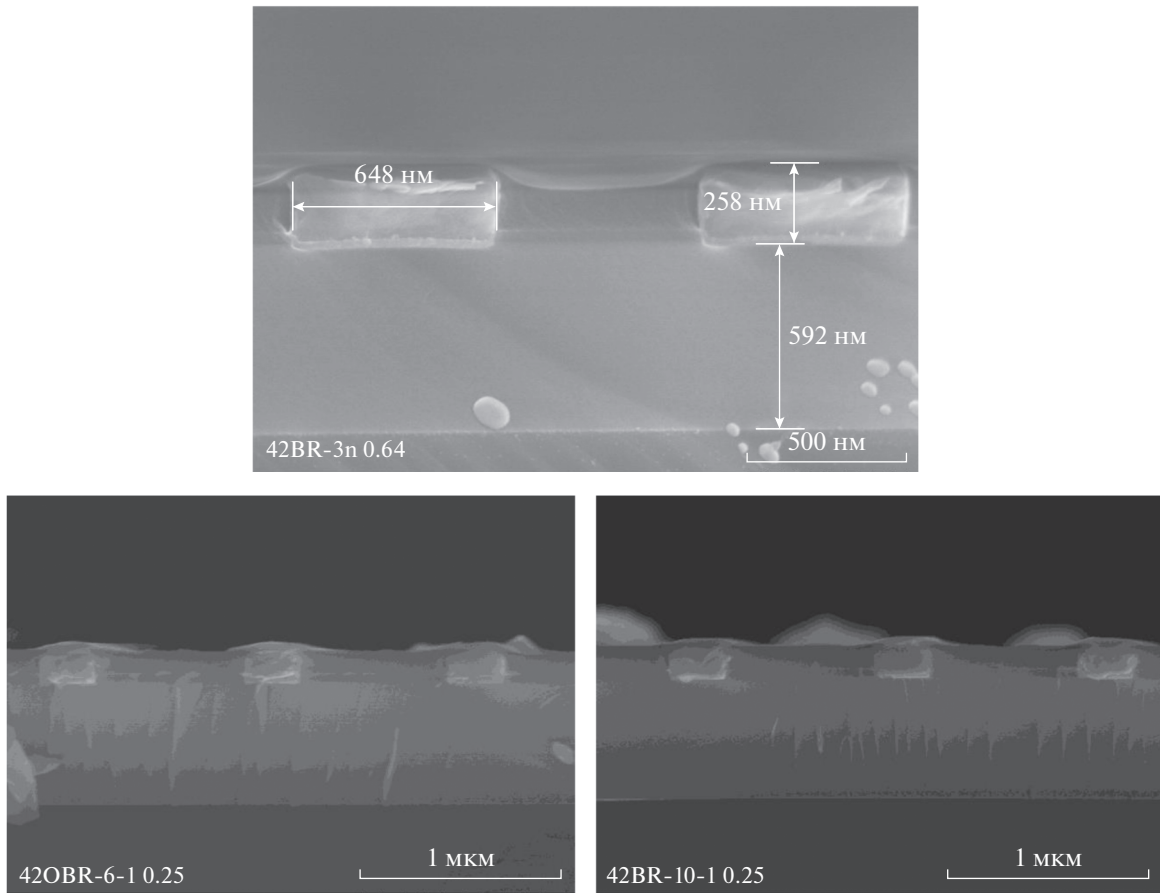


Рис. 8. Снимки РЭМ в режиме контраста одного уровня медной металлизации со структурой Si/SiO₂/TaN/Ta/Cu seed/Cu/AlN (толщина 3, 6 и 10 нм соответственно)/*p*-OSG low-*k* диэлектрик.

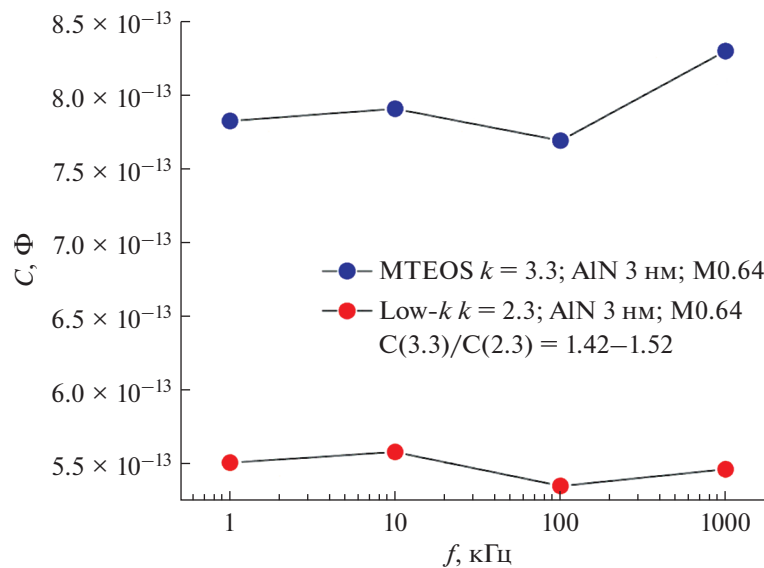


Рис. 9. Результаты измерений емкости C на нескольких частотах f между двумя близлежащими медными линиями с расстоянием между проводниками 640 нм (толщина AlN составляет 3 нм) для образцов с пористым *p*-OSG low-*k* диэлектриком и плотным OSG.

Таблица 1. Результаты измерения тока утечки (расстояние между медными линиями 640 нм; толщина AlN составляет 3 и 6 нм) для образцов с *p*-OSG low-*k* диэлектриком и плотным OSG диэлектриком

AlN (3 нм)		AlN (6 нм)	
OSG	<i>p</i> -OSG	OSG	<i>p</i> -OSG
ток утечки, А	ток утечки, А	ток утечки, А	ток утечки, А
1.19E-11	1.55E-10	6.20E-12	5.38E-11

Кроме того, по результатам электрофизических измерений видно (рис. 9), что разброс емкости по частоте не превышает ~5% относительно среднего значения в случае плотного диэлектрика OSG и не превышает ~2% в случае пористого *p*-OSG low-*k* диэлектрика, что свидетельствует о хорошей частотной стабильности сформированных образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе экспериментально исследованы методы нанесения диффузионных барьеров в субтрактивном методе между открытыми участками меди и low-*k* диэлектриком. Экспериментально были исследованы диэлектрические диффузионные барьеры, сформированные плазменным PECVD методом (CuSiN и SiCN) и ALD методом (AlN). Установлено, что атомно-слоевое осаждение имеет преимущества перед PECVD, так как позволяет формировать равномерные диэлектрические диффузионные барьеры нанометровой толщины. В случае с PECVD барьерами CuSiN и SiCN наблюдается существенная атомарная диффузия меди через открытые участки, что свидетельствует об отсутствии конформного покрытия металлического проводника диэлектрическим барьером. В случае диэлектрического барьера, полученного методом ALD, с толщиной слоя AlN более 3 нм на снимках растрового электронного микроскопа в режиме контраста не наблюдается видимой атомарной диффузии меди через слой пористого *p*-OSG диэлектрика. Электрофизические измерения емкости в диапазоне частот 1–1000 кГц между двумя близлежащими проводниками меди с расстоянием между проводниками 640 нм (при толщине AlN 3 нм) показали, что при использовании пористого *p*-OSG low-*k* диэлектрика итоговая емкость снижается в 1.4–1.5 раза, что соответствует отношению диэлектрических постоянных использованных плотного OSG и пористого *p*-OSG диэлектриков. Токи утечки для этих же структур уменьшаются на порядок при использовании пористого *p*-OSG low-*k* диэлектрика. Применение тонкого барьерного слоя AlN дает существенные преимущества для предотвращения атомарной диффузии меди в структуру диэлектрика, однако необходимо провести дополнительные исследования для оценки данного ALD барьерного слоя

на предотвращение диффузии ионов меди, что является наиболее актуальным для реальных структур межсоединений.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 18-29-27024 и 18-29-27022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Taiwan Semiconductor Manufacturing Company. [Online]. Available: https://www.tsmc.com/english/dedicatedFoundry/technology/logic/l_5nm.
2. Taiwan Semiconductor Manufacturing Company. [Online]. Available: https://www.tsmc.com/english/dedicatedFoundry/technology/future_rd.
3. International Roadmap for Devices and Systems (IRDS), 2020 Edition. [Online]. Available: <https://irds.ieee.org/>.
4. Maex K., Baklanov M.R., Shamiryani D., Lacopi F. et al. Low dielectric constant materials for microelectronics // Journal of Applied Physics. 2003. V. 93. № 11. P. 8793–8841.
5. Ovchinnikov I., Vishnevskiy A., Seregin D., Rezyanov A. et al. Evaluation of Mechanical Properties of Porous OSG Films by PFQNM AFM and Benchmarking with Traditional Instrumentation // Langmuir. 2020. V. 36. № 32. P. 9377–9387.
6. Michalak D., Blackwell J., Torres J. et al. Porosity scaling strategies for low-*k* films // Journal of Materials Research and Technology. 2015. V. 30. № 22. P. 3363–3385.
7. Lioni K., Volkens W., Magbitang T. et al. Toward successful integration of porous low-*k* materials: strategies addressing plasma damage // ECS Journal of Solid State Science and Technology. 2015. V. 4. № 1. P. N3071–N3083.
8. Jinnai B., Nozawa T., Samukawa S. Damage mechanism in low-dielectric (low-*k*) films during plasma processes // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. 2008. V. 26. № 6. P. 1926.
9. Frot T., Volkens W., Purushothaman S., Bruce R., Dubois G. Application of the Protection/Deprotection Strategy to the Science of Porous Materials // Advanced Materials. 2011. V. 23. № 25. P. 2828–2832.
10. de Marneffe J.-F., Yamaguchi T., Fujikawa M., Rezyanov A. et al. Use of a thermally degradable chemical vapor deposited polymer film for low damage plasma processing of highly porous dielectrics // Applied Electronic Materials. 2019. V. 1. № 12. P. 2602–2611.
11. Zhang L., Ljazouli R., Lefaucheux P., Tillocher T. et al. Damage Free Cryogenic Etching of a Porous Organos-

- ilica Ultralow-k Film // ECS Solid State Letters. 2012. V. 2. № 2. P. N5–N7.
12. Резванов А.А., Гуцин О.П., Горнев Е.С., Красников Г.Я. и др. Изобары адсорбции фторуглеродных соединений, выбранных для криогенного плазменного травления low-*k* диэлектриков // Электронная техника, серия 3, микроэлектроника. 2015. Т. 1. № 157. С. 49.
 13. Kaanta C., Bombardier S., Cote W.J., Hill W.R. et al. In Proceedings of Eighth International IEEE VLSI Multi-level Interconnection Conference (1991), pp. 144–152.
 14. Красников Г.Я., Валеев А.С., Шелепин Н.А., Гуцин О.П., Воротилов К.А., Васильев В.А., Аверкин С.Н. Способ изготовления медной многоуровневой металлизации СБИС // Патент на изобретение RU 2420827 C1, 10.06.2011.
 15. Валеев А.С., Шишко В.А., Ранчин С.О., Воротилов К.А., Васильев В.А. Способ изготовления многоуровневой металлизации интегральных схем с пористым диэлектрическим слоем в зазорах между проводниками // Патент на изобретение RU 2459313 C1, 20.08.2012.
 16. Валеев А.С., Красников Г.Я., Гвоздев В.А. // Патент на изобретение RUS 2486632 07.20.2011.
 17. Валеев А.С., Красников Г.Я. Технология изготовления внутрикристалльных и межкристалльных межсоединений современных СБИС (обзор, концепция развития) // Микроэлектроника. 2015. Т. 44. № 3. С. 180–201.
 18. Zhang L., de Marneffe J.-F., Heylen N., Murdoch G. et al. Damage free integration of ultralow-*k* dielectrics by template replacement approach // Applied Physics Letters. 2015. V. 107. № 9. P. 092901.
 19. Khoo K., Onuki J., Nagano T., Chonan Y.H. et al. Aspect Ratio Dependence of the Resistivity of Fine Line Cu Interconnects. // Japanese Journal of Applied Physics. 2007. V. 46. № 7A. P. 4070–4073.
 20. Gupta T. Copper Interconnect Technology. New York: Springer Science+Business Media, 2009. P. 423.
 21. Onuki J., Khoo K., Sasajima Y., Chonan Y. et al. Reduction in resistivity of 50 nm wide Cu wire by high heating rate and short time annealing utilizing misorientation energy // Journal of Applied Physics. 2010. V. 108. № 044302. P. 1–7.
 22. Edelstein D., Uzoh C., Cabral C.Jr., DeHaven P. et al. An optimal liner for copper damascene interconnects. In: McKerrow A.J., Shacham-Diamond Y., Zaima S., Ohba T., editors. Proceedings of the Advanced Metallization Conference 2001. 2002. P. 541–547.
 23. Cheng Y.L., Chiu T.J., Wei B.J., Wang H.J. et al. Effect of copper barrier dielectric deposition process on characterization of copper interconnects // Journal of Vacuum Science & Technology B. 2010. V. 26. № 3. P. 567–572.
 24. Hu C.K., Gignac L., Rosenberg R., Liniger E. et al. Reduced Cu interface diffusion by CoWP surface coating // Microelectronics and Reliability. 2003. V. 70. P. 406–411.
 25. Witt C., Yeap K.B., Lesniewska A., Wan D. et al. Proceedings of 2018 IEEE International Interconnect Technology Conference, Santa Clara, CA, USA. 2018. P. 54–56.
 26. Rezyanov A., Miakonkikh A., Seregin D., Vishnevskiy A. et al. Effect of terminal methyl group concentration on critical properties and plasma resistance of organosilicate low-*k* dielectrics // Journal of Vacuum Science & Technology A. 2020. V. 38. № 3. P. 033005.
 27. Liu C., Qi Q., Seregin D.S., Vishnevskiy A.S. et al. Effect of terminal methyl groups concentration on properties of organosilicate glass low dielectric constant films // Japanese Journal of Applied Physics. 2018. V. 57. № 7S2. P. 07MC01.
 28. Vishnevskiy A.S., Seregin D.S., Vorotilov K.A., Sigov A.S. et al. Effect of water content on the structural properties of porous methyl-modified silicate films // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2019. V. 97. № 2. P. 273–281.
 29. Nenashev R.N., Kotova N.M., Vishnevskii A.S., Vorotilov K.A. Effect of the Brij 30 porogen on the properties of sol-gel derived thin polymethylsiloxane films // Inorganic Materials. 2016. V. 52. № 9. P. 968–972.
 30. Entire encapsulation of Cu interconnects using self-aligned CuSiN film. US Patent 7524755B2.
 31. Chunn S., Gosset L.G., Michelon J., Girault V. et al. Cu surface treatment influence on Si adsorption properties of CuSiN self-aligned barriers for sub-65 nm technology node // Microelectronic Engineering. 2006. V. 83. № 11–12. P. 2094–2100.
 32. Oviroh P.O., Akbarzadeh R., Pan D., Coetzee R.A.M. et al. New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications // Science and Technology of Advanced Materials. 2019. V. 20. № 3. P. 465–496.
 33. Padhi D., Guggilla S., Demos A.T., Kumar B. et al. Aluminum nitride barrier layer // US patent US9646876B2.
 34. Urbanowicz A.M., Shamiryany D., Zaka A., Verdonck P. et al. Effects of He Plasma Pretreatment on Low-*k* Damage during Cu Surface Cleaning with NH₃ Plasma // Journal of The Electrochemical Society. 2010. V. 157. № 5. H565–H573.

ВЛИЯНИЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ПЛЕНОК ВОЛЬФРАМА НАНОМЕТРОВОЙ ТОЛЩИНЫ

© 2022 г. Р. В. Селюков¹ *, И. И. Амиров¹, В. В. Наумов¹

¹Ярославский филиал Физико-технологического института
им. К.А. Валиева РАН, ул. Университетская, 21, Ярославль, 150007 Россия,

*E-mail: rvselyukov@mail.ru

Поступила в редакцию 11.05.2022 г.

После доработки 11.07.2022 г.

Принята к публикации 11.07.2022 г.

Пленки W толщиной 5–40 нм, полученные методом магнетронного распыления и состоящие исходно из α -W и β -W, подвергались отжигам или ионно-плазменным обработкам при одинаковой температуре, не превышавшей 373 К. В пленках толщиной 20–40 нм в результате данных воздействий происходил фазовый переход β -W в α -W, который сопровождался 2–3-кратным уменьшением удельного сопротивления. Было найдено, что при отжиге полная трансформация β -W в α -W происходит за меньшее время, чем при ионно-плазменной обработке.

Ключевые слова: плазма, ионная бомбардировка, вольфрам, магнетронное распыление, удельное сопротивление, фазовый переход, рентгеновская дифракция, отжиг

DOI: 10.31857/S0544126922700120

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к пленкам α -W и β -W обусловлен перспективами их применения в микроэлектронике и спинтронике. В микроэлектронике тонкие пленки α -W могут использоваться в качестве металлизации в суб-10 нанометровой технологии изготовления интегральных схем вместо Cu [1, 2]. Электропроводность пленок W нанометровой толщины вследствие меньшей длины свободного пробега электронов — больше, чем у Cu [3, 4], поэтому удельное электрическое сопротивление ρ дорожек вольфрамовой металлизации оказывается ниже, чем ρ медной металлизации при ширине дорожек менее 15 нм [1]. Для целей спинтроники подходят пленки β -W, которые обладают гигантским спиновым эффектом Холла [5–7]. Однако получение однофазных пленок W затруднено, так как при обычно используемой технологии их осаждения методом магнетронного распыления образуются пленки смешанного фазового состава, состоящие из α - и β -фаз, с высокой и низкой электропроводностью соответственно [8–15]. Поэтому в последнее время разрабатываются различные методы осаждения пленок, состоящих или только из α - или только из β -фазы W [16–21]. Для получения пленок, состоящих только из α -фазы W, разрабатываются методы осаждения из газовой фазы [18], атомно-слоевого осаждения [19] и осаждения с использованием более плотной плазмы [20,

21]. Было показано, что при осаждении W добавление к магнетронному разряду ВЧ индукционного разряда приводит к уменьшению ρ пленки толщиной 20 нм более чем в два раза за счет формирования в ней только α -W [20]. Повышение электропроводности пленок W смешанного α - и β -фазового состава путем трансформации их в α -W осуществляется путем отжига, например, в [9] переход из β - в α -фазу был осуществлен быстрым термическим отжигом при 923 К в течение 60 с. Кроме того, пленки W, полученные методом магнетронного распыления при высокой температуре, содержат преимущественно α -фазу, а полученные при низкой температуре (~300 К), содержат β -фазу. Данная фаза является неустойчивой и может трансформироваться в α -фазу уже при комнатной температуре через 10–20 ч [10], но для полной фазовой трансформации проводят отжиг при температуре до 1123–1223 К [11, 12], однако такой отжиг несовместим с технологией микроэлектроники. В [13, 14] установлено влияние напряжений на фазовый состав пленок W, однако механизм перехода β -фазы в α -фазу остается неясным [10, 15]. Одним из факторов, влияющих на ρ и фазовый состав пленок, является ионная бомбардировка. Так, в [22] было обнаружено, что при обработке пленок Co в аргоновой плазме с энергией ионов около 20 эВ наблюдалось как уменьшение, так и увеличение ρ в зависимости от усло-

вий обработки. Такое изменение ρ обусловлено комплексным воздействием ионной бомбардировки и отжига. Низкоэнергетическая ионная бомбардировка влияет также на напряжения в пленках Ti [23] и Cr [24].

Целью данной работы являлось исследование влияния ионной бомбардировки, проводимой в плазме ВЧ индукционного разряда (здесь и далее — ионно-плазменной обработки), на фазовый состав и ρ пленок W толщиной 5–40 нм, полученных методом магнетронного распыления при различных условиях.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Пленки W толщиной $h = 5, 10, 20$ и 40 нм осаждались методом магнетронного распыления на установке SCR-650 “Tetra” (Alcatel). Для распыления мишени W чистотой 99.95% использовался Ag чистотой 99.995%, рабочее давление Ag составляло 0.2 Па. Остаточное давление было равно 5×10^{-5} Па, ВЧ мощность на мишени была равна 300 Вт. Пленки W осаждали на поверхность окисленных пластин Si (100) диаметром 100 мм при температуре 300 К с плавающим потенциалом на подложке. Пленка с $h = 20$ нм осаждалась также при 773 К с плавающим потенциалом на подложке. Кроме того, пленки W с $h = 20$ и 40 нм осаждались при 300 К с приложением ВЧ смещения, формирующего на подложке постоянный потенциал -20 В. После осаждения пленок металла пластины Si разрезали на образцы размером $\sim 10 \times 10$ мм.

Обработку образцов проводили в реакторе плотной аргоновой плазмы ВЧ индукционного разряда подробно описанном в [25]. В камере находился ВЧ электрод, на который с использованием загрузочного устройства устанавливалась алюминиевая пластина с образцами. Ионно-плазменную обработку (ИПО) осуществляли в стационарном режиме при температуре ~ 300 К и в нестационарном режиме, когда образец нагревался в плазме в процессе ИПО. В первом случае образец помещался на алюминиевом держателе на теплопроводящей вакуумной смазке, а во втором случае он лежал на держателе без отвода тепла и подвергался ионной бомбардировке с одновременным нагревом. Для того чтобы выделить влияние нагрева на свойства пленки W, на держатель помещали дополнительно образец, обращенный пленкой металла к поверхности алюминиевого держателя. В этом случае ионно-плазменной обработке подвергалась тыльная сторона подложки, а пленка W подвергалась только сопутствующему плазменному отжигу (ПО). Для определения влияния времени обработки ИПО и ПО на электропроводность проводились циклические обработки: после каждой обработки образец извлекался на атмосферу, измерялось его ρ , затем обработку повторяли и снова измеряли ρ .

Условия ионно-плазменной обработки были следующими: рабочее давление было равно 0.15 Па, расход Ag был равен 20 ст. см³/мин, ВЧ мощность, подаваемая на индуктор, равнялась 800 Вт, частота была равна 13.56 МГц. Образец обрабатывался при плавающем потенциале на подложке, при этом средняя энергия ионов была равна ~ 20 эВ [25]. Энергия ионов была ниже порога распыления W, равного 35 эВ [26]. Длительность ИПО изменяли в диапазоне 60–480 с. Плотность ионного тока равнялась 4.2 мА/см², что соответствует плотности ионного потока 2.6×10^{16} ион/(см² с) и плотности мощности ионного потока ~ 0.1 Вт/см². Так как нагрев образца в плазме низкого давления обусловлен ионной бомбардировкой [27], то оценки показывают, что при таких условиях образец за 60 с обработки нагревался до температуры не более 313 К. Часть образцов подвергалась ИПО при подаче на держатель ВЧ напряжения с частотой 13.56 МГц и мощностью 36 Вт, при этом на образце формировался постоянный потенциал -20 В.

Анализ морфологии поверхности пленок проводили с использованием СЭМ Supra-40 (Carl Zeiss). Съемку θ - 2θ дифрактограмм проводили на дифрактометре ДРОН-3М с использованием трубки с медным анодом и графитового кристалл-монокроматора. Поверхностное сопротивление пленок W определяли четырехзондовым методом. Толщину пленок измеряли с использованием СЭМ на сколе пластины Si с нанесенной пленкой W. Из измерений поверхностного сопротивления и h определяли ρ . Погрешность определения ρ определялась, главным образом, погрешностью измерения толщины пленки.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы пленок W $h = 20$ и 40 нм, осажденных при комнатной температуре с плавающим потенциалом на подложке, показывают присутствие α -W и β -W (рис. 1а и б). Фаза α -W идентифицируется по пику (110), расположенному при $2\theta \sim 40^\circ$, а фаза β -W по пикам (200), (210) и (211), расположенным при $2\theta \sim 35^\circ, 39^\circ$ и 43° , соответственно [13, 15–17, 20]. Материал, находящийся в α -фазе, имеет текстуру (110), характерную для пленок ОЦК металлов, осажденных на неориентирующие подложки, а β -W, не имеет текстуры. На дифрактограмме пленки с $h = 40$ нм интенсивность пика α -W (110) относительно интенсивности пика β -W (210) больше, чем на дифрактограмме пленки с $h = 20$ нм, что указывает на большую долю α -W в случае более толстой пленки. Исходная пленка с $h = 10$ нм также содержит β -W (рис. 1в), дифракционные пики, относящиеся к α -W, не наблюдались. Пики, относящиеся к β -W, сравнительно широкие, что указывает на нанокристаллическую структуру данной фазы W

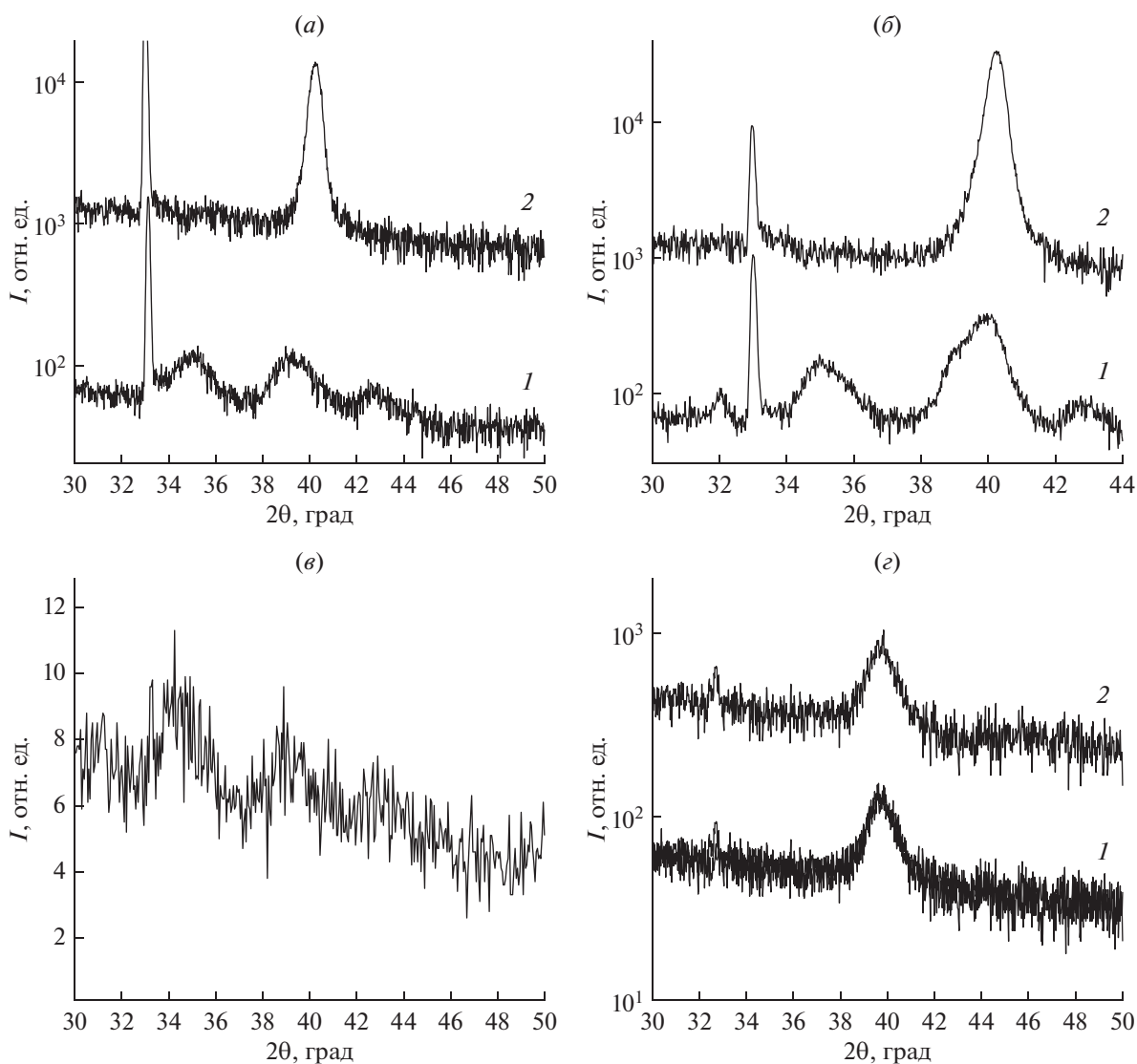


Рис. 1. Дифрактограммы пленок W толщиной 20 нм (а), 40 нм (б), исходной пленки толщиной 10 нм (в), осажденных при 300 К, а также пленки W 20 нм, осажденной при 773 К (з), исходных (1) и после ионно-плазменной обработки (2).

пленке. На дифрактограмме 5 нм пленки дифракционные пики отсутствуют. Это свидетельствует, что данная пленка также является нанокристаллической. На рис. 1 приведены также дифрактограммы пленок W 20 и 40 нм, подвергнутых ИПО в течение 120 с (кривые 2 на рис. 1а, б, з). Из них следовало, что ИПО этих пленок приводила к фазовому переходу, в результате которого в пленках оставалась только фаза α -W, количество которой при этом существенно увеличивалась.

Дифрактограммы пленки 20 нм, осажденной при 773 К, исходной и подвергнутой ИПО (рис. 1з) показали, что до и после ИПО пленка содержит только фазу α -W с текстурой (110). Интенсивность, а также полуширина дифракционного пика α -W (110) в результате ИПО не изменялась, что говорило об отсутствии изменений микроструктуры.

Фазовый состав исходной 40 нм пленки W был неоднородным по поверхности пластины, в частности, некоторые образцы содержали только α -W и имели низкое удельное сопротивление. На рис. 2 представлены СЭМ изображения и дифрактограммы такого образца в сравнении с таковыми для двухфазного образца, взятого из той же пластины. В первом случае ρ было равно 64 мкОм см, во втором случае — 120 мкОм см. Видно, что однофазная пленка однородна и состоит из зерен, имеющих поверхность в виде системы параллельных полос. Поверхность двухфазной пленки представляет собой систему светлых зерен с параллельными полосами на темной поверхности. Сравнение двух образцов разного фазового состава позволяет утверждать, что α -W в пленках состоит из таких зерен, а β -W присутствует в виде мелкозернистой

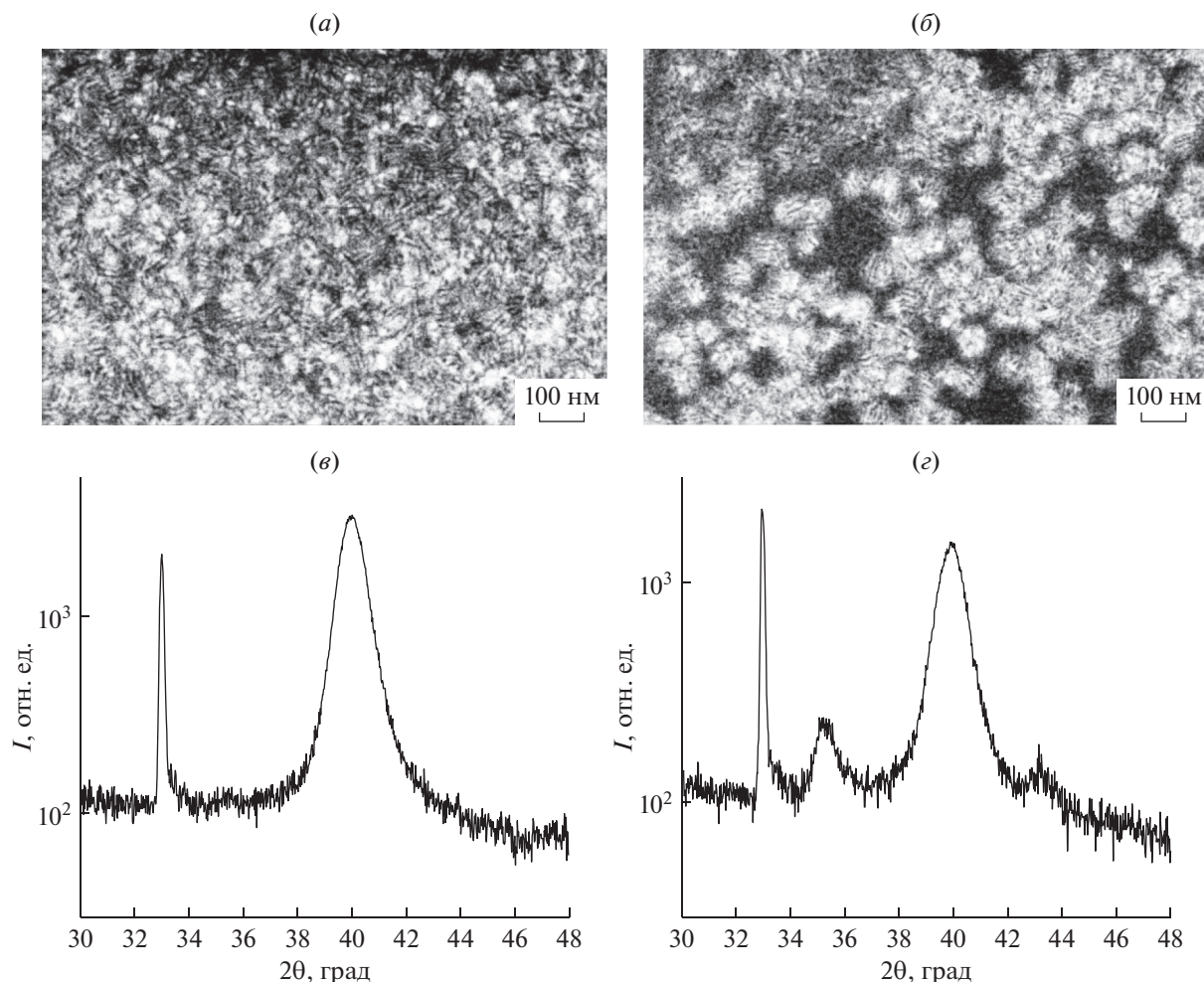


Рис. 2. СЭМ изображения исходных однофазной (а) и двухфазной (б) пленки W толщиной 40 нм, а также дифрактограммы данных однофазной (в) и двухфазной (г) пленки.

темной на СЭМ изображениях фракции. Такой вывод подтверждается анализом морфологии поверхности исходных пленок W с $h = 20$ и 40 нм, осажденных при комнатной температуре с плавающим потенциалом на подложке, проведенным до и после ИПО (рис. 3). Обе исходные пленки содержали α - и β -фазы. В обоих случаях наблюдаются светлые зерна на фоне темной однородной поверхности. Однако площадь, занимаемая светлыми зернами, а также размеры таких зерен были больше на более толстой пленке с более высоким содержанием α -W. Морфология поверхности пленки с $h = 40$ нм после ИПО (рис. 3в), в результате которой ее ρ уменьшилось почти в 3 раза, стала похожей на морфологию поверхности пленки только с фазой α -W (рис. 2а). На ней возникли такие же большие светлые области, доля темной поверхности, относящаяся к β -фазе, существенно уменьшилась. СЭМ изображения 20 и 40 нм пленок, полученных со смещением на подложке -20 В, качественно были такими как это показано на

рис. 3. Подобное изменение морфологии поверхности наблюдалось ранее при ИПО 100 нм пленки Pt, выполненной при таких же условиях, когда также происходил рост латеральных размеров объектов на поверхности, межзеренные границы становились менее выраженными [28]. В обоих случаях данная морфология может объясняться усилением поверхностной диффузии, обусловленным ионной бомбардировкой, что приводит к сглаживанию поверхности.

ИПО пленок W с $h = 20$ и 40 нм, осажденных при 300 К с плавающим потенциалом на подложке, проведенная в течение 120 с без охлаждения, показала, что ρ пленок уменьшилась в 2.3–2.7 раз (рис. 4а), в результате последующих обработок ρ не менялось. ИПО и ПО пленки с $h = 40$ нм привели к одинаковому уменьшению ρ в 2.5 раза. Для 20 нм пленки ПО привел к уменьшению ρ в 2.7 раз, тогда как ИПО уменьшила ρ в 2.3 раза. Серия ПО и ИПО в таком же режиме, но при длительности отдельной обработки 480 с привела к

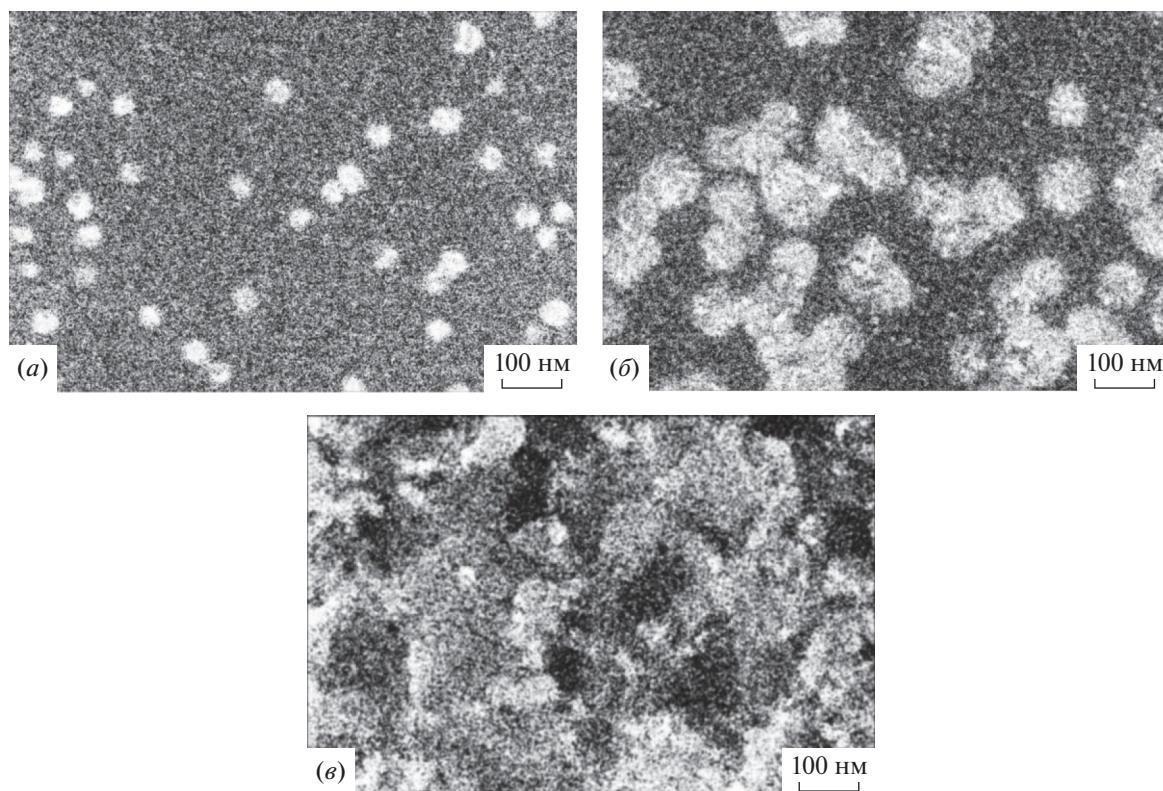


Рис. 3. СЭМ изображения пленок W, исходных толщиной 20 нм (а), 40 нм (б), а также 40 нм пленки после ИПО в течение 120 с (в).

такому же результату: ПО пленки 20 нм привел к уменьшению ρ в 2.8 раз, а ИПО – в 2.4 раза, ПО и ИПО 40 нм пленки уменьшили ρ в 2.6 раз. С другой стороны, циклические ИПО пленок 20 и 40 нм, проведенные при охлаждении образцов в течение 180 с, не привели к изменениям ρ . Такая же серия обработок только с уменьшением времени отдельной обработки до 90 с показала, что ρ пленок уменьшалась в 2.7 раза в первые два–три цикла обработки (270 с), а далее не изменялась (рис. 4б). Исключение составляет серия ИПО пленки W с $h = 20$ нм, в результате которой ρ уменьшалась без выхода на стационарное значение. Однако если циклическую обработку пленок W 20 и 40 нм проводить в течение 60 с, то примерно линейное уменьшение ρ наблюдалось только в результате ПО, а при ИПО после незначительного начального падения ρ пленок с $h = 20$ и 40 нм оставалось постоянным (рис. 4в). Для пленок W 20 и 40 нм, полученных со смещением на подложке, были получены такие же результаты. Таким образом, в результате ПО для длительности отдельной обработки с 60–90 с наблюдается более быстрое уменьшение ρ чем при ИПО. Более сильное влияние ИПО и ПО на ρ пленок W с увеличением длительности обработки объясняется более высокой температурой образцов. При ИПО характер изменения ρ такой же, но скорость ее изменения

меньше. Если ПО и ИПО проводить при более высокой энергии ионов при подаче ВЧ мощности на держатель и потенциале самосмещения, равном -20 В и времени обработки 60 с (рис. 4з), то изменение ρ было аналогичным тому, что наблюдалось, когда ИПО длилось 90 с без подачи ВЧ смещения (рис. 4ж). Более быстрое падение ρ в режиме со смещением, чем без смещения можно объяснить более быстрым нагревом пленки, обусловленной высокой энергией ионов, бомбардирующих поверхность образцов в первом случае.

Пленки с $h = 5$ и 10 нм также были подвергнуты серии ИПО и ПО в режимах с длительностью обработки 60 с и 120 с. В отличие от более толстых пленок, осажденных в таком же режиме, ПО и ИПО не оказали заметного воздействия на ρ , за исключением уменьшения ρ на 3–8% в результате первой ИПО (рис. 5).

ИПО и ПО пленок W 20 нм пленки W, осажденной при 773 К также не влияли на ρ пленки, которое равнялось 90 мкОм см. Изменения ρ , а также фазового состава пленок W толщиной 5–40 нм, полученных в разных условиях осаждения до и после ИПО приведены в табл. 1.

Приведенные результаты позволяют предложить следующее объяснение наблюдаемых изменений ρ пленок W, подвергнутых ИПО и ПО. Из-

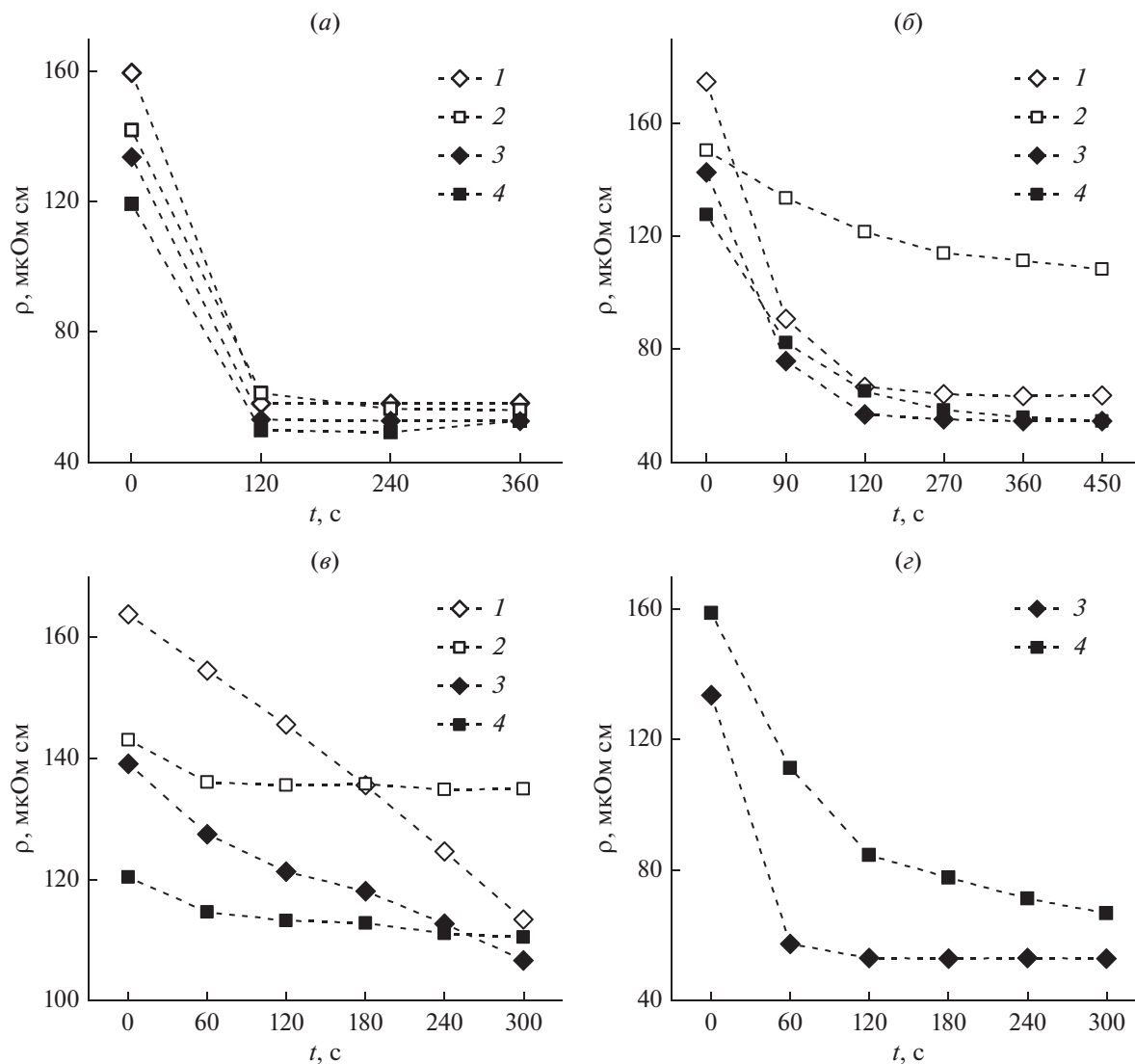


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления ρ пленок W толщиной 20 нм (1, 2) и 40 нм (3, 4) от суммарного времени ПО (1, 3) и ИПО (2, 4). Длительность одной обработки: 120 с (а), 90 с (б), 60 с (в), 60 с при смещении -20 В на подложке (г).

вестно, что β -W обладает удельным сопротивлением, много большим такового для α -W [6, 12, 15] и согласно СЭМ изображениям в исходных пленках 20 нм доминирует β -W, а в пленках 40 нм для большинства образцов обе фазы представлены в сопоставимых количествах или доминирует α -W (см. рис. 1–3). Наблюдаемое уменьшение ρ 20–40 нм пленок в результате ИПО и ПО в 2–3 раза можно объяснить фазовым переходом. Более сильный эффект влияния ИПО и ПО на пленки W с $h = 40$ нм, чем на 20 нм пленки, можно объяснить тем, что в первом случае содержание α фазы в пленке было больше. Наблюдение фазового перехода в пленках W 20 и 40 нм при слабом их нагреве согласуется с результатами работ [9–11]. Кроме того, по сужению дифракционных максимумов можно судить о существенном улучшении микроструктуры пленок

(см. рис. 1). Согласно формуле Шеррера полуширина дифракционного пика обратно пропорциональна среднему размеру области когерентного рассеяния (ОКР) [29]. Таким образом, увеличение размеров ОКР также может способствовать уменьшению сопротивления пленок [30].

Влияние ионной бомбардировки на фазовый переход β - в α -фазу проявляется в более сильном влиянии ПО по сравнению с ИПО на уменьшение ρ пленок. Это следовало из экспериментов с циклической обработкой при небольших временах обработки (60, 90 с). Данное явление нельзя объяснить разными температурами пленок при ПО и ИПО. Отдельные эксперименты с образцами, на которые пленка W была нанесена на обе стороны, показали, что и в этом случае ПО сильнее, чем ИПО влиял на ρ пленки. Влияние ион-

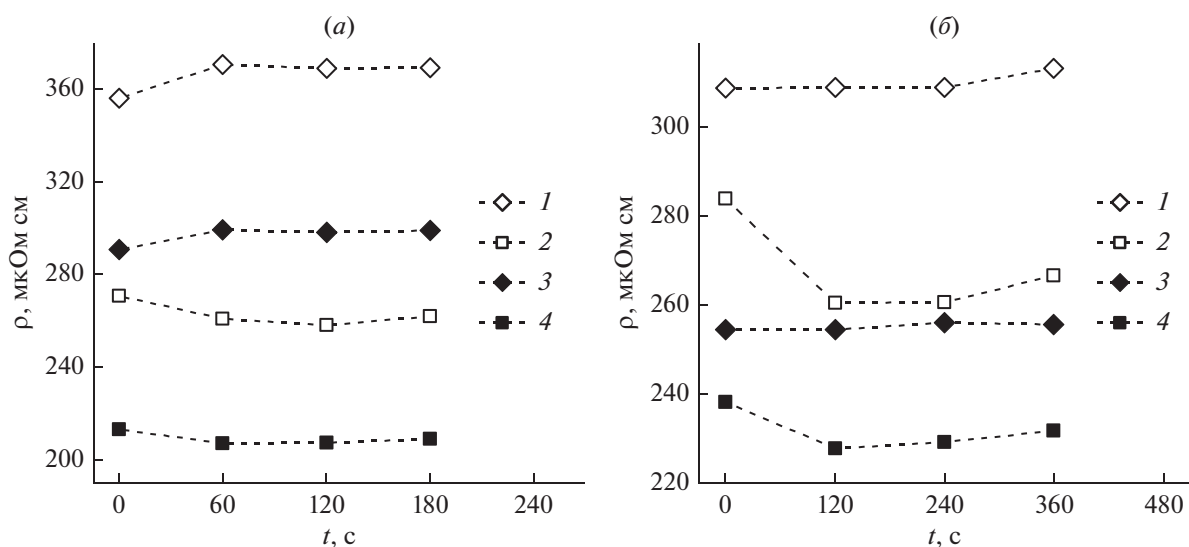


Рис. 5. Зависимость ρ пленок W толщиной 5 нм (1, 2) и 10 нм (3, 4) от суммарного времени ПО (1, 3) и ИПО (2, 4). Длительность одной обработки 60 с (а) и 120 с (б).

ной бомбардировки на фазовый переход подтверждается также тем, что эффект влияния ИПО пленок при подаче ВЧ напряжения был меньше, чем эффект ПО. Известно, что ИПО в условиях, сходных с исследованными в данной работе, за счет усиления зернограничной диффузии может увеличивать сжимающие напряжения в пленках, как это было показано для пленок Cr [24, 31]. Можно предположить, что и в случае пленки W в результате ионной бомбардировки происходит усиление сжимающих напряжений, которое препятствует фазовому переходу [32], например, из-за искажения формы элементарной ячейки [33]. Одинаковое влияние ИПО и ПО при обработке длительностью 120 с и более, может быть объяснено тем, что в этом случае в результате более сильного нагрева пленки W происходит отжиг внутренних напряжений. Слабое влияние ИПО и

ПО на пленки с $h = 5$ и 10 нм, может объясняться тем, что в отсутствии α -фазы β -фаза является стабильной. Данный вывод согласуется с результатами работы [32], где было показано, что нанокристаллический β -W сравнительно стабилен. Надо отметить, что пленки W с $h = 20$ и 40 нм, осажденные при подаче смещения на подложку -20 В, показывают качественно такие же результаты, что и пленки, осажденные при плавающем потенциале, что можно объяснить сходством их исходной микроструктуры.

Полученные результаты свидетельствуют, что для получения высокопроводящих пленок α -W процесс их нанесения необходимо проводить при высокой плотности ионного потока низкой энергии. Такой вывод был сделан также в [20, 21], где пленки α -W толщиной 40 нм, полученные при комнатной температуре, обладали $\rho = 20$ –30 $\mu\text{Oм см}$.

Таблица 1. Фазовый состав и удельное сопротивление ρ пленок W, полученных при разных условиях, до и после ИПО

h , нм	До ИПО		После ИПО	
	фазовый состав	ρ , $\mu\text{Oм см}$	фазовый состав	ρ , $\mu\text{Oм см}$
5 (300 К)	—	320	—	320
10 (300 К)	β -W	260	β -W	260
20 (300 К)	$(\alpha + \beta)$ -W	160	α -W	60
40 (300 К)		112		40
20 (773 К)	α -W	88		90
40 (773 К)		74		74
20 (300 К, -20 В)	$(\alpha + \beta)$ -W	140		60
40 (300 К, -20 В)		108		42

В нашей работе в результате ПО и ИПО 40 нм пленок было получено $\rho = 40$ мкОм см.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование влияния ИПО и ПО в аргоновой плазме ВЧ индукционного разряда двухфазных пленок W толщиной 20–40 нм показало, что в результате обработок происходила трансформация в однофазную пленку, которая сопровождалась уменьшением ее удельного сопротивления пленок в 2–3 раза. Такая же обработка пленок W толщиной 5–10 нм, состоящих преимущественно из β фазы, не приводила к изменению фазового состава пленок и изменению их электрического сопротивления. Было обнаружено, что при плазменном отжиге трансформация происходит быстрее, чем при ИПО с той же температурой. Полученные результаты свидетельствуют, что ионно-плазменная обработка пленок W является эффективным способом влияния на их фазовый состав и электропроводность.

СЭМ исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур”.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Министерства науки и высшего образования РФ по теме № FFNN-2022-0017, частично поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 18-29-27017.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Choi D., Barmak K. On the potential of tungsten as next-generation semiconductor interconnects // *Electronic Materials Letters*. 2017. V. 13. № 5. P. 449–456. <https://doi.org/10.1007/s13391-017-1610-5>
2. Barmak K., Ezzat S., Gusley R., Jog A., Kerdsonpanya S., Khaniya A., Milosevic E., Richardson W., Sentosun K., Zangiabadi A., Gall D., Kaden W.E., Mucciolo E.R., Schelling P.K., West A.C., Coffey K.R. Epitaxial metals for interconnects beyond Cu // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2020. V. 38. № 3. 033406. <https://doi.org/10.1116/6.0000018>
3. Choi D., Liu X., Schelling P.K., Coffey K.R., Barmak K. Failure of semiclassical models to describe resistivity of nanometric, polycrystalline tungsten films // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. № 10. 104308. <https://doi.org/10.1063/1.4868093>
4. Ligot J., Benayoun S., Hantzpergue J.J. Characterization and modeling of electrical resistivity of sputtered tungsten films // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2001. V. 19. № 3. P. 798–804. <https://doi.org/10.1116/1.1355759>
5. Pai C.-F., Liu L., Li Y., Tseng H.W., Ralph D.C., Buhrman R.A. Spin transfer torque devices utilizing the giant spin Hall effect of tungsten // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. № 12. 122404. <https://doi.org/10.1063/1.4753947>
6. Hao Q., Chen W., Xiao G. Beta (β) tungsten thin films: Structure, electron transport, and giant spin Hall effect // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106. № 18. 182403. <https://doi.org/10.1063/1.4919867>
7. Datta S., Salahuddin S., Behin-Aein B. Non-volatile spin switch for Boolean and non-Boolean logic // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. № 25. 252411. <https://doi.org/10.1063/1.4769989>
8. Vink T.J., Walrave W., Daams J.L.C., Dirks A.G., Somers M.A.J., van den Aker K.J.A. Stress, strain, and microstructure in thin tungsten films deposited by dc magnetron sputtering // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 74. № 2. P. 988–995. <https://doi.org/10.1063/1.354842>
9. O’Keefe M.J., Grant J.T. Phase transformation of sputter deposited tungsten thin films with A-15 structure // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. № 12. P. 9134–9141. <https://doi.org/10.1063/1.362584>
10. Rosnagel S.M., Noyan I.C., Cabral C., Jr. Phase transformation of thin sputter-deposited tungsten films at room temperature // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 2002. V. 20. № 5. P. 2047–2051. <https://doi.org/10.1116/1.1506905>
11. Karabacak T., Wang P.-I., Wang G.-C., Lu T.-M. Phase transformation of single crystal β -tungsten nanorods at elevated temperatures // *Thin Solid Films*. 2005. V. 493. № 1–2. P. 293–296. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.06.059>
12. Choi D., Wang B., Chung S., Liu X., Darbal A., Wise A., Nuhfer N.T., Barmak K., Warren A.P., Coffey K.R., Toney M.F. Phase, grain structure, stress, and resistivity of sputter-deposited tungsten films // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2011. V. 29. № 5. 051512. <https://doi.org/10.1116/1.3622619>
13. Girault B., Eyidi D., Goudeau P., Sauvage T., Guerin P., Le Bourhis E., Renault P.-O. Controlled nanostructuring of polycrystalline tungsten thin films // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. № 17. 174310. <https://doi.org/10.1063/1.4803699>
14. Lee J.-S., Cho J., You C.-Y. Growth and characterization of α and β -phase tungsten films on various substrates // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2016. V. 34. № 2. 021502. <https://doi.org/10.1116/1.4936261>
15. Barmak K., Liu J., Harlan L., Xiao P., Duncan J., Henkelman G. Transformation of topologically close-packed β -W to body-centered cubic α -W: Comparison of experiments and computations // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 147. № 15. 152709. <https://doi.org/10.1063/1.4995261>
16. Narasimham A.J., Medikonda M., Matsubayashi A., Khare P., Chong H., Matyi R. J., Diebold A., LaBella V.P. Fabrication of 5–20 nm thick β -W films // *AIP Advances*. 2014. V. 4. № 11. 117139. <https://doi.org/10.1063/1.4903165>
17. Chattaraj A., Balal M., Yadav A.K., Barman S.R., Sinha A.K., Jha S.N., Joulie S., Serin V., Claverie A., Kumar V., Kanjilal A. Unravelling oxygen driven α to β phase transformation in tungsten // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. 14718. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71650-2>

18. *Ivanov I.P., Sen I., Keswick P.* Electrical conductivity of high aspect ratio trenches in chemical-vapor deposition W technology // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2006. V. 24. № 2. P. 523–533.
<https://doi.org/10.1116/1.2166859>
19. *Yang M., Aarnink A.A.I., Schmitz J., Kovalgin A.Y.* Low-resistivity α -phase tungsten films grown by hot-wire assisted atomic layer deposition in high-aspect-ratio structures // *Thin Solid Films.* 2018. V. 646. P. 199–208.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.12.011>
20. *Lee S.J., Kim T.H., Jeong B.-H., Kim K.N., Yeom G.Y.* Properties of tungsten thin film deposited using inductively coupled plasma assisted sputtering for next-generation interconnect metal // *Thin Solid Films.* 2019. V. 674. P. 64–70.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.01.051>
21. *Kim T.H., Kim K.N., Kim D.W., Yeom G.Y.* Characteristics of W thin film deposited by indirect inductively coupled plasma assisted sputtering // *Mater. Express.* 2020. V. 10. № 6. P. 827–833.
<https://doi.org/10.1166/mex.2020.1775>
22. *Амиров И.И., Селюков Р.В., Наумов В.В., Горлачев Е.С.* Влияние условий нанесения и ионно-плазменной обработки тонких пленок кобальта на их электропроводность // *Микроэлектроника*, 2021. Т. 50. № 1. С. 1–7.
<https://doi.org/10.31857/S0544126921010038>
23. *Селюков Р.В., Изюмов М.О., Наумов В.В., Мазалецкий Л.А.* Формирование текстуры (100) в тонких пленках Ti под действием низкоэнергетической ионной бомбардировки // *Письма в ЖТФ.* 2021. Т. 47. № 23. С. 35–39.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2021.23.51782.18890>
24. *Бабушкин А.С., Уваров И.В., Амиров И.И.* Влияние низкоэнергетической ионно-плазменной обработки на остаточные напряжения в тонких пленках хрома // *ЖТФ.* 2018. Т. 88. № 12. С. 1845–1852.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2018.12.46786.37-18>
25. *Amirov I.I., Izumov M.O., Naumov V.V., Gorlachev E.S.* Ion-plasma sputtering of Co and Mo nanometer thin films near the sputtering threshold // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2021. V. 54. № 6. 065204.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/abc3ed>
26. *Yamamura Y., Tawara H.* Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence // *At. Data Nucl. Data Tables.* 1996. V. 62. № 2. P. 149–253.
<https://doi.org/10.1006/adnd.1996.0005>
27. *Магунов А.Н.* Теплообмен неравновесной плазмы с поверхностью. М.: Физматлит. 2005. 312 с.
28. *Селюков Р.В., Изюмов М.О., Наумов В.В.* Влияние низкоэнергетической ионно-плазменной обработки на морфологию поверхности пленок Pt с различной остротой кристаллической текстуры // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2020. № 8. С. 26–33.
<https://doi.org/10.31857/S1028096020080142>
29. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Растворгуев Л.Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия. 1982. 632 с.
30. *Mayadas A.F., Shatzkes M.* Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 1. № 4. P. 1382–1389.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.1382>
31. *Babushkin A., Selyukov R., Amirov I.* Effect of Ar ion-plasma treatment on residual stress in thin Cr films // *Proc. SPIE.* 2019. V. 11022. 1102223.
<https://doi.org/10.1117/12.2521617>
32. *Xiao J., Liu P., Liang Y., Li H.B., Yang G.W.* Super-stable ultrafine beta-tungsten nanocrystals with metastable phase and related magnetism // *Nanoscale.* 2013. V. 5. № 3. P. 899–903.
<https://doi.org/10.1039/c2nr33484d>
33. *Weerasekera I.A., Ismat Shah S., Baxter D.V., Unruh K.M.* Structure and stability of sputter deposited beta-tungsten thin films // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 64. № 24. P. 3231–3233.
<https://doi.org/10.1063/1.111318>

УДК 537.525

О ВЛИЯНИИ СОСТАВА СМЕСИ $\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ НА КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМОВ ХЛОРА И КИСЛОРОДА В ПЛАЗМЕ

© 2022 г. И. И. Амиров^{1, *}, М. О. Изюмов¹, А. М. Ефремов^{1, 2, **}¹ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, ул. Университетская, 21, Ярославль, Россия²ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Шереметевский просп., 7, Иваново, Россия

*E-mail: ildamirov@yandex.ru

**E-mail: amefremov@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.05.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принята к публикации 12.07.2022 г.

Исследовано влияние начального состава смеси $\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ на электрофизические параметры плазмы и стационарные концентрации атомарных частиц в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда методом оптической эмиссионной спектроскопии. Показано, что варьирование соотношения O_2/Ar при постоянном содержании Cl_2 в плазмообразующем газе не приводит к существенным возмущениям параметров электронной компоненты плазмы, при этом слабое изменение концентрации атомов хлора предположительно определяется кинетикой гетерогенных и объемных атомно-молекулярных процессов. Напротив, замещение Cl_2 на Ar при постоянном содержании O_2 сопровождается ростом эффективности процессов при электронном ударе, который обуславливает заметный рост концентрации атомов кислорода. Таким образом, второй режим смешения газов обеспечивает более широкие диапазоны регулирования, как абсолютных концентраций атомов, так и отношения этих величин.

Ключевые слова: плазма, травление, оптическая эмиссионная спектроскопия, смесь, кислород, хлор, аргон, концентрация, атомно-молекулярные процессы

DOI: 10.31857/S054412692270017X

1. ВВЕДЕНИЕ

Плазма галогенсодержащих газов активно используется в технологии микро- и нано-электроники для размерного травления (структурирования) функциональных слоев различной природы [1, 2]. В частности, в процессах реактивно-ионного травления соединений кремния традиционно применяется плазма фторсодержащих газов, при этом широкая номенклатура прекурсоров вида $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ позволяет эффективно оптимизировать скорость травления, анизотропию и селективность по отношению к маскирующему покрытию [2–4]. В то же время, общей проблемой таких процессов является близкий к изотропному профилю травления самого кремния из-за его спонтанного взаимодействия с атомами фтора [1, 4]. Решением этой проблемы может служить использование плазмообразующих сред на основе хлорсодержащих газов, в частности – смесей на основе Cl_2 . Анализ имеющихся работ по кинетике травления кремния в хлорсодержащей плазме [1, 3, 5–12] позволяет заключить, что:

– Гетерогенная реакция $\text{Si} + x\text{Cl} \rightarrow \text{SiCl}_x$ протекает по ионно-стимулированному механизму,

при этом продуктами взаимодействия являются ненасыщенные ($x = 1, 2$) хлориды, обладающие низкой летучестью. Поэтому характерные значения скоростей травления кремния (~ 50 нм/мин) заметно ниже по сравнению с фторсодержащей плазмой (~ 200 нм/мин).

– Добавка кислорода к Cl_2 приводит к снижению скорости травления и вероятности взаимодействия, но сопровождается увеличением анизотропии процесса. Предполагается, что изменение вероятности взаимодействия обусловлено а) конкурентной адсорбцией атомов кислорода, приводящей, в том числе, к окислению атомов кремния; и б) образованием низколетучих соединений вида SiCl_xO_y [9–11]. Соответственно, последние обладают хорошей маскирующей способностью по отношению к боковым стенкам формируемого рельефа.

Еще одной важной областью применения плазмы смесей хлора с кислородом является травление металлов, образующих летучие или легко распыляемые оксихлоридные соединения. В частности, к таким металлам относятся хром и рутений [13, 14]. Первый нашел широкое применение

в качестве согласующих слоев при формировании межэлементных соединений и материала масок для проекционной литографии [13], а второй является перспективным материалом затвора и дорожек металлизации [14].

Очевидно, что достижение оптимального результата травления во всех рассмотренных случаях требует целенаправленного контроля баланса травление/окисление через концентрации соответствующих активных частиц — атомов хлора и кислорода. Это обуславливает необходимость теоретических и экспериментальных исследований соответствующих плазменных систем для установления взаимосвязей между внешними (задаваемыми) параметрами плазмы и ее стационарным составом. Ранее в работах [15, 16] было показано, что варьирование начального состава трехкомпонентных смесей $\text{CF}_4 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ в различных режимах смешения газов (переменное соотношение пары компонентов при постоянном содержании третьего) обеспечивает широкие диапазоны регулирования электрофизических параметров плазмы и концентраций активных частиц. К сожалению, исследования такого рода для смеси $\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ крайне малочисленны. Так, например, в работе [17] показано, что варьирование соотношения Cl_2/O_2 при постоянном содержании аргона вызывает пропорциональное изменение концентраций соответствующих атомных компонентов, при этом хорошее согласие результатов эксперимента и моделирования плазмы имеет место лишь для атомов кислорода.

Целью данной работы являлось исследование влияния начального состава смеси $\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ на концентрации атомов хлора и кислорода. Выбранные режимы смешения газов предусматривали варьирование соотношения молекулярного и атомарного компонентов при постоянном содержании второго молекулярного компонента. По нашему мнению, данные режимы способствуют выявлению фундаментальных взаимосвязей между кинетикой атомов, обусловленных их совместным участием в объемных и гетерогенных плазмохимических реакциях.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и условия эксперимента

Эксперименты проводились в двухкамерном плазмохимическом реакторе, конструкция которого подробно описана в работе [18]. Плазма индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда генерировалась в разрядной камере, расположенной над цилиндрической рабочей камерой диаметром 22 см и высотой 30 см. В нижней части рабочей камеры располагался плоский металлический электрод, допускающий подачу отрицательного смещения от независимого источника. В экспериментах по

травлению он выступает в качестве держателя образцов. В качестве постоянных внешних параметров плазмы выступали общий расход плазмообразующего газа ($q = 55$ станд. $\text{см}^3/\text{мин}$), его рабочее давление ($p = 4.5$ мтор, или 0.6 Па) и вкладываемая мощность ($W = 800$ Вт), что соответствовало удельной мощности $W' \sim 0.08$ Вт/ см^3 . Варьируемым параметром являлся начальный состав смеси $\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$, который задавался переменными соотношениями концентраций двух компонентов при постоянном содержании третьего. Первая серия экспериментов была выполнена в условиях постоянно расхода хлора $q_{\text{Cl}_2} = 24$ станд. $\text{см}^3/\text{мин}$, при этом расход аргона варьировали в диапазоне 2.8–19.3 станд. $\text{см}^3/\text{мин}$ за счет пропорционального снижения q_{O_2} . Соответственно, доля хлора в плазмообразующем газе $y_{\text{Cl}_2} = q_{\text{Cl}_2}/q$ всегда составляла 43.6%, а увеличение содержания аргона y_{Ar} в диапазоне 5–35% обеспечивалось за счет замещения кислорода в рамках $y_{\text{O}_2} + y_{\text{Ar}} = 56.4\%$. Во второй серии экспериментов на аналогичном постоянном уровне поддерживался расход (а, следовательно, и содержание) кислорода, при этом увеличение y_{Ar} в диапазоне 5–35% сопровождалось пропорциональным снижением y_{Cl_2} при $y_{\text{Cl}_2} + y_{\text{Ar}} = 56.4\%$. Таким образом, оба исследованных режима смешения газов предусматривали постоянное содержание одного из молекулярных компонентов при нарастающем замещении второго на инертный газ в условиях $p, q = \text{const}$.

2.2. Оптико-спектральная диагностика плазмы

Спектры излучения плазмы контролировали при помощи акустооптического спектрометра “Кварц-2000” в области 740–820 нм с разрешением 0.07 нм. Отбор излучения проводился из зоны, находящейся на расстоянии 1.5 см от поверхности нижнего электрода. Эксперименты показали, что в исследованном диапазоне длин волн спектр излучения плазмы смеси $\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ характеризуется набором интенсивных атомарных линий (рис. 1), которые надежно идентифицируются по справочным данным [19]. Для получения информации по концентрациям атомов хлора и кислорода использовался метод внутренней (собственной) актинометрии [20]. Идея данного подхода заключается в том, что присутствие в смеси аргона с заведомо известной концентрацией позволяет отказаться от использования дополнительного газа-актинометра. В расчетах использовались интенсивности аналитических линий $\text{Ar I } 750.4$ нм, $\text{O I } 777.2$ нм и $\text{Cl I } 754.7$ нм (пороговые энергии возбуждения 13.5 эВ [19, 21], 10.7 эВ [19, 21] и 10.6 эВ [19, 22], соответственно), характеризующихся низкими временами жизни возбужденных состояний и пренебрежимо малым вкладом не излучатель-

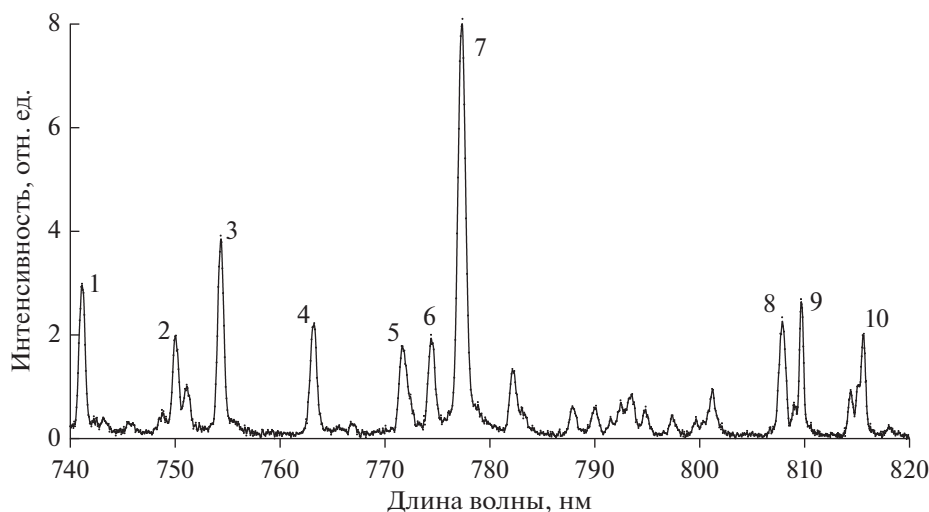


Рис. 1. Спектр излучения плазмы смеси $\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{Ag}$ в области 740–820 нм при 9.3% Ag и равных концентрациях молекулярных компонентов: 1 – Cl I 741.4 нм; 2 – Ag I 750.4 нм; 3 – Cl I 754.4 нм; 4 – Ag I 772.4 нм; 5 – Cl I 770.3 нм; 6 – Cl I 774.5 нм; 7 – O I 777.4 нм; 8 Cl I – 808.7 нм; 9 – Ag I 811.5 нм.

ных механизмов в суммарную скорость релаксации [20]. Обработка спектральных данных базировалась на следующих допущениях:

1) Функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) в условиях высоких степеней ионизации газа ($n_+/N > 10^{-4}$ при $W' \sim 0.1$ Вт/см³ [4, 17, 23], где n_+ – суммарная концентрация положительных ионов, а $N = p/k_B T_{\text{gas}}$ – общая концентрация частиц газа) формируется при существенном вкладе равновесных электрон-электронных соударений. Это обуславливает применимость максвелловской ФРЭЭ при расчете констант скоростей возбуждения (рис. 1а) по известным сечениям процессов [22, 24].

2) Варьирование начального состава смеси $\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{Ag}$ не оказывает принципиального влияния на среднюю энергию (температуру) электронов в плазме. Как следует из данных работ [17, 25–29], сочетание $p < 1$ Па и $W' \sim 0.1$ Вт/см³ в плазме $\text{Cl}_2 + \text{Ag}$ и $\text{O}_2 + \text{Ag}$ обеспечивает концентрации заряженных частиц $n_+ \approx n_e > 10^{10}$ см⁻³. Такие условия способствуют достижению высоких степеней диссоциации молекул Cl_2 и O_2 , что обуславливает доминирование атомарных компонентов в газовой фазе [26–28]. Поэтому логично предположить, что замещение одного атомарного компонента на другой (Cl на Ag в условиях $y_{\text{O}_2} = \text{const}$ или O на Ag в условиях $y_{\text{Cl}_2} = \text{const}$) не сопровождается заметной деформацией ФРЭЭ.

3) Высокие степени диссоциации молекул Cl_2 и O_2 позволяют пренебречь вкладом процессов диссоциативного возбуждения атомов в интегральные интенсивности излучения, измеряемые в эксперименте. Ранее в работах [29–31] отмеча-

лось, что диссоциативное возбуждение по механизму R1: $\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^* + e$ является основной проблемой при реализации актинометрической методики с использованием линий атомарного хлора в области 700–800 нм. Тем не менее, очевидно, что при $n_{\text{Cl}_2} \ll n_{\text{Cl}}$ (как это, например, следует из работ [25–27], выполненных при аналогичных или даже меньших уровнях удельной мощности, вкладываемой в плазму) основным каналом образования возбужденных атомов остается R2: $\text{Cl} + e \rightarrow \text{Cl}^* + e$. Подтверждением этому служит удовлетворительное согласие концентраций атомов хлора, измеренных методами актинометрии (с использованием аналитической пары Ag 750.4 нм/Cl 725.6 нм) и масс-спектрокопии [14].

Очевидно также, что при заведомо неизвестной температуре газа T_{gas} оперирование абсолютными концентрациями атомов не имеет смысла из-за их высокой неопределенности. Поэтому для расчетов было использовано соотношение вида

$$\frac{n_X}{N} = y_{\text{Ar}} C_{\text{Ar}}^X \frac{I_X}{I_{\text{Ar}}},$$

в котором левая часть представляет относительную концентрацию (мольную долю) атомов хлора ($x = \text{Cl}$) или кислорода ($x = \text{O}$). Актинометрический коэффициент C_{Ar}^X находили как отношение констант возбуждения и вероятностей соответствующих оптических переходов, которые хорошо известны по литературным данным [20, 32]. При расчете констант скоростей использовали характерное значение температуры электронов $T_e = 3$ эВ [23, 24]. Из рис. 2а, б можно видеть, что параметры $k_{\text{Ar}}/k_{\text{O}} = f(T_e)$ и $k_{\text{Ar}}/k_{\text{Cl}} = f(T_e)$ не яв-

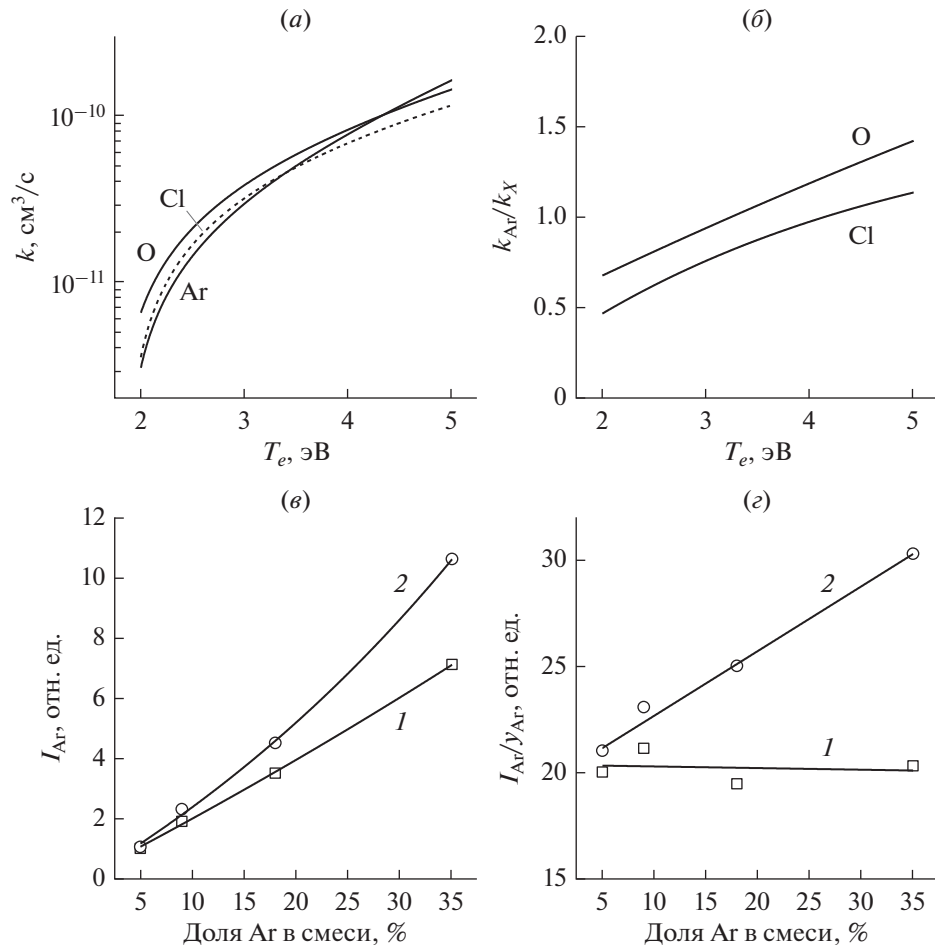


Рис. 2. Параметры, отражающие влияние начального состава смеси $\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ на условия возбуждения излучающих состояний атомов: (а) константы скоростей возбуждения $\text{Ag I } 750.4 \text{ нм}$, $\text{O } 777.4 \text{ нм}$ и $\text{Cl I } 750.4 \text{ нм}$; (б) отношения констант скоростей k_{Ar}/k_O и k_{Ar}/k_{Cl} , характеризующие зависимость актинометрического коэффициента C_{Ar}^X от температуры электронов; (в) интенсивность излучения линии $\text{Ag I } 750.4 \text{ нм}$ в условиях $y_{\text{Cl}_2} = \text{const}$ (1) и $y_{\text{O}_2} = \text{const}$ (2); (г) отношение I_{Ar}/y_{Ar} , характеризующее изменение функции возбуждения в условиях $y_{\text{Cl}_2} = \text{const}$ (1) и $y_{\text{O}_2} = \text{const}$ (2).

ляются постоянными величинами, при этом погрешность определения как C_{Ar}^X , так и относительных концентраций атомов n_X/N при неопределенности температуры электронов ± 1 эВ может достигать 20%. Таким образом, основной предмет обсуждения могут составлять лишь тенденции получаемых зависимостей, а также отношение концентраций n_{Cl}/n_O из-за одинаковой погрешности определения величин в числителе и знаменателе дроби.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что основными каналами образования активных частиц в условиях неравновесной низкотемпературной плазмы являются процессы под действием электронного удара [4]. Поэтому необходимым этапом анализа кинетики плаз-

мохимических процессов в многокомпонентных смесях является выявление эффектов начального состава смеси на параметры электронной компоненты плазмы.

По нашему мнению, в отсутствии данных зондовой диагностики плазмы, совокупный эффект изменения параметров ее электронной компоненты при варьировании начального состава смеси может быть оценен по характеру зависимости $I_{Ar} = f(y_{Ar})$. В частности, слабые изменения функции возбуждения в условиях постоянства температуры и концентрации электронов обеспечивают ситуацию, когда интенсивность излучения зависит только от концентрации излучающих частиц. Очевидно, что при этом должно выполняться условие $I_{Ar}/y_{Ar} \approx \text{const}$. В противном случае, характер зависимости $I_{Ar}/y_{Ar} = f(y_{Ar})$ однозначно указывает на непостоянство условий возбуждения и мо-

жет быть качественно ассоциирован с определенными изменениями электрофизических параметров плазмы. Эксперименты показали, что варьирование соотношения O_2/Ar при $y_{Cl_2} = \text{const}$ приводит к линейному росту интенсивности излучения линии $Ag\ 750\ \text{nm}$ (рис. 2в), при этом зависимость отношения I_{Ar}/y_{Ar} от содержания аргона в смеси практически отсутствует (рис. 2з). Последний факт явно указывает на постоянство функции возбуждения, и, следовательно, на малые возмущения параметров электронной компоненты плазмы. Действительно, ранее в работах [17, 23, 29, 33] было показано, что абсолютные значения температуры электронов в плазме Ar и O_2 достаточно близки, при этом различие соответствующих величин снижается с ростом отношения n_O/n_{O_2} . Таким образом, можно с достаточной степенью уверенности полагать, что высокие степени диссоциации молекул кислорода способствуют выполнению условия $T_e \approx \text{const}$. Аналогичный вывод может быть сделан и относительно концентрации электронов по причине малых изменений эффективной частоты ионизации при изменении типа доминирующих нейтральных частиц. Такой ситуации способствуют а) отсутствие принципиальных различий констант скоростей R3: $O + e \rightarrow O^+ + 2e$ ($k_3 \sim 2.1 \times 10^{-10}\ \text{cm}^3/\text{c}$ при $T_e = 3\ \text{эВ}$) и R4: $Ar + e \rightarrow Ar^+ + 2e$ ($k_4 \sim 2.4 \times 10^{-10}\ \text{cm}^3/\text{c}$ при $T_e = 3\ \text{эВ}$) [17, 23]; и б) вклад со стороны метастабильных атомов кислорода по R5: $O(^1D) + e \rightarrow O^+ + 2e$ ($k_5 \sim 4.1 \times 10^{-10}\ \text{cm}^3/\text{c}$ при $T_e = 3\ \text{эВ}$), что в результате обеспечивает $k_3 n_O + k_5 n_{O(^1D)} \approx k_4 n_{Ar}$. Напротив, варьирование соотношения Cl_2/Ar при $y_{O_2} = \text{const}$ сопровождается более быстрым ростом интенсивности излучения линии $Ag\ 750\ \text{nm}$ (рис. 2в), что приводит к увеличению отношения I_{Ar}/y_{Ar} в ~ 1.5 раза при 5–35% Ar (рис. 2е). Фактически это означает, что изменение параметров электронной компоненты плазмы при варьировании начального состава смеси способствует увеличению эффективности всех процессов под действием электронного удара. В условиях высоких степеней диссоциации молекул Cl_2 [25–27, 30] можно полагать, что наблюдаемый эффект в основном обеспечивается изменением концентрации электронов. В частности, растущие зависимости $n_e = f(y_{Ar})$ регулярно наблюдались в работах по исследованию плазмы бинарных смесей $Cl_2 + Ar$ [25, 27]. Причиной здесь является совместное действие двух факторов: а) увеличением суммарной частоты и скорости ионизации; и б) снижением эффективности объемной гибели электронов по R6: $Cl_2 + e \rightarrow Cl + Cl^-$ [27]. Таким образом, можно ожидать, что для обоих режимов смешения газов будет справедливо условие $C_{Ar}^X \approx \text{const}$.

Кинетика плазмохимических процессов в смесях и $Cl_2 + O_2$ и $Cl_2 + O_2 + Ar$ подробно рассматривалась в работах [12, 17, 23, 28, 29] при комбинировании методов экспериментального исследования и моделирования плазмы. По результатам этих работ а) сформированы кинетические схемы, обеспечивающие адекватное описание электрофизических параметров и состава газовой фазы; б) выявлены ключевые реакции, определяющие кинетику атомов хлора и кислорода; и в) проведен анализ влияния состава смесей и условий возбуждения разряда на поведение концентраций активных частиц с точки зрения баланса скоростей процессов их образования и гибели. Соответственно, именно эти результаты и будут взяты за основу при интерпретации наших экспериментальных данных.

На рис. 3 представлены данные по влиянию начального состава смеси на интенсивности излучения и относительные концентрации (мольные доли) атомов хлора и кислорода. Можно видеть, что варьирование отношения O_2/Ar в сторону увеличения y_{Ar} сопровождается более медленным снижением величины n_O/N (в ~ 1.8 раза при 5–35% Ar) и слабым ростом n_{Cl}/N (в ~ 1.1 раза при 5–35% Ar) (рис. 3б). Из рассмотренных выше данных ясно, что эти эффекты не связаны с кинетикой процессов под действием электронного удара, но могут являться следствием изменения баланса скоростей атомно-молекулярных газофазных процессов и/или гетерогенной рекомбинации атомов. Основываясь на данных работ [17, 23, 28], можно предположить, что замещение кислорода на аргон снижает эффективность реакции R7: $Cl_2 + O/O(^1D) \rightarrow ClO + Cl$ ($k_7 \sim 3.0 \times 10^{-13}/3.6 \times 10^{-11}\ \text{cm}^3/\text{c}$), при этом возрастает вклад гетерогенного процесса R8: $O + O \rightarrow O_2$ в общую скорость гибели атомов кислорода. Это приводит к тому, что величина n_{O_2} в плазме снижается медленнее по сравнению с y_{O_2} в плазмообразующем газе, при этом реакция R9: $O_2 + e \rightarrow 2O + e$ трансформирует данный эффект на концентрацию атомов кислорода. Очевидно также, что еще одним последствием снижения эффективности R7 может служить рост концентрации молекул хлора в условиях $y_{Cl_2} = \text{const}$. Это приводит к росту скорости R10: $Cl_2 + e \rightarrow 2Cl + e$ и, как следствие, к увеличению концентрации атомов хлора. Относительно слабое изменение величины n_{Cl}/N ожидаемо следует из условия $n_{Cl} > n_{Cl_2}$ [25, 27] но, вероятно, также обусловлено снижением скоростей R11: $ClO + e \rightarrow Cl + O + e$ и R12: $ClO + O \rightarrow Cl + O_2$ ($k_{12} \sim 7.0 \times 10^{-11}\ \text{cm}^3/\text{c}$).

Увеличение доли аргона в паре Cl_2/Ar сопровождается практически пропорциональным снижением концентрации атомов хлора (в ~ 2.1 раза

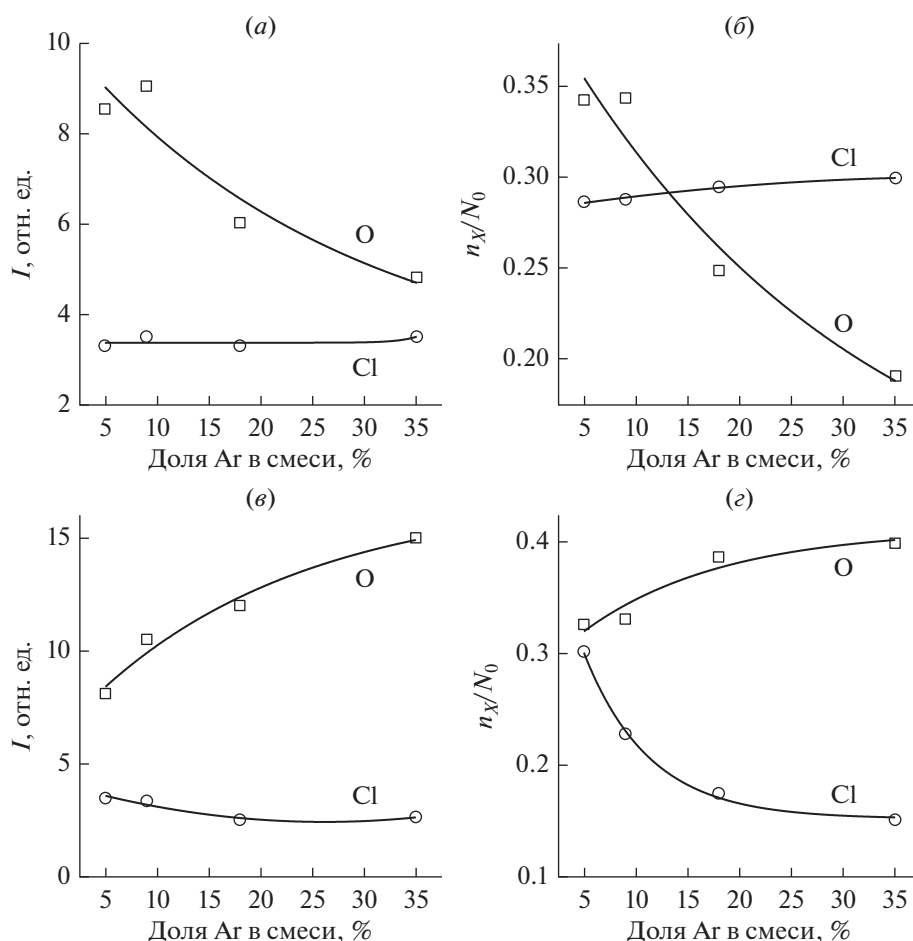


Рис. 3. Интенсивности излучения (а, в) и относительные концентрации (б, г) атомов хлора и кислорода в условиях $y_{Cl_2} = \text{const}$ (а, б) и $y_{O_2} = \text{const}$ (в, г).

при 5–35% Ar) и оказывает заметный эффект на концентрацию атомов кислорода (рис. 3г). Из анализа данных работ [17, 28] однозначно следует, что изменение величины n_{Cl}/N не может быть связано с кинетикой реакции R13: $O_2 + Cl \rightarrow ClO + O$, которая характеризуется крайне малым значением константы скорости при характерных температурах газа ($k_{13} < 10^{-30}$ см³/с при $T_{\text{gas}} = 600$ К [34]). Поэтому чуть более медленное изменение n_{Cl}/N по сравнению с y_{Cl_2} является, скорее всего, следствием роста эффективности R10 из-за увеличения концентрации электронов. Очевидно, что аналогичный механизм работает и для R8, при этом имеет место снижение частоты гибели атомов кислорода в реакции R7. Оба этих фактора и обуславливают увеличение n_O/N в условиях $y_{O_2} = \text{const}$. Характерной особенностью данного режима смешения газов является более существенное различие концентрацией атомов хлора и кислорода в крайней точке исследованного диапазоне состава смеси, при 35% Ar. Таким обра-

зом, замещение хлора на аргон обеспечивает более широкий диапазон регулирования как абсолютных концентраций атомов, так и отношения этих величин. Отметим, что представленные данные по относительным концентрациям атомов могут уверенно рассматриваться лишь в качественном аспекте из-за ряда допущений, использованных при реализации актинометрической методики (см. раздел. 2.2). В то же время, они обладают несомненной новизной по сравнению с результатами предшествующих исследований, а также допускают логичное объяснение с использованием известных особенностей кинетики плазмохимических процессов в смесях хлора с кислородом. Последнее является косвенным свидетельством того, что наблюдаемые изменения величин n_X/N адекватно отражают реальную ситуацию в исследуемой плазмохимической системе. Очевидно, что дальнейшее развитие исследований в этом плане предполагает изучение эффектов начального состава смеси на электрофизические параметры плазмы (для корректной “привязки”

констант скоростей возбуждения и актинометрического коэффициента к конкретным условиям процесса), а также модельный анализ кинетики атомов, обеспечивающий сравнение результатов расчета с экспериментом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование влияния начального состава смеси $\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ на электрофизические параметры плазмы и стационарные концентрации атомарных частиц. Выбранные режимы смешения газов предусматривали варьирование соотношений O_2/Ar и Cl_2/Ar при постоянном содержании второго молекулярного компонента. Показано, что замещение O_2 на Ar в плазмообразующем газе не приводит к существенным возмущениям параметров электронной компоненты плазмы, при этом слабый рост концентрации атомов хлора предположительно связан с кинетикой гетерогенных и объемных атомно-молекулярных процессов. По нашему мнению, основным механизмом здесь является рост эффективной скорости генерации атомов за счет перераспределения вкладов $\text{Cl}_2 + e \rightarrow 2\text{Cl} + e$ и $\text{ClO} + e \rightarrow \text{Cl} + \text{O} + e$. Напротив, замещение Cl_2 на Ar увеличивает эффективность процессов при электронном ударе (в основном, за счет изменения концентрации электронов) и сопровождается заметным ростом концентрации атомов кислорода за счет $\text{O}_2 + e \rightarrow 2\text{O} + e$. Установлено, что варьирование соотношения Cl_2/Ar обеспечивает более широкие диапазоны регулирования, как абсолютных концентраций атомов, так и отношения этих величин.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Министерства науки и высшего образования РФ по теме № FFNN-2022-0017.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nojiri K.* Dry etching technology for semiconductors, Tokyo: Springer International Publishing, 2015. p. 116.
2. *Roosmalen J., Baggerman J.A.G., Brader S.J.* Dry etching for VLSI, New-York: Plenum Press, 1991.
3. *Rooth J.R.* Industrial plasma engineering. Volume 2: Applications to Nonthermal Plasma Processing, Bristol: IOP Publishing Ltd. 2001.
4. *Lieberman M.A., Lichtenberg A.J.* Principles of plasma discharges and materials processing. New York: John Wiley & Sons Inc., 1994. p. 757.
5. *Vitale S., Chae H., Sawin H.H.* Silicon etching yields in F_2 , Cl_2 , Br_2 , and HBr high density plasmas // J. Vac. Sci. Technol. A. 2001. V. 19(5). pp. 2197–2206.
6. *Lee C., Graves D.B., Lieberman M.A.* Role of etch products in polysilicon etching in a high-density chlorine discharge. // Plasma Chem. Plasma Process. 1996. V. 16. pp. 99–118.
7. *Chuang M.C., Coburn J.W.* Molecular-Beam Study of Gas-Surface Chemistry in the Ion-Assisted Etching of Silicon with Atomic and Molecular-Hydrogen and Chlorine // J. Vac. Sci. Technol. A. 1990. V. 8(3). pp. 1969–1976.
8. *Jin W., Vitale S.A., Sawin H.H.*, Plasma-surface kinetics and simulation of feature profile evolution in $\text{Cl}_2 + \text{HBr}$ etching of polysilicon // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20. pp. 2106–2114.
9. *Tinck S., Boullart W., Bogaerts A.* Modeling $\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ inductively coupled plasmas used for silicon etching: effects of SiO_2 chamber wall coating // Plasma Sources Sci. Technol. 2011. V. 20. pp. 045012.
10. *Lee B.J., Efremov A., Kim J., Kim C., Kwon K.-H.* Peculiarities of Si and SiO_2 Etching Kinetics in $\text{HBr} + \text{Cl}_2 + \text{O}_2$ Inductively Coupled Plasma, Plasma Chem. Plasma Process // 2019. V. 39(1). pp. 339–358.
11. *Lee B.J., Efremov A., Nam Y., and Kwon K.-H.*, On the Control of Plasma Chemistry and Silicon Etching Kinetics in Ternary $\text{HBr} + \text{Cl}_2 + \text{O}_2$ Gas System: Effects of HBr/O_2 and Cl_2/O_2 Mixing Ratios // Sci. Advanced Mater. 2020. V. 12. pp. 628–640.
12. *Lim N., Efremov A., Kwon K.-H.* Comparative Study of $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ and $\text{HBr} + \text{O}_2$ Plasma Chemistries in Respect to Silicon Reactive-Ion Etching Process // Vacuum. 2021. V. 186. pp. 110043(1–10).
13. *Nakata H., Nishioka K., Abe H.* Plasma etching characteristics of chromium film and its novel etching mode // J. Vac. Sci. Technol. 1980. V. 17, pp. 1351–1357.
14. *Hsu C.C., Coburn J.W., Graves D.B.* Etching of ruthenium coatings in O_2 - and Cl_2 -containing plasmas // J. Vac. Sci. Technol. A. 2006. V. 24(1). pp. 1–8.
15. *Efremov A.M., Kwon K.-H.* Kinetics of Reactive Ion Etching of Si, SiO_2 , and Si_3N_4 in $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ Plasma: Effect of the $\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$ Mixing Ratio // Russian Microelectronics. 2021. V. 50 (2). pp. 92–101.
16. *Efremov A.M., Murin D.B., Kwon K.-H.* Special Aspects of the Kinetics of Reactive Ion Etching of SiO_2 in Fluorine-, Chlorine-, and Bromine-Containing Plasma // Russian Microelectronics. 2020. V. 49 (4). pp. 233–244.
17. *Hsu C.C., Nierode M.A., Coburn J.W., Graves D.B.* Comparison of model and experiment for Ar, Ar/O_2 and $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{Cl}_2$ inductively coupled plasmas // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39(15). pp. 3272–3284.
18. *Амиров И.И., Алов Н.В.* Осаждение фторуглеродной полимерной пленки в низкотемпературной $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{SF}_6$ плазме ВЧИ разряда // Химия высоких энергий. 2006. Т. 36. № 4. с. 35–39.
19. NIST Atomic Spectra Database. <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> (15.04.2022).
20. *Lim N., Choi Y.S., Efremov A., Kwon K.-H.* Dry etching performance and gas-phase parameters of $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O} + \text{Ar}$ plasma in comparison with $\text{CF}_4 + \text{Ar}$ // Materials. 2021. V. 14. pp. 1595(1–15).

21. *Lopaev D.V., Volynets A.V., Zyryanov S.M., Zotovich A.I., Rakhimov A.T.* Actinometry of O, N and F atoms // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. pp. 075202 (1–17).
22. *Ефремов А.М., Куприяновская А.П., Светцов В.И.* Спектр излучения тлеющего разряда в хлоре // *Журнал прикладной спектроскопии.* 1993. Т. 59. Вып. 3–4. с. 221–225.
23. *Lee C., Lieberman M.A.* Global model of Ar, O₂, Cl₂, and Ar/O₂ high-density plasma discharges // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1995. V. 13. pp. 368–380.
24. *Ganas P.S.* Electron impact excitation cross sections for chlorine // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 63. pp. 277–279.
25. *Efremov A., Lee J., Kwon K.-H.* A comparative study of CF₄, Cl₂ and HBr + Ar inductively coupled plasmas for dry etching applications // *Thin Solid Films.* 2017. V. 629. pp. 39–48.
26. *Efremov A., Min N.K., Choi B.G., Baek K. H., Kwon K.-H.* Model-Based Analysis of Plasma Parameters and Active Species Kinetics in Cl₂/X (X = Ar, He, N₂) Inductively Coupled Plasmas // *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155(12). pp. D777–D782.
27. *Efremov A.M., Kim G.H., Kim J.G., Bogomolov A.V., Kim C.I.* On the applicability of self-consistent global model for the characterization of Cl₂/Ar inductively coupled plasma // *Microelectr. Eng.* 2007. V. 84(1). pp. 136–143.
28. *Efremov A.M., Kim D.-P., Kim C.-I.* Inductively coupled Cl₂/O₂ plasma: experimental investigation and modeling // *Vacuum,* 2004, V. 75(3), pp. 237–246.
29. *Tinck S., Boullart W., Bogaerts A.* Modeling Cl₂/O₂/Ar inductively coupled plasmas used for silicon etching: effects of SiO₂ chamber wall coating // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2011. V. 20. pp. 045012.
30. *Hanish C.K., Grizzle J.W., Teny F.L.* Estimating and controlling atomic chlorine concentration via actinometry. *IEEE Trans. Semicond. Manufact.* 1999. V. 12(3). pp. 323–331.
31. *Fuller N., Herman I., Donnelly V.* Optical actinometry of Cl₂, Cl, Cl⁺, and Ar⁺ densities in inductively coupled Cl₂–Ar plasmas // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90. pp. 3182–3191.
32. *Handbook of chemistry and physics,* Boca Raton: CRC press, 1998.
33. *Lee B.J., Lee B.J., Efremov A., Yang J.W., Kwon K.H.* Etching Characteristics and Mechanisms of MoS₂ 2D Crystals in O₂/Ar Inductively Coupled Plasma // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. V. 16(11). pp. 11201–11209.
34. *NIST Chemical Kinetics Database.* <https://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp> (15.04.2022)

УДК 537.525

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ТРАВЛЕНИИ КРЕМНИЯ В ПЛАЗМЕ CF_4 И C_2F_6

© 2022 г. А. В. Мяконьких¹, *, В. О. Кузьменко¹, А. М. Ефремов², К. В. Руденко¹¹ФГБУН Физико-технологический институт им. К.А. Валиева

Российской академии наук, Нахимовский просп., 34, Москва, 117218 Россия

²ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,

Шереметевский просп., 7, Иваново, 153000 Россия

*E-mail: miakonkikh@ftian.ru

Поступила в редакцию 04.07.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 14.07.2022 г.

Проведено сравнительное исследование параметров плазмы газового разряда и кинетики гетерогенных процессов (травление, полимеризация), протекающих на поверхности кремния в плазме CF_4 и C_2F_6 . Диагностика плазмы методами зондов Ленгмюра и оптической эмиссионной спектроскопии показала, что обе системы характеризуются однотипными зависимостями концентраций ионов и атомов фтора от давления газа. Установлено, что а) кинетика полимеризации соответствует радикально-ионному механизму этого процесса; и б) принципиальными свойствами плазмы C_2F_6 являются сочетание более высокой полимеризационной способности (стационарной толщины полимерной пленки) и скорости травления. Последний факт не согласуется с различиями плотностей потока атомов фтора из плазмы, но может быть обусловлен дополнительной генерацией активного фтора в толстом слое полимера под действием ионной бомбардировки. Сделаны предположения о механизмах процессов, обуславливающих изменение эффективной вероятности взаимодействия и выхода травления.

Ключевые слова: диагностика плазмы, полимерообразующая плазма, диссоциация, ионизация, плазменное травление

DOI: 10.31857/S0544126922700090

1. ВВЕДЕНИЕ

Фторуглеродные газы семейства C_xF_y нашли широкое применение в технологии реактивно-ионного травления (РИТ) кремния и его соединений при производстве изделий интегральной микро- и нано-электроники [1, 2]. Характерной особенностью плазмы таких газов является одновременное протекание конкурирующих процессов: собственно травления (переход атомов поверхности в газовую фазу в виде летучих соединений с атомами фтора и углерода под действием ионной бомбардировки) и реакций полимеризации, приводящей к формированию сплошной фторуглеродной полимерной пленки на поверхности. Результаты многочисленных исследований закономерностей соответствующих процессов на поверхности кремния (см., например, монографии [3–5] и обзорные статьи [6–9]) могут быть кратко обобщены в виде следующих положений:

1) Выходные характеристики процессов РИТ (скорость, селективность по отношению к над- или под-лежащему слою, степень анизотропии и

форма профиля травления) в значительной степени зависят от параметра y/x во фторуглеродной молекуле C_xF_y плазмообразующего газа [5–7], который определяет соотношение концентраций n_F/n_{CF_x} в плазме. Газы с низкой полимеризационной способностью (например, CF_4 с $y/x = 4$ и $n_F/n_{CF_x} > 1$ [5, 9, 10]) в диапазоне типичных условий РИТ формируют тонкую (~1–2 нм) полимерную пленку, которая может иметь как сплошную, так и островковую структуру. Такая ситуация способствует высоким скоростям травления, но при этом наблюдается близкий к изотропному профиль травления и низкая селективность на границе SiO_2/Si [2, 3, 11]. В газах с высокой полимеризационной способностью (например, в C_4F_8 с $y/x = 2$ и $n_F/n_{CF_x} < 1$ [9, 10]) толщина полимерной пленки в условиях низкого потенциала смещения может достигать десятков нанометров [7, 8]. Соответственно, низкие скорости травления кремния сочетаются с высокой анизотропией процесса (за счет ингибирования реакций травления на боковых стенках формируемого рельефа [2–4]) и вы-

сокой селективностью травления оксида кремния по отношению к кремнию (за счет меньшей толщины полимерной пленки на кислородсодержащей поверхности [8, 12]).

2) Взаимодействие атомов фтора с поверхностью кремния в плазме сопровождается образованием летучего продукта SiF_4 и при этом вклад спонтанной химической реакции является существенным. Скорость РИТ кремния в газах с низкой полимеризационной способностью а) следует изменению плотности потока атомов фтора; б) демонстрирует экспоненциальную зависимость от температуры поверхности (при малых степенях загрузки реактора); и в) слабо чувствительна к изменению интенсивности ионной бомбардировки [5]. В то же время, в газах с высокой полимеризационной способностью лимитирующей стадией процесса травления часто является транспорт атомов фтора в слое полимера [7, 8]. Поэтому кинетика травления может приобретать черты ионно-стимулированного процесса, особенно если ионная бомбардировка является основным каналом деструкции полимера и контролирует его толщину.

Из вышесказанного очевидно, что любое целенаправленное воздействие на кинетику реакций травления и полимеризации является действенным механизмом “подстройки” выходных характеристик РИТ под цели конкретной технологической операции. Инструментом такого воздействия может служить как варьирование параметров технологического процесса (давление, вкладываемая мощность, величина отрицательного смещения на обрабатываемой поверхности, тип и концентрация газа-добавки), так и выбор активного газа из широкой номенклатуры фторуглеродных соединений. В частности, перспективными плазмообразующими средами являются CBrF_3 и $\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$. В работах [13–17] экспериментально показано, что эти газы обеспечивают лучшие (по сочетанию скорость/анизотропия) характеристики травления кремния и позволяют минимизировать повреждения поверхности при травлении пористых диэлектриков из группы “low- k ” материалов, используемых в структурах ВЕОЛ интегральных схем уровня 45 нм и менее. В то же время, степень изученности физико-химических свойств плазмы и кинетики гетерогенных процессов в данных плазменных системах (и, особенно, в $\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$) существенно ниже по сравнению с традиционными фторуглеродными газами, такими, как CF_4 . Такая ситуация затрудняет выявление взаимосвязей между условиями проведения и выходными характеристиками процесса, что является необходимым условием для разработки новых и оптимизации существующих технологий РИТ.

Целью данной работы являлось сравнительное исследование параметров плазмы и закономерностей гетерогенных процессов при типичных усло-

виях РИТ в CF_4 и $\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$. Основное внимание было уделено вопросам влияния давления в реакторе на а) параметры электронной и ионной компонент плазмы, определяющие эффективность процессов при электронном ударе и ионной бомбардировке; б) концентрации и плотности потоков атомов фтора; и в) кинетику процессов травления и полимеризации, протекающих на поверхности кремния. Отметим, что плазме тетрафторметана (CF_4) здесь отводится роль объекта сравнения, свойства которого хорошо изучены как в экспериментальном, так и в теоретическом плане. Ранее в работах [18, 19] было показано, что комбинирование известного и малоизученного объектов в рамках единого исследования способствует более эффективному выявлению свойств последнего на основе проводимых сравнений.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Эксперименты проводились в условиях индукционного ВЧ (2.0 МГц) разряда, в реакторе PlasmaLab 100 (OIPТ, UK). В качестве постоянных внешних параметров плазмы выступали скорость потока газа ($q = 50$ ст. $\text{см}^3/\text{мин}$) и вкладываемая мощность ($W = 2500$ Вт), что соответствовало плотности мощности ~ 0.05 Вт/ см^2 . Варьируемым параметром служило давление в реакторе, которое изменялось в диапазоне 5–20 мтор.

Данные по электрофизическим параметрам плазмы получали с помощью одиночного зонда Ленгмюра (Espion, Hiden Analytical, UK). Для минимизации искажений результатов измерений из-за полимеробразования на зондах, перед и после каждого измерения проводилась очистка зондов в плазме 50% $\text{Ar} + 50\%$ O_2 в течении ~ 2 мин. Эффективность данной процедуры подтверждается удовлетворительной воспроизводимостью результатов в серии последовательных измерений при неизменных условиях возбуждения плазмы. Обработка зондовых вольт-амперных характеристик (ВАХ) с использованием известных положений зондовой теории для разрядов низкого давления [5, 20] обеспечивала данные по температуре электронов (T_e), суммарной концентрации положительных ионов (n_+) и концентрации электронов (n_e).

Стационарные концентрации атомов фтора определяли методом оптической актинометрии с использованием аналитической пары F 703.8 нм/ Ar 750.4 [21, 22]. Для обеих спектральных линий характерны возбуждение прямым электронным ударом и низкое время жизни возбужденного состояния, что позволяет пренебречь процессами не излучательной релаксации [22]. Расчеты концентраций атомов проводили из соотношения

$$\frac{n_{\text{F}}}{n_{\text{Ar}}} = C_{\text{Ar}}^{\text{F}} \frac{I_{\text{F}}}{I_{\text{Ar}}},$$

где I и n – интенсивность излучения и концентрация соответствующей частицы, C_{Ar}^F – актинометрический коэффициент, определяемый отношением констант возбуждения и вероятностей оптических переходов [22]. Сечения возбуждения и параметры оптических переходов для атомов фтора и аргона хорошо известны по литературным данным [22, 23]. Ранее в нашей работе [21] было показано, что данная методика обеспечивает удовлетворительное согласие измеренных концентраций атомов в плазме CF_4 с величинами, получаемыми при моделировании плазмы. Принимая во внимание хорошую изученность плазмы тетрафторметана в теоретическом плане (надежная кинетическая схема, а также обоснованная система предпосылок и допущений, лежащая в основе модели [24–26]), данный факт может рассматриваться как свидетельство адекватности результатов измерений.

При исследовании закономерностей гетерогенных процессов использовались образцы в виде фрагментов пластин Si(100) размером $\sim 2 \times 2$ см, которые располагались на кремниевой пластинке-носителе диаметром 100 мм, прижатой к электроду стола. Встроенная система водяного охлаждения обеспечивала поддержание постоянной температуры $\sim 20^\circ C$ электрода после зажигания плазмы. В экспериментах по изучению кинетики полимеризации были задействованы образцы с чистой поверхностью, при этом стол был заземлен. Энергия ионной бомбардировки в такой ситуации определялась величиной плавающего потенциала плазмы (в условиях нашего эксперимента 10–15 В), что создавало благоприятные условия для роста пленки. Время экспозиции образца в плазме составляло 100 с, толщина пленки измерялась методом спектральной эллипсометрии (M-2000X, J.A. Woollam Co., USA). Для полимерной пленки наибольшей толщины (~ 85 нм) в модели Коши были одновременно определены значения толщины и оптические параметры пленки. Толщины остальных пленок были измерены в модели Коши с полученными таким образом оптическими параметрами.

При изучении кинетики травления использовались образцы с предварительно сформированной структурой, которая представляла собой маску SiO_2 (толщиной ~ 2 мкм и занимающую $\sim 98\%$ от площади поверхности образца) со вскрытыми с перетравом в кремний протяженными канавками шириной ~ 12 мкм (рис. 1). Эксперименты проводились в условиях постоянного отрицательного смещения на нижнем электроде $-U_{dc} = 100$ В, при этом энергия ионной бомбардировки определяется выражением $e(U_{dc} + U_p) \approx \text{const}$, где U_p – потенциал плазмы. Скорость травления кремния находили по формуле $R = \Delta h / \tau$, где $\tau = 100$ с – время травления, а Δh – глубина про-

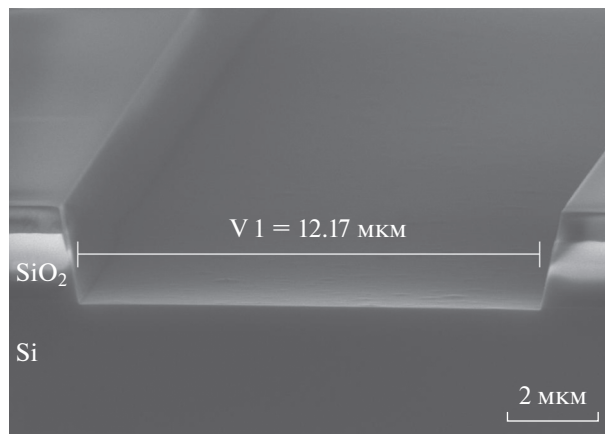


Рис. 1. Структуры, используемые при изучении кинетики травления кремния.

травленного слоя. Значения последнего параметра определялись при исследовании скола образца на растровом электронном микроскопе (Smart SEM Supra 55, Carl Zeiss AG). По нашим оценкам, загрузка реактора кремниевой пластиной, на которой располагался образец, приводит к сравнительно малым (~ 1.4 ст. $см^3/мин$ в пересчете на SiF_4) потокам продуктов травления с поверхности в газовую фазу, что составляет менее 3% от входящего потока плазмобразующего газа. Это позволяет заключить, что процесс травления протекает в кинетическом режиме и характеризуется пренебрежимо малым влиянием продуктов травления на параметры плазмы.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что все эффекты взаимодействия плазмы с обрабатываемой поверхностью формируются потоками и/или энергиями активных частиц, приходящих из газовой фазы. Величины потоков, в свою очередь, однозначно связаны со стационарными концентрациями соответствующих частиц в объеме плазмы, при этом сами концентрации определяются кинетикой физико-химических процессов образования и гибели. Поэтому необходимым условием выявления закономерностей и понимания механизмов гетерогенного взаимодействия является доступность информации по электрофизическим параметрам и составу плазмы.

Ранее в работе [21] мы провели детальное сравнение электрофизических параметров плазмы и концентраций основных активных частиц в CF_4 , $SVrF_3$ и $C_2Br_2F_4$ при одинаковых условиях возбуждения разряда. Поэтому остановимся кратко лишь на основных моментах, имеющих принципиальное значение для целей данного исследования:

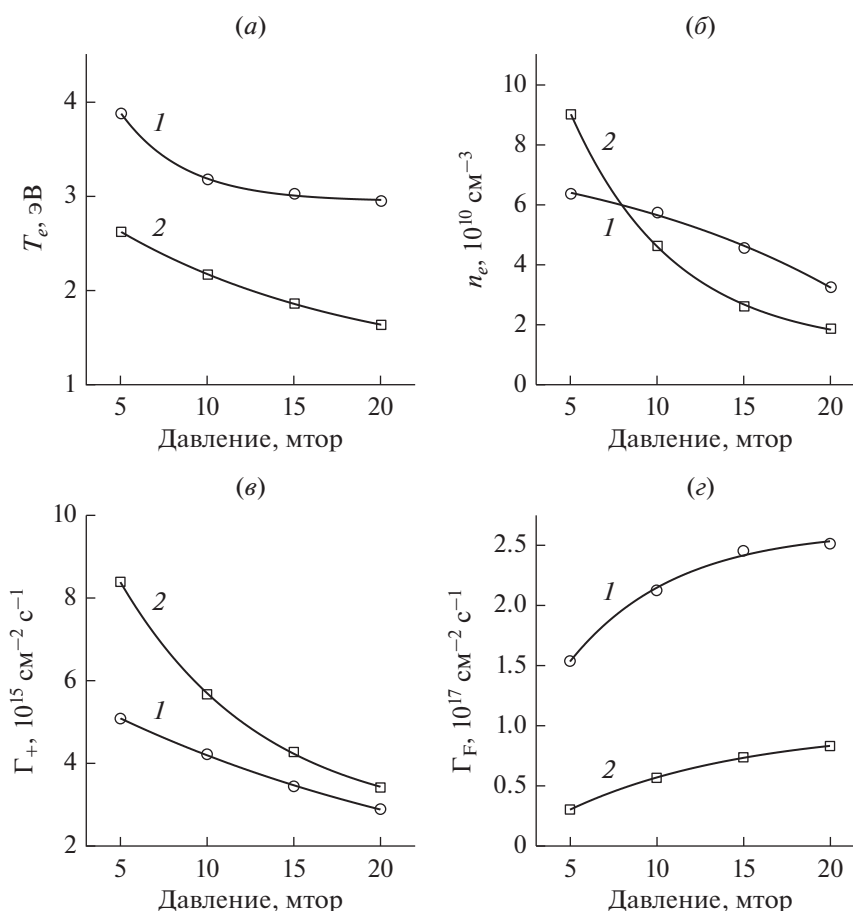


Рис. 2. Электрофизические параметры и концентрации активных частиц в плазме CF_4 (1) и $\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$ (2): (а) температура электронов; (б) концентрация электронов; (в) плотность потока ионов; и (г) плотность потока атомов фтора.

1) Снижение температуры электронов с ростом давления (рис. 2а) в обоих случаях однозначно связано с увеличением потерь энергии при увеличении частоты столкновений электронов с частицами газа. Очевидно, что аналогичным образом изменяются и константы скоростей ионизации электронным ударом всех нейтральных компонент плазмы, что приводит к снижению суммарной частоты ионизации и эффективности генерации заряженных частиц. Результатом этого является падение концентрации электронов (рис. 2б) и положительных ионов, которое отражается на поведении плотности их потока (рис. 2в). Более низкие значения T_e и более высокие n_e в плазме $\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$ обусловлены, вероятно, высокими концентрациями многоатомных продуктов диссоциации вида $\text{C}_x\text{Br}_y\text{F}_z$. Логично предположить, что крупные частицы обеспечивают большие, по сравнению с радикалами CF_x , потери энергии на возбуждение и ионизацию, а также отличаются более высокими значениями констант скоростей ионизации в силу высоких сечений и/или низких пороговых энергий данного процесса. Более рез-

кое падение n_e в плазме $\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$ (рис. 2б) можно отнести к увеличению скорости гибели электронов в процессах диссоциативного прилипания из-за резкого роста концентраций электроотрицательных частиц. В качестве последних могут выступать Br_2 , эффективное образование которых обеспечивается а) преимущественной диссоциацией компонентов вида $\text{C}_x\text{Br}_y\text{F}_z$ по связи $\text{C}-\text{Br}$ (из-за меньшей энергии разрыва связи по сравнению с $\text{C}-\text{F}$ [23]); и б) высокой скоростью гетерогенной рекомбинации атомов брома по механизму $2\text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$ (из-за высокой вероятности рекомбинации [25, 27, 28]).

2) Увеличение концентрации атомов фтора n_F (и, следовательно, плотности их потока Γ_F , как показано на рис. 2г) с ростом давления в обоих случаях обусловлено аналогичным изменением скорости образования атомов в процессах электронного удара. Очевидно, что константы скоростей диссоциации нейтральных компонент плазмы слабо чувствительны к изменению T_e в силу низких пороговых энергий процесса, поэтому увеличение концентрации фторсодержащих частиц с из-

бытком компенсирует совокупный эффект снижения температуры и концентрации электронов. Соответственно, более низкие значения n_F в плазме $C_2Br_2F_4$ по сравнению с CF_4 могут быть обусловлены а) меньшими скоростями диссоциации однотипных частиц из-за отмеченных выше различий T_e и n_e ; и б) эффективной гибелью атомов фтора в объемной реакции $F + Br_2 \rightarrow Br + BrF$. Высокая константа скорости последней ($\sim 2 \times 10^{-10}$ см³/с [29]) обеспечивает реальную конкуренцию гетерогенной рекомбинации атомов при $n_{Br_2} > 10^{12}$ см⁻³.

На основании рассмотренных данных можно заключить, что обе плазменные системы характеризуются однотипными изменениями параметров плазмы при варьировании давления газа, при этом отмеченные количественные различия обусловлены спецификой химических свойств (и, соответственно, механизмов плазмохимических превращений) исходных молекул. На этом фоне вполне ожидаемым представляется тот факт, что кинетика травления и полимеризации в плазме данных газов также является качественно подобной. Так, в экспериментах по изучению закономерностей полимеризации было найдено, что стационарная толщина фторуглеродной полимерной пленки h_{pol} в обоих случаях монотонно снижается с ростом давления в реакторе, при этом плазма $C_2Br_2F_4$ обеспечивает значительно более высокие абсолютные значения h_{pol} (рис. 3а). Напротив, отрицательные значения h_{pol} в плазме CF_4 при $p > 7$ мтор означают травление поверхности кремния, что очевидно свидетельствует об отсутствии сплошного полимерного покрытия. Ранее в работах [24, 30] было показано, что увеличение давления в диапазоне 5–20 мтор в плазме CF_4 сопровождается ростом концентраций фторуглеродных радикалов в газовой фазе и, несомненно, вызывает аналогичное изменение суммарной плотности потока полимеробразующих частиц на обрабатываемую поверхность. По нашему мнению, отсутствие согласия в поведении данного параметра и величины h_{pol} свидетельствует о доминировании радикально-ионного механизма полимеризации, скорость которого лимитируется образованием свободных связей на границе плазма/полимер под действием ионной бомбардировки. Соответственно, в плазме обоих газов имеет место симбатное изменение толщины полимерной пленки и плотности потока ионов. На основании этого можно предположить, что более толстое полимерное покрытие на поверхности кремния в плазме $C_2Br_2F_4$ обусловлено не только преимуществом в концентрации полимеробразующих частиц в силу различий отношений F/C в исходных молекулах, но и отражает более высокую вероятность полимеризации из-за более высоких значений Γ_+ (рис. 2в).

Эксперименты по исследованию кинетики травления кремния показали монотонное снижение скорости травления с ростом давления, при этом более высокие абсолютные значения также наблюдаются в плазме $C_2Br_2F_4$ (рис. 3б). В общем случае, в качестве причин последнего эффекта можно рассматривать а) особенности кинетики гетерогенных процессов с участием атомов фтора; и/или б) существование параллельных каналов химического взаимодействия с участием атомов брома. В то же время, из результатов работ [31, 32] однозначно следует, что вероятность спонтанного химического взаимодействия в системе Si + Br существенно ниже, чем для Si + F. Причину такой ситуации обычно относят к большему размеру атомов брома, что затрудняет проникновение этих частиц в поверхностные слои обрабатываемого материала [32]. В результате, основными продуктами взаимодействия являются труднотлетучие соединения вида $SiBr_x$ ($x < 4$) [31, 33], удаление которых с поверхности требует ионной бомбардировки. Таким образом, принимая во внимание соотношение $n_{Br} < n_F$ в плазме $C_2Br_2F_4$ для исследуемого диапазона условий [21], наиболее реалистичным нам представляется первый из предложенных вариантов. Сравнение данных рис. 2г и 3б показывает, что более высокие значения R_{Si} в плазме $C_2Br_2F_4$ наблюдаются при более низких значениях плотности потока атомов фтора. Очевидно, что такая ситуация соответствует значительным различиям эффективных вероятностей взаимодействия (рис. 3в), определяемых как $\gamma_R = R_{Si}/\Gamma_F$. Характерные величины $\gamma_R \sim 0.1$, наблюдаемые нами в плазме CF_4 , хорошо согласуются с результатами независимых исследований для плазменных систем с низкой полимеризационной способностью (например, для $CF_4 + Ag$ в диапазоне 0–80% Ag и $C_4F_8 + Ag$ при содержаниях аргона более 60–70% [9, 34]). Это позволяет полагать, что данная величина γ_R действительно характеризует кинетику гетерогенной химической реакции $Si + xF \rightarrow SiF_x$ при малом возмущающем действии сторонних факторов, таких как интенсивность ионной бомбардировки и/или толщина полимерного покрытия. Кажущимся противоречием данного вывода является тот факт, что поведение скорости травления кремния не коррелирует с зависимостью $n_F = f(p)$, но согласуется с поведением Γ_+ , что является формальным признаком ионно-стимулированного процесса. По нашему мнению, снижение эффективной вероятности взаимодействия и скорости травления с ростом давления может быть связано со снижением доли свободных центров адсорбции для атомов фтора из-за конкурентной адсорбции не реагирующих частиц. В качестве последних можно рас-

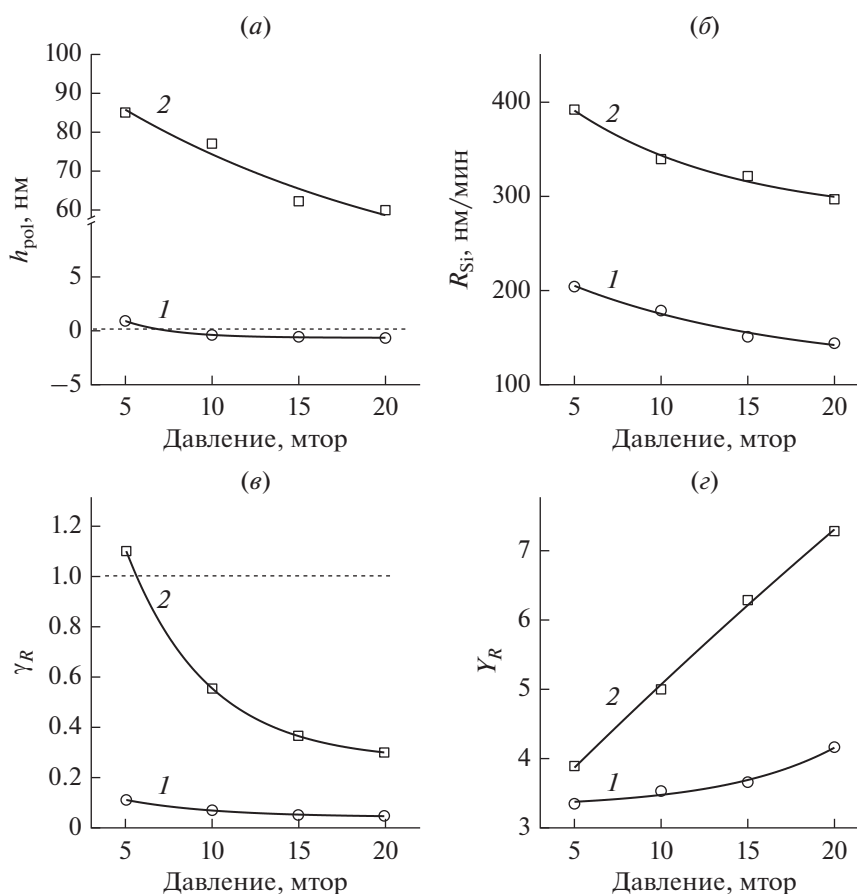


Рис. 3. Кинетические характеристики процессов травления и полимеризации в плазме CF_4 (1) и $C_2Br_2F_4$ (2): (а) толщина полимерной пленки; (б) скорость травления кремния; (в) эффективная вероятность взаимодействия (как отношение скорости травления к плотности потока атомов фтора); и (г) выход травления (как отношение скорости травления к плотности потока ионов).

считать радикалы CF_x , плотность потока которых с давлением также возрастает.

Что касается плазмы $C_2Br_2F_4$, наблюдаемые значения γ_R представляются нам необоснованно высокими, вплоть до не имеющего физического смысла условия $\gamma_R > 1$ при $p = 5-7$ мтор. По нашему мнению, наиболее вероятной причиной такой ситуации является дополнительная генерация атомов фтора в слое полимера под действием ионной бомбардировки. В результате, реальная плотность потока атомов фтора на границе полимер/кремний оказывается выше величины Γ_F , определяемой по концентрации атомов фтора в газовой фазе. Ранее в работе [8] было экспериментально показано, что при толщине полимерной пленки ~ 100 нм ионно-стимулированное дефторирование полимера оказывает существенное влияние на кинетику травления кремния, при этом количественно величина эффекта в условиях $h_{pol} = const$ зависит от энергии ионов (фактически, от эффективной длины их пробега, на которой сохраняется способность генерации атомов). Косвенным свидетельством в

пользу данного механизма в нашем случае является симбатное изменение величин γ_R и h_{pol} в условиях постоянства энергии бомбардирующих ионов.

В заключение отметим, что существует альтернативный подход к описанию кинетики РИТ, рассматривающий данный процесс не как ионно-стимулированную химическую реакцию, а как химически-стимулированное распыление [31, 35]. Основной кинетической характеристикой в последнем случае является выход распыления Y_R , определяемый отношением скорости травления к плотности потока ионов. Из рис. 3г можно видеть, что характерные значения Y_R в плазме обоих газов существенно превышают коэффициент распыления кремния в чисто физическом процессе ($\sim 0.05-0.2$ атом/ион при бомбардировке ионами Ar^+ с энергиями 100–200 эВ [36]). Это позволяет заключить, что в химически реагирующей системе объектами распыления служат либо молекулы продуктов реакции, либо частично фторированные атомы кремния с ослабленными поверхностными связями. Соответственно, более высокие зна-

чения Y_R в плазме $C_2Br_2F_4$ обусловлены более высокими вероятностями химической реакции в данной системе, как это следует и рис. 3в, при этом увеличение выхода травления с ростом давления газа согласуется со снижением толщины полимерной пленки. Очевидно, что последний эффект сопровождается ростом энергии ионов, достигающих поверхности. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что аналогичная зависимость в плазме CF_4 выражена гораздо слабее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование влияния давления газа на параметры газовой фазы и кинетику гетерогенных процессов на поверхности кремния в плазме CF_4 и $C_2Br_2F_4$. Установлено, что в обоих случаях имеют место качественно подобные изменения а) параметров электронной компоненты плазмы, плотности потока ионов и атомов фтора; б) стационарной толщины фторуглеродной полимерной пленки, формирующейся по радикально-ионному механизму; и в) скорости травления кремния. Найдено, что принципиальными свойствами плазмы $C_2Br_2F_4$ являются сочетание более высокой полимеризационной способности и скорости травления. Формальной причиной последней особенности является аномально высокая эффективная вероятность гетерогенной реакции $Si + xF \rightarrow SiF_x$, обусловленная дополнительной генерацией атомов фтора в слое полимера под действием ионной бомбардировки. Показано, что отсутствие корреляции в поведении скорости травления и плотности потока атомов фтора с ростом давления газа в обоих случаях обусловлено снижением эффективной вероятности взаимодействия. Наиболее реалистичными причинами этого являются снижение толщины полимерной пленки (в плазме $C_2Br_2F_4$) и конкурентная адсорбция не реагирующих частиц, приводящая к снижению доли свободных центров адсорбции для атомов фтора (в плазме CF_4).

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № FFNN-2022-0019 и частично поддержана грантом РФФИ 20-07-00832А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nojiri K.* Dry etching technology for semiconductors, Tokyo: Springer International Publishing, 2015.
2. *Wolf S., Tauber R.N.* Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology, New York: Lattice Press, 2000.
3. *Coburn J.W.* Plasma etching and reactive ion etching, New York: AVS Monograph Series, 1982.
4. *Roosmalen J., Baggerman J.A.G., Brader S.J.H.* Dry etching for VLSI, New-York: Plenum Press, 1991.
5. *Rudenko K.V., Miakonkikh A.V., Orlikovsky A.A.* Plasma Etching of poly-Si/SiO₂/Si Structures: Langmuir-Probe and Optical-Emission-Spectroscopy Monitoring // Russian Microelectronics. 2007. V. 36. № 3. pp. 179–192.
6. *Kay E., Coburn J., Dilks A.* Plasma chemistry of fluorocarbons as related to plasma etching and plasma polymerization. In: Veprek S., Venugopalan M. (eds.) Plasma Chemistry III. Topics in Current Chemistry. V. 94. Berlin, Heidelberg: Springer, 1980.
7. *Stoffels W.W., Stoffels E., Tachibana K.* Polymerization of fluorocarbons in reactive ion etching plasmas // J. Vac. Sci. Tech. A. 1998. V. 16. pp. 87–95.
8. *Standaert T.E.F.M., Hedlund C., Joseph E.A., Oehrlein G.S., Dalton T.J.* Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide // J. Vac. Sci. Technol. A. 2004. V. 22. pp. 53–60.
9. *Efremov A., Lee B. J., Kwon K.-H.* On relationships between gas-phase chemistry and reactive-ion etching kinetics for silicon-based thin films (SiC, SiO₂ and Si_xN_y) in multi-component fluorocarbon gas mixtures // Materials. 2021. V. 14. pp. 1432(1–27).
10. *Efremov A.M., Murin D.B., Kwon K.-H.* Concerning the Effect of Type of Fluorocarbon Gas on the Output Characteristics of the Reactive-Ion Etching Process // Russian Microelectronics. 2020. V. 49. № 3. pp. 157–165.
11. *Matsui M., Tatsumi T., Sekine M.* Relationship of etch reaction and reactive species flux in C₄F₈-Ar-O₂ plasma for SiO₂ selective etching over Si and Si₃N₄ // J. Vac. Sci. Technol. A. 2001. V. 19. pp. 2089–2096.
12. *Li X., Ling L., Hua X., Fukasawa M., Oehrlein G.S., Barela M., Anderson H.M.* Effects of Ar and O₂ additives on SiO₂ etching in C₄F₈-based plasmas // J. Vac. Sci. Technol. A. 2003. V. 21. pp. 284–293.
13. *Matsuo S.* Selective etching of Si relative to SiO₂ without undercutting by CBrF₃ plasma // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 36. pp. 768–773.
14. *Engelhardt M., Schwarz S.* A new CBrF₃ process for etching tapered trenches in silicon // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134. pp. 1985–1992.
15. *Flamm D.L., Cowan P.L., Golovchenko J.A.* Etching and film formation in CF₃Br plasmas: some qualitative observations and their general implications // J. Vac. Sci. Tech. 1980. V. 17. pp. 1341–1348.
16. *Lopaev D.V., Mankelevich Yu.A., Rakhimova T.V., Zotovich A.I., Zyryanov S.M., Baklanov M.R.* Damage and etching of ultra low-k materials in fluorocarbon plasma at lowered temperatures // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. p. 485202.
17. *Rezvanov A., Miakonkikh A.V., Vishnevskiy A.S., Rudenko K.V., Baklanov M.R.* Cryogenic etching of porous low-k dielectrics in CF₃Br and CF₄ plasmas // J. Vac. Sci. Technol. B. 2017. V. 35. p. 021204.
18. *Lim N., Choi Y.S., Efremov A., Kwon K.-H.* Dry etching performance and gas-phase parameters of C₆F₁₂O + Ar plasma in comparison with CF₄ + Ar // Materials. 2021. V. 14. pp. 1595(1–15).
19. *Lim N., Efremov A., Woo B., Kwon K.-H.* Comparative Study of CF₄ + O₂ and C₆F₁₂O + O₂ Plasmas for Reactive-Ion Etching Applications // Plasma Processes and Polymers. 2022. V. 19. pp. 2100129(1–13).

20. *Shun'ko E.V.* Langmuir Probe in Theory and Practice, Boca Raton: Universal Publishers, 2008.
21. *Miakonkikh A., Kuzmenko V., Efremov A., Rudenko K.* A comparison of CF_4 , CBrF_3 and $\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$ Plasmas: Physical Parameters and Densities of Atomic Species // *Vacuum*. 2022. V. 200. P. 110991 (1–7).
22. *Lopaev D.V., Volynets A.V., Zyryanov S.M., Zotovich A.I., Rakhimov A.T.* Actinometry of O, N and F atoms // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. pp. 075202 (1–17).
23. Handbook of Chemistry and Physics, Boca Raton: CRC press, 1998.
24. *Kimura T., Ohe K.* Probe measurements and global model of inductively coupled Ar/ CF_4 discharges // *Plasma Sources Sci. Technol.* 1999. V. 8. pp. 553–560.
25. *Efremov A., Lee J., Kwon K.-H.* A comparative study of CF_4 , Cl_2 and $\text{HBr} + \text{Ar}$ Inductively Coupled Plasmas for Dry Etching Applications // *Thin Solid Films*. 2017. V. 629. pp. 39–48.
26. *Chun I., Efremov A., Yeom G.Y., Kwon K.-H.* A comparative study of $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ and $\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ plasmas for dry etching applications // *Thin Solid Films*. 2015. V. 579. pp. 136–143.
27. *Serdyuk N.K., Gutorov V.V., Panfilov V.N.* Studies of the Reactions of $\text{Br}(^2\text{P}_{3/2})$ and $\text{Br}(^2\text{P}_{1/2})$ with SiH_4 // *React. Kinet. Catal. Lett.* 16 (1981) 393–397.
28. *Kota G.P., Coburn G.W., Graves D.B.* Heterogeneous recombination of atomic fluorine and bromine // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1999. V. 17. pp. 282–291.
29. NIST Chemical Kinetics Database, <https://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp> (28.06.2022)
30. *Kimura T., Ohe K.* Model and probe measurements of inductively coupled CF_4 discharges // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 92. pp. 1780–1787.
31. *Vitale S.A., Chae H., Sawin H.H.* Silicon etching yields in F_2 , Cl_2 , Br_2 , and HBr high density plasmas // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2001. V. 19. pp. 2197–2206.
32. *Belen R.J., Gomez S., Kiehlbauch M., Aydil E.S.* Feature scale model of Si etching in $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ plasma and comparison with experiments // *J. Vacuum. Sci. Technol. A*. 2006. V. 24. pp. 350–361.
33. *Jin W., Vitale S.A., Sawin H.H.* Plasma-surface kinetics and simulation of feature profile evolution in $\text{Cl}_2 + \text{HBr}$ etching of polysilicon // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2002. V. 20. pp. 2106–2114.
34. *Efremov A.M., Betelin V.B., Mednikov K.A., Kwon K.-H.* Gas-phase parameters and reactive-ion etching regimes for Si and SiO_2 in binary Ar + $\text{CF}_4/\text{C}_4\text{F}_8$ mixtures // *Chem. Chem. Tech.* 2021. V. 64(6). pp. 25–34.
35. *Tachi S., Okudaira S.* Chemical sputtering of silicon by F^+ , Cl^+ , and Br^+ ions: Reactive spot model for reactive ion etching // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 1986. V. 4. pp. 459–487.
36. A simple sputter yield calculator, <https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/sputteryield> (28.06.2022)