

Электронная спектроскопия наноструктур, созданных в поверхностных слоях Si, GaAs и CaF₂ методом низкоэнергетической ионной имплантации

© Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, Д.М. Мурадкалилов, Х.Х. Болтаев

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

(Поступило в Редакцию 31 октября 2012 г.)

Приводится обзор экспериментальных результатов исследований поверхностных слоев Si, GaAs, CaF₂, созданных методом низкоэнергетической ионной имплантации. Исследования проведены методами фото- и оже-электронной спектроскопии и микроскопии.

Получение всесторонних знаний о фундаментальных явлениях и свойствах материалов с размерами 1–100 nm и использование этих структур в создании приборов и систем с новыми и уникальными свойствами являются актуальными задачами наноэлектроники и современного приборостроения. При этом принципиальное значение имеет контролируемое создание наноразмерных структур и их интегрирование по поверхности [1,2]. Среди полупроводниковых материалов в наноэлектронике пока еще Si и GaAs являются наиболее перспективными. Они успешно могут применяться в создании новых поколений компьютеров, ультрабольших ИС, приборов электронной техники и солнечной энергетики. Однако физические особенности кремния в ряде случаев ограничивают области его применения, в частности, из-за отсутствия прямых переходов носителей заряда применение кремния в создании лазеров неэффективно. Дальнейшие исследования показали, что создание наноразмерных структур на кремнии позволяет преодолеть эту трудность и резко расширяет возможности его применения в фотоэлектронике. Размерный фактор формирования свойств наноматериалов в первую очередь проявляется в изменении электронной структуры, которая приводит к изменениям оптических, электрических, магнитных и др. свойств [3–5]. Например, наноразмерные металлы обладают свойствами полупроводников, а уменьшение размеров полупроводников приводит к увеличению их ширины запрещенной зоны. В настоящее время нами на основе Si, GaAs и CaF₂ методом низкоэнергетической ионной имплантации получены нанопленки и нанокристаллы, в отдельных случаях изучены их состав, структура и физические свойства [5–8].

Здесь дается краткий обзор экспериментальных данных, полученных авторами настоящей работы в последние годы.

Методика проведения экспериментов

Исследуемые пленки Si/Si(111), GaAs/Ge и CaF₂/Si были получены методами жидкофазной и молекулярно-

лучевой эпитаксии. Ионная имплантация, прогрев, лазерная обработка и все исследования проводились в одинаковых условиях при вакууме не хуже 10^{-8} Торг. Имплантация проводилась ионами Ba⁺, Na⁺, Mg⁺, Sr⁺ и Ar⁺ с энергиями от 0.5 до 10 keV при дозах облучения 10^{14} – 10^{17} cm⁻². Использование ионов Ar⁺ обусловлено необходимостью исключения влияния природы имплантируемой примеси на свойства пленок (в частности, образование новых соединений). Исследования проводились с использованием методов: оже-электронной спектроскопии (ОЭС), дифракции быстрых электронов (ДБЭ), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС), спектроскопии упругоотраженных электронов (СУОЭ), спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), растровой электронной микроскопии (РЭМ). Техника и методика эксперимента подробно описаны в работе [9].

Результаты экспериментов и их обсуждение

Сначала было исследовано влияние ионной бомбардировки на топографию поверхности пленок Si, GaAs и CaF₂. Отметим, что характер изменения топографии поверхности при бомбардировке разными ионами разных кристаллов мало отличались друг от друга. В качестве примера на рис. 1 приведены РЭМ-картины поверхности пленок CaF₂, бомбардированных ионами Ar⁺ с $E_0 = 0.5$ keV разными дозами. Видно, что уже при дозе $D = 2 \cdot 10^{14}$ cm⁻² на поверхности появляются отдельные участки (кластерные фазы) с размерами ~ 6 – 10 nm. Каждый участок состоит из нескольких наноточек, имеющих приблизительно одинаковый размер (диаметр наноточек 2–3 nm). При этом пока еще не происходит заметного изменения кристаллической структуры поверхности (рис. 1, а: картина ДБЭ).

С ростом дозы ионов число точек быстро увеличивается, происходит объединение некоторых фаз, следовательно, увеличиваются размеры кластерных фаз и при

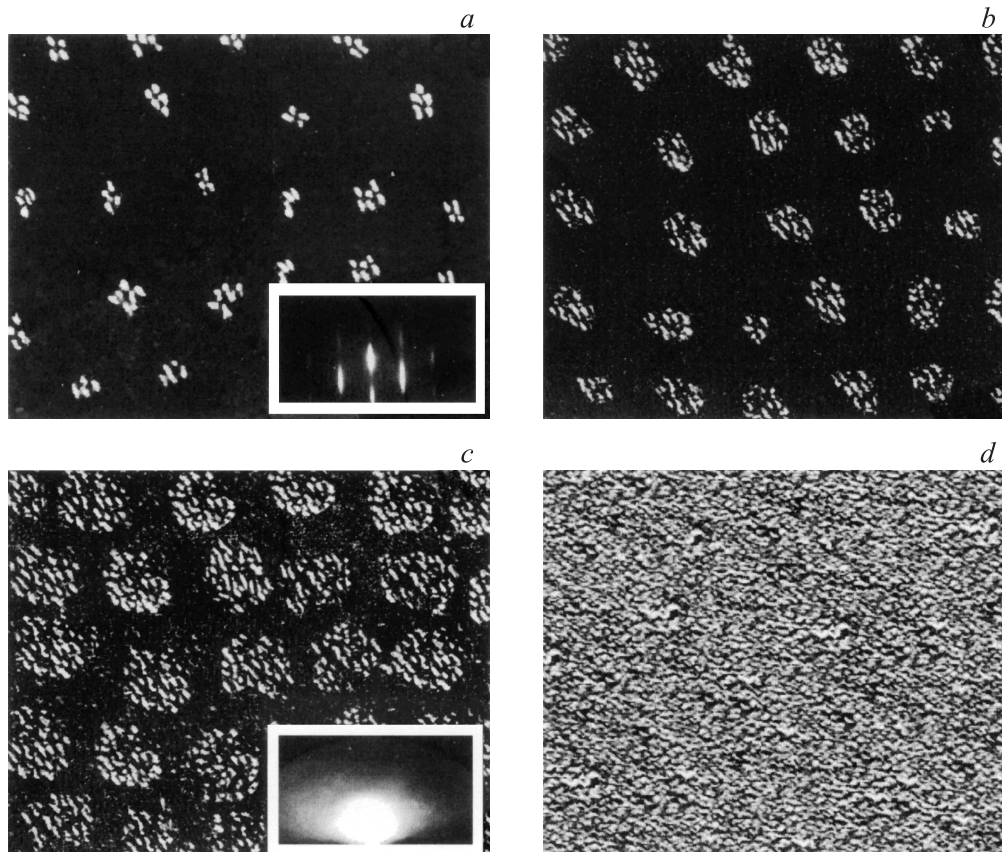


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения поверхности CaF₂ (111), бомбардированной ионами Ar⁺ с $E = 0.5$ keV при дозах D, cm^{-2} : $a - 2 \cdot 10^{14}$, $b - 8 \cdot 10^{14}$, $c - 6 \cdot 10^{15}$, $d - 6 \cdot 10^{16}$. Увеличение в 45 000 раз. На вставках приведены ДБЭ-картины.

$D = 8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ доходит до 20–25 nm. Увеличение дозы до $D = 6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ приводит к росту размеров этих фаз до 50–60 nm и начинается формирование островковой фазы. При этом поверхностные слои практически полностью аморфизуются (рис. 1, *c*: картина ДБЭ). Дальнейшее увеличение дозы до $D \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ приводит к перекрыванию границ отдельных островков.

Таким образом, при бомбардировке ионами Ar⁺ происходит разложение CaF₂, и фтор (в виде F₂) покидает поверхность и приповерхностную область кристалла, оставляя анионные вакансии. Эти вакансии объединяются в кластеры, образуя области, обогащенные Ca. Варьируя энергию и дозу ионов, можно контролируемо изменять толщину и поверхностные размеры этих фаз, вплоть до образования сплошной нанопленки с толщиной $\theta = 20\text{--}50 \text{ \AA}$, обогащенной атомами Ca. Постимплантационный отжиг при $T = 700\text{--}800 \text{ K}$ приводил к кристаллизации наноструктур. Например, в случае CaF₂, облученного с $D = 6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, формировались нанокристаллические фазы с линейными размерами и толщиной $\sim 50 \text{ \AA}$. Расстояние между центрами фаз составляло $\sim 100 \text{ nm}$. Кристаллизация пленок, облученных с высокой дозой ($D \geq 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), происходила при $T = 800\text{--}900 \text{ K}$. Отметим, что после прогрева как на поверхности НК, так и на НП образовался тонкий

слой „чистого“ Ca с толщиной 5–6 Å (2–3 монослоя). Возможность образования упорядоченной системы нанокристаллов при невысоких температурах отжига обусловлена среди прочего тем, что Ca имеет структуру ГЦК-решетки, близкую решетке CaF₂, и рассогласование постоянных решеток Ca и CaF₂ порядка 2%. Пленка CaF₂ с металлическими нанокристаллами и нанопленками обладает уникальными свойствами. При этом очень важную роль играет регулярность расположения атомов Ca.

В случае CaF₂, имплантированного ионами активных металлов, после прогрева образовались нанокристаллы и нанопленки трехкомпонентного соединения типа Ca_{1-x}Me_xF₂ (где Me — Na, Mg, Sr, Ba). Аналогичные результаты получены при имплантации ионов в GaAs. В случае Si имплантация ионов активных металлов приводила к образованию соединений типа MeSi₂. Например, постимплантационный отжиг Si, имплантированного ионами Ba⁺ с дозами $D = 10^{15}$ и $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, позволяет получить нанокристаллы и нанопленки BaSi₂ соответственно.

Мы попытались изучить изменение состава и структуры отдельных кластерных фаз при прогреве ионно-имплантированного Si. На рис. 2 приведены РЭМ-картины отдельной кластерной фазы, сформированной

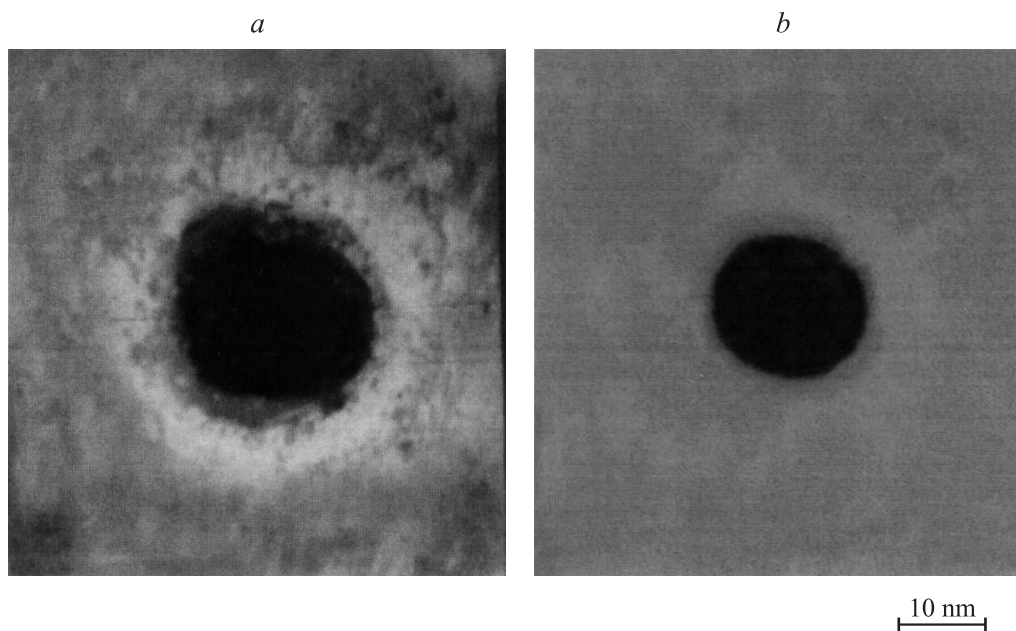


Рис. 2. РЭМ-картинны отдельного участка Si, имплантированного ионами Ba^+ с $E_0 = 0.5 \text{ keV}$, $D = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ до (а) и после прогрева (b).

на поверхности Si в результате имплантации ионов Ba^+ с $E_0 = 1.0 \text{ keV}$ при $D \approx 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, до и после отжига при $T = 1200 \text{ K}$. На картине РЭМ, снятой до прогрева, обнаруживаются четыре кольцевидные области: 1 — сильно легирующая (центральная) область, 2 — область, при которой концентрация Ba уменьшается от 55 at.% до нуля, 3 — область подложки (кремния), разупорядоченного под действием ионной имплантации, 4 — не разрушенная область подложки. В сильнолегированной области содержится некоторое количество силицидов типа BaSi, BaSi₂ и избыточные атомы Ba, а в слаболегированной области — в основном несвязанные атомы Ba.

После прогрева при $T = 1200 \text{ K}$ поверхность ионно-имплантированного кремния полностью кристаллизуется, и на картине РЭМ четко обнаруживаются только три области — область силицида (BaSi₂), переходного слоя и подложки (Si).

Анализ полученных результатов показывает, что независимо от типа подложки и ионов низкоэнергетическая ($E_0 = 0.5\text{--}5 \text{ keV}$) ионная бомбардировка приводит:

1. К разрыву связи между атомами подложки (в случае двухкомпонентных подложек к разложению на отдельные компоненты).

2. При низких дозах облучения ($D \leq 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) на поверхности подложек появляются отдельные точечные участки (кластерные фазы) с диаметром до 2–5 nm. В случае гладких и хорошо очищенных поверхностей в центральной части ионно-легированного участка эти фазы располагаются равномерно. Расстояние между фазами d в зависимости от энергии ионов лежит в пределах 600–1000 Å. С ростом энергии ионов d уменьшается.

3. С ростом дозы облучения размеры кластерных фаз монотонно увеличиваются: при $D = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ появляются островки с диаметром 20–30 nm, при $D = (2\text{--}4) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ происходит перекрытие отдельных островков и формируется сплошнолегированный слой.

4. Все ионно-легированные участки разупорядочиваются. Постимплантационный отжиг приводит к рекристаллизации приповерхностного слоя и образованию одно- и многокомпонентных нанокристаллов и нанопленок.

Анализ результатов, полученных при имплантации ионов активных металлов в Si и последующем отжиге

— Показано, что при имплантации ионов активных металлов в ионно-легированных участках содержатся соединения типа BaSi₂, BaSi и избыточные атомы металла. Постимплантационный отжиг приводит к образованию соединений типа MeSi₂. В частности, нанокристаллы CoSi₂/Si (100) с диаметром 15–20 nm и толщиной 4–5 nm образовались после прогрева Si, имплантированного ионами Co с $E_0 = 1 \text{ keV}$ и дозе $D = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ при $T = 1000 \text{ K}$ в течение 25–30 min.

— Установлено, что элементный и химический состав, структура и свойства нанокристаллов и нанопленок силицидов металлов критическим образом зависят от типа, энергии и дозы ионов и от вида используемого отжига (температурный, лазерный, электронная бомбардировка).

— Определены размеры, состав и структура отдельной кластерной фазы и динамика изменения их при прогреве. Кластерные фазы были аморфными, имели форму, близкую к окружности с диаметром до 20–25 nm, состоящих из четырех кольцевидных областей с разным содержанием легирующего металла. После прогрева при оптимальной температуре образовались эпитаксиальные нанокристаллы с размерами 15–20 nm, состоящие из двух или трех кольцевидных областей.

Анализ результатов, полученных при бомбардировке GaAs ионами инертных газов и активных металлов

— Бомбардировка GaAs ионами инертных газов (Ar⁺) приводит к образованию при низких дозах ($D \leq 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) участков, обогащенных атомами As, а при высоких дозах ($D \geq 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) островков или нанопленок, обогащенных атомами Ga. В последнем случае формируется система Ga/GaAs.

— Анализ спектров ОЭС- и РЭМ-картин, полученных для GaAs, имплантированного ионами активных металлов (Ba⁺), показал, что при $D = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ облученная поверхность GaAs состоит из двух фаз: ионно-легирующей фазы с размером 25–30 nm и нелегирующей фазы GaAs. В ионно-легируемых участках образуются соединения типа Ba–As, Ga–Ba–As. В результате возникает небольшое количество избыточных атомов только Ga, а несвязанные атомы As в приповерхностной области отсутствуют. Поэтому полупроводниковые свойства ионно-легирующей области полностью сохраняются вплоть до дозы $D \approx 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. При этом ширина запрещенной зоны составляет 0.6–0.8 eV.

— Начиная с $D \approx 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, с увеличением дозы облучения разложение GaAs сопровождается интенсивным испарением атомов As, обогащением приповерхностных слоев атомами металлов. Большая часть атомов Ba и Ga образует интерметаллические соединения. Эти изменения происходят до дозы $(8-10) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Дальнейшее увеличение дозы приводит не только к образованию соединений BaGa, но и к увеличению избыточных атомов Ba на поверхности и вблизи нее. При дозе насыщения $(4-6) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ концентрация избыточных атомов Ba составляет 20–25 at.%

— Постимплантационный отжиг, начиная с $T = 600 \text{ K}$, приводит к изменению состава приповерхностного слоя: уменьшается концентрация несвязанных атомов бария, увеличивается доля атомов Ba, входящих в связь с атомами подложки. При $T = 800 \text{ K}$ образуются нестехиометрические соединения типа Ba–Ga–As. При $T = 850-900 \text{ K}$ в приповерхностном слое толщиной 20–30 Å образуется сплошная, в определенной степени однородная, монокристаллическая пленка Ba_{0.4}Ga_{0.6}As.

— В случае лазерного отжига основные изменения состава приповерхностного слоя ионно-имплантированного GaAs происходят, начиная с плотности энергии

лазерного излучения $W = 0.8 \text{ J/cm}^2$. При этом наблюдалось некоторое увеличение концентрации мышьяка в приповерхностной области (~25–30%) и уменьшение концентрации Ba и Ga. Одновременно происходило, как и в случае прогрева ионно-легируемого GaAs, образование трехкомпонентного соединения типа Ga_{1-x}Ba_xAs и рекристаллизация приповерхностного слоя.

— Увеличение плотности энергии лазерного облучения до 1.1 J/cm^2 приводит к росту поверхностной концентрации As до ~50 at.%, уменьшению концентрации Ba до 20–25 at.% и увеличению концентрации Ga до 30–35 at.%.

Анализ результатов по CaF₂

— При бомбардировке ионами Ar⁺ происходит разложение CaF₂ и фтор (в виде F₂) покидает поверхность и приповерхностную область кристалла, следовательно, эти слои обогащаются атомами Ca. Варьируя энергию и дозу ионов, можно контролируемо изменять толщины и поверхностные размеры этих фаз вплоть до образования сплошной тонкой нанопленки с толщиной $\theta = 20-50 \text{ \AA}$, обогащенной атомами Ca.

— В процессе имплантации ионов Ba⁺, Na⁺ и Sr⁺ с низкой энергией ($E_0 = 0.5-5 \text{ keV}$) в приповерхностном слое происходит интенсивное разложение CaF₂ на составляющие. Небольшая часть этих компонентов распыляется с поверхности. В силу высокой химической активности большая часть освобожденных атомов фтора вновь входит в химическую связь как с атомами легирующего элемента, так и с атомами кальция.

— В случае имплантации ионов Ba⁺ с $E_0 = 0.5 \text{ keV}$ при $D = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ на поверхности CaF₂ формируются нанокластеры с линейными размерами ~5–10 nm, при $D = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ образуются островки с размерами 25–30 nm, а при $D \geq 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ происходит перекрывание границ отдельных кластеров. При больших дозах поверхность обогащается атомами Ba (до 55–60 at.%) и Ca (25–30 at.%), а концентрация фтора резко уменьшается (до 15–20 at.%).

— Постимплантационный отжиг при $T = 1000 \text{ K}$ приводит к формированию трехкомпонентной пленки типа Ca_{0.4}Ba_{0.6}F₂. Ширина запрещенной зоны трехкомпонентной пленки составляет ~10.8 eV.

Список литературы

- [1] Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Под ред. Л. Ченга, К. Плога. М.: Мир, 1989. 584 с.
- [2] *Tchebotareva A.L., Brebner J.L., Roorda S., White C.W.* // Nucl. Instr. Meth. B. 2001. Vol. 175–177. P. 187–192.
- [3] *Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Полярный В.О., Чусовитин Е.А., Гутаковский А.К., Латышев А.В., Khang Y.* // ФТП. 2007. Т. 41. Вып. 9. С. 1085–1092.
- [4] *Горохов Е.Б., Володин В.А., Марин Д.В., Орехов Д.А., Черков А.Г., Гутаковский А.К., Швец В.В., Борисов А.Г., Ефремов М.Д.* // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 10. С. 1210–1217.

- [5] Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е., Миржалилова М.А. // Изв. РАН. Сер. физическая. М., 2004. Т. 68. № 3. С. 424–426.
- [6] Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Kurbanov Kh.Kh. // J. Surf. Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2011. Vol. 5. N 4. P. 693–696.
- [7] Патент РУз № IAP 04080. Способ получения нанокристаллов силицида металла / Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, И.П. Парманкулов, Ю.Ю. Юлдашев // Официальный бюллетень. 2010. № 1.
- [8] Нормуродов М.Т., Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Ташатов А.К., Мавлянов Б.Б. // Сб. научн. тр. XX Междунар. конф. по взаимодействию ионов с поверхностью. М.: 2011. Т. 1. С. 340–342.
- [9] Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А. Электронная спектроскопия нанопленок и наноструктур, созданных ионной имплантацией. Ташкент: ТашГТУ, 2004. 147 с.