

УДК 537.533

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК MgO ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ ИОНАМИ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ

© 2021 г. Д. А. Ташмухамедова^а *, М. Б. Юсупжанова^а

^аТашкентский государственный технический университет,
Ташкент, 100095 Узбекистан

*e-mail: fmet@mail.ru

Поступила в редакцию 26.01.2021 г.

После доработки 28.02.2021 г.

Принята к публикации 05.03.2021 г.

Нанопленки Mg толщиной 1–2 нм получены на поверхности MgO/Mg при бомбардировке ионами Ag⁺. Показано, что для получения однородных пленок Mg наиболее оптимальными режимами ионной имплантации являются: энергия $E_0 = 1–5$ кэВ, доза $D = 8 \times 10^{16}$ см⁻², угол падения ионов $\alpha = 0^\circ–10^\circ$ относительно нормали. Исследованы состав, электронная структура и морфология поверхности полученных пленок. Установлено, что на границе Mg–MgO появляется переходной слой толщиной ~20–25 Å, что в 4–5 раз больше толщины пленки Mg. Во всех случаях структура пленки Mg была близка к аморфной. Построена примерная зонно-энергетическая диаграмма системы Mg/MgO. Полученные тонкие слои Mg потенциально пригодны в создании приборных структур типа металл–диэлектрик–полупроводник, наноразмерных контактов и барьерных слоев на поверхности полупроводниковых и диэлектрических пленок.

Ключевые слова: тонкие пленки, оже-пик, электронная структура, доза, ионная имплантация, отжиг, кристаллическая структура, состав.

DOI: 10.31857/S1028096021100198

ВВЕДЕНИЕ

Создание наноразмерных структур с новыми физическими свойствами на основе диэлектрических пленок является одной из основных задач современной микро-, опто- и наноэлектроники. В частности, пленки MgO характеризуются высокой энергией связи, что определяет их химическую устойчивость и широкую запрещенную зону [1–3]. Эти пленки в сочетании с металлическими и полупроводниковыми пленками используются в создании уникальных электронных приборов. Кроме того, MgO является одним из компонентов первой стенки термоядерных реакторов [2, 3]. В настоящее время хорошо изучено влияние бомбардировки электронами, нейтронами и ионами инертных газов высокой энергии на состав поверхности диэлектрических пленок [4–9]. В частности, установлено [4], что бомбардировка SiO₂ ионами Ag⁺ приводит к разрыву связей Si–O, десорбции кислорода и появлению “свободного” кремния на поверхности. Одним из методов создания наноразмерных структур и направленного изменения свойств поверхности материалов различной природы является метод низкоэнергетической ионной имплантации [10–13]. В частности, при бомбардировке SiO₂ ионами Ag⁺ в зависимости от дозы ионов на их поверхности

образовались нанокристаллические фазы и пленки кремния. [14]. Ширина запрещенной зоны нанокристаллического Si увеличивается на 0.4–0.5 эВ.

Однако, электронная структура системы SiO₂ с нанокристаллами Si и ее зависимость от размеров нанокристаллических фаз до конца не изучены, что касается пленок MgO, подобные исследования практически не проводились.

Данная работа посвящена изучению состава, структуры и электронных свойств наноразмерных структур, образующихся в поверхностном слое MgO при бомбардировке ионами Ag⁺.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использованы как монокристаллические, так и аморфные пленки MgO. Основные исследования проводились в аморфных пленках, полученных методом термического окисления. Термическое окисление в условиях высокого вакуума осуществлялось следующим образом: в экспериментальный прибор, откаченный до вакуума $P = 10^{-7}$ Па, напускали кислород до давления $P = 10^{-3}$ Па и образец Mg нагревался до 1200 К. Этим методом получены пленки MgO толщиной 100–500 Å. Окисление поверхности Mg проводи-

лось при температуре $T = 1000$ К. Были получены пленки MgO/Mg толщиной от $\sim 150\text{--}200$ Å.

Ионная бомбардировка, исследования состава, профилей распределения атомов по глубине и электронной структуры проводились в одном и том же сверхвысоковакуумном приборе, состоящем из двух смежных камер. Принцип получения ионов Ar^+ основан на ионизации атомов (молекул) при столкновении их с быстрыми электронами. Аргон в прибор напускался через цельнометаллический натекатель. Ионный источник работал при давлении аргона $\sim 10^{-2}$ Па, при этом в измерительной части прибора давление не превышало $\sim 10^{-6}$ Па. Плотность тока ионов составляла $(1\text{--}10) \times 10^{-6}$ А/см². Диаметр пучка ионов в мишени лежал в пределах 1.5–2 мм. Перед ионной имплантацией поверхность MgO очищались прогревом до $T = 800$ К в течение ~ 10 ч и кратковременным (импульсным) прогревом до $T = 1200$ К.

Лазерный отжиг проводился с помощью твердотельного (Nd^{3+}) импульсного лазера типа ЛТИ-403. Этот лазер имеет следующие параметры: длина волны составляет 1.06 мкм и 0.53 мкм (вторая гармоника), длительность импульсов на полувысоте – 10–50 нс, плотность энергии импульса на поверхности образца – 0.1–0.3 Дж · см⁻², частота повторения импульсов – 1–50 Гц, нестабильность энергий импульса – 3–5%. Лазерные лучи направлялись на поверхность мишени через кварцевое окошко [15].

Элементный и химический состав исследуемых образцов определялся методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Погрешность при определении концентрации атомов составляла $\sim 5\text{--}8$ ат. %. Для определения профиля распределения примесей по глубине проводился послойный оже-анализ, путем распыления поверхности образца ионами Ar^+ с энергией 3 кэВ при угле падения $\sim 85^\circ$ относительно нормали, скорость травления составляла $\sim (5 \pm 1)$ Å/мин.

Электронные состояния поверхности исследовались с использованием методов спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС). Источником фотонов служила стандартная ртутная и газоразрядная водородная лампы [15]. РЭМ-изображения получали на стандартной установке типа SUPRA – 40, а АСМ-изображения – на установке типа ХЕ-200.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) аморфной пленки MgO, полученные после бомбардировки ионами Ar^+ с $E_0 = 1$ кэВ разными дозами. Чтобы получить информацию только о поверхностных слоях толщиной 5–10 Å, эти спектры по-

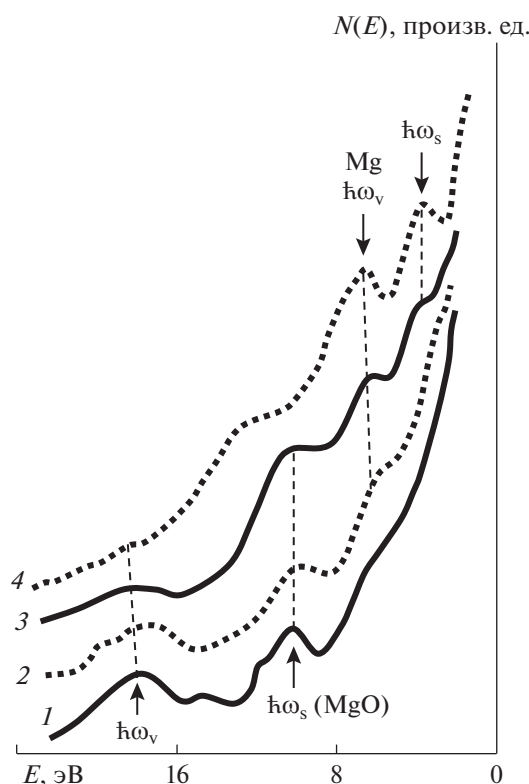


Рис. 1. Спектры ХПЭЭ для MgO, имплантированного ионами Ar^+ с $E_0 = 1$ кэВ при D , см⁻²: 1 – 0; 2 – 10^{15} ; 3 – 6×10^{15} ; 4 – 4×10^{16} .

лучали при малых энергиях ($E_p = 100$ эВ). При анализе спектров рассматривали поведение пиков поверхностных ($\hbar\omega_s$) и объемных ($\hbar\omega_v$) плазменных колебаний MgO и Mg (для MgO: $\hbar\omega_s = 10.5$ эВ, $\hbar\omega_v = 17$ эВ, для Mg: $\hbar\omega_s = 3.8$ эВ, $\hbar\omega_v = 6.2$ эВ). Бомбардировка ионами Ar^+ приводила к изменению интенсивности и положения пиков спектра ХПЭЭ. Совместный анализ с результатами ОЭС показал, что это обусловлено с разрывом связи Mg–O и появлением на поверхности атомов свободного Mg. Уже при $D = 10^{15}$ см⁻² формируются кластерные участки магния, которые образуют связи типа Mg–Mg, а атомы (молекулы) кислорода из этих участков практически полностью распыляются. С дальнейшим ростом дозы облучения наблюдается уменьшение интенсивности пиков $\hbar\omega_v$ и $\hbar\omega_s$ окиси магния, появление и увеличение интенсивности пиков плазменных колебаний, характерных для Mg. Увеличение последних эквивалентно увеличению поверхностной концентрации Mg. Эти изменения происходят до $D = (4\text{--}6) \times 10^{16}$ см⁻². Дальнейшее увеличение D не приводит к заметному изменению спектра ХПЭЭ. Как видно из РЭМ и АСМ-изображений поверхности, приведенных на рис. 2а, 2б, при $D = 10^{15}$ см⁻² поверхностные размеры кластерных участков Mg составляют 50–100 нм

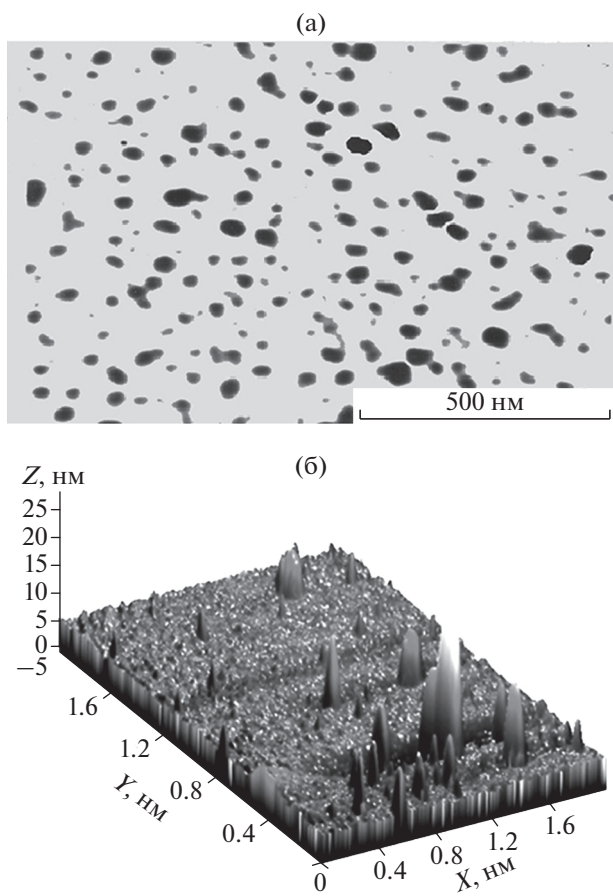


Рис. 2. РЭМ и АСМ-изображения поверхности Mg/MgO.

(рис. 2а), а их высота – 20–25 нм (рис. 2б). С ростом дозы облучения поверхностные размеры этих участков увеличиваются и при $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ поверхность MgO полностью покрывается атомами Mg. При этом поверхность становится более гладкой и ее шероховатость не превышает 0.5–1 нм.

На рис. 3 приведены изменения интенсивности оже-пика $L_{23}VV\text{Mg}$ по глубине MgO (профили распределения атомов) после бомбардировки ионами Ar^+ с $E_0 = 1 \text{ кэВ}$ при дозе насыщения $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при разных условиях отжига (оже-пик Mg в соединении MgO не учитывается). После прогрева при $T = 1100 \text{ К}$ образуется однородный слой Mg с толщиной 5–6 Å. На границе Mg–MgO появляется переходной слой с толщиной ~20–25 Å, что в 4–5 раз больше толщины слоя Mg. В случае лазерного отжига с плотностью энергии $W = 3.2 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ толщина слоя Mg уве-

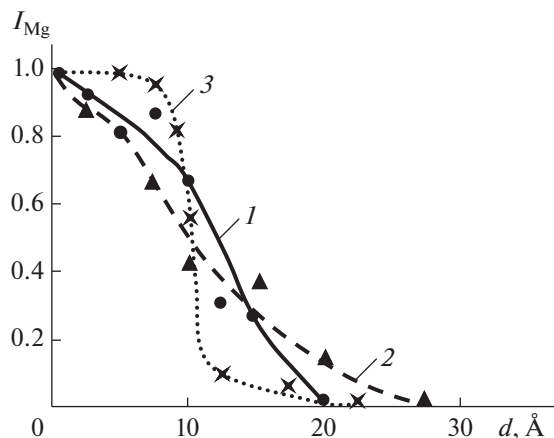


Рис. 3. Изменение интенсивности оже-пика Mg $L_{23}VV$ ($E = 46 \text{ эВ}$) по глубине для MgO, бомбардированного ионами Ar^+ с $E_0 = 1 \text{ кэВ}$ и $D = 8 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$: 1 – после бомбардировки, 2 – после отжига при $T = 1100 \text{ К}$, 3 – после лазерного отжига при $W = 3.2 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ и дополнительного кратковременного отжига при $T = 1000 \text{ К}$.

личивается до 8–10 Å, а глубина переходного слоя резко сужается и не превышает 5–10 Å. Однако при этой оптимальной плотности энергии лазерного отжига не наблюдается полной однородности по глубине слоя Mg. Поэтому после лазерного отжига проводили кратковременный прогрев при $T = 1000\text{--}1100 \text{ К}$. Дальнейший рост W приводит к испарению Mg с поверхности. Во всех случаях структура пленки Mg была близка к аморфной.

Методом УФЭС определены параметры энергетических зон MgO и нанопленки Mg (табл. 1): E_v – потолок валентной зоны, E_F – положение уровня Ферми, E_g – ширина запрещенной зоны, χ – сродство к электрону. На основе данных таблицы построена примерная энергетическая диаграмма нанопленочной системы Mg/MgO (рис. 4).

Увеличивая энергию ионов до 5 кэВ можно увеличить толщину пленки Mg до 15–20 Å. Дальнейшее увеличение энергии ионов приводит к интенсивной десорбции Mg с поверхностного слоя. Изменяя угол падения бомбардирующих ионов можно в определенных пределах регулировать эффективности распыления кислорода и толщину пленки магния. Анализ показывает, что для получения однородных пленок Mg наиболее оптимальными режимами ионной имплантации являются: энергия $E_0 = 1\text{--}5 \text{ кэВ}$, доза $D = 8 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, угол падения ионов $\alpha = 0^\circ\text{--}10^\circ$ относительно нормали. Во всех случаях после бомбардировки требуется

Таблица 1. Параметры энергетических зон MgO и нанопленки Mg

| Пленки | Толщина, Å | E_v , эВ | E_F , эВ | E_g , эВ | χ , эВ |
|--------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| Mg | 15–20 | 2.6 | 2.6 | 0 | 2.6 |
| MgO | 200 | 8.2 | 2.8 | 7.2 | 1.0 |

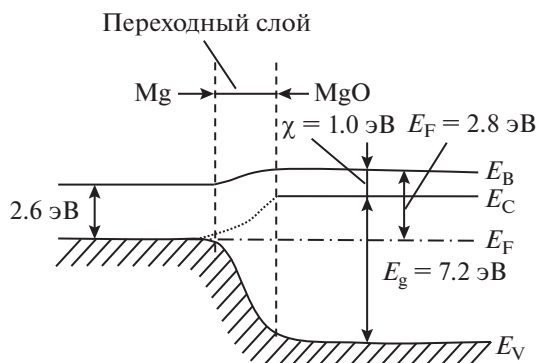


Рис. 4. Энергетическая диаграмма нанопленочной системы Mg/MgO.

дополнительный отжиг. Отметим, что в случае монокристаллического MgO/Mg получена эпитаксиальная система типа Mg–MgO. Отжиг при оптимальной температуре в случае монокристаллов способствует кристаллизации поверхности и отжигу дефектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, низкоэнергетическая высокодозная бомбардировка ионов Ar⁺ в MgO в сочетании с отжигом позволяет создать нанопленочные многослойные структуры типа Mg–MgO–Mg. Варьируя энергию ионов в пределах от 1 до 5 кэВ можно получить слой Mg толщиной от 1 до 2 нм. Полученные результаты могут использоваться при создании МДП-структур, наноконтактов и барьерных слоев на поверхности полупроводниковых и диэлектрических пленок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьев М.С., Буров А.В., Егоров В.К., Лучников П.А., Чучева Г.В. // Вестник науки Сибири. 2012. № 1(2). С. 126.

2. Булл П., Неврейтил Дж.Д., Оуэттинг Ф.Л., О'Харе П.А.Г. // Бюллетень МАГАТЭ. Т. 24. № 3. С. 29.
 3. Zeyneb C., Sema E., Sabriye Y. // Environmental Progress & Sustainable Energy. 2012. V. 31. № 4. P. 536. <https://doi.org/10.1002/ep.10575>
 4. Лифшиц В.Г. Электронная спектроскопия и атомные процессы на поверхности кремния. М.: Наука, 1985. 200 с.
 5. Hezel R., Lieske N. // J. Appl. Phys. 1980. V. 5. № 51. P. 2566. <https://doi.org/10.1063/1.327981>
 6. Johannessen J.S., Spicer W.E., Strausser Y.E. // Physica Scripta. 1979. V. 19. P. 355.
 7. Müller M. Electronic structure of ferromagnet-insulator interfaces: Fe/MgO and Co/MgO. Forschungszentrum Jülich GmbH. Zentraibibliothek: Verlag, 2007. 98 p.
 8. Wang S., Wang Y., Ramasse Q., Fan Zh. // Metallurgical and Materials Transactions A. 2020. V. 51(6). P. 2957.
 9. Шварц К.К., Экманис Ю.А. Диэлектрические материалы: радиационные процессы и радиационная стойкость. Рига: Зинатне, 1989. 187 с.
 10. Болтаев Х.Х., Содикжанов Ж.Ш., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 12. С. 1884.
 11. Эргашов Ё.С., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 4. С. 104. <https://doi.org/10.7868/S0207352817040084>
 12. Ташмухамедова Д.А., Юсупжанова М.Б. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 12. С. 89. <https://doi.org/10.7868/S0207352816100231>
 13. Умирзаков Б.Е., Таиатов А.К., Ташмухамедова Д.А., Нормурадов М.Т. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2004. № 12. С. 90.
 14. Эргашов Ё.С., Ташмухамедова Д.А., Раббимов Э. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 4. С. 38. <https://doi.org/10.7868/S0207352815040083>
 15. Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А. Электронная спектроскопия нанопленок и наноструктур, созданных ионной имплантацией. Ташкент: ТашГТУ, 2004. 147 с.

Formation of Nanodimensional Structures on MgO Film Surface under Bombardment by Low-Energy Ions

D. A. Tashmukhamedova¹ *, M. B. Yusupjanova¹

¹Tashkent State Technical University, Tashkent, 100095 Uzbekistan

*e-mail: ftmet@mail.ru

By method of bombardment by ions Ar⁺ on surface MgO/Mg are received nanofilms Mg with a thickness 1–2 nanometers. Analysis shows that for homogeneous Mg films to be produced the following more optimal parameters of ion implantation are used: energy E₀ = 1–5 keV, dose D = 8 × 10¹⁶ cm⁻², incident angle relative to the normal α = 0°–10°. The composition, electronic structure and morphology of a surface of investigated films are studied. At the Mg–MgO boundary there is a transition layer with the thickness ~20–25 Å which is 4–5 times greater than the Mg film thickness. For all the cases the Mg film structure was close to amorphous one. The approximate-power diagramme of system Mg/MgO is constructed. Received thin layers Mg are potentially suitable in creation of instrument structures of type metal–dielectric–semiconductor, nanosized contacts and barrier layers on a surface of semiconductor and dielectric films.

Keywords: thin films, auger-peak, electronic structure, dose, ion implantation, annealing, crystal structure, composition.