

УДК 533.537

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОФАЗ И НАНОПЛЕНОК SiO₂ НА ПОВЕРХНОСТИ Si ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ O₂⁺

© 2022 г. Г. Х. Аллаярова^а, *

^аКаршинский государственный университет, Карши, 180117 Узбекистан

*e-mail: allayarova5030@mail.ru

Поступила в редакцию 07.02.2022 г.

После доработки 11.03.2022 г.

Принята к публикации 11.03.2022 г.

Имплантацией ионов O₂⁺ с энергией $E_0 = 1$ кэВ в Si с последующим отжигом при 850–900 К получены нанокластерные фазы и пленки SiO₂. С использованием методов оже-электронной спектроскопии, спектроскопии упруго отраженных медленных электронов, ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии изучены состав, глубины формирования и электронная структура нанокластерных фаз и слоев SiO₂. Обнаружено, что нанокластерные фазы и слои SiO₂ при дозах $D \leq 5 \times 10^{15}$ см⁻² формируются в приповерхностном слое на глубине 25–30 Å. С ростом дозы ионов оксидный слой SiO₂ смещается к поверхности, и при $D \approx 6 \times 10^{16}$ см⁻² формируется сплошная пленка SiO₂ толщиной ~25–30 Å. Ширина запрещенной зоны этой пленки 7.9 эВ.

Ключевые слова: ионная имплантация, нанопленки, нанофазы, доза ионов, работа выхода, ширина запрещенной зоны, фотоэлектроны, субоксиды кремния.

DOI: 10.31857/S1028096022110036

ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные структуры и слои на основе Si, Ge и их оксидов перспективны для создания 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]. В связи с этим особое внимание уделяется усовершенствованию технологии получения и исследованию закономерностей формирования наноразмерных структур с новыми физическими свойствами. Нанокластеры Si в матрице оксидов кремния в основном получают методами термического испарения, лазерной абляции, химического осаждения из газовой фазы [5, 6]. Для пассивации оборванных поверхностных связей в случае аморфных нанокластерных фаз требуется последующий отжиг при $T = 623$ К в кислородсодержащей атмосфере. Для создания наноразмерных структур на поверхности полупроводников и диэлектрических пленок часто используют метод ионной бомбардировки [7–10]. В [10] методом имплантации ионов O₂⁺ в Si получены наноразмерные пленки SiO₂ толщиной 30–90 Å и изучены их состав, морфология поверхности, эмиссионные и оптические свойства. Однако практически не были исследованы закономерности

и механизмы формирования нанопленок SiO₂, также не изучено изменение плотности состояния валентных электронов при имплантации ионов O₂⁺ в Si и последующем отжиге. Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей формирования наноразмерных фаз и пленок SiO₂ при имплантации O₂⁺ в Si и изучению их состава и электронной структуры.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Мишенями были монокристаллические образцы Si(111). Образцы после шлифовки полировали при помощи алмазных паст до получения зеркальной гладкой поверхности, а затем подвергали электрополировке в серно-метиловым спиртовом растворе. После промывки образцы были установлены в сверхвысоковакуумный прибор, который состоит из двух отсеков. В первом отсеке проводили отжиг и ионную бомбардировку. Во втором отсеке исследовали состав, электронные и оптические свойства с использованием комплекса методов оже-электронной спектроскопии, спектроскопии упруго отраженных медленных электронов и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии.

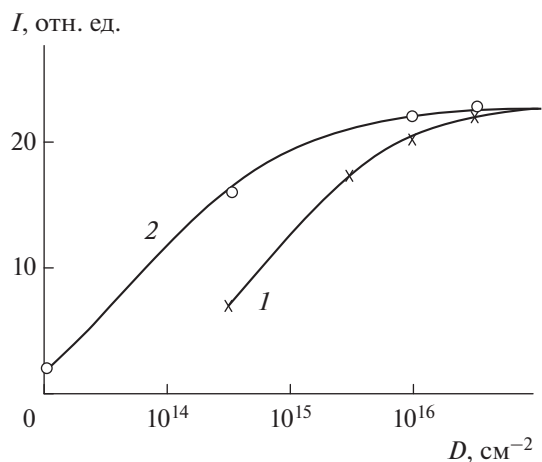


Рис. 1. Зависимость интенсивности оже-пика кислорода от дозы облучения Si, имплантированного ионами O_2^+ с энергией $E_0 = 1$ кэВ: 1 – на поверхности; 2 – на глубине ~ 25 Å.

Перед имплантацией ионов O_2^+ образцы Si обезгаживали в условиях сверхвысокого вакуума ($P = 10^{-6}$ Па) сначала в процессе длительного отжига при 1200 К в течение 4–5 ч и кратковременного отжига при 1500 К в сочетании с мягким травлением поверхности ионами Ag^+ с $E_0 = 1$ кэВ под углом 10° – 15° относительно поверхности. Для изучения закономерностей формирования наноразмерных фаз и пленок SiO_2 были подготовлены одинаковые образцы Si, имплантированные ионами O_2^+ с $E_0 \approx 1$ кэВ при дозах $D = 0, 5 \times 10^{13}, 5 \times 10^{14}, 6 \times 10^{16}$ cm^{-2} . После каждого цикла ионной имплантации проводили отжиг образца при температуре образования соединения типа SiO_2 , равной ~ 850 – 900 К, в течение 40 мин [11]. Сначала снимали оже-спектры поверхности Si, а затем приповерхностной области на глубине 25–30 Å. Травление поверхности осуществляли путем бомбардировки ионами Ag^+ .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена зависимость интенсивности I оже-пика O ($E \approx 506$ эВ) от дозы облучения для Si, имплантированного ионами O_2^+ с $E_0 \approx 1$ кэВ. Кривая 1 относится к изменению I на поверхности, а кривая 2 – на глубине ~ 25 Å, которая соответствует максимуму распределения атомов кислорода вблизи поверхности. Из рис. 1 видно, что концентрация кислорода в приповерхностном слое значительно больше, чем на поверхности. При дозе ионного облучения $D \geq 5 \times 10^{16}$ cm^{-2} обе зависимости выходят на плато, т.е. концентрация кислорода на поверхности и в приповерхностном слое до глубины 25–30 Å распределяется практи-

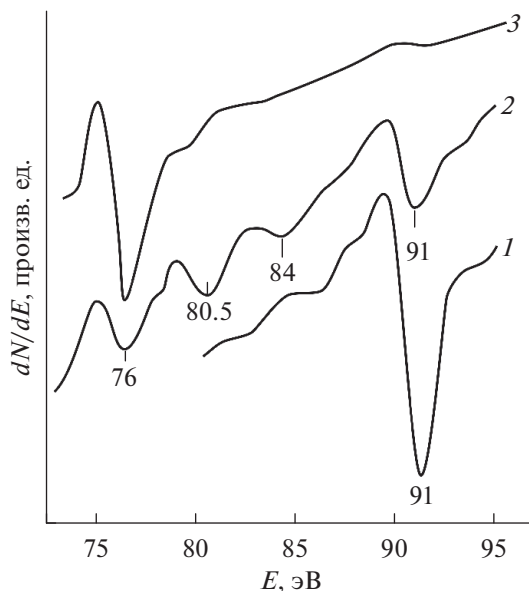


Рис. 2. Оже-спектры образца Si(111) в области энергии $E \approx 70$ – 100 эВ: 1 – исходного; 2 – имплантированного ионами O_2^+ с энергией $E_0 = 1$ кэВ при $D = 6 \times 10^{16}$ cm^{-2} ; 3 – после отжига при 900 К.

чески одинаково. После отжига при $T \approx 850$ – 900 К формируется пленка SiO_2 толщиной ~ 25 – 30 Å. Исходя из этого можно сделать вывод, что нанокластерные фазы и слои оксида кремния сначала формируются в приповерхностном слое на глубине, где наблюдается максимум распределения кислорода. С ростом дозы ионов оксидная пленка растет в направлении к поверхности [12–15].

На рис. 2 приведены начальная часть спектра оже-электронов Si, имплантированного ионами O_2^+ с $E_0 = 1$ кэВ при $D = 6 \times 10^{16}$ cm^{-2} , измеренного до и после отжига при 900 К в течение 40 мин. Видно, что после имплантации ионов кислорода с $E_0 = 1$ кэВ интенсивность оже-пика Si $L_{23}VV$ ($E_{оже} = 92$ кэВ) резко уменьшается, и вблизи него появляются пики при значениях энергии 84 и 80.5 эВ, характерные для субоксидов Si ($SiO, SiO_{0.5}$), и пик при $E = 76$ эВ – для SiO_2 . Анализ полного спектра оже-электронов показал, что на поверхности Si содержится ~ 30 – 35 ат. % SiO_2 , ~ 40 – 45 ат. % субоксидов Si, а также несвязанные атомы Si (~ 10 – 15 ат. %) и O (5 – 10 ат. %) [16].

Концентрацию атомов на поверхности и в приповерхностном слое определяли по изменению интенсивностей основных высокоэнергетических пиков O (506 эВ) и Si (1614 эВ) по известной формуле:

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum I_x/S_x}$$

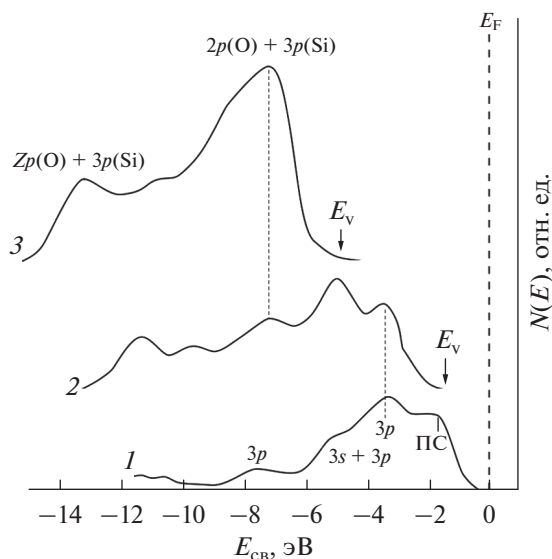


Рис. 3. Спектры фотоэлектронов: 1 – чистого Si(111); 2 – имплантированного ионами O_2^+ с энергией $E_0 = 1$ кэВ при $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 3 – SiO_2 , полученного отжигом при 900 К ионно-имплантированного Si. ПС – поверхностное состояние, E_F – уровень Ферми, E_V – потолок валентной зоны.

где I – интенсивность пика соответствующего элемента, S – коэффициент оже-чувствительности данного элемента.

Концентрацию SiO_2 , субоксидов Si и избыточных атомов Si оценивали по изменению площади под пиком $L_{23}VV$ Si при 91 эВ до и после ионной имплантации. После ионной имплантации площадь под пиком чистого Si уменьшается примерно в семь раз (рис. 2, кривая 2), т.е. можно полагать, что концентрация чистого Si составляет ~10–15 ат. %, а Si в концентрации ~75–80 ат. % образует химическую связь с кислородом. По отношению площадей под пиками Si + O оценивали концентрации SiO_2 , SiO и $SiO_{0.5}$. После отжига

Таблица 1. Зонно-энергетические параметры исходного образца Si(111) и имплантированного ионами O_2^+ с энергией 1 кэВ

Параметры	Образец		
	Исходный	300 К	900 К
$e\Phi$, эВ	4.5	4.7	4.1
$e\Phi$, эВ	5.1	5.9	8.9
E_g , эВ	1.1	2.3	7.9
χ , эВ	4	3.6	1.0

Примечание. $e\Phi$ – термоэлектронная работа выхода, $e\Phi$ – фотоэлектронная работа выхода, E_g – ширина запрещенной зоны, χ – сродство к электрону (в рассматриваемом случае равно ширине зоны проводимости).

при 900 К оже-пики Si, O и субоксидов Si полностью исчезают, и интенсивность оже-пика SiO_2 при $E = 76$ эВ максимально увеличивается (кривая 3).

На рис. 3 приведены спектры фотоэлектронов, полученные при $h\nu = 21.2$ эВ до и после отжига при 900 К, монокристаллического Si(111), имплантированного ионами O_2^+ с $E_0 = 1$ кэВ при $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. В спектре Si(111) наблюдаются пики, обусловленные возбуждением электронов из поверхностных состояний и состояний $3p$, $3s + 3p$, $3s$ валентных электронов. После ионной имплантации форма и структура кривой энергетического распределения монокристаллического Si(111) резко изменяется, т.е. плотность электронных состояний валентной зоны и параметры энергетических зон чистого и ионно-имплантированного Si существенно отличаются друг от друга. Как уже было показано выше, эти изменения связаны с разупорядочением приповерхностных слоев, образованием различных оксидов кремния и наличием несвязанных атомов Si и O [10, 16–18]. Поэтому спектр фотоэлектронов ионно-имплантированного Si имеет очень сложную структуру, и в нем наблюдаются особенности, связанные с наличием различных соединений и несвязанных атомов (рис. 3, кривая 2). Положения некоторых пиков приблизительно совпадают с пиками Si (3.6 эВ) и SiO_2 (7.2 эВ). После отжига формируется однородная пленка SiO_2 толщиной $d \approx 25\text{--}30 \text{ \AA}$. В спектре пленки SiO_2 четко выделяются два максимума. Максимум при $E_{св} = 7.2$ эВ, по-видимому, обусловлен гибридизацией $Si3p$ - и $O2p$ -состояний, а максимум при $E_{св} \approx 13.2$ эВ связан с гибридизацией $Si3s$ - и $O2p$ -состояний. На основе анализа спектров фотоэлектронов и упруго отраженных электронов были определены энергетические параметры электронных зон ионно-имплантированного Si до и после отжига при 900 К (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что энергетические параметры зон Si(111) после ионной имплантации резко изменяются. В частности, в два раза увеличивается значение E_g , что может быть обусловлено наличием нестехиометрического оксида SiO_x в ионно-легированном слое. Постимплантационный отжиг при 900 К приводит к образованию однородного слоя оксида SiO_2 , следовательно, E_g увеличивается до 7.9 эВ [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что после имплантации ионов O_2^+ с $E_0 = 1$ кэВ при $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в ионно-легированном слое образуются оксиды $SiO_{0.5}$, SiO и SiO_2 . После отжига при 900 К формируется однородная сплошная пленка SiO_2 толщиной 25–30 Å. Показано, что при ионной имплантации дозой $D \leq 5 \times$

$\times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ после отжига на глубине 25–30 Å формируются нанокластерные фазы SiO_2 . Начиная с дозы $D \approx 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ кластерные фазы, границы которых перекрывают друг друга, образуют слои SiO_2 . С дальнейшим ростом дозы ионов оксидная пленка растет в направлении к поверхности, и при $D \geq 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ толщина выходит на плато. Впервые изучена плотность состояния электронов валентной зоны и определены зонно-энергетические параметры Si, имплантированного дозой ионов O_2^+ $\sim 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ до и после отжига при 900 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демидов Е.С., Михайлов А.Н., Белов А.И., Карзанова М.В., Демидова Н.Е., Чигиринский Ю.И., Шушунов А.Н., Тетельбаум Д.И., Горшков О.Н., Европайцев Е.А. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 12. С. 2294. <http://journals.ioffe.ru/articles/1645>
2. Громов Д.Г., Пятилова О.В., Буляровский С.В., Белов А.Н., Раскин А.А. // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 3. С. 562. <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. Methods Phys. Res. B. 2008. V. 266. № 8. P. 1642. <https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2007.12.069>
4. Donaev S.B., Tashatov A.K., Umirzakov B.E. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2015. V. 9. № 2. P. 406. <https://www.doi.org/10.1134/S1027451015020263>
5. Rochet F., Dufour G., Roulet H., Pelloie B., Perriere J., Fogarassy E., Slaoui A., Froment M. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 11. P. 6468. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.37.6468>
6. Умирзаков Б.Е., Таимухамедова Д.А., Эргашов Ё.С., Аллаярова Г.Х. // ЖТФ. 2019. Т. 89. Вып. 7. С. 1115. <https://www.doi.org/10.21883/JTF.2019.07.47809.419>
7. Umirzakov B.E., Donaev S.B. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017, V. 11(4). P. 746. <https://doi.org/10.1134/S1027451017040139>
8. Takeoka S., Fujii M., Hayashi S. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 24. P. 16820. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.16820>
9. 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. № 1. P. 654. <https://www.doi.org/10.1063/1.1751632>
10. Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Ruzibaeva M.K., Djurabekova F.G., Danaev S.B. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2014. V. 326. P. 322. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.10.094>
11. Ундалов Ю.К., Теруков Е.И. // ФТП. 2015. Т. 49. Вып. 7. С. 887. <http://journals.ioffe.ru/articles/41958>
12. Tashmukhamedova D.A., Yusupjanova M.B., Umirzakov B.E. // Tech. Phys. 2016. V. 61. № 4. P. 627.
13. Зинченко В.Ф., Лаврентьев К.В., Емельянов В.В., Емельянов В.В., Ватуев А.С. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 2. С. 30.
14. Ундалов Ю.К., Теруков Е.И. // ФТП. 2015. Т. 49. Вып. 7. С. 887. <http://journals.ioffe.ru/articles/41958>
15. Таимухамедова Д.А., Юсупжанова М.Б., Аллаярова Г.Х., Умирзаков Б.Е. // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. Вып. 19. С. 32. <https://www.doi.org/10.21883/JTF.2020.05.49186.338-19>
16. Паринаева Е.В. Электронно-энергетическое строение и фазовый состав аморфных нанокластерных пленок а-SiO_x-а-Si:H: Афтореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10. Воронеж: ВГУ, 2016. 16 с.
17. Умирзаков Б.Е., Таимухамедова Д.А., Аллаярова Г.Х., Садикжанов Ж.Ш. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. Вып. 7. С. 49. <https://www.doi.org/10.21883/JTF.2019.07.47539.17650>
18. Эргашов Ё.С., Таимухамедова Д.А., Раббимов Э. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 4. С. 31. <https://www.doi.org/10.7868/80207352815040083>
19. Эргашов Ё.С., Таимухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 4. С. 104.

Regularities of the Formation of SiO_2 Nanophases and Nanofilms on a Si Surface during O_2^+ Ion Implantation

G. Kh. Allayarova¹, *

¹Karshi State University, Karshi, 180117 Uzbekistan

*e-mail: allayarova5030@mail.ru

Implantation of O_2^+ ions in Si with energy of $E_0 = 1 \text{ keV}$ followed by annealing at 850–900 K yielded nanocluster phases and SiO_2 films. Using Auger electron spectroscopy, spectroscopy of elastically reflected slow electrons, and ultraviolet photoelectron spectroscopy, the composition, formation depths, and electronic structure of nanocluster phases and SiO_2 layers were studied. It was found that nanocluster phases and layers of SiO_2 at doses $D \leq 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ were formed in the near-surface layer at a depth of 25–30 Å. With an increase in the ion dose, the SiO_2 oxide layer shifted towards the surface, and at $D \approx 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, a continuous SiO_2 film with a thickness of $\sim 25\text{--}30 \text{ Å}$ was formed. The band gap of this film was 7.9 eV.

Keywords: ion implantation, nanofilms, nanophases, ion dose, work function, band gap, photoelectrons, silicon suboxides.