

08

## Формирование наноразмерных пленок SiO<sub>2</sub> на поверхности свободной пленочной системы Si/Cu при имплантации ионов O<sub>2</sub><sup>+</sup>

© Б.Е. Умирзаков, М.К. Рузибаева, З.А. Исаханов, Р.М. Ёркулов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН Узбекистана,  
100125 Ташкент, Узбекистан  
e-mail: za.isakhanov@gmail.com

Поступило в Редакцию 25 мая 2018 г.

В окончательной редакции 25 мая 2018 г.

Принято к публикации 1 декабря 2018 г.

Исследованы состав и параметры энергетических зон тонких пленок SiO<sub>2</sub>, полученных на поверхности свободной системы Si/Cu. Показано, что в отличие от пленок SiO<sub>2</sub>, созданных на поверхности толстых пленок, значение  $E_g$  для тонких пленок SiO<sub>2</sub> составляет всего лишь  $\sim 4.1$  eV. Это объясняется наличием в пленке SiO<sub>2</sub> примесных атомов Si и нестехиометрических окислов из-за невозможности прогрева системы выше температуры 700 К.

DOI: 10.21883/JTF.2019.06.47643.210-18

### Введение

Использование наноразмерных материалов в создании различных гетероструктур для современных приборов электроники требует получения наиболее полной информации о концентрации примесных атомов на поверхности и их распределении по глубине. Поэтому в настоящее время широко исследуются нанопленки и нанокристаллы силицидов металлов и другие полупроводниковые соединения, полученные различными методами в условиях сверхвысокого вакуума на поверхности Si, а также многослойные системы Si–Me–Si–Me, на основе которых разрабатываются современные приборы микро- и наноэлектроники [1–5]. В частности, хорошо изучены морфология, состав и электронные свойства наноразмерных структур, созданных на поверхности полупроводниковых и диэлектрических образцов методом ионной имплантации [6–8]. Влияние имплантации ионов на свойства свободных пленок полупроводников (в том числе Si) проводилось нами в [9], где исследовано влияние имплантации ионов Co<sup>+</sup> на состав поверхности и профили распределения атомов по глубине системы Si–Cu(100). После прогрева ионно-имплантированного образца, сформировалась пленка CoSi<sub>2</sub> толщиной  $d = 5.0$ – $6.0$  nm. Обнаружено, что после ионной имплантации глубина проникновения Cu в Si увеличивается  $\sim 2$  раза.

В настоящей работе впервые приводятся экспериментальные результаты исследования влияния имплантации ионов O<sub>2</sub><sup>+</sup> на состав поверхности и профили распределения атомов по глубине системы Si/Cu(100).

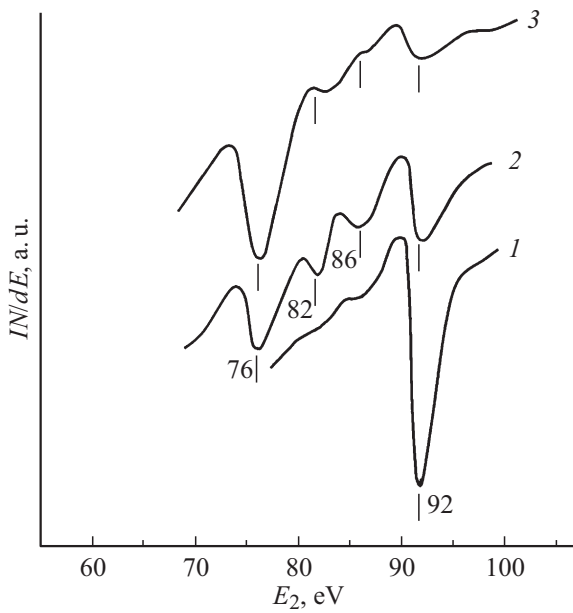
### Методика эксперимента

Исследуемые трехслойные свободные пленки Si–Cu получены методом термического испарения в двух

отдельных СВВ-установках [10]. В первой установке на нагретую поверхность ( $T \approx 450$  К) монокристалла NaCl (100) осаждается пленка Cu толщиной  $d \approx 40$  nm при вакууме не хуже  $10^{-5}$  Pa. Затем пленка Cu отделяется от кристалла соли NaCl путем опускания ее в дистиллированную воду, и свободная пленка, которая осталась над водой, вылавливается мелкоструктурной сеткой из меди. Полученная пленка помещается в другую сверхвысоковакуумную камеру и на свежеполученную поверхность пленки Cu осаждаются атомы Si, испаряемые электронной бомбардировкой, до требуемой толщины (от 10 до 50 nm). Эти образцы устанавливались в универсальную СВВ-установку. Имплантация ионов, прогрев и все исследования проводились в одной и той же экспериментальной установке при вакууме не хуже  $10^{-6}$  Pa. Состав и структура поверхности исследованы методами электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и дифракции медленных электронов (ДМЭ). Пленки SiO<sub>2</sub> были аморфными. Параметры энергетических зон оценивались по спектрам фотоэлектронов (ФЭС). Профили распределения атомов по глубине определялись методом ЭОС в сочетании с послойным травлением ионами аргона, с  $E_0 = 2$  keV под углом  $5$ – $10^\circ$  относительно поверхности образца.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Перед ионной имплантацией образцы Si/Cu обезгаживались при  $T = 700$ – $750$  К в течение 2–3 h в условиях сверхвысокого вакуума ( $P \leq 10^{-5}$  Pa). Результаты ЭОС показали, что после прогрева на поверхности Si концентрация кислорода составляет  $\sim 4$ – $5$  at.%, а углерода  $\sim 2$  at.%. При этом на границе системы Si/Cu образуется переходной слой силицида Cu<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> толщиной  $d = 8$ – $10$  nm [9]. В настоящей работе основные



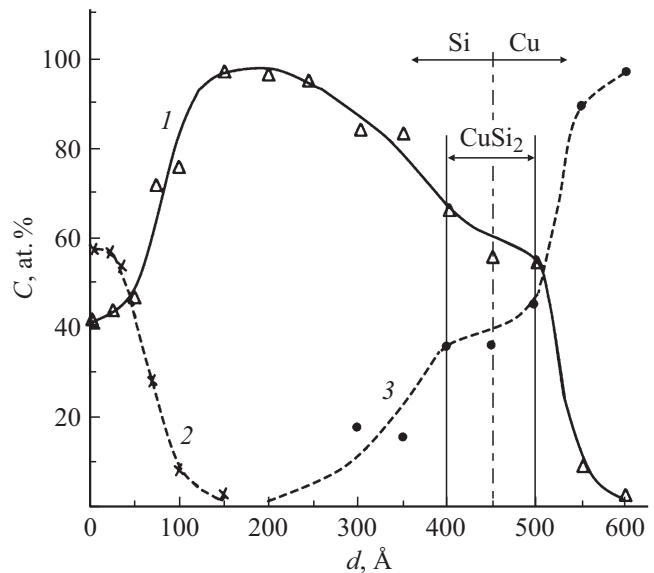
**Рис. 1.** Влияние имплантации ионов  $O_2^+$  и последующего отжига на оже-пик  $L_{2,3}VV$  кремния: 1 — Si; 2 — после имплантации ионов  $O_2^+$  с  $E_0 = 1 \text{ keV}$ , при  $D \approx 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ; 3 — после отжига при  $T \approx 700 \text{ K}$ .

исследования проводились для системы Si/Cu<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>/Cu, где  $d_{Si} = 40 \text{ nm}$ ,  $d_{Cu_2Si_3} \approx 10 \text{ nm}$ ,  $d_{Cu} \approx 40 \text{ nm}$ . Имплантация ионов  $O_2^+$  проводилась с энергией  $E_0 = 1 \text{ keV}$ , при дозе насыщения  $D \approx D_{sat} \approx 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

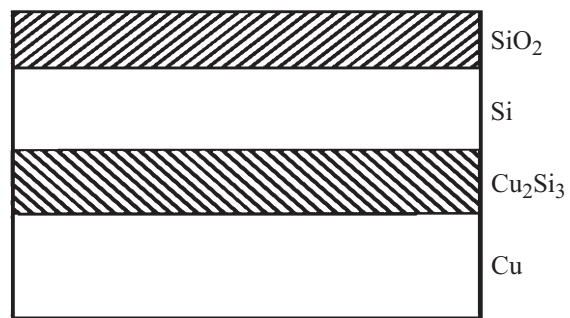
На рис. 1 приведены изменение формы и положения оже-пика  $L_{2,3}VV$  кремния ( $E = 91 \text{ eV}$ ) в процессе имплантации ионов  $O_2^+$  и последующего отжига. Видно, что после ионной имплантации интенсивность пика Si уменьшается до 2–2.5 раза, и появляются новые пики при энергиях 76, 82, 86 eV, характерные для нестехиометрических окислов. Анализ полного спектра ОЭС показал, что при этом на поверхности содержатся окислы типа SiO<sub>2</sub>, SiO и Si<sub>2</sub>O, а также избыточные атомы Si и O. Общая концентрация Si лежит в пределах  $\sim 45\text{--}50 \text{ at.}\%$ , а O  $\sim 50\text{--}55 \text{ at.}\%$ . После прогрева при  $T = 700 \text{ K}$  пик с энергией 76 eV, характерный для SiO<sub>2</sub>, резко увеличивается, а интенсивности других пиков уменьшается до минимума. Расчеты показали, что при этом поверхностная концентрация SiO<sub>2</sub> составляет  $\sim 90\text{--}92 \text{ at.}\%$ , Si —  $\sim 5\text{--}6 \text{ at.}\%$ , нестехиометрических окислов  $\sim 5\text{--}7 \text{ at.}\%$ . В случае толстых пленок увеличением температуры прогрева до 850–900 K можно получить однородные пленки SiO<sub>2</sub> без указанных примесей. В случае свободных пленок с  $T \approx 750 \text{ K}$  начинается испарение атомов легирующих элементов из подложки и поэтому принципиально невозможно получение „безпримесных“ пленок SiO<sub>2</sub> с высокой стехиометрией.

На рис. 2 приведены профили распределения атомов O, Si и Cu по глубине  $d$ , нанопленочной системы Si–Cu. Видно, что после ионной имплантации концентрация кремния в приповерхностном слое с толщиной

$d \approx 2.5\text{--}3 \text{ nm}$  составляет  $\sim 45\text{--}50 \text{ at.}\%$ , а концентрация кислорода  $\sim 50\text{--}60 \text{ at.}\%$ . В интервале  $d \approx 2.5\text{--}10 \text{ nm}$   $C_{Si}$  увеличивается до  $\sim 80\text{--}90 \text{ at.}\%$ ,  $C_O$  уменьшается на  $\sim 35\text{--}40 \text{ at.}\%$ . Затем с ростом глубины зависимость  $C_{Si}(d)$  проходит через максимум при  $d \approx 15\text{--}20 \text{ nm}$ , а концентрация  $C_O$  уменьшается практически до нуля. В интервале  $d \approx 20\text{--}40 \text{ nm}$  концентрация  $C_{Si}$  уменьшается на 25–30 at.%, что обусловлено наличием в этих слоях атомов Cu вследствие диффузии Cu в пленку Si из системы Cu<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>/Cu [6]. На границе раздела Si/Cu<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> наблюдается появление некоторого количества кислорода. В пленке Cu<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> концентрация Si составляет  $\sim 55\text{--}60 \text{ at.}\%$ , в пленке Cu концентрация Si резко уменьшается с глубиной и при  $d \approx 60\text{--}65 \text{ nm}$  не превышает  $\sim 2\text{--}3 \text{ at.}\%$ . Прогрев этой системы при  $T = 700\text{--}750 \text{ K}$  приводит к образованию на поверхности Si пленки SiO<sub>2</sub> толщиной  $d \sim 1.5\text{--}2 \text{ nm}$ , следовательно, формируется четырехслойная нанопленочная система SiO<sub>2</sub>/Si/Cu<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>/Cu (рис.3).



**Рис. 2.** Профили распределения атомов Si, Cu и O по глубине свободной пленочной системы Si/Cu, имплантированной ионами  $O_2^+$  с  $E_0 = 1 \text{ keV}$  при  $D \approx 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ : 1 — Si; 2 — O; 3 — Cu.



**Рис. 3.** Условный схематический разрез системы SiO<sub>2</sub>/Si/Cu<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>/Cu.

Зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  окиси кремния от вида и толщины пленки кремния

Подложка	Энергия ионов O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , keV	T, К	Толщина пленок SiO <sub>2</sub> , nm	Концентрация свободных атомов Si в SiO <sub>2</sub> , at.%	$E_g$ , eV
Свободная пленка Si, $d_{Si} = 40$ nm	1	700	1.5–2.0	8–10	4.1
Толстая пленка Si, $d_{Si} = 1000$ nm	1	850	1.5–2.0	2–3	7.3
	3	900	5.0–6.0	–	8.9

В таблице приведены значения ширины запрещенной зоны нанопленок SiO<sub>2</sub>, полученной на поверхности свободной пленки Si/Cu и толстой пленки Si, методом ионной имплантации в сочетании с отжигом. Из таблицы видно, что наличие в пленке SiO<sub>2</sub> большого количества несвязанных атомов Si существенно уменьшает ширину запрещенной зоны окиси кремния.

## Заключение

Таким образом, имплантация ионов O<sub>2</sub><sup>+</sup> в свободную систему Si/Cu в сочетании с отжигом позволяет получить нанопленки SiO<sub>2</sub> толщиной  $d \sim 1.5–2$  nm. При этом в пленке SiO<sub>2</sub> содержится заметное количество несвязанных атомов Si (5–6 at.%) и нестехиометрических окислов. Это приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны  $E_g$  в SiO<sub>2</sub> в два и более раз.

## Список литературы

- [1] Landry O., Bougerol C., Renevier H., Daudin B. // *Nanotechnology*. 2009. Vol. 20. N 41. P. 415602.
- [2] Wang D., Zou Z.-Q. // *Nanotechnology*. 2009. Vol. 20. N 27. P. 275607.
- [3] Домашевская Э.П., Терехов В.А., Турицев С.Ю., Коюда Д.А., Румянцева Н.А., Першин Ю.П., Кодратенко В.В., Arrathurai N. // *ФТТ*. 2013. Т. 55. Вып. 3. С. 577–584.
- [4] А.А. Алексеев, Д.А. Олянич, Т.В. Утас, В.Г. Котляр, А.В. Зотов, А.А. Саранин // *ЖТФ*. 2015. Т. 85. Вып. 10. С. 94–100.
- [5] В.М. Ротштейн, Р.Х. Ашуров, Т.К. Турдалиев, И.Х. Ашуров. // *Uzbek J. Phys.*, 2017. № 4. С. 12.
- [6] Мурадкбиллов Д.М., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // *Поверхность. Рентген, синхротрон и нейтрон. исследования*. 2013. № 10. С. 58–62. [Muradkabilov D.M., Tashmukhamedova D.A., Umirzakov B.E. // *J. Surf. Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniq.* 2013. Vol. 7. N 5. September, P. 967–971.]
- [7] Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Рузибаева М.К., Ташатов А.К., Донаев С.Б., Мавлянов Б.Б. // *ЖТФ*. 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 146–149. [Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Ruzibaeva M.K., Tashatov A.K., Donaev S.B., Mavlyanov B.B. // *Technic. Physics*. 2013. Vol. 58. N 9. P. 1383–1386.]
- [8] Шаропов У.Б., Атабаев Б.Г., Джаббарганов Р., Курбанов М.К. // *Поверхность. Рентген, синхротрон и нейтрон. исследования*. 2016. № 2. С. 1–5. [Sharopov U.B., Atabaev B.G., Djabbarganov R., Kurbanov M.K. // *J. Surf. Investigation: X-ray, Synchrot. and Neutron Techniq.* 2016. Vol. 10. N 1. P. 250–254.]
- [9] Исаханов З.А., Кодиров Т., Халматов А.С., Рузибаева М.К., Мухтаров З.Э., Умирзаков Б.Е. // *Поверхность. Рентген, синхротрон и нейтрон. исслед.* 2017. № 1. С.100–103. [Isakhanov Z.A., Kodirov T., Halmatov A.S., Ruzibaeva M.K., Muhtarov Z.E., Umirzakov B.E. // *J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniq.* 2017. Vol. 11. N1. P.152–154.]
- [10] Умирзаков Б.Е., Исаханов З.А., Рузибаева М.К., Мухтаров З.Э., Халматов А.С. // *ЖТФ*. 2015. Т. 85. Вып. 4. С. 123–125. [Umirzakov B.E., Isakhanov Z.A., Ruzibaeva M.K., Mukhtarov Z.E., Khalmatov A.S. // *Technic. Phys.* 2015. Vol. 60. N 4. P. 600–602.]