

13.3;06.5

Кристаллическая структура и ширина запрещенной зоны наноразмерных фаз Si, созданных на различных глубинах приповерхностной области SiO₂

© Д.А. Ташмухамедова, М.Б. Юсупжанова, Г.Х. Аллаярова, Б.Е. Умирзаков

Ташкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова,
Ташкент, Узбекистан
E-mail: ftmet@mail.ru

Поступило в Редакцию 6 мая 2020 г.

В окончательной редакции 3 июля 2020 г.

Принято к публикации 3 июля 2020 г.

Методом бомбардировки ионами Ar⁺ с последующим отжигом на различных глубинах оксида кремния получены нанофазы и нанослои Si. При изменении энергии ионов E_0 от 10 до 25 keV средняя глубина образования нанофаз Si меняется в пределах от 15 до 25 nm. Показано, что при изменении размеров нанофаз Si от ~ 10 до 25 nm ширина запрещенной зоны E_g уменьшается от 1.9 до 1.5 eV. Для нанослоев Si E_g составляет ~ 1.1–1.2 eV.

Ключевые слова: гетероструктура, ионная бомбардировка, нанослой, поглощение света, степень покрытия.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.19.50042.18368

В настоящее время наноразмерные структуры и слои на основе Si, Ge и их оксидов имеют перспективы при создании приборов нано- и оптоэлектроники. В частности, гетероструктуры SiO₂/Si с различными нановключениями служат основой при разработке новых видов высокочастотных транзисторов, интегральных схем, оптических преобразователей и солнечных элементов [1–4]. Нанокластеры Si в матрице оксидов кремния в основном получают методами термического испарения [5], лазерной абляции [6], химического осаждения из газовой фазы [5,7–9]. Во всех случаях для того, чтобы осуществлять пассивацию оборванных поверхностных связей, в случае аморфных нанокластерных фаз требуется проведение последующего отжига до $T = 623$ K в кислородсодержащей атмосфере [6,9]. Для получения нанокристаллических фаз кремния (*nc*-Si) пленка α -SiO₂ отжигается при температуре $T = 1273$ K. При этом внутри кристаллизованной пленки формируются *c*-SiO₂ и *nc*-Si [5,7–9]. Свойства аморфных и кристаллических наночастиц Si существенно отличаются друг от друга. Технология получения и свойства этих наночастиц более подробно рассмотрены в обзоре [10].

Для создания наноразмерных структур на поверхности полупроводников и диэлектрических пленок часто используется метод ионной бомбардировки [11–17]. В [13] впервые на поверхности пленок SiO₂/Si получены нанофазы и нанопленки Si при бомбардировке ионами Ar⁺ с энергиями $E_0 = 0.5$ – 5 keV в сочетании с отжигом. Оценены размеры и толщина наноструктур Si. Их толщина при $E_0 = 1$ keV составляла ~ 25–30 Å. Однако до сих пор практически не исследовано влияние бомбардировки ионами Ar⁺ с энергиями $E_0 \geq 10$ keV на состав и структуру приповерхностных слоев пленок SiO₂.

Настоящая работа посвящена получению наноразмерных фаз и слоев Si на различных глубинах пленки SiO₂ путем бомбардировки ионами Ar⁺, а также определению их состава, размеров, структуры и ширины запрещенной зоны.

В качестве объектов исследования были выбраны аморфные пленки SiO₂/Si толщиной ~ 50 nm, полученные методом термического окисления, и монокристаллические образцы SiO₂ (α -кварц) толщиной 0.2–0.3 mm. Ионная бомбардировка и все исследования проводились при вакууме не хуже 10^{-7} Pa. Энергия ионов варьировалась в пределах от 1 до 25 keV, а доза их облучения — от $5 \cdot 10^{14}$ до $5 \cdot 10^{17}$ cm⁻². Для создания наноструктур Si в случае пленок SiO₂ ионы Ar⁺ направлялись к поверхности перпендикулярно, а в случае монокристаллов SiO₂ — под углом 3–4° относительно нормали, чтобы избежать каналирования ионов.

Для определения профиля распределения атомов по глубине проводился послойный оже-анализ путем распыления поверхности образца ионами Ar⁺ с $E_0 = 1$ keV при угле падения ~ 80–85° относительно нормали со скоростью 3 ± 1 Å/min. Погрешность измерений при определении концентрации атомов составляла 5–8 at.%. Степень разложения SiO₂ на составляющие (кремний и кислород) в процессе бомбардировки ионами Ar⁺ оценивалась по изменению формы, интенсивности и энергетического положения оже-пика $L_{23}VV$ кремния ($E = 92$ eV), а концентрация чистого Si определялась по изменению интенсивности как низкоэнергетического пика (92 eV), так и высокоэнергетического пика LMM кремния ($E = 1619$ eV).

На рис. 1 приведено изменение поверхностной концентрации атомов кремния (C_{Si}), образующихся на поверхности SiO₂/Si при бомбардировке ионами Ar⁺

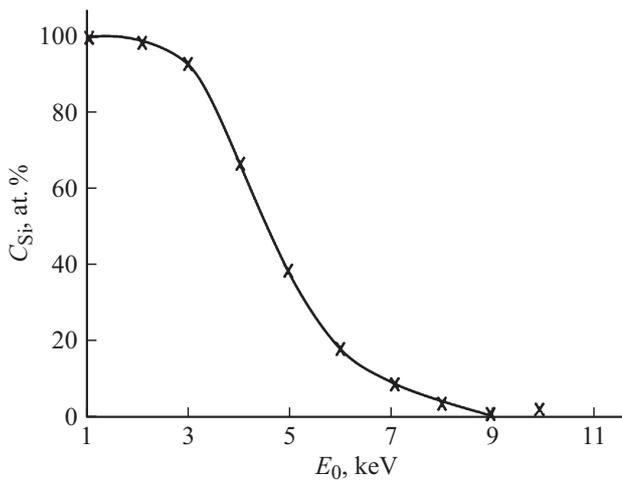


Рис. 1. Зависимость поверхностной концентрации атомов Si от энергии ионов для SiO₂, бомбардированного ионами Ar⁺.

с разными энергиями при дозе $D_{sat} = D = 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. После каждого цикла ионной бомбардировки осуществлялась термообработка при $T = 800 \text{ K}$ в течение 30 min. Концентрация Si определялась по изменению интенсивности оже-пика $L_{23}VV$ кремния. Из рис. 1 видно, что при $E_0 < 2-3 \text{ keV}$ поверхность SiO₂ полностью покрывается атомами Si, в интервале $E_0 = 3-7 \text{ keV}$ C_{Si} резко уменьшается до 10–15 at.%, затем с ростом E_0 монотонно уменьшается и при $E_0 = 9 \text{ keV}$ равняется нулю (в пределах чувствительности оже-спектрометра). Таким образом, при $E_0 \leq 9 \text{ keV}$ нанослой Si формируются на поверхности SiO₂ или вблизи нее, а при $E_0 > 9-10 \text{ keV}$ — в приповерхностном слое.

На рис. 2 приведен концентрационный профиль распределения атомов Si по глубине для системы SiO₂/Si при бомбардировке ионами Ar⁺ с $E_0 = 15 \text{ keV}$ при $D = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Измерение проводилось после термообработки при $T = 800 \text{ K}$. Видно, что в приповерхностном слое SiO₂ на глубине $\sim 18 \text{ nm}$ образуется слой Si толщиной 8–10 nm. В целом формируется нанопленочная система SiO₂–Si–SiO₂. На границах SiO₂–Si и Si–SiO₂ формируются переходные слои толщиной $\sim 5-6 \text{ nm}$. Средняя глубина d_{av} образования кремниевых слоев зависит от энергии ионов: при $E_0 = 10 \text{ keV}$ $d_{av} \approx 15 \text{ nm}$, при $E_0 = 15 \text{ keV}$ $d_{av} = 19 \text{ nm}$, а при $E_0 = 25 \text{ keV}$ $d_{av} = 25 \text{ nm}$. При увеличении E_0 от 10 до 25 keV толщина слоя Si существенно не меняется и составляет 8–10 nm.

При невысоких дозах облучения ($D \leq 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) на указанных глубинах образуются наночастицы кремния. Результаты экспериментов показали [11], что эти фазы при $D = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ имеют приблизительно сферическую форму (диаметр $\sim 5-6 \text{ nm}$). При $E_0 = 15 \text{ keV}$ среднее расстояние между центрами фаз составляет $\sim 35-40 \text{ nm}$.

Для определения ширины запрещенной зоны нанокристаллических фаз и слоев, созданных на различных

глубинах приповерхностной области твердых тел, очень удобно применить метод проходящего через образец света. Однако при этом E_g формирующихся фаз должны быть меньше, чем E_g матрицы. Погрешность измерений при определении ширины запрещенной зоны E_g составляет $\sim 3\%$. Поэтому наши дальнейшие исследования проводились на тонких монокристаллических образцах SiO₂ (111). Для предотвращения зарядки поверхности бомбардировка проводилась с очень низкой плотностью тока ($j = 10^{-6} \text{ A/cm}^2 = 5 \cdot 10^{12} \text{ ion/cm}^2$) на термообработанную при $\sim 550 \text{ K}$ мишень. На рис. 3 представлены зависимости интенсивности проходящего света I_{rel} от энергии фотонов для SiO₂ (111), бомбардированного ионами Ar⁺ с $E_0 = 15 \text{ keV}$ при дозах 0 (чистый SiO₂), 10^{15} , 10^{16} и $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. После каждого цикла ионной имплантации проводился отжиг при $T = 800-850 \text{ K}$ в течение 30 min. Здесь $I_{rel} = I_{bomb}/I_{SiO_2}$; I_{SiO_2} и I_{bomb} — интенсивности проходящего света через чистый и ионно-бомбардированный SiO₂ соответственно. Видно, что при $D = 0$ значение $I_{rel} = 1$ и в исследуемой области энергий фотонов ($h\nu = 0.8-2.2 \text{ eV}$) заметно не меняется. После бомбардировки ионами Ar⁺ с дозой 10^{15} cm^{-2} значения I_{rel} начиная с $h\nu = 1.8 \text{ eV}$ резко уменьшаются на $\sim 0.30-0.35$, т.е. 30–35% падающего света поглощается нанокристаллическими фазами Si, а следовательно, степень покрытия θ приповерхностного слоя SiO₂ нанокристаллами Si составляет 30–35%. Экстраполяция этой части кривой к оси $h\nu$ дает примерное значение E_g , равное $\sim 1.9 \text{ eV}$. При $D = 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ значение θ составляет 75–80%, а $E_g = 1.5 \text{ eV}$. При $D = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ формируется сплошной слой Si толщиной 8–10 nm. Величина E_g этого слоя составляла $\sim 1.15-1.2 \text{ eV}$, что очень близко к E_g чистого монокристаллического Si. Существенное отличие E_g нанокристаллических фаз Si от E_g нанослоя Si, по-видимому, связано с проявлением в них квантово-размерных эффектов [15,18]. На вставке

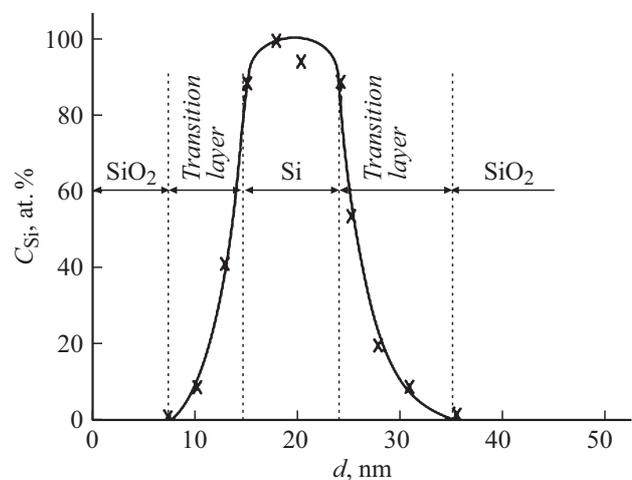


Рис. 2. Концентрационный профиль распределения атомов Si по глубине SiO₂/Si (111) при бомбардировке ионами Ar⁺ с $E_0 = 15 \text{ keV}$ при $D = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, измеренный после термообработки при $T = 800 \text{ K}$ в течение 30 min.

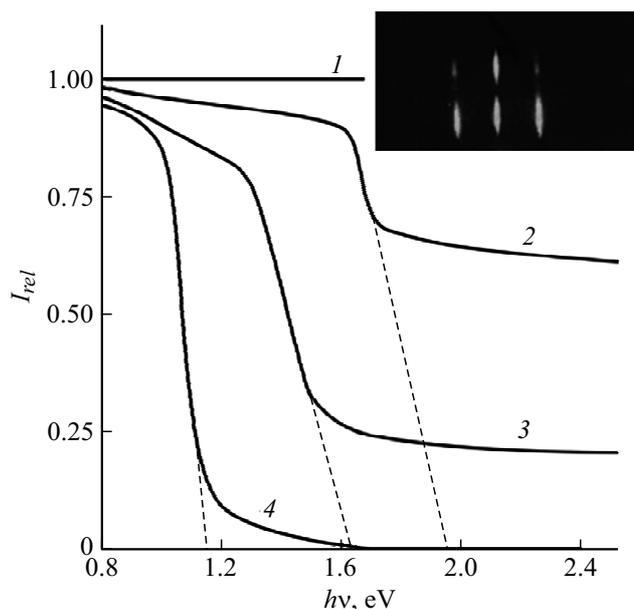


Рис. 3. Зависимость интенсивности проходящего света от энергии фотонов для SiO_2 , бомбардированного ионами Ar^+ с $E_0 = 15 \text{ keV}$ при различных дозах, D , cm^{-2} : 1 — 0, 2 — 10^{15} , 3 — 10^{16} , 4 — $2 \cdot 10^{17}$. На вставке приведена ДБЭ-картина поверхности для образца, бомбардированного при $D = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

к рис. 3 представлена картина дифракции быстрых электронов (ДБЭ), снятая после термообработки при $T = 900 \text{ K}$ для SiO_2 , бомбардированного ионами Ar^+ с $E_0 = 15 \text{ keV}$ при $D = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Видно, что поверхностная область системы $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$ имеет монокристаллическую структуру.

Таким образом, методом ионной бомбардировки в сочетании с отжигом впервые получены наночастицы и слои Si на различных глубинах приповерхностного слоя аморфных пленок и монокристаллических образцов SiO_2 . В частности, установлено, что при $E_0 \leq 9 \text{ keV}$ нанослои Si формируются на поверхности SiO_2 и вблизи нее, а при $E_0 > 9\text{--}10 \text{ keV}$ — в приповерхностном слое. Оценены их толщина, глубина образования и определена ширина запрещенной зоны. Установлено, что при увеличении энергии ионов от 10 до 25 keV толщина слоя Si существенно не меняется и составляет 8–10 nm, а средняя глубина образования наночастиц Si изменяется от 15 до 25 nm. В случае монокристаллического SiO_2 после ионной имплантации и отжига формируются монокристаллические слои кремния. Показано, что в нанокристаллических фазах Si, сформированных при дозах $D \leq 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, проявляются квантово-размерные эффекты.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

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., Евровейцев Е.А. // ФТТ. 2011. Т. 53. В. 12. С. 2294–2298. <http://journals.ioffe.ru/articles/1645>
- [2] Громов Д.Г., Пятилова О.В., Булярский С.В., Белов А.Н., Раскин А.А. // ФТТ. 2013. Т. 55. В. 3. С. 562–566. <http://journals.ioffe.ru/articles/973>
- [3] Hoppe K., Fahrner W.R., Fink D., Dhamodoran S., Petrov A., Chandra A., Saad A., Faupel F., Chakravadhanula V.S.K., Zaporotchenko V. // Nucl. Instrum. Meth. B. 2008. V. 266. N 8. P. 1642–1646. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.12.069>
- [4] Priolo T., Gregorkiewicz T., Galli M., Krauss T.F. // Nature Nanotechnol. 2014. V. 9. N 1. P. 19–32.
- [5] Rochet F., Dufour G., Roulet H., Pelloie B., Perrière J., Fogarassy E., Slaoui A., Froment M. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 11. P. 6468–6477. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.6468>
- [6] Patrone L., Nelson D., Safarov V.I., Sentis M., Marine W., Giorgio S. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. N 8. P. 3829–3837. <https://doi.org/10.1063/1.372421>
- [7] Takeoka S., Fujii M., Hayashi S. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. N 24. P. 16820–16825. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.16820>
- [8] Krishnan R., Xie Q., Kulik J., Wang X.D., Lu S., Molinari M., Gao Y., Krauss T.D., Fauchet P.M. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. N 1. P. 654–660. <https://doi.org/10.1063/1.1751632>
- [9] Takagi H., Ogawa H., Yamazaki Y., Ishizaki A., Nakagiri T. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. N 24. P. 2379–2380. <https://doi.org/10.1063/1.102921>
- [10] Удалов Ю.К., Теруков Е.И. // ФТП. 2015. Т. 49. В. 7. С. 887–898. <http://journals.ioffe.ru/articles/41958>
- [11] Эргашов Ё.С., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017. № 4. С. 104–108. DOI: 10.7868/S0207352817040084
- [12] Карабешкин К.В., Карасев П.А., Тутов А.И. // ФТП. 2016. Т. 50. В. 8. С. 1009–1015. <http://journals.ioffe.ru/articles/43422>
- [13] Юсупжанова М.Б., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // ЖТФ. 2016. Т. 86. В. 4. С. 148–150. <http://journals.ioffe.ru/articles/42980>
- [14] Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Аллаярова Г.Х., Содикжанов Ж.Ш. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 7. С. 49–51. DOI: 10.21883/PJTF.2019.07.47539.17650
- [15] Болтаев Х.Х., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 4. С. 24–29. DOI: 10.7868/S0207352814010107
- [16] Lo Savio R., Repetto L., Guida P., Angeli E., Firpo G., Volpe A., Ierardi V., Valbusa U. // Solid State Commun. 2016. V. 240. P. 41–45. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.04.023>
- [17] Эргашов Ё.С., Ташмухамедова Д.А., Рабимов Э. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 4. С. 38–43. DOI: 10.7868/S0207352815040083
- [18] Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Мурадкбиллов Д.М., Болтаев Х.Х. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 6. С. 66–70.