

Состав морфология и электронная структура наноразмерных фаз, созданных на поверхности SiO₂ бомбардировкой ионами Ar⁺

© М.Б. Юсупжанова, Д.А. Ташмухамедова, Б.Е. Умирзаков

Ташкентский государственный технический университет,
100095 Ташкент, Узбекистан
e-mail: ftmet@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 8 июля 2015 г.)

Изучено влияние бомбардировки ионами Ar⁺ на состав и структуру поверхности SiO₂/Si. Обнаружено, что при высокодозной ионной бомбардировке на поверхности SiO₂ образуется тонкая пленка Si.

Введение

В последние годы для синтеза наноразмерных структур на поверхности и в приповерхностной области материалов часто используется низкоэнергетическая ионная имплантация в сочетании с отжигом. Особое внимание уделяется наноразмерным структурам кремния и металлов в пленках SiO₂. Эти структуры имеют перспективы в создании новых электронных, оптических устройств [1–5]. Известно, что при ионной имплантации в приповерхностном слое материалов образуются различные дефекты и неравновесные напряженные слои, наноразмерные структуры и граничные области с различными составами, а при последующем отжиге происходят отжиг дефектов, диффузии атомов, образование новых нанокристаллических фаз, структурно-фазовые превращения и др. Наблюдаемые эффекты сильно зависят от свойств и структуры матрицы, от типа энергии и дозы ионов, от вида отжига и вакуумных условий. Нами ранее изучены процессы образования наноразмерных фаз на поверхности Si при имплантации ионов Ba⁺, Na⁺ и O₂⁺ [6,7]. Изучено также влияние имплантации ионов активных металлов на состав, структуру, эмиссионные и электрофизические свойства пленок SiO₂ [8].

В настоящей работе впервые изучены процессы происходящие при бомбардировке тонких пленок SiO₂/Si ионами Ar⁺ и последующем отжиге: механизмы образования наноразмерных структур и пленок, их состав, электронная и кристаллическая структуры.

1. Методика экспериментов

В настоящей работе использованы аморфные пленки SiO₂, созданные на поверхности Si (111) методом термического осаждения в атмосфере сухого кислорода. Ионная имплантация, отжиг (лазерный + температурный) и исследования с использованием методов оже-электронной спектроскопии (ОЭС), спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) проводились на одном и том же приборе в условиях сверхвысокого вакуума ($P = 10^{-7}$ Па). Изображения растровой электронной

микроскопии (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) снимались на стандартных установках типа SUPRA-40 и XE-200. Энергия ионов Ar⁺ варьировала в пределах 0.5–5 keV, а их доза — $D = 10^{14}–10^{17}$ cm⁻². При создании наноразмерных структур Si ионы Ar⁺ направлялись к поверхности перпендикулярно, а при травлении поверхности — под углом 5–10° относительно нормали. Методика эксперимента подробно изложена в [7].

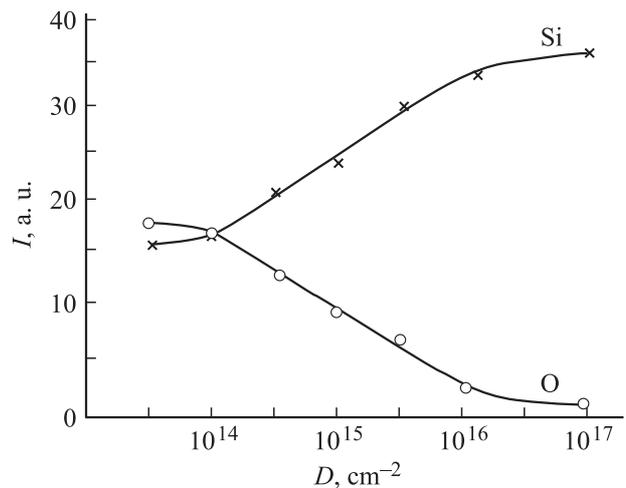


Рис. 1. Зависимость поверхностной концентрации атомов O и Si от дозы ионов Ar⁺. $E_0 = 1$ keV.

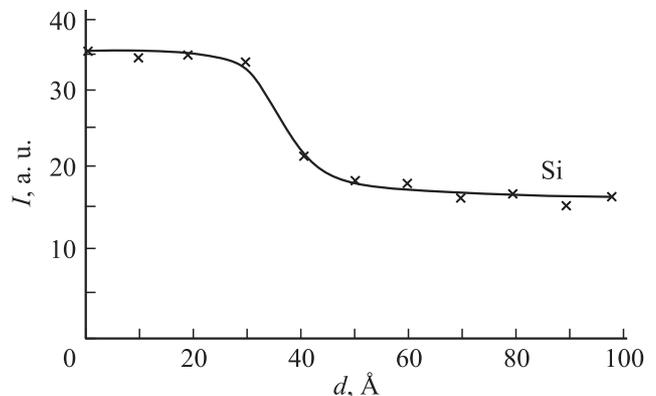


Рис. 2. Профиль распределения атомов Si по глубине для SiO₂, облученного ионами Ar⁺ с $E_0 = 1$ keV при $D = 6 \cdot 10^{16}$ cm⁻².

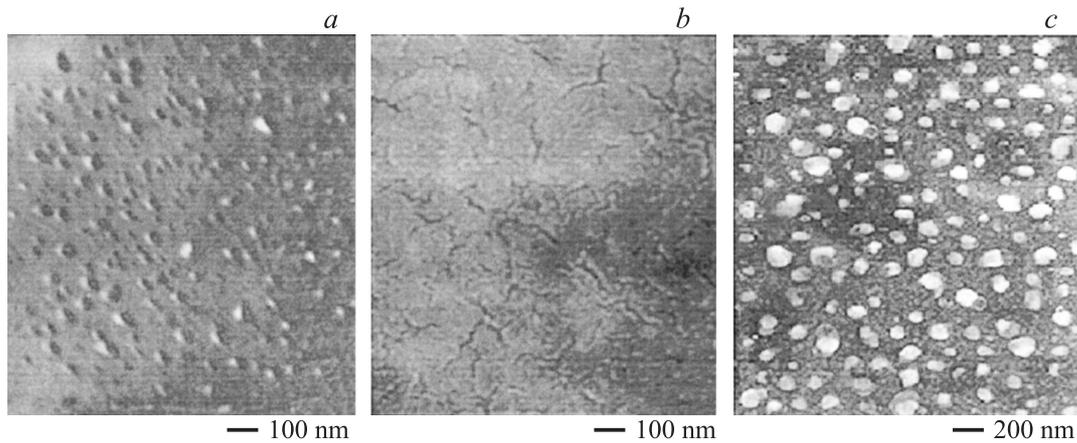


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности SiO₂, облученной ионами Ar⁺ с E₀ = 1 keV при дозах: D, см⁻²: a — 10¹⁵, b — 6 · 10¹⁶, c — 6 · 10¹⁶, после прогрева при T = 700 K.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости поверхностной концентрации атомов Si и O от дозы ионов Ar⁺ для SiO₂, облученного ионами Ar⁺ с E₀ = 1 keV. Видно, что в интервале D = 10¹⁴–5 · 10¹⁶ см⁻² интенсивность оже-пика кислорода монотонно уменьшается, приближаясь к нулю, а интенсивность оже-пика Si увеличивается и выходит на плато, начиная с D = 5 · 10¹⁶ см⁻². Это объясняется тем, что в результате бомбардировки ионами Ar⁺ в поверхностной области SiO₂ происходит разрыв связей Si и O и кислород уходит из этих слоев в вакуум. В результате при больших дозах (D > 5 · 10¹⁶ см⁻²) на поверхности SiO₂ образуется тонкий слой Si. Чтобы оценить толщину пленки Si, снимались профили распределения атомов Si по глубине для пленки SiO₂, облученной ионами Ar⁺ с E₀ = 1 keV при D = 6 · 10¹⁶ см⁻² (доза насыщения). Из рис. 2 видно, что толщина однородной пленки Si составляет 25–30 nm. Между пленкой Si и матрицей (SiO₂) формируется переходной слой окисла, обогащенный атомами Si с толщиной 2.0–3.0 nm. Однако вследствие образования различных дефектов на границе раздела Si/SiO₂ возникают напряжения, которые распространяются вглубь SiO₂ до 30.0–40. nm.

На рис. 3 приведены РЭМ-изображения поверхности, снятые до (a и b) и после прогрева при T = 700 K (c) пленок SiO₂, облученной ионами Ar⁺ с E₀ = 1 keV при D = 10¹⁵ и 6 · 10¹⁶ см⁻². Анализ этих картин совместно с результатами ОЭС показал, что при D = 10¹⁵ см⁻² на поверхности SiO₂ формируются отдельные наноразмерные участки (кластерные фазы), обогащенные до 50–60 at.% атомами Si (рис. 3, a). В этих участках также содержатся молекулы нестехиометрического окисла. При высоких дозах (D ≥ D_{sat} = 6 · 10¹⁶ см⁻²) вся поверхность покрывается атомами чистого Si, т. е. образуется пленка Si, состоящая из зерен с поверхностными размерами 100–300 nm (рис. 3, b). Такая структура характерна для поликристал-

лических поверхностей. При этом на ДБЭ картинах обнаруживались весьма размытые концентрические кольца. По-видимому, при высоких дозах происходит некоторая релаксация напряжений, что приводит к частичному упорядочению приповерхностных слоев SiO₂. В этом эффекте может играть определенную роль и локальный разогрев поверхности, возникающий при ионной бомбардировке.

Постимплантационный отжиг до T = 500 K в течении t = 30 min не приводил к заметному изменению состава и морфологии поверхности, однако границы между зернами начинают выделяться более четко (распад пленки на кластерные фазы). При T = 600 K наблюдалось некоторое испарение атомов Si и укрупнение кластерных

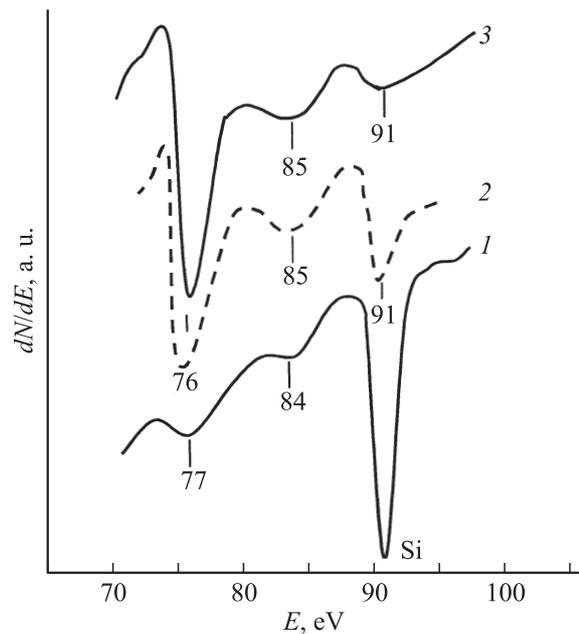


Рис. 4. Оже-спектры пленки SiO₂, облученной ионами Ar⁺ с E₀ = 1 keV при D = 6 · 10¹⁶ см⁻² (1) и его изменение после отжига при T = 700 (2) и 900 K (3).

фаз. При $T = 700$ К образуются отдельные кластерные фазы чистого Si с диаметрами $\sim 50\text{--}100$ nm и толщиной $3.0\text{--}40$ nm (рис. 3, с). Эта картина практически не изменяется при увеличении времени прогрева до 2–3 h. Кластерные фазы Si полностью испаряются при $T = 850\text{--}900$ К. На рис. 4 приведена начальная часть оже-спектров пленки SiO₂, облученного ионами Ar⁺ с $E_0 = 1$ keV при $D = 6 \cdot 10^{16}$ cm⁻² и его изменение после отжига при $T = 700$ и 900 К. Время отжига при каждой T составляло 30 min. Видно, что на спектре, снятого до отжига, обнаруживается интенсивный пик чистого Si с $E = 91$ eV, мало интенсивные пики нестехиометрического окисла ($E = 84\text{--}85$ eV) и двуокиси Si ($E = 76$ eV). После прогрева при $T = 700$ К вследствие испарения атомов Si с поверхности интенсивность пика Si уменьшается почти 3 раза и резко увеличивается пик SiO₂. По относительному изменению площадей пиков с $E = 76$ и 91 eV можно грубо оценить степень покрытия θ поверхности SiO₂ с нанокластерными фазами Si. Из кривой 2 видно, что в данном случае значение θ составляет 2.0–2.5 nm. После прогрева при $T = 900$ К кластерные фазы Si полностью исчезают, а поверхностная концентрация „свободных“ атомов Si не превышает 2–3 at.% (кривая 3).

Заключение

Результаты экспериментальных исследований процессов образования наноразмерных структур Si методами вторично- и фотоэлектронной спектроскопии показывают следующее.

При бомбардировке SiO₂ ионами Ar⁺ в поверхностной области SiO₂/Si при низких дозах ($D \leq 5 \cdot 10^{15}$ cm⁻²) формируются отдельные нанокластерные участки, обогащенные до 50–60 at.% атомами Si, а при высоких дозах ($D \geq 6 \cdot 10^{16}$ cm⁻²) — тонкий слой ($d = 2.5\text{--}3.0$ nm) чистого кремния в виде отдельных блоков. После прогрева наблюдается распад пленки на отдельные кластерные фазы чистого Si. При $T = 700$ К поверхностные размеры этих фаз составляют $\sim 200\text{--}400$ nm, а расстояние между ними $\sim 300\text{--}500$ nm. Толщина кластерных фаз увеличивается до $3.0\text{--}4.0$ nm. Увеличение T до 900 К приводит к испарению кремниевых фаз.

Список литературы

- [1] Демидов Е.С., Михайлов А.Н., Белов А.И., Карзанова М.В., Демидова Н.Е., Чигиринский Ю.И., Шушунов А.Н., Тетельбаум Д.И., Горшков О.Н., Европейцев Е.А. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 12. С. 2294–2298.
- [2] Громов Д.Г., Пятилова О.В., Булярский С.В., Белов А.Н., Раскин А.А. // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 3. С. 562–566.
- [3] Комаров Ф.Ф., Власукова Л.А., Мильчанин О.В., Моховиков М., Пархоменко И., Вендлер Е., Веш В., Мудрый А. Тр. XXI Междунар. конф. взаимодействие ионов с поверхностью. Ярославль, Россия, 2013. Т. 2. С. 96–100.
- [4] Kanemitsu Y., Kushida T. // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 77. № 22. P. 3550–3552.
- [5] Hoppe K., Fahrner W.R., Fink D., Dhamodoran S., Petrov A., Chandra A., Saad A., Faupel F., Chakravadhanula V.S.K., Zaporotchenko V. // Nucl. Instr. Meth. B. 2008. Vol. 266. P. 1642–1646.
- [6] Болтаев Х.Х., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 4. С. 24–29.
- [7] Эргашов Ё.С., Ташмухамедова Д.А., Раббимов Э. // Поверхность. 2015. № 4. С. 38–43.
- [8] Нормурадов М.Т., Умирзаков Б.Е. Энергетические спектры поверхности твердых тел, имплантированных ионами низких энергий. Ташкент: ФАН. 1989. 158 с.