

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ УГЛЕРОДА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЕНОК SiO_2 :NC-Si/Si ПО ДАННЫМ БЛИЖНЕЙ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

© 2013 В. А. Терехов¹, Д. И. Тетельбаум², С. Ю. Турищев¹, Д. Е. Спирин¹, К. Н. Панков¹,
Д. Н. Нестеров¹, А. Н. Михайлов², А. И. Белов², А. В. Ершов²

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

²Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, пр. Гагарина 23, корп. 3, 603950 Нижний Новгород, Россия

Аннотация. Методом спектроскопии ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES) исследовано влияние ионной имплантации углерода в пленки SiO_x/Si на их фазовый состав. Обнаружена существенная перестройка тонкой структуры XANES после имплантации углерода, зависящая от ориентации подложки. Также проявляется тонкая структура, связанная с образованием карбида кремния.

Ключевые слова: спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения, нанокристаллы кремния, тонкая структура спектров и фазовый состав, инверсия тонкой структуры спектра квантового выхода рентгеновского фотоэффекта.

ВВЕДЕНИЕ

Формирование в матрице SiO_2 нанокристаллов кремния, люминесцирующих в красной и ближней инфракрасной области (1,4—1,8 эВ) [1] — актуальное направление современной опто- и наноэлектроники. Сдвиг полосы люминесценции в более коротковолновую сторону ($h\nu > 2$ эВ) с перекрытием всего видимого диапазона расширил бы возможности использования кремниевых структур в различных устройствах оптоэлектроники. В работе [2] расширение спектрального диапазона фотолюминесценции в видимой и ультрафиолетовой области было осуществлено с помощью ионной имплантации углерода в нанесенные на подложку кремния пленки SiO_x , в которых фаза нанокристаллического кремния образуется в результате распада нестехиометрического оксида ($\text{SiO}_x \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$) при высокотемпературном отжиге. В настоящей работе методом рентгеновской спектроскопии близ краевого поглощения рентгеновских лучей (XANES), обладающей высокой чувствительностью к локальному окружению поглощающих атомов, проведено исследование фазового состава пленок SiO_x на Si после ионной имплантации углерода. Обнаружены интересные особенности, свидетельствующие о влиянии на спектры XANES химических связей кремния, в том числе связей Si-C на глубинах, превышающих толщину слоя, которая обычно счита-

ется глубиной зондирования в методе XANES, что отражает специфику применения данного метода для наноструктурированных систем.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки толщиной ~300 нм нестехиометрического оксида кремния (SiO_x) наносились на подложки кремния КДБ-0,005 (111) и КДБ-12 (100) по методике, приведенной в [2]. После чего проводилась имплантация углерода с последующим отжигом в той же атмосфере (2 ч). Дозы имплантации ($6 \cdot 10^{16}$, $9 \cdot 10^{16}$ и $1,2 \cdot 10^{17}$ см⁻²) и энергия ионов (40 кэВ) была такая же, как в работе [2].

Структуры исследовались методом XANES на синхротроне SRC университета Висконсин — Мэдисон (Стоутон, США). Регистрация XANES в области $\text{SiL}_{2,3}$ проводилась на канале MARK V с аппаратурным уширением — 0,05 эВ. Измерения спектров осуществлялись путем записи величины тока, протекающего в цепи образца при вариации энергии квантов синхротронного излучения. При таком способе регистрируется спектральная зависимость интегрального выхода фото- и оже-электронов с поверхности, который в традиционном методе XANES пропорционален коэффициенту поглощения рентгеновских лучей, зависящему от энергетической структуры атомов и их окружения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим результаты исследований $\text{SiL}_{2,3}$ спектров XANES до и после имплантации углерода. На рис. 1 представлены спектры структур, сформированных на подложке с ориентацией (111), а на рис. 2 — спектры $\text{SiL}_{2,3}$ «эталонных» образцов c-Si, SiO_2 и $\beta\text{-SiC}$. Толщина зондируемого методом XANES слоя для $\text{SiL}_{2,3}$ -края, согласно [3], составляет ~ 5 нм. Так как «эталонные» образцы c-Si и $\beta\text{-SiC}$ имели на поверхности слой естественного окисла SiO_2 , (с толщиной порядка 1 нм), пики в районе 106 и 108 эВ на рис. 2 обусловлены присутствием этого окисла. Как видно из рис. 1, для исходной пленки мы наблюдаем типичный для стехиометрического SiO_2 спектр, что, по-видимому, также обусловлено доокислением на поверхности SiO_x до SiO_2 .

После отжига этой пленки в энергетической области, начинающейся при 100 эВ и соответствующей краю поглощения элементарного кремния, наблюдается инверсная структура, т.е. вместо

обычного возрастания тока имеет место его снижение, и на спектре образуется область «провала» при 100—104 эВ. Подобная инверсия ранее нами уже наблюдалась [5] для напыленных и затем отожженных пленок SiO_x . В работе [5] это явление связывалось с тем фактом, что регистрируемый в данной методике выход электронов (ток) фактически пропорционален интенсивности электромагнитного поля рентгеновского пучка в приповерхностном слое, откуда эмитируются из образца электроны. Интенсивность поля в этом слое определяется не только падающим пучком фотонов, но и обратно рассеянным с больших глубин пучком; при наличии в пленке нановключений, состав и оптические свойства которых отличаются от матрицы. Амплитуда и фаза обратно рассеянного пучка, в свою очередь, определяются несколькими процессами: упругим рассеянием фотонов, поглощением первичного и рассеянного пучков, отражением (в общем случае многократным) от внутренних гетерограниц. Каждый из этих факторов

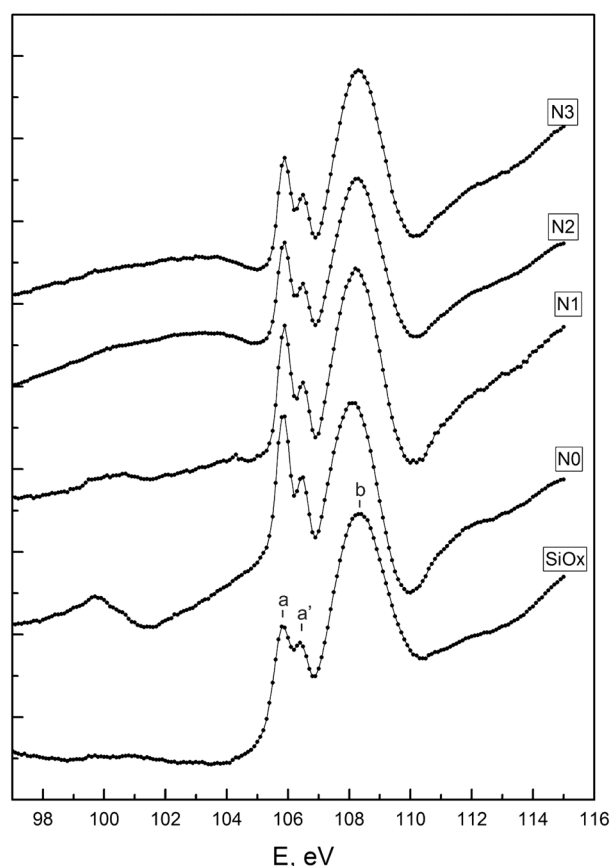


Рис. 1. $\text{SiL}_{2,3}$ XANES спектры структур SiO_x (111). SiO_x — исходная пленка, N0 — пленка без имплантации и отжига, N1 — после имплантации $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и отжига, N2 — имплантация $D = 9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и отжига, N3 — имплантация $D = 1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и отжиг

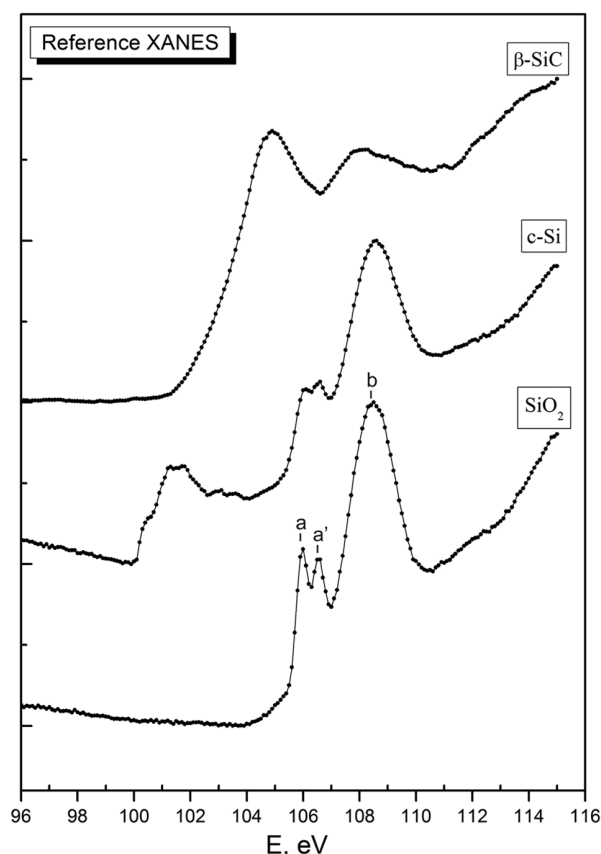


Рис. 2. $\text{SiL}_{2,3}$ XANES спектры эталонов

в случае нанокompозитной системы зависит от элементного и фазового состава, концентрации, размера и формы нановключений, их распределения по глубине. При энергиях квантов, при которых становится возможной ионизация определенной оболочки атомов (когда обычно в случае однородных образцов наблюдается скачок тока), в нанокompозитной системе возможно как усиление, так и ослабление выхода электронов, в зависимости от относительного вклада тех или иных процессов. В нашем случае, по-видимому, основную роль в формировании «провала» в области, соответствующей краю поглощения $\text{SiL}_{2,3}$, играет ослабление обратного потока квантов вблизи поверхности вследствие усиления поглощения первичного и обратно рассеянного пучков при наличии нанокристаллов кремния под поверхностным слоем SiO_2 . Кроме того, в образовании провала в спектре XANES в области края поглощения атомов, входящих в состав наночастиц, может оказывать существенное влияние аномальное упругое рассеяние [6], сечение которого имеет резкий минимум при совпадении энергии фотона и энергии ионизации основного уровня.

Как видно из рис. 1, после имплантации углерода для образцов с ориентацией подложки (111) инверсия исчезает. (Ее следы сохраняются лишь в виде перегиба кривой при энергии $\sim 100,0$ эВ). Исчезновение инверсии свидетельствует об изменении фазового состава (и, соответственно, оптических свойств пленки). Действительно, если элементарный кремний связывается с углеродом, «провал», обусловленный краем поглощения $\text{SiL}_{2,3}$ в элементарном кремнии, должен стать менее выраженным или исчезнуть. Увеличение дозы для данной ориентации подложки не приводит к существенным изменениям в форме спектра.

В случае облучения C^+ пленок, нанесенных на подложку кремния с ориентацией (100), спектры XANES в области 100—105 эВ до и после отжига практически не отличаются от таковых для ориентации (111). В этом случае также при минимальной дозе C^+ ($6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) инверсия в области 100—105 эВ, связанная с присутствием элементарного кремния, исчезает (рис. 3). Однако, в отличие от ориентации (111), в данном случае «провал» (инверсия) наблюдается в области 105—112 эВ (где для эталонного образца и пленки SiO_2 , нанесенной на Si, **расположены пики, обусловленные связями Si с кислородом в диоксиде кремния**). С ростом дозы C^+ инверсия становится менее выраженной, и при дозе $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ указанная об-

ласть спектра принимает почти «нормальный» вид. При дозе $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ инверсия ослабляется, а спектр приближается к «нормальному» также и с уменьшением угла скольжения рентгеновского пучка (рис. 4). Так как изменение угла скольжения излучения должно приводить к вариации эффективной толщины взаимодействия излучения с материалом пленки, то последнее обстоятельство свидетельствует о том, что инверсия связана с особенностями структурного и фазового состояния пленки в заглубленных слоях, расположенных за пределами окисленного при отжиге слоя. Обращает на себя внимание, что в образце с минимальной дозой имплантации при всех углах скольжения (рис. 3 и 4) в $\text{SiL}_{2,3}$ — спектрах наблюдается заметно выраженная особенность при $E \sim 105$ эВ, что соответствует положению главного максимума спектра в карбиде кремния (рис. 2) и свидетельствует об его образовании в толще пленки SiO_2 . В меньшей степени эта особенность проявляется в образце с большей дозой имплантации ($D = 9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) (рис. 3).

По аналогии с рассмотренной выше инверсией в области 100—105 эВ можно считать, что инверсия в области 105—112 эВ обусловлена особенностями наноструктуры, влияющими на поведение обратно рассеянного пучка. Поглощение рентгеновских квантов с энергиями, соответствующими краю поглощения $\text{SiL}_{2,3}$ кремния, связанного с кислородом и углеродом, приводит к ослаблению обратно рассеянного пучка, что вызывает уменьшение интенсивности выхода электронов и фиксируется как «провал» в спектре. (Заметим, что экстремумы в спектре эталонного образца, обусловленные фазой $\beta\text{-SiC}$, попадают в ту же область энергий, где расположены экстремумы от SiO_2 , см. рис. 3). Существенную роль в поглощении обратного рассеянного излучения слоем чистого SiO_2 , находящегося между поверхностью и слоем в котором располагаются рассеивающие нанокристаллы, демонстрирует разностный спектр между спектрами снятыми при углах скольжения 60° и 90° (рис. 4). Этот спектр практически совпадает со спектром поглощения в SiO_2 (рис. 2). Однако возникает вопрос: почему «провал» существует только при дозе углерода $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и только для ориентации (100)? По-видимому, инверсия может иметь место лишь при определенном сочетании условий, связанных со структурно-фазовым состоянием обратно рассеивающего фотоны слоя. Одним из таких условий, вероятно, является соизмеримость размеров нановключений, с одной стороны, и промежутков

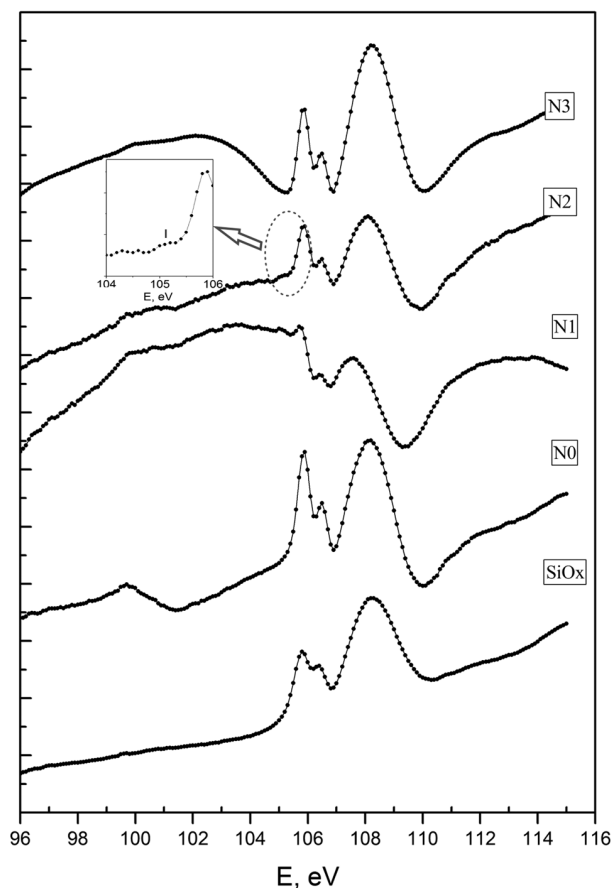


Рис. 3. Si $L_{2,3}$ XANES спектры структур SiO_x (100). SiO_x — исходная пленка, N0 — пленка без имплантации и отжига, N1 — после имплантации $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и отжига, N2 — имплантация $D = 9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и отжига, N3 — имплантация $D = 1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и отжиг

между ними, с другой. Например, в [7], где исследовались наноструктуры $\text{SiO}_2\text{:nc-Si}$, полученные путем имплантации Si^+ в SiO_2 , инверсии вблизи края поглощения $\text{Si}L_{2,3}$ не наблюдалось. В тех структурах объемная доля нанокристаллов Si была достаточно низкой — порядка 10 %, так что расстояние между нанокристаллами было больше, чем в настоящей работе и нанокристаллы кремния находились уже в поверхностных слоях SiO_2 без промежуточного слоя чистого SiO_2 . Конкретные условия, приводящие к явлению инверсии, еще подлежат изучению.

С чем связано различие в поведении спектров для двух ориентаций подложки? В [8] нами было установлено, что в образцах, аналогичных использованным в данной работе, нанокристаллы Si ориентированы не хаотически, и их преимущественная ориентация совпадает с ориентацией подложки; ориентация нанокристаллов влияет на оптические свойства наноструктур вследствие

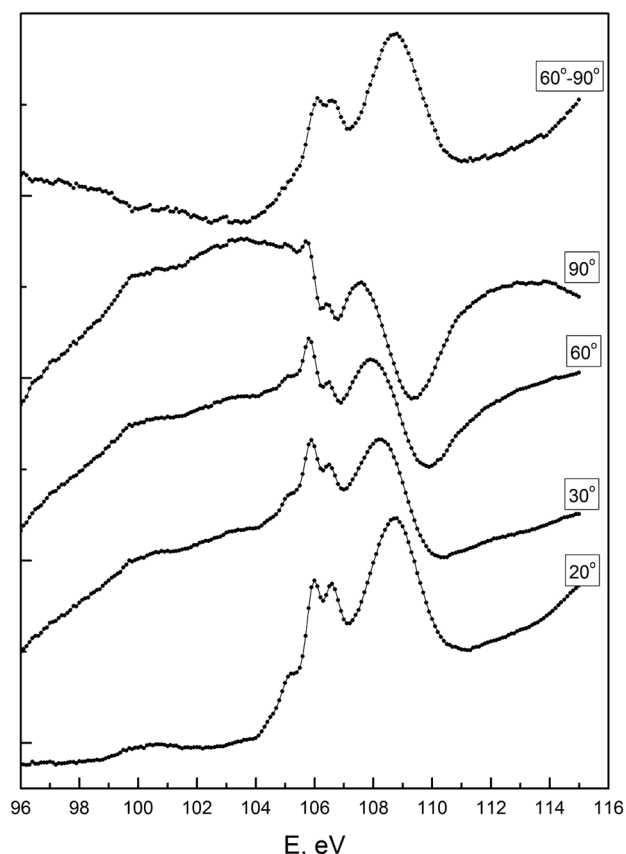


Рис. 4. Si $L_{2,3}$ XANES спектры образца N1 ($D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) на подложке (100) при разных углах скольжения, а также разностный спектр ($60^\circ - 90^\circ$)

анизотропии оптических констант и является причиной различия в интенсивности обратно рассеянного рентгеновского пучка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в настоящей работе и в [4, 5] результаты показывают, что при интерпретации спектров XANES наноструктурированных систем необходимо учитывать вклад не только прямого, но и обратно рассеянного рентгеновского пучка. Это обстоятельство, с одной стороны, усложняет интерпретацию спектров, а с другой — создает дополнительные диагностические возможности для анализа структуры и морфологии подобных систем неразрушающим методом XANES. Однако практическая реализация этих возможностей требует проведения дополнительных исследований.

Результаты работы подтверждают формирование нановключений карбида кремния при облучении пленок SiO_x ионами углерода.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.132.21.1682.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yi L. X., Heitmann J., Scholz R., et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 22. P. 4248—4250.
2. Белов А. И., Михайлов А. Н., Тетельбаум Д. И. // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. Вып. 11. С. 1498—1503.
3. Kasrai M., Lennard W. N., Tan K. H. // Appl. Surf. Science. 1996. V. 99. P. 303—312.
4. Терехов В. А., Турищев С. Ю., Панков К. Н. // Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. 2011. № 10. С. 46—55.
5. Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Pankov K. N. // Surf. Interface Anal. 2010. V. 42. P. 891—896/
6. Хонерский А. Н., Явна В. А. Аномальное упругое рассеяние рентгеновского фотона атомом. СКНЦ ВШ. Ростов-на-Дону, 2002. 168 с.
7. Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Kashkarov V. M. // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 2007. Vol. 38. № 1—2. P. 16—20.
8. Терехов В. А., Тетельбаум Д. И., Занин И. Е. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2012. № 4. С. 54—59.

Терехов Владимир Андреевич — д. ф.-мат. н., профессор, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Тетельбаум Давид Исаакович — д.ф.-мат.н., профессор, в.н.с., Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского; тел.: (831) 4623188, e-mail: tetelbaum@phys.unn.ru

Турищев Сергей Юрьевич — к.ф.-мат.н., с.н.с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Спирин Дмитрий Евгеньевич — аспирант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Панков Константин Николаевич — к. ф.-мат. н., м.н.с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Нестеров Дмитрий Николаевич — аспирант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Михайлов Алексей Николаевич — к.ф.-мат.н., с.н.с., Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского; тел.: (831) 4623188, e-mail: mian@nifti.unn.ru

Белов Алексей Иванович — к.ф.-мат.н., м.н.с., Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского; тел.: (831) 4623188, e-mail: belov@nifti.unn.ru

Terekhov Vladimir A. — grand PhD (Phys.-Math.), professor, Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Tetelbaum David I. — grand PhD (Phys.-Math.), professor, leading research scientist, Physico-Technical Research Institute of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod; tel.: (831) 4623188, e-mail: tetelbaum@phys.unn.ru

Turishchev Sergey Yu. — PhD (Phys.-Math.), senior researcher, Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Spirin Dmitry E. — the postgraduate student, Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Pankov Konstantin N. — PhD (Phys.-Math.), junior researcher, Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Nesterov Dmitry N. — the postgraduate student, Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Mikhaylov Alexey N. — PhD (Phys.-Math.), senior research scientist, Physico-Technical Research Institute of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod; tel.: (831) 4623188, e-mail: mian@nifti.unn.ru

Belov Alexey I. — PhD (Phys.-Math.), junior researcher, Physico-Technical Research Institute of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod; tel.: (831) 4623188, e-mail: belov@nifti.unn.ru

Ершов Алексей Валентинович — к.ф.-мат.н., доцент,
Научно-исследовательский физико-технический инсти-
тут Нижегородского государственного университета им.
Н. И. Лобачевского; тел.: (831) 4623188, e-mail: [ershov@](mailto:ershov@phys.unn.ru)
phys.unn.ru

Ershov Alexey V. — PhD (Phys.–Math.), associate
professor, Physico-Technical Research Institute of
Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod; tel.:
(831) 4623188, e-mail: ershov@phys.unn.ru