

УДК 621.039.531:546.881

КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ АСМ-ИЗОБРАЖЕНИЙ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ ЦИНКА И ОКИСЛЕННОГО ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2019 г. В. Н. Соколов¹, О. В. Разгулина¹, В. В. Привезенцев^{2, 4, *}, С. В. Ксенич³

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119998 Москва, Россия

²Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН,
117218 Москва, Россия

³Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
119049 Москва, Россия

⁴ФНЦ “Научно-исследовательский институт системных исследований” Российской академии наук,
117218 Москва, Россия

*E-mail: privezentsev@ftian.ru

Поступила в редакцию 18.12.2018 г.

После доработки 23.01.2019 г.

Принята к публикации 23.01.2019 г.

В работе проведено компьютерное исследование морфологических характеристик АСМ-изображений самоорганизованной системы поверхностных бугорков в образцах кремния *n*-типа, выращенного по методу Чохральского, с ориентацией пластин (100), легированных цинком в условиях горячей имплантации и окисленных при высоких температурах. Изучение топологии поверхности образцов проводилось в условиях окружающей среды с использованием сканирующего туннельного микроскопа в режиме атомно-силовой моды. Компьютерный анализ АСМ-изображений поверхности проводился с помощью программного обеспечения STIMAN 3D. Проведенный анализ позволил дать количественную оценку морфологии системы бугорков на поверхности пластины по ряду параметров (эквивалентный диаметр, площадь, суммарная площадь и коэффициент формы) как после имплантации Zn, так и после отжига. Количественная оценка морфологии системы поверхностных бугорков позволит проводить неразрушающий контроль образования и эволюции наночастиц в подповерхностном слое имплантированных образцов при их термообработке.

Ключевые слова: АСМ-изображения, компьютерная обработка, кремний, имплантированный цинком, отжиг в кислороде, наночастицы.

DOI: 10.1134/S0207352819080183

ВВЕДЕНИЕ.

Создание металлических наночастиц (НЧ) в полупроводниковых или окисных диэлектрических подложках является одной из важных задач современной нанотехнологии, быстродействующей опто- и наноэлектроники [1]. В последнее время металлические и металлооксидные НЧ были сформированы в кремнии, кварце, сапфире и др. подложках методом ионного легирования [2–6]. Полученные НЧ расположены внутри легированной подложки непосредственно под ее поверхностью в слое толщиной 20–50 нм и имеют размер порядка 10 нм. При этом поверхность подложки тоже структурируется. В работе [7] была получена самоорганизованная система НЧ внутри под поверхностью Si(100), сформированная методом ионного легирования ионами $^{64}\text{Zn}^+$ в условиях горячей имплантации при температуре 350°C, ко-

торая сохранилась после отжига в кислороде при повышенных температурах 400–800°C. Топология поверхности подложки Si с НЧ внутри нее была исследована методом АСМ. Целью настоящей работы является компьютерный анализ параметров топологии поверхности Si, легированных ионами $^{64}\text{Zn}^+$ в условиях горячей имплантации и после отжига в кислороде с системой самоорганизованных НЧ внутри подложки, полученных в работе [7].

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовались подложки *n*-Si(100), выращенные по методу Чохральского, толщиной 380 нм с концентрацией электронов $n_0 = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Затем ионы $^{64}\text{Zn}^+$ с энергией 50 кэВ и дозой $D =$

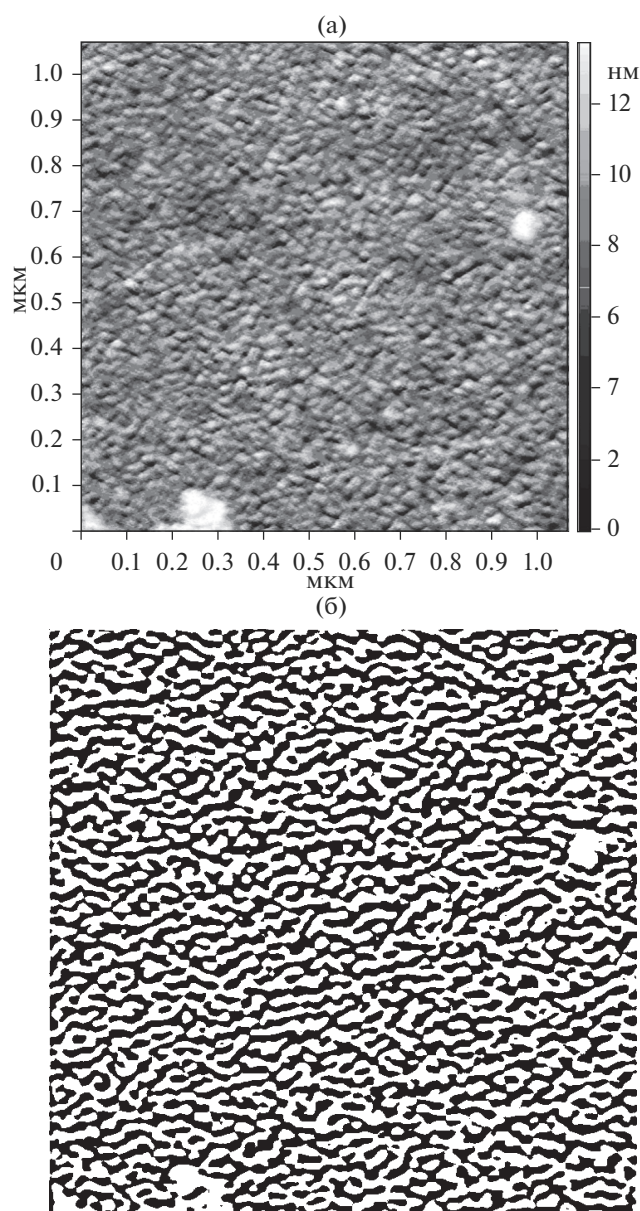


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности после имплантации Zn [6] (а) и результат ее компьютерной бинаризации (б).

$= 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ имплантировались в кремний при температуре подложки 350°C . Далее был проведен изохронный отжиг в течение одного часа в кислороде при температурах от 400 до 900°C с шагом 100°C .

Изучение топологии поверхности образцов проводилось в условиях окружающей среды с использованием сканирующего туннельного микроскопа Solver P47-SPM (NT-MDT) в режиме атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактной моде. Статистическая компьютерная обработка АСМ-изображений была проведена с помощью программного обеспечения STIMAN 3D [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что после имплантации Zn в приповерхностном слое кремния на глубине около 40 нм образовались НЧ цинка со средним размером 19.5 нм , а в приповерхностном слое на глубине до 20 нм сформировались поры. Форма пор анизотропная: они вытянуты вдоль поверхности подложки кремния (их длина составляет $10\text{--}20 \text{ нм}$, а ширина $5\text{--}10 \text{ нм}$). При этом поверхность Si тоже структурируется в форме системы колоколообразных бугорков (hillocks) со средней высотой 9.15 нм , однако на поверхности встречаются и дефекты в виде отдельных больших бугров и открытых пор [7].

На рис. 1 представлены 2D АСМ-изображение для образца после имплантации Zn (рис. 1а) и результат ее бинаризации (рис. 1б). Бинаризация выполнялась по поверхности, проходящей через середины склонов. Затем проводилось разделение структурных элементов с помощью алгоритма сегментации по водоразделам (Watershed) с возможностью ручной корректировки [9].

На рис. 2а–2г приведены результаты количественного анализа морфологии системы бугорков на поверхности кремния по АСМ-изображениям, представленные в виде гистограмм распределения бугорков по какому-либо морфологическому параметру, а, именно, по эквивалентным диаметрам D , площадям S , суммарным площадям S_i/S и коэффициенту формы K_f . На этих гистограммах по вертикали откладывается плотность вероятности, равная отношению количества бугорков в интервале N_i к общему количеству бугорков N и к длине интервала, равного l_i (длины интервалов разные, так как масштаб — полулогарифмический, за исключением распределения по суммарным площадям), а по горизонтали — исследуемый параметр D , S или K_f .

Эквивалентный диаметр бугорков определяется как диаметр D круга, площадь которого равна площади S измеренного бугорка:

$$D = \sqrt{\frac{4S}{\pi}}.$$

Из полученных данных следует, что эквивалентный диаметр изменяется от 7.97 до 47.5 нм (рис. 2а), а его среднее значение D_{mid} составляет 24.3 нм .

Согласно гистограмме распределения бугорков по площадям (рис. 2б), их площади S изменяются от 49.9 до 1769.1 нм^2 , причем среднее значение площади S_{mid} составляет 494.5 нм^2 .

Распределение бугорков по суммарным площадям представляет собой гистограмму [10], где по вертикали откладывается отношение площади бугорка в i -м интервале S_i к общей площади бугорков S , а по горизонтали — исследуемый параметр (площадь бугорков S). С помощью данной гистограммы можно оценить вклад бугорков раз-

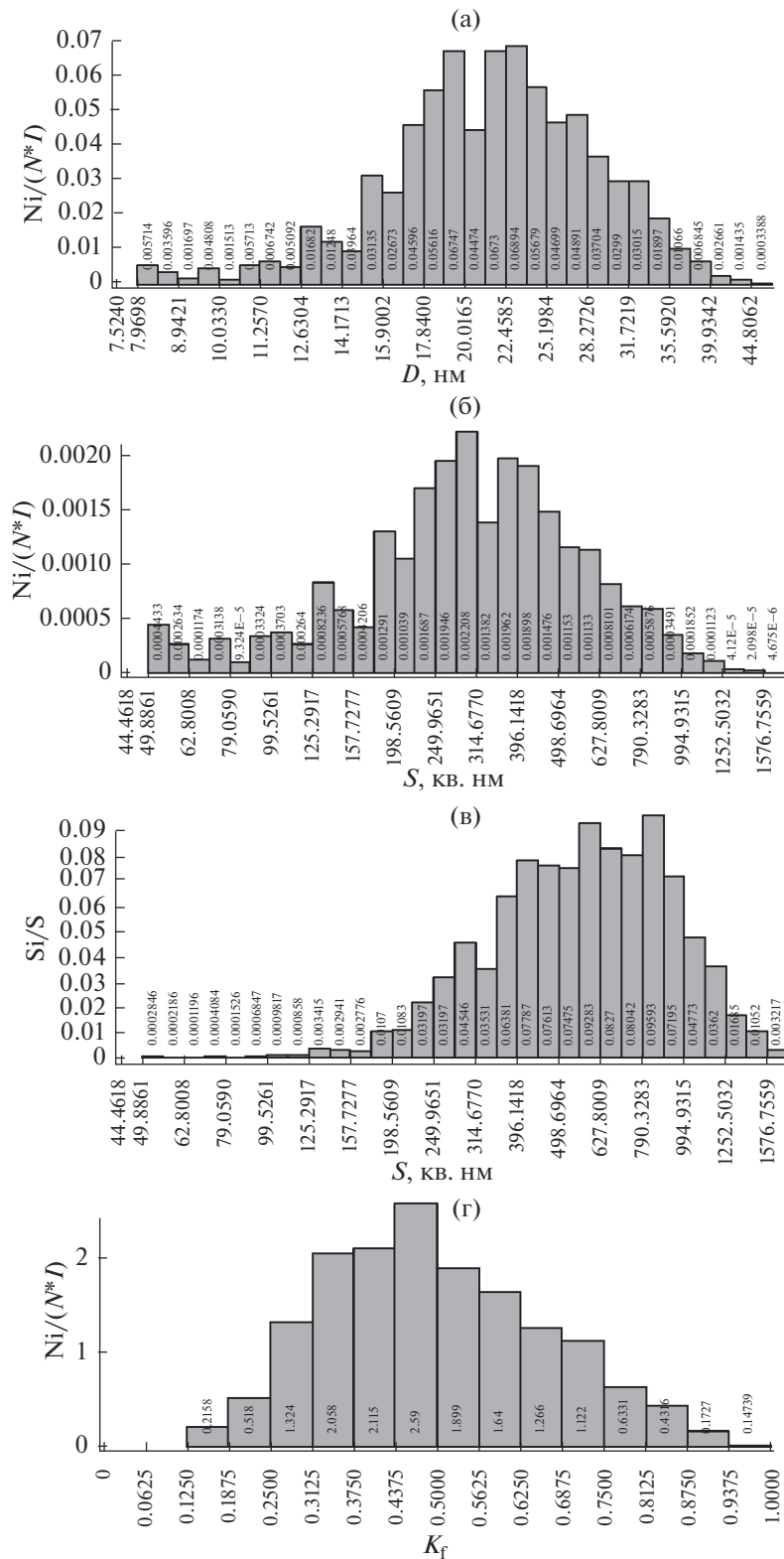


Рис. 2. Морфологические параметры поверхности после имплантации Zn: распределения по эквивалентным диаметрам (а), площадям (б), суммарным площадям (в), коэффициенту формы (г).

Таблица 1. Результаты анализа АСМ-изображений для образца после имплантации Zn

Образец	Image 001
Число бугорков	1112
Относительная площадь бугорков, %	48.7217
Общая площадь бугорков, нм ²	549873.4462
Общий периметр бугорков, нм	122975.9057
Средний диаметр, нм/дисперсия	24.2543/41.3334
Средняя площадь, нм ² /дисперсия	494.4905/67490.0234
Средний периметр, нм/дисперсия	110.5898/1823.9118

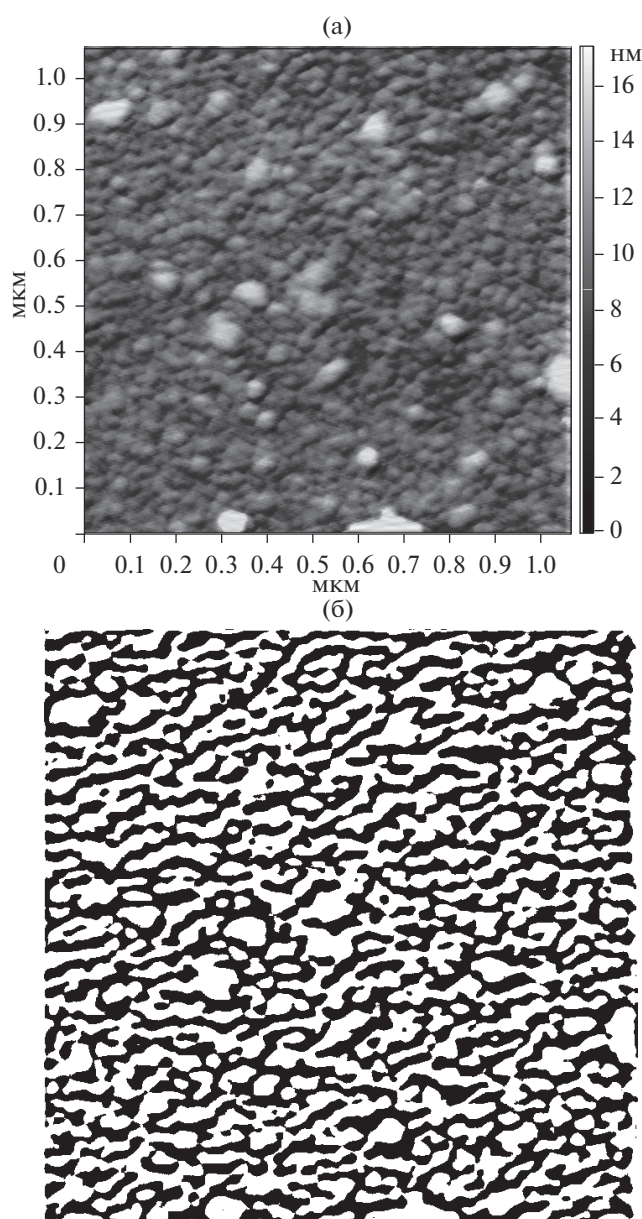


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности образца после отжига в кислороде при 700°С [6] (а) и результат ее компьютерной бинаризации (б).

ных размерных категорий в общую неоднородность (“выпуклость”) поверхности образца. Сумма значений S_i/S по всем интервалам равна единице и соответствует общей площади бугорков для всего образца. Таким образом, определив сумму значений S_i/S в заданном интервале размеров (площадей), мы можем оценить долю этих бугорков в общей площади бугорков образца, т.е. оценить их вклад в поверхностную неоднородность (“выпуклость”). Компьютерный анализ показал, что во всей исследуемой выборке преобладают бугорки с эквивалентными диаметрами 21.2–33.6 нм (соответствующие площади 353.06–886.6 нм²). Вклад этих бугорков в общую поверхностную неоднородность образца составляет 64.4%. Вклад бугорков с эквивалентными диаметрами меньшего размера составляет 17%. Вклад бугорков с эквивалентными диаметрами большего размера – 18.6% (рис. 2в). Результат статистической обработки АСМ-изображения показал, что средний размер бугорков составляет 24.2 нм, кроме того, в образце преобладают бугорки с эквивалентными диаметрами от 21 до 40 нм (площади от 346.36 до 1256.64), их вклад составляет 80.4%. Бугорки с эквивалентными диаметрами менее 21 нм составляет примерно 16.5%, более 40 нм – приблизительно 3.1%.

Анализ кривых распределения пор по коэффициенту формы K_f , который определялся в работе [10] как отношение осей эллипса, вписанного в пору (рис. 2г) показал, что в образце находятся бугорки с коэффициентом формы от 0.1594 до 0.9497, причем среднее значение $K_{f, mid}$ составляет 0.4974. В самоорганизованной системе поверхностных бугорков преобладают бугорки изометричной формы с коэффициентом формы $K_f = 0.43–0.5$.

По результатам анализа структуры были построены гистограммы распределения различных морфологических параметров: эквивалентных диаметров, площадей, суммарных площадей, коэффициента формы (рис. 2а–2г). Сводные данные компьютерного анализа приведены в таблице 1.

При термическом отжиге в кислороде его молекулы диффундирует из атмосферы в матрицу Si и окисляют находящиеся там НЧ Zn. Цинк обладает аномально большим коэффициентом диф-

Таблица 2. Параметры АСМ-изображений для образца после отжига в кислороде при температуре 700°C

Образец	Image 002
Число бугорков	646
Относительная площадь бугорков, %	47.1374
Общая площадь бугорков, нм ²	542325.4120
Общий периметр бугорков, нм	90804.5374
Средний диаметр, нм/дисперсия	30.7256/124.8395
Средняя площадь, нм ² /дисперсия	839.5130/380285.4349
Средний периметр, нм/дисперсия	140.5643/4178.8251

фузии и высоким давлением паров, температура его плавления составляет 419.6°C. В процессе отжига как отдельные атомы цинка, так и его НЧ, в основном диффундируют к внешней поверхности Si и могут вылететь из нее, образуя поверхностные поры. В частности, после отжига при 700°C в приповерхностном слое Si появились дополнительные мелкие НЧ силицида цинка Zn₂SiO₄ (виллемит) размером 2–5 нм. Кроме того, некоторые крупные наночастицы Zn окислились на поверхности, образовав оболочку состава Zn₂SiO₄. Средний размер крупных НЧ цинка, окисленных с поверхности до фазы Zn₂SiO₄, не изменился и по-прежнему составил 19.5 нм, а средний размер мелких наночастиц фазы Zn₂SiO₄ оказался равным 3.5 нм. Эти изменения в приповерхностном слое кремния сказались и на структуре поверхности, которая после термического отжига в кислороде при 700°C несколько изменилась, в частности, средняя высота бугорков чуть уменьшилась и составила 8.94 нм [10].

На рис. 3 представлены АСМ-изображение поверхности кремния после отжига в кислороде при 700°C (рис. 3а) и результат этого АСМ-изображения ее компьютерной бинаризации (рис. 3б). На рис. 3а отчетливо видно, что размер бугорков в плоскости заметно увеличился по сравнению с образцом после имплантации (рис. 1а).

На рис. 4 представлены результаты количественной компьютерной обработки бинаризованного АСМ-изображения, представленного на рис. 3б.

Из полученных данных следует, что для образца, отожженного в кислороде при температуре 700°C, эквивалентный диаметр изменяется от 8.02 до 72.86 нм (рис. 4а), а его среднее значение D_{mid} составляет 11.17 нм. Согласно гистограмме распределения бугорков по площадям (рис. 4б), их площади S изменяются от 50.5 до 4168.95 нм²,

среднее значение площади S_{mid} составляет 839.51 нм². Компьютерный анализ показал, что во всей исследуемой выборке преобладают бугорки с эквивалентными диаметрами 23.33–58.85 нм (площади 427.33–2719.88 нм²). Вклад этих бугорков в общую поверхностную неоднородность образца составляет 85%. Вклад бугорков с эквивалентными диаметрами меньшего размера составляет 8%. Вклад бугорков с эквивалентными диаметрами большего размера от 58.85 до 72.86 нм² (площади 2719.88–4168.9 нм²) составляет 7% (рис. 4в). Анализ кривых распределения бугорков по коэффициенту формы K_f (рис. 4г) показал, что в образце находятся бугорки с коэффициентом формы от 0.1120 до 0.9462, причем среднее значение этого параметра $K_{f, mid}$ составляет 0.5297. В системе поверхностных бугорков преобладают бугорки изометричной формы с коэффициентом формы $K_f = 0.56–0.59$.

Количественный анализ морфологии 2D АСМ-изображения, проведенный с помощью ПО STIMAN 3D [8, 9], показал, что в результате отжига при 700°C на поверхности формируются бугорки, причем, неоднородность поверхности (“выпуклость”) составляет 47.13% (табл. 2). Здесь неоднородность представляет собой отношение общей площади бугорков к площади кадра. Все усредненные характеристики исследуемой системы бугорков приведены в итоговой табл. 2.

Проведенные ранее исследования показали, что в образцах кремния после отжига в кислороде при температуре 700°C неоднородность поверхности несколько изменяется по сравнению со случаем после имплантации цинка. В частности, при неизменной высоте бугорков, которая составляет примерно 19.5 нм, изменились их пара-

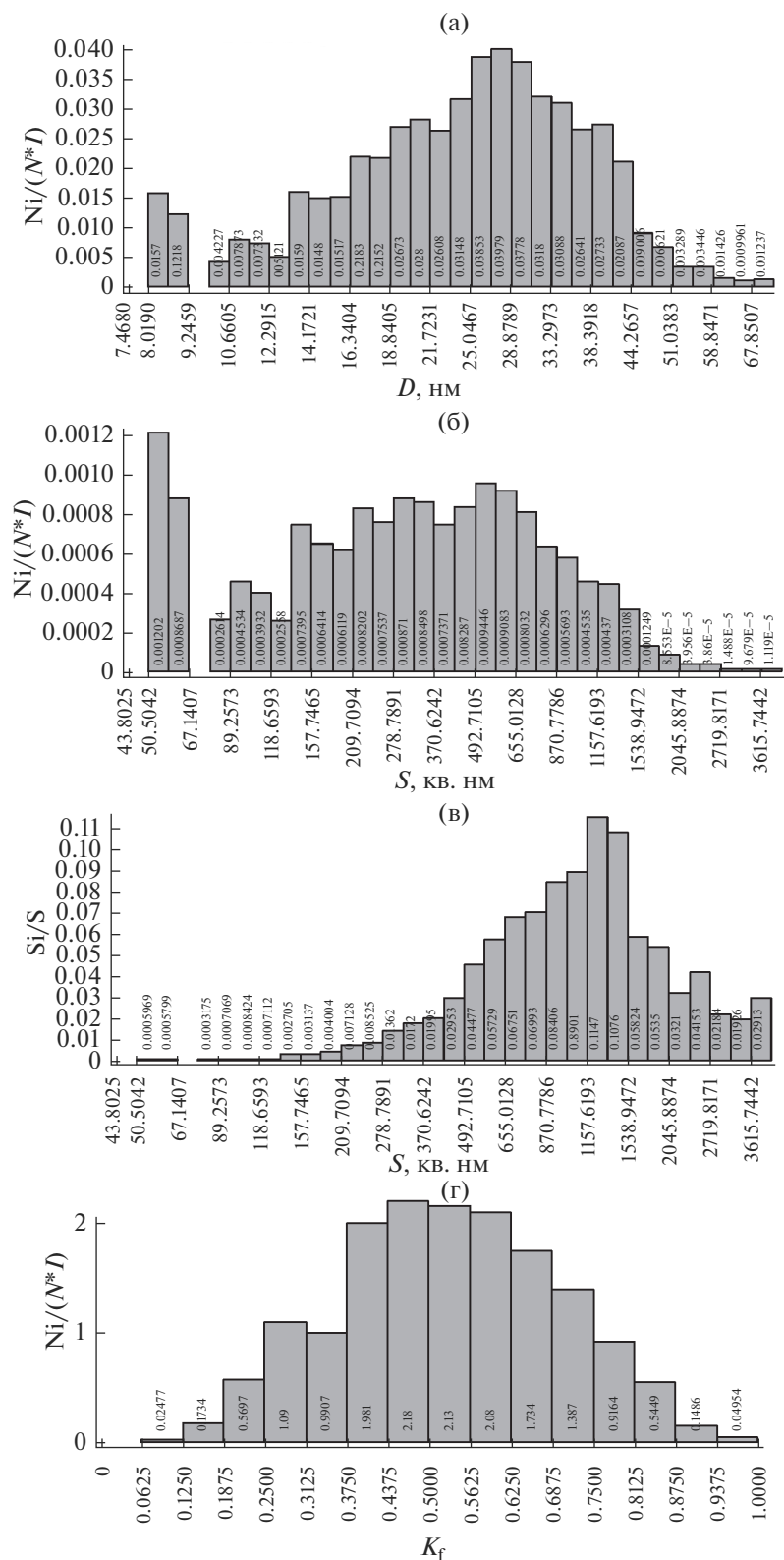


Рис. 4. Морфологические параметры поверхности после отжига образца в кислороде при 700°C: распределения по эквивалентным диаметрам (а), площадям (б), суммарным площадям (в), коэффициенту формы (г).

метры в плоскости: увеличился средний диаметр до 30.7 нм.

поверхностном слое имплантированных образцов при их термообработке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование метода анализа АСМ-изображений системы саморганизованных бугорков на поверхности n -Si(100) с помощью программного обеспечения STIMAN 3D позволило дать корректную количественную оценку морфологии системы бугорков как после имплантации Zn, так и после отжига имплантированных образцов при температуре 700°C в кислороде. Были проанализированы следующие параметры: эквивалентный диаметр, площадь, суммарная площадь и коэффициент формы. В итоге можно сказать, что после имплантации Zn на поверхности образцов преобладают бугорки округлой формы с эквивалентными диаметрами 24.3 нм и высотой 19.5 нм, а после отжига в кислороде в течение одного часа при 700°C эквивалентный диаметр бугорков увеличился до 30.7 нм, высота при этом не изменилась. Компьютерная количественная оценка морфологии системы поверхностных бугорков позволит связать образование НЧ в подповерхностном слое кремния и их эволюцию в процессе отжига в кислороде с изменением параметров самой поверхности образцов. Это позволит использовать анализ поверхности образцов для неразрушающего контроля образования и эволюции НЧ в под-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baraton M.I.* Synthesis, Functionalization, and Surface Treatment of Nanoparticles. Los-Angeles, American Scientific Publishers, 2002.
2. *Wong E.M., Searson P.C.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. P. 2939.
3. *Umeda N., Amekura H., Kishimoto N.* // Vacuum. 2009. V. 83. P. 645.
4. *Shen Y.Y., Zhang X.D., Zhang D.C. et al.* // Mater. Lett. 2011. V. 65. P. 3323.
5. *Liu C.L., Zhao H. et al.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 2014. V. 326. P. 23.
6. *Привезенцев В.В., Табачкова Н.Ю., Куликаускас В.С., Петров Д.В., Лебединский Ю.Ю.* // Известия РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. С. 1047.
7. *Привезенцев В.В., Куликаускас В.С., Затекин В.В., Табачкова Н.Ю., Ксенич С.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2002. № 10. С. 66.
8. *Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н.* // Известия РАН. Сер. физ. 2004. Т. 68. С. 1332.
9. *Vincent L., P. Soille.* // IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence. 1991. V. 13. № 6. P. 581.
10. *Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2002. № 10. С. 66.

Computer Analysis of Surface AFM-Images of Zinc Ion Implanted and Oxidated at Elevated Temperatures the Silicon

V. N. Sokolov, O. V. Razgulina, V. V. Privezentsev, S. V. Ksenich

A computer study of the morphological characteristics of the AFM image of a self-organized system of surface hillocks in CZ n -Si (100) samples doped with zinc under conditions of hot implantation and oxidized at elevated temperatures has been performed. Topology studies of the sample surface were carried out under ambient conditions using a scanning tunneling microscope in atomic force mode. Computer analysis of AFM-images of the surface was carried out using the software STIMAN 3D. The analysis made it possible to quantify the morphology of the hillock system on the substrate surface with respect to a number of parameters: the equivalent diameter, area, total area, and the shape factor both after Zn implantation and after annealing. Quantitative evaluation of the surface morphology tubercles and will allow for non-destructive monitoring of the formation and evolution of nanoparticles in the subsurface layer of implanted samples during their heat treatment.

Keywords: AFM-images, computer processing, zinc implanted silicon, annealing in oxygen, nanoparticles.