12,13

Химический и фазовый состав пленок оксида кремния с нанокластерами, полученными путем ионной имплантации углерода

© А.В. Боряков, Д.Е. Николичев, Д.И. Тетельбаум, А.И. Белов, А.В. Ершов, А.Н. Михайлов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: nikolitchev@phys.unn.ru

(Поступила в Редакцию 19 июля 2011 г.)

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии совместно с профилированием по глубине ионным распылением изучен химический и фазовый состав пленок оксида кремния с самоорганизованными нанокластерами, полученными методом ионной имплантации углерода в пленки субоксида SiO_x ($x < 2$) с последующим отжигом в атмосфере азота. Установлено, что относительная концентрация кислорода в максимуме распределения имплантированных атомов углерода понижена, тогда как относительная концентрация кремния остается практически одинаковой по глубине в слое, где содержится имплантированный углерод. Найдены распределения по глубине углерода и кремния в различных химических состояниях. В областях, прилегающих к слою с максимальным содержанием углерода, в результате отжига формируются слои оксида кремния, близкие по составу к SiO_2, с нанокристаллами кремния, а в самом имплантированном слое, кроме фазы SiO_2, присутствуют оксидные формы кремния Si^{2+} и Si^{3+} со стехиометрическими формулами SiO и Si_2O_3 соответственно. Углерод присутствует в пленке в виде фаз SiC и элементарного углерода. Оценен нижний предел среднего размера нанокластеров кремния (~ 2 nm). На основе полученных результатов дана интерпретация спектров фотолюминесценции пленок.

Работа выполнена частично в рамках АВЦП „Развитие научного потенциала высшей школы“ и ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“.

1. Введение

Важным применением ионной имплантации в области наноэлектроники и нанофотоники является формирование нанокристаллов в различных диэлектрических матрицах. Используя в качестве матрицы оксид кремния, а в качестве материала нанокристаллов кремний, углерод и карбид кремния, можно создавать на основе этих (непрямозонных) материалов светоизлучающие слои. В ряде работ [1–4] показано, что имплантация ионов углерода отдельно или совместно с ионами кремния в матрицу SiO_2 дает возможность синтезировать наноразмерные включения кремния, элементарного углерода и карбида кремния, обладающие фотолюминесценцией (ФЛ) в широком видимом диапазоне спектра. Особый интерес с точки зрения механизмов формирования излучающих структур представляет имплантация углерода в пленки SiO_x (с $x < 2$), в которых изначально содержится избыток кремния по отношению к стехиометрическим слоям SiO_2 [5]. Для понимания механизма формирования светоизлучающих центров важно установить химический и фазовый состав ионно-синтезированных материалов. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в совокупности с профилированием структур ионным распылением в сверхвысоком вакууме позволяет проводить химический анализ поверхности с разрешением по глубине в единицы нанометров. В [3,6] этот метод применен для исследования состояния углерода в пленках SiO_2, подвергнутых совместной ионной имплантации ($Si^+ + C^+$). Однако для случая имплантации C^+ в слои SiO_x сведения о качественном и количественном анализе данных РФЭС в литературе не найдены.

В настоящей работе выполнено исследование химического состава, распределения и состояния элементов в пленках SiO_x, нанесенных вакуумным осаждением и затем облученных ионами C^+ с последующим высокотемпературным отжигом. Комплексный подход к изучению химического и фазового состава материала по глубине имплантированного слоя с параллельным измерением люминесцентных свойств методом ФЛ важен для оптимизации параметров светоизлучающих кремний-углеродных структур.

2. Методика эксперимента

Пленки нестехиометрического оксида SiO_x выращивались методом вакуумного термического испарения порошка с номинальным составом SiO на установке ВУ-1А при давлении остаточных газов в вакуумной камере $8 \cdot 10^{-4}$ Pa. В качестве подложки использовался кремний КДБ-0.005. Температура подложки при осаждении составляла 250°C. Толщина и показатель преломления осажденной пленки SiO_x по данным спектроскопической эллипсометрии составили ~ 300 nm и 1.85 соответственно.

Имплантация ионов C^+ с энергией 40 keV дозами $1.2 \cdot 10^{17}$ и $9 \cdot 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-2}$ производилась на ионно-лучевой установке ИЛУ-3. Согласно расчету по программе TRIM [7], максимум концентрации имплантированного углерода должен находиться на глубине ~ 150 nm, т. е. приблизительно на половине толщины пленки. Отжиг после имплантации проводился в атмосфере азота в течение 2 h при температуре 1100°C. Такой режим отжига близок к оптимальному при формировании светоизлучающих нанокристаллов Si путем имплантации Si^+ в SiO_2 [8–10].

Измерения спектров ФЛ в интервале длин волн 350–800 nm выполнялись на оптическом комплексе, включающем импульсный азотный лазер с длиной волны 337 nm, длиннофокусную линзу для собирания лазерного пучка на образце в пятно с диаметром ~ 1 mm, конденсор, монохроматор Acton SP-150 и фотоумножитель Hamamatsu R928. Истинная форма спектров ФЛ была восстановлена с учетом спектральной чувствительности оптической схемы.

Исследование химического состава методом РФЭС проводилось при помощи сверхвысоковакуумного комплекса Omicron Multiprobe RM. Давление остаточных газов в аналитической камере составляло не более 10^{-10} mbar. Эмиссия фотоэлектронов происходила при воздействии рентгеновского излучения источника DAR-400 с характеристическими линиями MgK_α (1253.6 eV) и AlK_α (1486.7 eV). Развертка вторичных электронов по энергии осуществлялась с использованием полусферического анализатора энергий EA-125 с радиусом 125 mm. Диаметр области сбора вторичных электронов с поверхности образца составлял 1.5 mm. Анализатор энергий работал в режиме постоянной энергии пропускания с абсолютным разрешением не хуже 0.3 eV, которое достигалось при использовании круглой входной диафрагмы с диаметром 2 mm и пяти прямоугольных выходных щелей 5×10 mm. Детектирование фотоэлектронов производилось с применением вторично-электронных умножителей.

Для послойного профилирования пленок проводилось ионное травление с помощью источника ионов аргона ISE-10 при ускоряющем напряжении 1 kV. Ионный пучок с диаметром 20 mm имел однородное радиальное распределение тока. Скорость травления составляла ~ 0.4 nm/min (о калибровке скорости см. ниже).

Для определения состава записывались фотоэлектронные линии Si2p (99.4 eV), C1s (284.5 eV) и O1s (≈ 532.1 eV). Концентрация элементов в слоях определялась методом факторов относительной чувствительности (ФОЧ) [11]. Определение химического состояния элементов и расчет концентраций соответствующих состояний представляли в нашем случае нетривиальную задачу ввиду нестационарной зарядки поверхности образцов в процессе рентгеновского облучения и связанной с ним эмиссии вторичных электронов. Для учета зарядового сдвига фотоэлектронных линий проводилось сравнение положения пяти-шести пиков, лежащих в различных областях спектра, с положением эталонных линий (из атласов [12,13]), и определялось поправочное смещение, которое считалось одинаковым для всего спектра. Тонкая структура фотоэлектронных линий, обусловленная химическими сдвигами (энергиями связей), анализировалась с использованием математического пакета для спектральной обработки Spectral Data Processor v. 4.3 [14] совместно с атласами эталонных спектров и данными работ [15–18]. Проверкой правильности результатов количественного анализа химического состава являлось получение на каждой глубине анализа равенства 100% суммы концентраций (с учетом погрешности) химических элементов в разных состояниях.

3. Результаты и их обсуждение

Определение времени достижения максимума распределения концентрации имплантированного углерода при ионном травлении из данных РФЭС и значение глубины залегания максимума, рассчитанное по программе TRIM, позволяют найти скорость ионного распыления материала. Свидетельством правильности определения явилось совпадение формы профиля углерода, определенного методом РФЭС, с формой, полученной путем расчета (см. рис. 1). Такое совпадение показывает, что заметного перераспределения углерода в процессе имплантации C^+, отжиге и при распылении пленки ионами Ar^+ не происходит.

3.1. Профили распределения концентрации элементов по глубине. Зависимости концентрации кремния, кислорода и углерода от глубины травления представлены на рис. 1. В данном случае расчет концентрации элементов при профилировании осуществлялся методом ФОЧ без учета химических сдвигов.

Из рис. 1 следует, что слои, близкие к поверхности и практически не содержащие имплантированного углерода, по составу почти соответствуют (с некоторым избытком кислорода) диоксиду кремния SiO_2. Это подтверждается анализом химического состояния компонентов в этих областях (см. ниже). Доокисление приповерхностного слоя исходно нестехиометрических пленок кислородом, содержащимся в атмосфере отжига (N_2), по-видимому, связано с недостаточной чистотой использованного для отжига газа. Окисление поверхностного слоя при аналогичном отжиге структур $SiO_2:Si:C$, полученных путем совместной имплантации ионов Si^+ и C^+ в SiO_2, было ранее зафиксировано по наличию четкого фронта окисления на электронно-микроскопических изображениях поперечного сечения [4] (хотя этот факт специально не обсуждался). С ростом концентраций углерода по мере травления соотношение концентраций атомов Si и O изменяется в сторону снижения концентрации кислорода, а затем, после прохождения максимума содержания углерода, концентрация кислорода возрастает. При этом профиль относительной концентрации

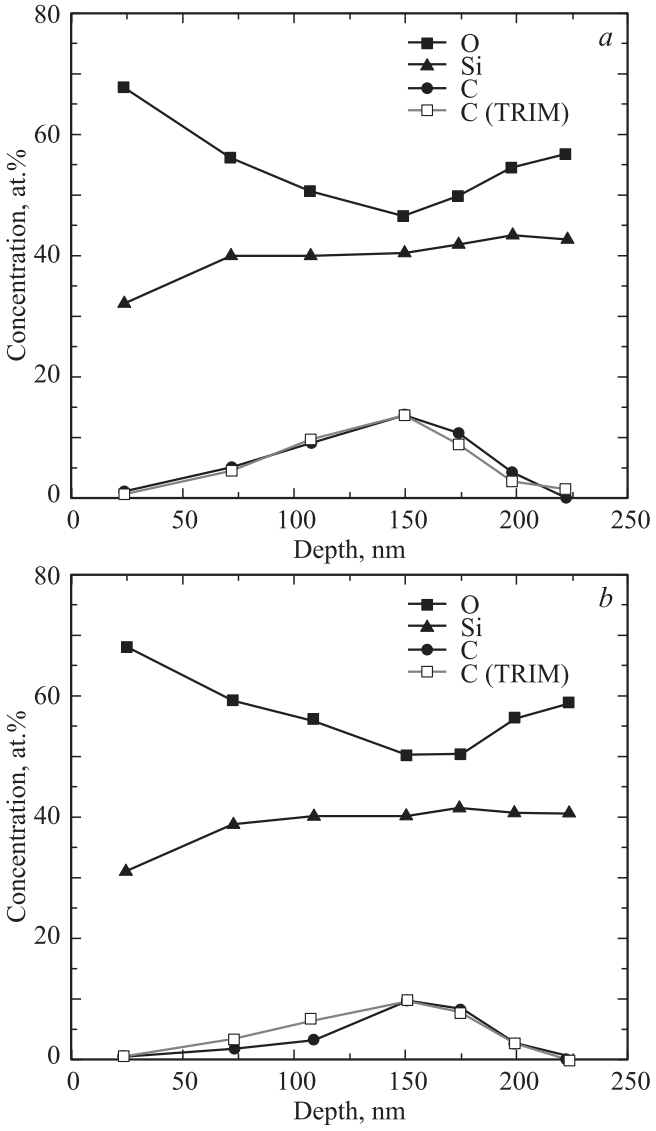

Рис. 1. Профили распределения концентрации Si, O и C, полученные методом РФЭС, и профили C, рассчитанные при помощи программного пакета TRIM, для образцов с дозами имплантированного углерода $1.2 \cdot 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-2}$ (*a*) и $9 \cdot 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-2}$ (*b*).

кислорода является практически инверсным по отношению к профилю углерода: относительная концентрация кислорода минимальна на той глубине, где относительная концентрация углерода достигает максимальной величины. Заметим, что отношение концентраций Si и O нигде не достигает значения, соответствующего составу SiO_x при $x = 1$. Следовательно, либо стехиометрия порошка SiO, используемого при нанесении, несколько отличалась от номинальной, либо изменение стехиометрии происходило в процессе операций, производимых при получении системы (напыление, имплантация, отжиг).

В отличие от кислорода, относительная концентрация кремния не коррелирует с распределением углерода и почти не зависит (кроме поверхностного слоя) от глубины. Такое различие профилей кислорода и кремния можно объяснить, если предположить, что химические реакции, происходящие в облученной C^+ пленке, приводят к тому, что в области, где содержится углерод, появляется свободный кислород, который диффундирует к поверхности и/или вглубь, а кремний, не входящий в состав оксида и нанокластеров Si, прочно связывается с углеродом и остается почти на месте. Это предполагает наличие разной диффузионной подвижности кислорода и кремния. Во время отжига образующиеся устойчивые связи между Si и C препятствуют диффузии атомов кремния из слоя, содержащего углерод. Действительно, энергия активации диффузии атомов зависит от энергии связей между ними [19]. Для обрыва четырех связей в соединении карбида кремния необходима энергия 412 kkal/mol, тогда как для обрыва двух связей атома кислорода с кремнием в SiO_2 — меньшая энергия, равная 152 kkal/mol [20]. Поэтому можно полагать, что в случае образования включений SiC в матрице SiO_x диффузия углерода и кремния в процессе отжига происходит медленнее по сравнению с диффузией кислорода.

3.2. Химический анализ материала пленок. Химические состояния элементов для каждой глубины определялись путем анализа тонкой структуры линий Si 2*p* и C 1*s*. При послойном исследовании состава идентификация химических состояний элементов по положениям фотоэлектронных линий производилась в соответствии с данными, приведенными в атласах эталонных спектров и литературными данными. Согласно этим данным, для линии C (1*s*) энергии связей C–C, C–Si и C–O лежат в диапазонах 284.0–284.5, 283.0–284.1 и 286.4–287.6 eV соответственно, а для линии Si 2*p* энергии связей Si^0(Si–Si), Si^{2+}(Si–O), Si^{3+}(Si_2O_3), Si^{4+}(SiO_2) и Si–C находятся в интервалах 99.2–99.5, 101.0–101.5, 101.8–102.3, 103.2–103.5 и 100.2–100.8 eV.

С целью идентификации связей были проведены разложения линий на сумму гауссиан, соответствующих положениям линий химических состояний. При этом для спектров, полученных на различных глубинах, расстояния между максимумами гауссиан оставались неизменными, что служит дополнительной проверкой правильности разложения и обеспечивает корректность синтеза в условиях общего сдвига спектра и нестабильности его смещения для разных глубин, возникающей в результате изменения заряда поверхности при различии состава по мере углубления в пленку.

Далее приведен анализ фотоэлектронных линий, полученных для образца с дозой углерода $1.2 \cdot 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-2}$. На рис. 2 приведен участок спектра, содержащий фотоэлектронную линию Si 2*p* для глубины 72 nm. Обозначение Si–OC на этом и следующих рисунках введено для указания того, с какими элементами связан атом кремния (безотносительно к числу участвующих в связях атомов кислорода и углерода). Соответствующее химическое состояние для углерода обозначено как C–OSi. Аналогичные обозначения в необходимых случаях используются и для остальных химических состояний. Обозначения

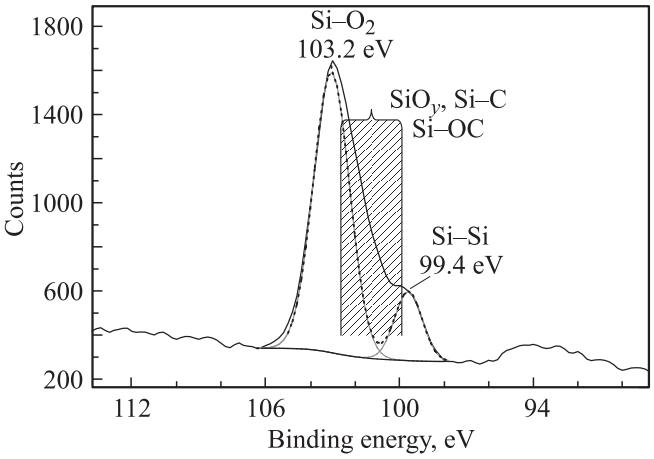

Рис. 2. Фотоэлектронная линия Si $2p$ с выделенными положениями по энергии различных химических состояний кремния для глубины 72 nm.

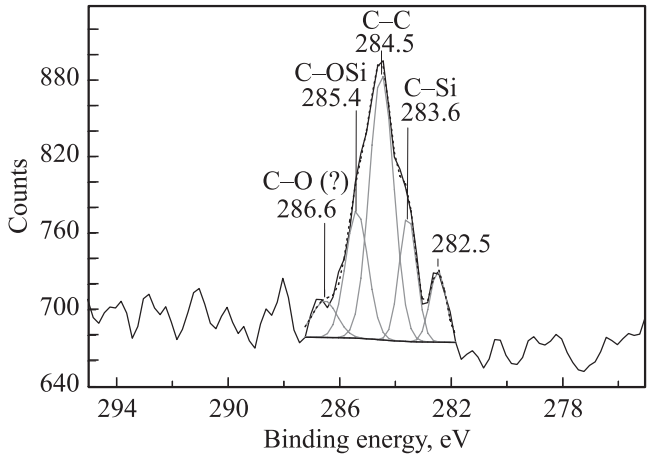

Рис. 3. Фотоэлектронная линия C $1s$ с выделенными положениями по энергии различных химических состояний углерода для глубины 72 nm.

SiO_2, SiO_y (при $y < 2$), SiC использовались для указания характера связей кремния в соответствующих оксидах и углерода в карбиде кремния.

По величинам химсдвигов на рис. 2 достоверно можно идентифицировать только химические состояния Si–Si (99.4 eV) и Si–O_2 (103.2 eV), а отличить связи Si–C (100.3 eV) от связей Si–O_y (101.2 eV для Si^{2+} и 101.9 eV для Si^{3+}) и Si–OC, характеризующихся широким интервалом энергий, простирающимся от линии Si^{2+} до линии Si^0, невозможно вследствие перекрытия энергетических диапазонов и отсутствия разделения пиков, отвечающих указанным состояниям. Интервал энергий "неопределенных"состояний кремния, соответствующих связи Si–OC и химическим соединениям SiC, SiO_y, отмечен на рис. 2 заштрихованной областью. Формула SiO_y обозначает нестехиометрическую фазу оксида кремния с неизвестным значением y.

Дополнительную информацию о фазовом составе можно получить из данных, приведенных на рис. 3 для участка спектра, отвечающего связям углерода C $1s$. У линии $1s$ углерода имеется центральный пик и четкие боковые перегибы. Это позволило решить задачу подстройки аппроксимирующих функций, представляющих собой в общем случае суперпозицию распределений Гаусса и Лоренца, отвечающих определенным химическим состояниям углерода. В нашем случае моделирование спектра производилось гауссианами, и при разложении на гауссианы максимум подстраиваемой функции Гаусса располагался на соответствующей данному химическому состоянию элемента энергии связи. Таким путем было определено наличие следующих химических состояний: C–Si (283.6 eV), C–OSi (285.4 eV) и C^0 (284.5 eV). Пик при 286.6 eV можно было бы отнести к состоянию C–O, но его интенсивность не превышает уровень шума, так же как и пика, лежащего при энергии 282.5 eV, для которой не найдено соответствия какому-либо известному химическому состоянию углерода. Эти гауссианы были введены для корректного построения аппроксимирующей кривой фона по методу Ширли [21], но они не принимались во внимание при дальнейшем количественном анализе.

Зная интегральные интенсивности $I^{C}_{C\text{–}Si}$ и $I^{C}_{C\text{–}OSi}$, определяемые по площади соответствующих гауссиан для линии C $1s$, находим площади гауссиан, соответствующих интенсивностям $I^{Si}_{Si\text{–}C}$ и $I^{Si}_{Si\text{–}OC}$ для линии Si $2p$, путем умножения $I^{C}_{C\text{–}Si}$ и $I^{C}_{C\text{–}OSi}$ на коэффициент, равный отношению ФОЧ кремния S_{Si} к ФОЧ углерода S_C. Таким образом, будут выполняться равенства:

$$\frac{I^{C}_{C\text{–}Si}}{S_C} = \frac{I^{Si}_{Si\text{–}C}}{S_{Si}}, \quad \frac{I^{C}_{C\text{–}OSi}}{S_C} = \frac{I^{Si}_{Si\text{–}OC}}{S_{Si}}. \qquad (1)$$

Верхние индексы I показывают, в какой фотоэлектронной линии были выделены интенсивности. Обратимся теперь снова к рис. 2. После вычитания из площади заштрихованной области площадей $I^{Si}_{Si\text{–}C}$ и $I^{Si}_{Si\text{–}OC}$ остаток будет приходиться на $I^{Si}_{SiO_y}$, где $I^{Si}_{SiO_y}$ соответствует суммарному вкладу атомов кремния, связанных с кислородом (кроме SiO_2). Согласно опубликованным данным (например, [16]), химические сдвиги линии Si $2p$, отвечающие связям с кислородом и лежащие в заштрихованном интервале энергий, могут соответствовать двум состояниям кремния — Si^{2+} (101.2 eV) и Si^{3+} (101.9 eV). Проделав такую процедуру для каждой глубины, получаем диаграмму, приведенную на рис. 4. Остаток площади S_{free} больше нуля или равен нулю в зависимости от наличия химических связей Si^{2+} и Si^{3+} на данной глубине. Получение неотрицательных значений остаточной площади является дополнительным способом проверки правильности анализа спектров. На глубинах 150 и 175 nm остаточная площадь $S_{free} = 0$ (рис. 4), откуда следует, что на этих глубинах отсутствует состояние Si^{2+}. Остаток, связанный с Si^{3+}, для точек 150 и 175 nm не учитывался, так как в этом диапазоне глубин гауссиана, связанная с Si^{3+}, легко

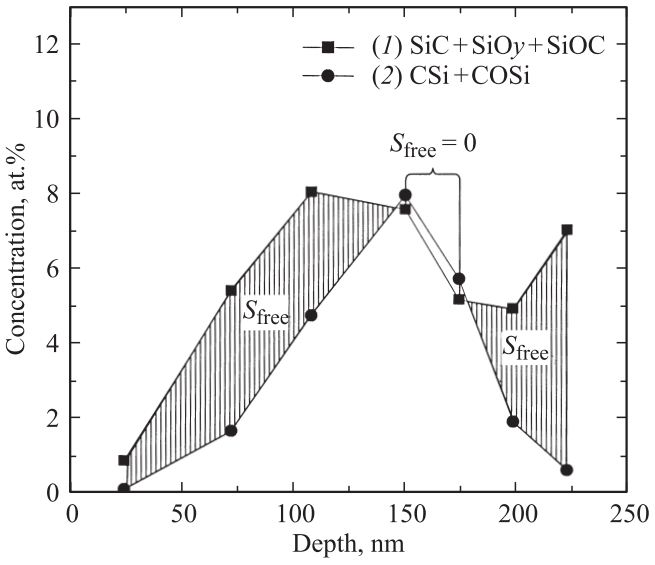

Рис. 4. Распределения различных состояний кремния и углерода. Кривая *1* была получена при анализе линии Si 2*p*, кривая *2* — при анализе линии C 1*s*.

выделяется, и не было необходимости включать площадь этой гауссианы в участок неопределенных связей, подобный показанному на рис. 2. Ординаты кривой *1* даются суммой $I_{\text{Si–C}} + I_{\text{SiO}_y} + I_{\text{Si–OC}}$, а кривой *2* — суммой $I_{\text{C–Si}}$ и $I_{\text{C–OSi}}$.

Для раздельного определения вкладов Si^{2+} и Si^{3+} в линию Si 2*p* необходимо проанализировать интенсивности кислородосодержащих фаз и сравнить общую интенсивность кислорода, приходящуюся на эти фазы, с интенсивностью 1*s* линии кислорода. Состояниями, вносящими вклад в общую интенсивность I^{O} линии кислорода O 1*s*, являются: Si–OC, Si^{2+}, Si^{3+} и Si^{4+}

$$I^{\text{O}} = I^{\text{O}}_{\text{SiOC}} + I^{\text{O}}_{\text{Si}^{2+}} + I^{\text{O}}_{\text{Si}^{3+}} + I^{\text{O}}_{\text{Si}^{4+}}. \qquad (2)$$

Интенсивность $I^{\text{O}}_{\text{Si}^{4+}}$ связана со значением $I^{\text{Si}}_{\text{SiO}_2}$ соотношением

$$I^{\text{O}}_{\text{Si}^{4+}} = \alpha \cdot \frac{I^{\text{Si}}_{\text{SiO}_2}}{S_{\text{Si}}} \cdot S_{\text{O}}, \qquad (3)$$

где S_{Si} и S_{O} — ФОЧ кремния и кислорода соответственно; α — коэффициент, для стехиометрической формулы SiO_2 равный 2 (в этой фазе на каждый атом кремния приходится 2 атома кислорода). Аналогично интенсивность $I^{\text{O}}_{\text{SiOC}}$ можно получить из значения $I^{\text{C}}_{\text{C–OSi}}$

$$I^{\text{O}}_{\text{SiOC}} = \alpha \cdot \frac{I^{\text{C}}_{\text{C–OSi}}}{S_{\text{C}}} \cdot S_{\text{O}}, \qquad (4)$$

где $\alpha = 1$ для соединения со стехиометрической формулой COSi. Таким образом, получаем систему из двух уравнений:

$$I^{\text{O}} - I^{\text{O}}_{\text{SiOC}} - I^{\text{O}}_{\text{Si}^{4+}} = I^{\text{O}}_{\text{Si}^{2+}} + I^{\text{O}}_{\text{Si}^{3+}}, \qquad (5)$$

$$I^{\text{Si}}_{\text{SiO}_y} = I^{\text{Si}}_{\text{Si}^{2+}} + I^{\text{Si}}_{\text{Si}^{3+}},$$

где левые части уравнений уже известны. Интенсивности гауссиан оксидов Si^{2+} и Si^{3+} в линиях Si 2*p* и O 1*s* связаны соотношениями

$$I^{\text{O}}_{\text{Si}^{2+}} = I^{\text{Si}}_{\text{Si}^{2+}} \cdot \frac{S_{\text{O}}}{S_{\text{Si}}} \text{ и } I^{\text{O}}_{\text{Si}^{3+}} = 1.5 \cdot I^{\text{Si}}_{\text{Si}^{3+}} \cdot \frac{S_{\text{O}}}{S_{\text{Si}}}. \qquad (6)$$

Множитель 1.5 в последнем равенстве (6) записан для стехиометрической формулы Si_2O_3, так как, исходя из валентности, для состояния Si^{3+} на каждые 2 атома Si приходится 3 атома O.

Теперь осталось определить концентрации состояний Si–C и Si–OC. Выделение гауссиан *A* и *B*, связанных с состояниями Si–C и Si–OC и лежащих в области неразделенных пиков, для линии Si 2*p* (рис. 5) можно осуществить следующим образом. В программе для анализа спектров варьировались высота, ширина и положения этих гауссиан при их неизменной площади, так чтобы получить максимальное приближение суммы всех функций Гаусса к экспериментальной линии Si 2*p*. Из полученных значений энергий связи можно предположить, что гауссиана *A* с энергий 100.4 отвечает связи Si–C, т.е. соединению карбид кремния, а гауссиана *B* с

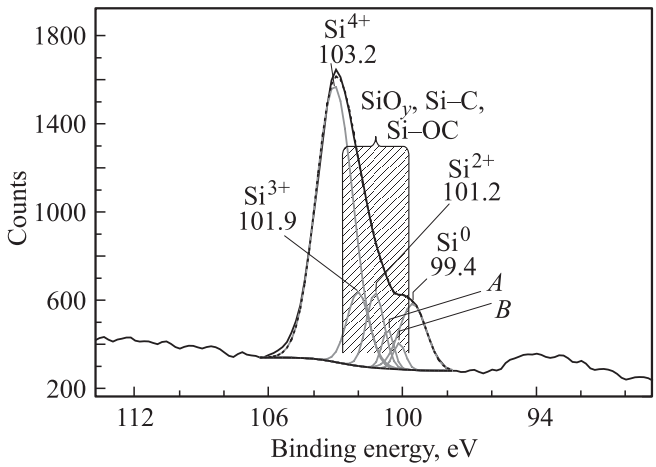

Рис. 5. Разложение фотоэлектронной линии Si 2*p* после определения площадей каждой из гауссиан для глубины 72 nm.

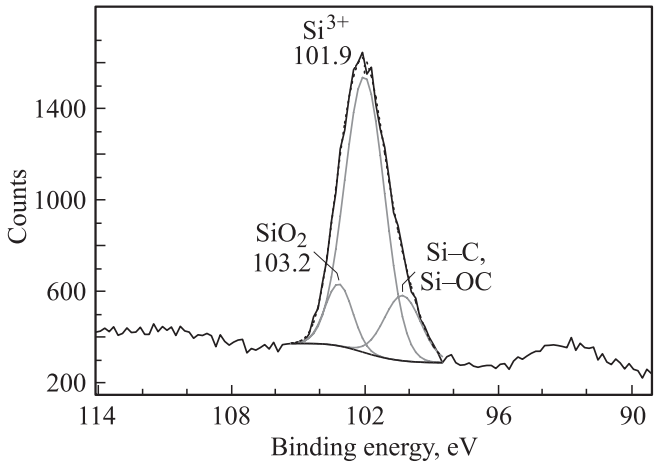

Рис. 6. Синтез линии Si 2*p* для глубины анализа 150 nm.

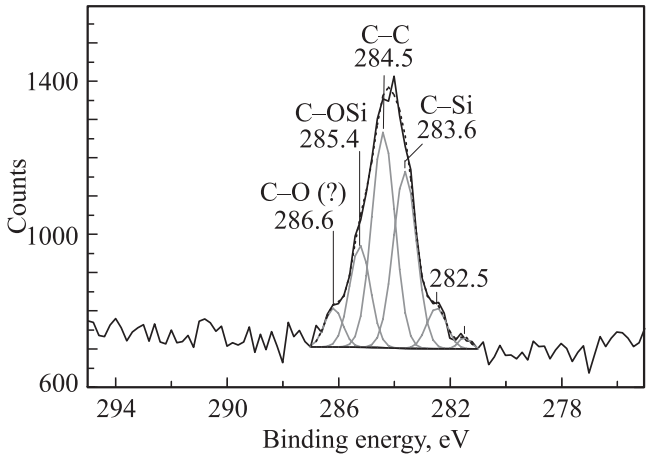

Рис. 7. Анализ линии C 1*s* для глубины 150 nm.

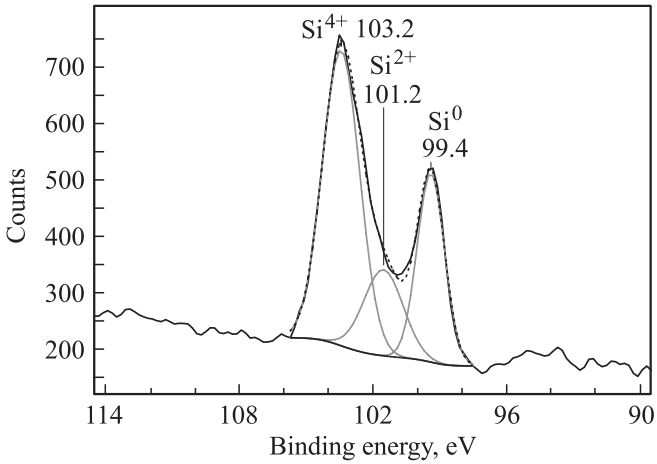

Рис. 8. Разложение фотоэлектронной линии Si 2*p* для глубины анализа 222 nm.

энергий 100.0 — состоянию Si–OC, характеризующему оксикарбид кремния.

Проанализируем теперь состав на глубине 150 nm (рис. 6). На этой глубине доминирует линия, связанная с состоянием кремния Si^{3+}, почти полностью отсутствует линия элементарного кремния Si^0 и явно наблюдается перегиб со стороны больших энергий связи, указывающий на наличие линии SiO_2 (энергия 103.2 eV).

Далее определим область неразделяемых пиков, отмеченную общей гауссианой „Si-C, Si-OC". Для этого линию C 1*s* (рис. 7) разложим на функции Гаусса, произведем вычитание площадей из суммарной линии Si 2*p*, определим суммарное содержание кислорода во всех химических состояниях. Состояния Si^{2+} в интервале неразрешенных энергий (рис. 6) не наблюдается: вся интенсивность по результатам проведенного анализа приходится на состояния Si–C и Si–OC.

Для глубины 222 nm (рис. 8) крайние гауссианы линии Si 2*p* соответствуют Si^0 (элементарный кремний) и SiO_2, оставшаяся площадь приходится на Si^{2+} и Si^{3+}. Анализ линии O 1*s* дает соотношение 1 : 1 интенсивностей кремния и кислорода в остаточной площади. Таким образом, вклад в SiO_y дает только линия Si^{2+}. Следовательно, на этой глубине имеется смесь фаз SiO_2, SiO и кремния (нанокристаллов Si).

Изменение химического состава с глубиной удобно проследить по эволюции спектров линий Si 2*p* и C 1*s*, построенных на одном графике (рис. 9).

Как видно из рис. 9, *b*, разделение углеродсодержащих фаз на элементарный углерод и карбид кремния следует проводить осторожно, так как максимум интенсивности линии C 1*s* приходится на область энергий, соответствующую промежуточному между C и SiC состоянию Si_xC_y. В то же время из рис. 10, *b* наглядно видна эволюция состава оксидов кремния с глубиной, указанная выше, а также распределение по глубине фазы элементарного Si.

Вследствие того, что набор первоначальных данных для анализа спектров при регистрации линий Si 2*p*, C 1*s* и O 1*s* избыточен, существует возможность не только нахождения недостающих для каждой из них

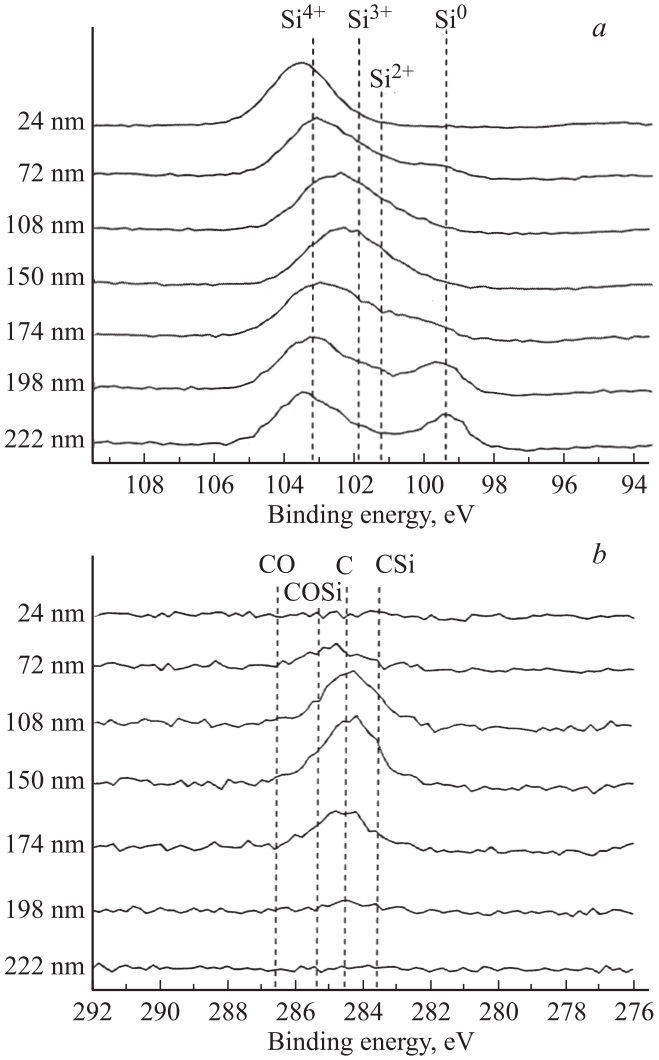

Рис. 9. Спектральные линии Si 2*p* (*a*) и C 1*s* (*b*), измеренные для различных глубин.

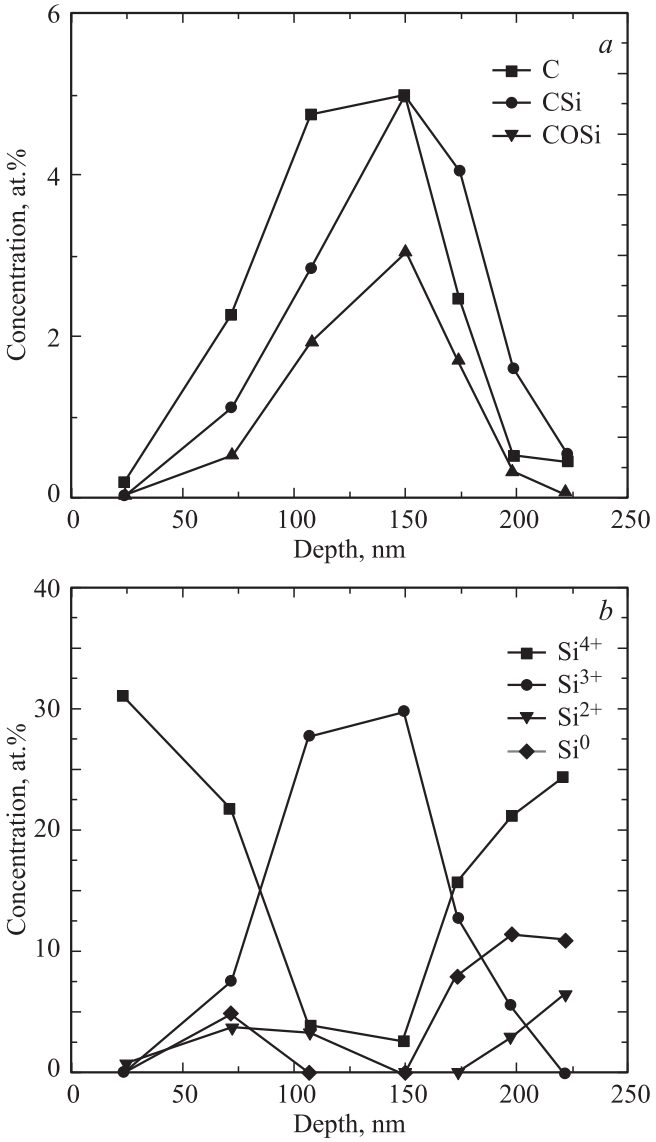

Рис. 10. Профили распределения кремния и углерода в различных химических состояниях, определенных по положениям и форме линий C 1*s* (*a*) и Si 2*p* (*b*).

в отдельности интенсивностей, но и дополнительной проверки полученной информации о состояниях элементов. Следовательно, мы имеем самосогласованный алгоритм определения различных химических состояний элементов в сложной системе.

Применяя вышеописанный алгоритм на каждой глубине, мы построили профили распределения содержания различных химических соединений (рис. 10).

Из рис. 10 следует, что по мере приближения к максимуму концентрации имплантированного углерода наблюдается переход оксидной матрицы от стехиометрического диоксида SiO_2 к смеси субоксидов со средним значением $y \approx 1.4$. При дальнейшем травлении наблюдается обратная картина: переход оксидного состава матрицы из SiO_y в стехиометрический SiO_2 (на глубинах более 200 nm). Другие интересные особенности распределений заключаются в следующем. Углерод присутствует в составе фаз: карбид кремния SiC, элементарный углерод и оксикарбид SiOC, причем профили этих фаз подобны. Концентрация элементарного кремния понижена на тех глубинах, где максимальна концентрация углерода, и Si^0 сосредоточен в тех областях, где оксид кремния присутствует преимущественно в виде SiO_2. Это свидетельствует о том, что избыточный кремний в слое, обогащенном углеродом, частично связан с оксидами и карбидами кремния, а вне этого слоя преципитирует в виде НК Si, окруженных матрицей SiO_2. В слоях, где присутствует углерод, кроме диоксида кремния присутствуют субстехиометрические фазы оксида кремния, т.е. разделения субоксида на SiO_2 и безкислородные фазы, содержащие кремний и углерод, при 1100°C не происходит. Этим случай имплантации C^+ в нестехиометрический оксид кремния отличается от случая, когда нанокристаллы Si формируются путем отжига системы SiO_2 с имплантированным Si^+ и когда имеет место практически полное разделение SiO_x на SiO_2 и Si [22].

3.3. Оценка размеров нанокристаллов кремния. Учитывая полученные данные о распределении химического состава, можно утверждать, что в слоях, расположенных по обе стороны от слоя, где залегает углерод, формируются кремниевые нановключения, подобные тем, которые синтезируются при высокотемпературном отжиге пленок диоксида кремния SiO_2 после имплантации в них ионов Si^+ [8–10]. Кроме фазы SiO_2, в этих слоях присутствует и кремний, находящийся в химических состояниях SiO_y ($y < 2$). Предполагая, что этот кремний находится на поверхностях нанокристаллов Si (которые считаются сферическими), а те атомы Si, которые находятся внутри нанокристаллов и не граничат с окружающей оксидной матрицей имеют состояние Si^0, оценим средний размер нанокристаллов.

Рассмотрим, например, слой на глубине ~ 70 nm, содержащий большое количество элементарного кремния. Соотношение интенсивностей пиков фотоэлектронных линий элементарного кремния и SiO_y прямо пропорционально отношению концентраций атомов кремния, участвующих в соответствующих связях (Si–Si и SiO_y). Из данных рис. 10 получаем, что средний диаметр нанокристаллов Si составляет ~ 2 nm. Конечно, эта величина (2 nm) представляет лишь оценку диаметра снизу, так как не учитывается вклад в фотоэлектронную линию от связанных с кислородом ионов Si^{2+} и Si^{3+}, не контактирующих с поверхностными атомами нанокристаллов Si. С учетом этого обстоятельства полученное значение размера вполне реально, исходя из опубликованных данных [8,9,10,21]. Подобный анализ размеров для углеродных выделений и нановключений карбида кремния выполнить сложно, так как необходимо рассматривать многокомпонентную систему (Si–Si, C–C, Si–C, Si–O, C–OSi) с неопределенными соотношениями между химическими соединениями внутри и на поверхности выделений.

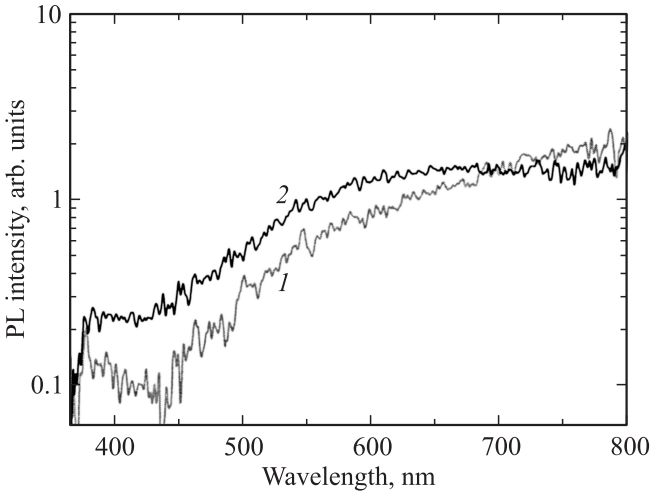

Рис. 11. Спектры ФЛ пленок SiO_x после облучения C^+ с дозами $9 \cdot 10^{16}\,cm^{-2}$ (*1*) и $1.2 \cdot 10^{17}\,cm^{-2}$ (*2*) с последующим отжигом при 1100°C.

3.4. Фотолюминесценция пленок. Фотолюминесценция пленок характеризуется широкой полосой в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра (рис. 11). Исходя из данных РФЭС и опираясь на данные литературы [23], можно связать ФЛ с определенными фазами. Коротковолновый максимум при ~ 400 nm, по-видимому, обусловлен фазой SiC. Область ФЛ в районе 700–800 nm обусловлена нанокристаллами Si, расположенными в основном за пределами легированного углеродом слоя. Остальную часть широкой полосы ФЛ можно связать с излучением очень мелких (с диаметром менее 2 nm) нанокристаллов Si, аморфных включений Si и/или нанокластеров элементарного углерода [5]. Большую ширину полосы можно объяснить разбросом размеров нанокристаллов и нанокластеров (с учетом квантово-размерного эффекта).

4. Заключение

Полученные данные демонстрируют возможность ионного синтеза углеродсодержащих нанокластеров и нанокристаллов Si при имплантации углерода в пленки нестехиометрического оксида кремния. Установлено, что наличие углерода препятствует образованию кремниевых кластеров и полному разделению SiO_x на SiO_2 и фазы, не содержащие кислорода, в тех слоях, где он сосредоточен. С другой стороны, кремниевые кластеры образуются в слоях, находящихся выше и ниже глубины залегания основного количества имплантированного углерода. Кислород частично уходит из слоя, легированного углеродом, а избыточные атомы кремния, связываясь с углеродом, остаются на месте. Оценка показала, что средний диаметр сформированных кремниевых НК составляет не менее 2 nm. Данные по фотолюминесценции сопоставлены с результатами фазового анализа по РФЭС.

Авторы выражают благодарность Ю.А. Дудину за проведение ионной имплантации.

Список литературы

[1] L. Rebohle, T. Gebel, H. Frob, H. Reuther, W. Skorupa. Appl. Surf. Sci. **184**, 156 (2001).
[2] L.J. Mitchell, F. Naab, O.W. Holland, J.L. Duggan, F.D. McDaniel. J. Non-Crist. Solids. **352**, 2562 (2006).
[3] A. Perez-Rodriguez, O. Gonzalez-Varona, B. Garrido, P. Pellegrino, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie. J. Appl. Phys. **194**, 254 (2003).
[4] D.I. Tetelbaum, A.N. Mikhaylov, V.K. Vasiliev, A.I. Belov, A.I. Kovalev, D.L. Wainstein, Yu.A. Mendeleva, T.G. Finstad, S. Foss, Y. Golan, A. Osherov. Surf. Coatin Technol. **203**, 2658 (2009).
[5] А.И. Белов, А.Н. Михайлов, Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, А.П. Сидорин, А.П. Грачев, А.В. Ершов, Д.И. Тетельбаум. ФТП **44**, 1498 (2010).
[6] D. Wainstein, A. Kovalev, D. Tetelbaum, A. Mikhaylov, A. Belov. Surf. Interf. Anal. **40**, 571 (2008).
[7] J.F. Ziegler. http://www.srim.org
[8] Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, В.А. Володин, В.Г. Кеслер, А.Ф. Лейер, M.-O. Ruault. ФТП **36**, 658 (2002).
[9] K. Sato, T. Izumi, M. Iwase, Y. Show, H. Morisaki, T. Yaguchi, T. Kamino. Appl. Surf. Sci. **216**, 376 (2003).
[10] Д.И. Тетельбаум, О.Н. Горшков, А.П. Касаткин, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, Д.М. Гапонова, С.В. Морозов. ФТТ **47**, 17 (2005).
[11] М.П. Сих. В сб.: Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. Мир, М. (1987). С. 203.
[12] Handbooks of monochromatic XPS spectra. V. 1. The elements and native oxides / Ed. by B.V. Crist, XPS International Inc. (1999). 658 p.
[13] Handbooks of monochromatic XPS spectra. V. 2. Commercially pure binary oxides and a few common carbonates and hydroxides / Ed B.V. Crist, XPS International LLC. (2005). 970 p.
[14] XPS/AES software. http://www.xpsdata.com/
[15] Н.И. Файнер, М.Л. Косинова, Ю.М. Румянцев. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева) **XLV**, 101 (2001).
[16] X.L. Wu, Y. Gu, S.J. Xiong, J.M. Zhu, G.S. Huang, X.M. Bao, G.G. Siu. J. Appl. Phys. **94**, 5247 (2003).
[17] M. Nakazawa, S. Kawase, H. Sekiyama. J. Appl. Phys. **65**, 4014 (1989).
[18] C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A.K-V.J.W. Allison, C.J. Powell, J.R. Rumble, jr. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. http://srdata.nist.gov/xps.
[19] Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. Металлургия, М. (1974). 280 с.
[20] В.И. Веденеев, Л.В. Гурвич, В.Н. Кондратьев, В.А. Медведев, Е.Л. Фраиксвич. Энергии разрыва химических связей. Потенциал ионизации и сродство к электрону. Справочник. Изд-во Акад. наук СССР, М. (1962) 216 с.
[21] D.A. Shirley. Phys. Rev. B **5**, 4709 (1972).
[22] B. Garrido Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie. J. Appl. Phys. **91**, 798 (2002).
[23] J.Y. Fan, X.L. Wu, P.K. Chu. Progress Mater. Sci. **51**, 983 (2006).