

## Состав морфология и электронная структура наноразмерных фаз, созданных на поверхности SiO<sub>2</sub> бомбардировкой ионами Ar<sup>+</sup>

© 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<sup>+</sup> на состав и структуру поверхности SiO<sub>2</sub>/Si. Обнаружено, что при высокодозной ионной бомбардировке на поверхности SiO<sub>2</sub> 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 SiO<sub>2</sub>. Эти структуры имеют перспективу в создании новых электронных и 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 происходит отжиг дефектов, диффузия 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<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и O<sub>2</sub><sup>+</sup> [6,7]. Изучено также влияние имплантации ионов активных металлов на состав, структуру, эмиссионные и электрофизические свойства пленок SiO<sub>2</sub> [8].

В настоящей работе впервые изучены процессы происходящие при бомбардировке тонких пленок SiO<sub>2</sub>/Si ионами Ar<sup>+</sup> и последующем отжиге: механизмы образования наноразмерных структур и пленок, их состав, электронная и кристаллическая структуры.

### 1. Методика экспериментов

В настоящей работе использованы аморфные пленки SiO<sub>2</sub>, 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<sup>+</sup> варьировалась в пределах 0.5–5 keV, а их доза —  $D = 10^{14}–10^{17}$  cm<sup>-2</sup>. При создании наноразмерных структур Si ионы Ar<sup>+</sup> направлялись к поверхности перпендикулярно, а при травлении поверхности — под углом 5–10° относительно

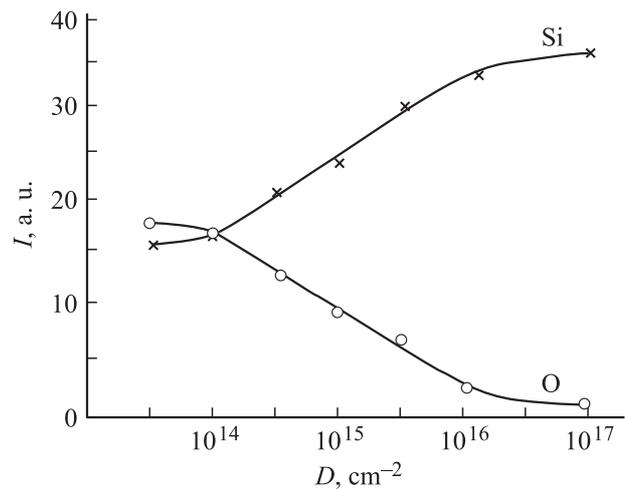


Рис. 1. Зависимость поверхностной концентрации атомов O и Si от дозы ионов Ar<sup>+</sup>.  $E_0 = 1$  keV.

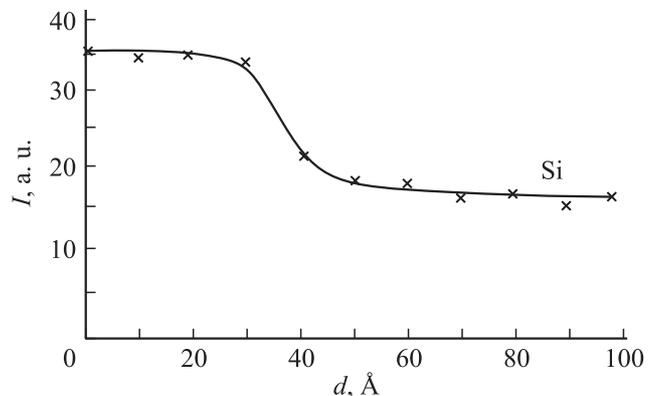
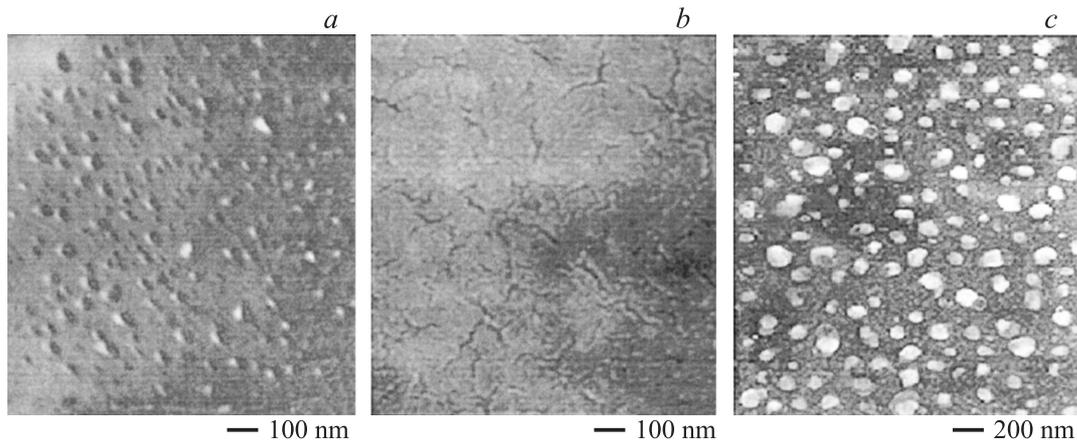


Рис. 2. Профиль распределения атомов Si по глубине для SiO<sub>2</sub>, облученного ионами Ar<sup>+</sup> с  $E_0 = 1$  keV при  $D = 6 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>.



**Рис. 3.** РЭМ-изображения поверхности SiO<sub>2</sub>, облученной ионами Ar<sup>+</sup> с E<sub>0</sub> = 1 keV при дозах: D, см<sup>-2</sup>: a — 10<sup>15</sup>, b — 6 · 10<sup>16</sup>, c — 6 · 10<sup>16</sup>, после прогрева при T = 700 К.

но нормали. Методика эксперимента подробно изложена в [7].

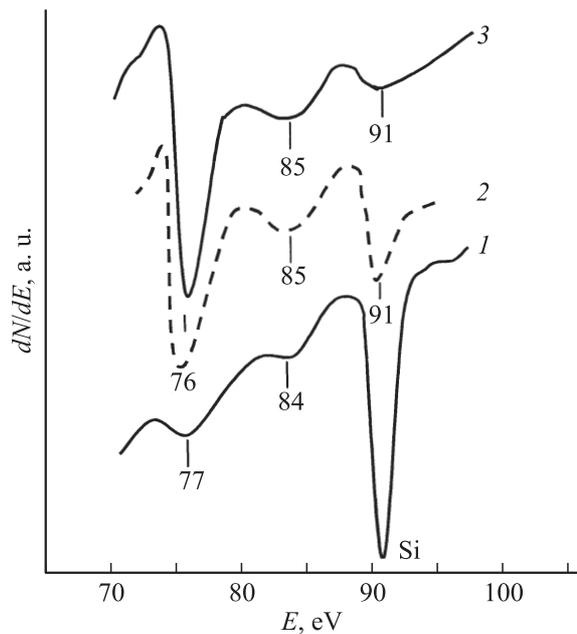
## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости поверхностной концентрации атомов Si и O от дозы ионов Ar<sup>+</sup> для SiO<sub>2</sub>, облученного ионами Ar<sup>+</sup> с E<sub>0</sub> = 1 keV. Видно, что в интервале D = 10<sup>14</sup>–5 · 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> интенсивность оже-пика кислорода монотонно уменьшается, приближаясь к нулю, а интенсивность оже-пика Si увеличивается и выходит на плато, начиная с D = 5 · 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>. Это объясняется тем, что в результате бомбардировки ионами Ar<sup>+</sup> в поверхностной области SiO<sub>2</sub> происходит разрыв связей Si и O и кислород уходит из этих слоев в вакуум. В результате при больших дозах (D > 5 · 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>) на поверхности SiO<sub>2</sub> образуется тонкий слой Si. Чтобы оценить толщину пленки Si, снимались профили распределения атомов Si по глубине для пленки SiO<sub>2</sub>, облученного ионами Ar<sup>+</sup> с E<sub>0</sub> = 1 keV при D = 6 · 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> (доза насыщения). Из рис. 2 видно, что толщина однородной пленки Si составляет 2.5–3.0 нм. Между пленкой Si и матрицей (SiO<sub>2</sub>) формируется переходной слой окисла, обогащенный атомами Si с толщиной 2.0–3.0 нм. Однако вследствие образования различных дефектов на границе раздела Si/SiO<sub>2</sub> возникают напряжения, которые распространяются вглубь SiO<sub>2</sub> до 30.0–40.0 нм.

На рис. 3 приведены РЭМ-изображения поверхности, снятые до (a и b) и после прогрева при T = 700 К (c) пленок SiO<sub>2</sub>, облученных ионами Ar<sup>+</sup> с E<sub>0</sub> = 1 keV при D = 10<sup>15</sup> и 6 · 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>. Анализ этих картин совместно с результатами ОЭС показал, что при D = 10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> на поверхности SiO<sub>2</sub> 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<sub>sat</sub> = 6 · 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>) вся поверхность покрывается атомами чистого Si, т.е. образуется пленка Si, состоящая из зерен с поверхностными размерами 100–300 нм (рис. 3, b). Такая структура характерна для поликристаллических 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 SiO<sub>2</sub>. В этом эффекте может играть определенную роль и локальный разогрев поверхности, возникающий при ионной бомбардировке.

Постимплантационный отжиг до T = 500 К в течении t = 30 min не приводил к заметному изменению состава



**Рис. 4.** Оже-спектры пленки SiO<sub>2</sub>, облученного ионами Ar<sup>+</sup> с E<sub>0</sub> = 1 keV при D = 6 · 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> (1) и его изменение после отжига при T = 700 (2) и 900 К (3).

и морфологии поверхности, однако границы между зернами начинают выделяться более четко (распад пленки на кластерные фазы). При  $T = 600$  К наблюдалось некоторое испарение атомов Si и укрупнение кластерных фаз. При  $T = 700$  К образуются отдельные кластерные фазы чистого Si с диаметрами  $\sim 50\text{--}100$  nm и толщиной  $3.0\text{--}4.0$  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 SiO<sub>2</sub>, облученного ионами Ag<sup>+</sup> с  $E_0 = 1$  keV при  $D = 6 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> 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 SiO<sub>2</sub>. По относительному изменению площадей пиков с  $E = 76$  и 91 eV можно грубо оценить степень покрытия  $\theta$  поверхности SiO<sub>2</sub> нанокластерными фазами Si. Из кривой 2 видно, что в данном случае значение  $\theta$  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 SiO<sub>2</sub> ионами Ag<sup>+</sup> в поверхностной области SiO<sub>2</sub>/Si при низких дозах ( $D \leq 5 \cdot 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>) формируются отдельные нанокластерные участки, обогащенные до 50–60 at.% атомами Si, а при высоких дозах ( $D \geq 6 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>) — 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., Шушуннов 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.