

Исследование поверхности кремния, последовательно имплантированного ионами германия и серебра

Р. И. Баталов, В. В. Воробьёв, В. И. Нуждин, В. Ф. Валеев, Р. М. Баязитов, Ю. Н. Осин, А. Л. Степанов

Отдел радиационных воздействий на материалы, лаборатория интенсивных радиационных воздействий; лаборатория радиационной физики

В работе проведено сравнительное исследование поведения ионно-синтезированного серебра (Ag), имплантированного как в подложку монокристаллического c-Si ($30 \text{ кэВ}/1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$), так и в поверхность Si, предварительно облучённого ионами германия ($40 \text{ кэВ}/1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$). Морфология поверхности имплантированных образцов, их элементный состав и кристаллическая структура сформированных слоёв исследовались с использованием высокоразрешающего сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Установлено, что внедрение ионов Ge^+ приводило к аморфизации Si на глубину 60–70 нм и образованию на поверхности Si мелкозернистого композитного Ge:Si слоя с отдельными структурными элементами размером 20–40 нм. Имплантация в Si ионов Ag^+ приводила к аморфизации более тонкого слоя (до 50 нм). Наблюдалось формирование поверхностной макропористой структуры, состоящей из субмикронных пор (ямки), разделённых стенками Si, содержащими наночастицы Ag различных размеров. Внедрение ионов Ag^+ в слой Ge:Si также приводило к появлению пор, но меньшего размера. При этом обнаружено повышение однородности распределения наночастиц Ag по размерам, а также понижение содержания Ge в слое Si вследствие его ионного распыления.

Введение

Актуальной проблемой современной микро- и оптоэлектроники является интеграция на одном кристалле кремния множества различных микроустройств, а также их миниатюризация, что позволит повысить скорости обработки и передачи данных. В середине 2015 г. фирмой IBM был продемонстрирован тестовый микропроцессор с количеством транзисторов до 20 млрд, выполненный по 7-нм техпроцессу с использованием $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ сплава [1], обладающего более высокой подвижностью носителей по сравнению с обычным кремнием [2]. К настоящему времени сплавы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, имеющие различную ширину запрещённой зоны ($E_g = 0.67\text{--}1.1 \text{ эВ}$), зависящую от состава $\text{Ge}(x)$, уже нашли широкое применение в оптоэлектронике при создании фотоприёмников и светодиодов, работающих в ближней ИК-области (1.1–1.7 мкм) [3–6]. Один из способов формирования таких сплавов является имплантация ионов Ge^+ в Si с последующим термическим отжигом [7]. В тоже время использование наночастиц Ag в структуре различных полупроводников активно рассматривается для приложений в плазмонике, оптоэлектронике и биосенсорике с целью создания эффективных светоизлучающих структур, быстродействующих переключателей, детекторов химических веществ, солнечных элементов и т.д. [8–10].

Недавно нами была продемонстрирована возможность формирования макропористой структуры на поверхности c-Si с размерами пор 150–180 нм и глубиной до 100 нм путём его низкоэнергетической (30 кэВ) высокодозовой (до $1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) имплантации ионами Ag^+ . При этом показано, что в стенках пор из аморфизированного a-Si толщиной 30–60 нм были образованы наночастицы Ag с

размерами 5–15 нм [11, 12]. Пористые полупроводниковые структуры с наночастицами Ag имеют широкий потенциал применения для создания различных SERS-сенсоров, мембран, селективных отражающих покрытий, электронных транспортных устройств и т.д. [13, 14]. Поэтому возникает очевидный интерес к исследованию ранее не создаваемых материалов, организованных интеграцией структур на основе сплавов и композитов SiGe с плазмонными наночастицами Ag. Такая задача мотивировала авторов данной работы к изучению эффекта комбинированного последовательного воздействия имплантированных ионов Ge^+ и Ag^+ на слой c-Si.

Эксперимент

В качестве подложки была использована полированная пластина монокристаллического c-Si p-типа проводимости с ориентацией (111) и с удельным сопротивлением $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Имплантация ионами Ge^+ и Ag^+ проводилась на ионном ускорителе ИЛУ-3 с водяным охлаждением мишени, на которой крепились образцы, при комнатной температуре. Рабочим веществом для получения пучка ионов Ag^+ в источнике ускорителя была соль AgNO_3 , а для ионов Ge^+ – размельченная смесь Ge и его оксида (GeO_2). При предварительной подготовке подложка c-Si была имплантирована ионами Ge^+ с энергией ионов $E = 40 \text{ кэВ}$ и дозой $\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при плотности тока в ионном пучке $j = 5 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$. На последующем этапе облучения часть поверхности полученного образца Ge:Si была прикрыта аналогичной исходной подложкой c-Si. Затем была проведена имплантация ионами Ag^+ с $E = 30 \text{ кэВ}$, $\Phi = 1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и $j = 8 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$. Таким об-

разом, были сформированы три образца: Ge:Si, Ag:Si и Ag:GeSi.

Изучение морфологии поверхности имплантированных образцов проводилось на высокоразрешающем сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss). Для исследования химического состава образцов был проведён энергодисперсионный рентгено-спектральный микроанализ (РСМА) при помощи спектрометра Aztec X-Max (Oxford Instruments). Кристаллическая структура имплантированного Si оценивалась методом дифракции отраженных электронов (ДОЭ). При проведении измерений ДОЭ были использованы следующие режимы: ускоряющее напряжение пучка зондирующих электронов 20 кэВ, зондовый ток 600 пА, рабочее расстояние между линзой и поверхностью образца 9.6 мм. Для достижения оптимальных условий эксперимента и сбора максимума отраженных электронов на ДОЭ-детекторе образец устанавливался под углом 70° к падающему потоку зондирующих электронов. Электронно-микроскопические исследования проводились на оборудовании Междисциплинарного центра “Аналитическая микроскопия” Казанского федерального университета.

Результаты и обсуждение

Наблюдение морфологии исходной подложки c-Si показало однородную (гладкую) поверхность без каких-либо структур, а РСМА демонстрировал сигнал только от Si без присутствия химических примесей.

Далее исследовался сформированный образец Ge:Si. Как следует из СЭМ наблюдений, структура поверхности имплантированного ионами Ge⁺ образца Ge:Si представляла собой слой из Si, насыщенного атомами Ge, состоящего из плотного массива сросшихся зёрен нерегулярной формы с характерными размерами ~20–40 нм (рис. 1а). Измерение методом ДОЭ (рис. 1а, вставка) показало картину из размытых диффузных колец, что свидетельствует об аморфном состоянии слоя Ge:Si. При РСМА, проведённом с энергией электронного пучка E = 20 кэВ, Si-образец зондируется на глубину ~700 нм. Данная толщина значительно превышает толщину имплантированного слоя (d), которая, согласно данным программы SRIM [15] (R_p(Ge) = 35 нм, ΔR_p(Ge) = 13 нм), составляет (d(Ge) = R_p + 2ΔR_p) ~60 нм, где R_p – проекционный пробег имплантированного иона в Si при их статистическом гауссовом распределении по глубине, ΔR_p – разброс от R_p. Следовательно при РСМА происходит накопление сигнала от слоя с внедренными ионами Ge⁺ и нижележащей подложки c-Si. Результаты РСМА для образца Ge:Si приведены на рис. 1б, из которых следует, что содержание Ge в имплантируемом слое составляет ~1 ат.%. В тоже время оценки концентрации Ge на основе пробега ионов в Si показали, что в максимуме распределения содержание Ge может достигать до 50 ат.%, в том случае, когда профиль распределения примеси определяется без учёта распыления подложки. Если учесть эффект распыления (задавая коэффициент

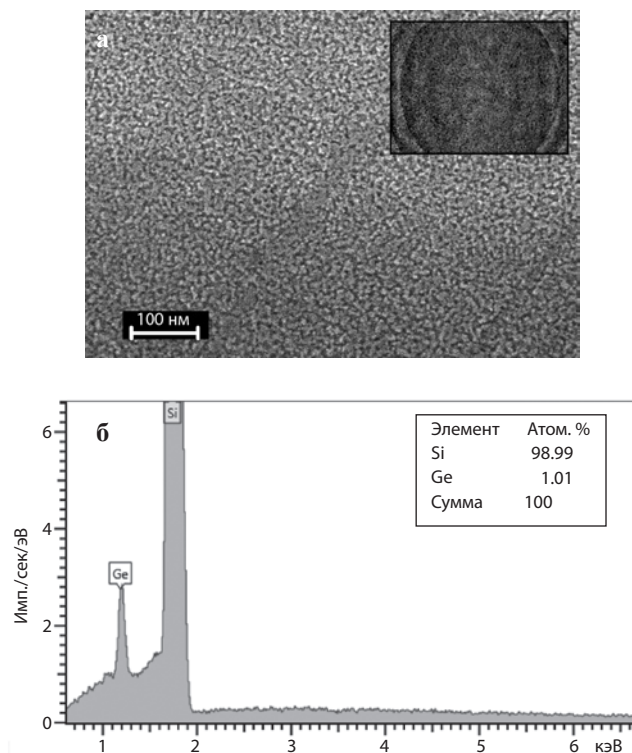


Рис. 1. а СЭМ-изображение поверхности Si, имплантированного ионами Ge⁺ (40 кэВ/1 · 10¹⁷ см⁻²). Во вставке показана ДОЭ-картина. б РСМА-спектр, демонстрирующий наличие Ge и Si в зондируемом слое. Во вставке приведена оценка атомного состава.

распыления Si по данным SRIM Y = 2.9 ат/ион для E = 40 кэВ), то для Φ = 1 · 10¹⁷ см⁻² следует ожидать распыление поверхности Si на толщину 56 нм, что соизмеримо с толщиной всего имплантированного слоя. Поэтому, очевидно, что относительно невысокое содержание Ge, экспериментально наблюдаемое в имплантированном слое, обусловлено ионным распылением поверхности Si во время облучения.

В случае образца Ag:Si регистрируемая на СЭМ поверхность демонстрирует макропористую структуру, наблюдавшуюся ранее в работах [11, 12], которая представляет собой преимущественно округлые области-поры (углубления) диаметром 200–400 нм, разделенные стенками толщиной 35–55 нм (рис. 2а). Эти стенки образованы аморфизированным a-Si с наночастицами Ag, характеризующиеся распределением по размерам с двумя максимумами: 35–55 нм, соответствующих крупным, хорошо изолированным наночастицам и 15–25 нм для мелких плотноупакованных частиц. При этом более мелкие наночастицы Ag (10–20 нм) также находятся и во внутренней области пор. По данным ДОЭ кристаллическая внутренняя и граничная области пор несколько различалась. Измерения на стенках пор давали набор размытых диффузных колец от a-Si (рис. 2б), тогда как вблизи центра пор, помимо диффузных колец, дополнительно проявлялась картина Кикучи-линий от c-Si (рис. 2в). В целом диффузные кольца характеризуют аморфные области на поверхности образца. Наблюдение Кикучи-линий

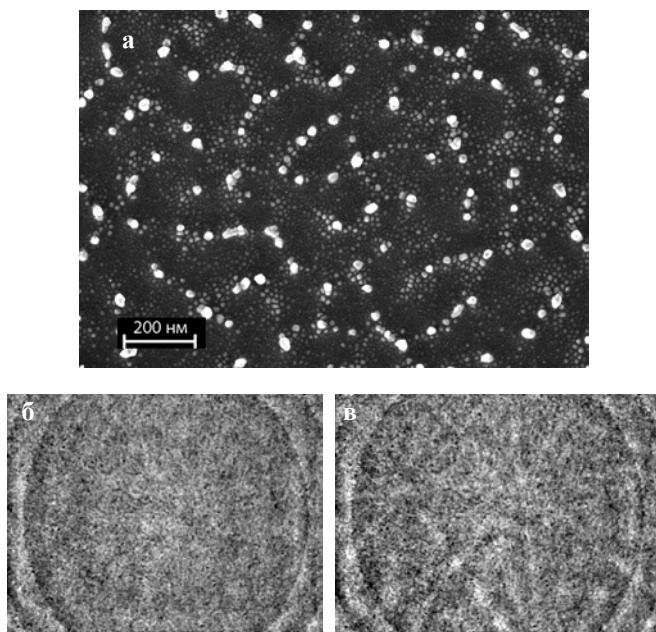


Рис. 2. а СЭМ-изображение поверхности Si, имплантированного ионами Ag^+ ($30 \text{ кэВ}/1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$). б и в – ДОЭ-картины, наблюдаемые на стенках пор и её центральной части, соответственно. г PCMA-спектр, демонстрирующий наличие Ag и Si в зондируемом слое. Во вставке приведена оценка атомного состава.

именно в тех местах, где толщина имплантированного слоя $\text{Ag}:\text{Si}$ оказывается минимальной (в углублениях пор) по сравнению с областями стенок, очевидно обусловлено тем, что ДОЭ-детектор регистрировал электроны, рассеянные от нижележащей подложки c-Si [16]. PCMA исследования состава имплантированного слоя $\text{Ag}:\text{Si}$ показали наличие пиков Si и Ag, с концентрацией последнего около 0.6 ат.%. (рис. 2г). Полученное значение близко к величине концентрации Ge в образце $\text{Ge}:\text{Si}$ (рис. 1б), несмотря на то, что ионная доза, использованная при имплантации Si ионами Ge^+ , была в 1.5 раза меньше, чем в случае с ионами Ag^+ . По-видимому, данное обстоятельство связано с повышенным распылением Ag. Оценки коэффициента распыления Si при имплантации ионов Ag^+ с энергией 30 кэВ по программе SRIM (при $R_p(\text{Ag}) = 26.3 \text{ нм}$ и $\Delta R_p(\text{Ag}) = 8 \text{ нм}$) дают величину $Y = 3.6 \text{ ат./ион}$, которая превышает таковую для ионов Ge^+ .

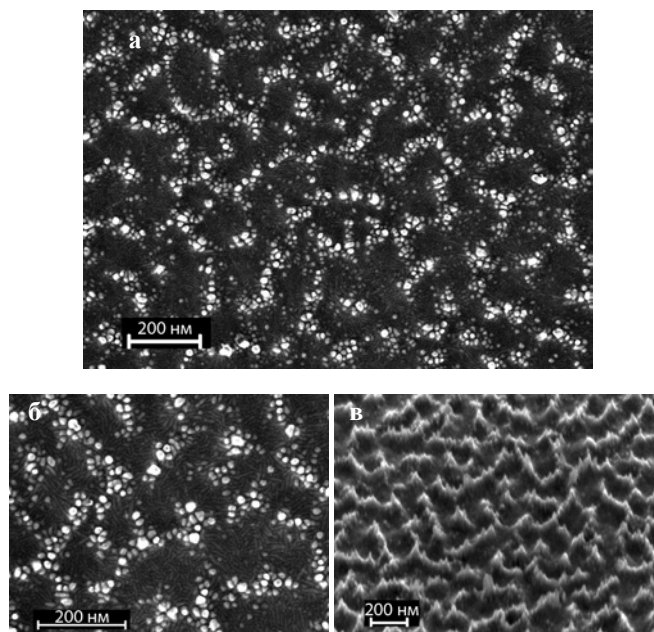


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности Si, последовательно имплантированного ионами Ge^+ ($40 \text{ кэВ}/1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) и Ag^+ ($30 \text{ кэВ}/1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) в различном масштабе (а) и (б). в СЭМ-изображение образца, наблюдаемое под углом наклона электронного луча к образцу 70° . г PCMA-спектр, демонстрирующий наличие Si, Ag и Ge в зондируемом слое. Во вставке приведена оценка атомного состава.

Соответственно толщина имплантированного слоя при этом составляет величину $d(\text{Ag}) \sim 40 \text{ нм}$, что несколько меньше чем в $\text{Ge}:\text{Si}$. Известно, что атомы серебра не образуют химических соединений с Si. Низкая растворимость атомов Ag в Si ($\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$) [17], быстрое их накопление и пересыщение в тонком имплантированном Si приводят к зарождению и росту наночастиц Ag также, как это происходит при высокодозовой имплантации силикатных стекол и полимеров [10].

В случае внедрения ионов Ag^+ в слой $\text{Ge}:\text{Si}$, предварительно имплантированный ионами Ge^+ , на поверхности образца также формируется пористая структура с наночастицами Ag (рис. 3а), однако их размерные характеристики несколько отличаются от $\text{Ag}:\text{Si}$ (рис. 2а). Поры оказываются несколько меньшего размера (160–200 нм), тогда как толщина стенок $\text{Ge}:\text{Si}$, содержащих наночасти-

цы Ag, практически не меняется. При этом размер наночастиц Ag становится более однородным в диапазоне 20–30 нм (рис. 3а и б). Как и в случае Ag:Si, картины ДОЭ, полученные при измерении в области стенок, также свидетельствуют о сохранении их аморфности, а ДОО наблюдения в углублённой области пор демонстрируют вклад от c-Si подложки (не показано). Подтверждением макропористой структуры слоя Ag:GeSi является СЭМ-изображение, дополнительно зафиксированное при наклоне электронного пучка на угол 70° к нормали образца (рис. 3в). На изображении отчётливо видны углублённые участки округлой формы, разделенные остроконечными стенками Ag:GeSi. Результаты измерений атомного состава образца методом РСМА приведены на рис. 3г. На данном спектре одновременно присутствуют пики трёх элементов (Ge, Si и Ag), однако при этом можно заметить, что атомный состав образца Ag:GeSi в отличие от GeSi изменился. Содержание Ge в слое заметно снизилось на порядок до 0.1 ат.% при неизменном содержании Ag. Очевидно, что причиной уменьшения содержания Ge является эффективное распыление поверхности GeSi имплантируемыми ионами Ag⁺.

Заключение

Впервые изучено последовательное воздействие низкоэнергетической высокодозной имплантации ионами Ge⁺ и Ag⁺ на структуру, элементный состав и кристалличность поверхности c-Si (111). Установлено, что аморфизованная ионами Ge⁺ поверхность Si имеет мелкозернистую наноструктуру SiGe. Аморфизация Si ионами Ag⁺ сопровождалась формированием пористой структуры, состоящей из субмикронных пор (углублений), разделенных стенками из Si с наночастицами Ag различных размеров. Внедрение ионов Ag⁺ в предварительно имплантированные слои Si:Ge⁺ приводило к образованию пор меньшего размера. При этом наблюдалось более однородное распределение наночастиц Ag. Имплантация ионами Ag приводит к по-

нижению содержания Ge в GeSi слое вследствие ионного распыления облучаемого образца. Подобные Ag:GeSi материалы с микроструктурированной поверхностью представляют интерес для использования на практике в качестве антиотражающих покрытий и при изготовлении полевых эмиттеров.

Работа проведена при финансировании проектов РФФИ № 16-29-06137_офи и программы УМНИК.

Литература

1. <http://www-03.ibm.com/press/us/en/pressrelease/47301.wss>
2. Claeys C., Simoen E.: Germanium-Based Technologies. From Materials to Devices. Amsterdam: Elsevier 2007. 476 p.
3. Paul D.J.: Semicond. Sci. Technol. **19**, R75–R108 (2004)
4. Stoica T., Vescan L., Muck A., Hollander B., Schöpe G.: Physica E **16**, 359–365 (2003)
5. Krasilnik Z.F., Novikov A.V., Lobanov D.N., Kudryavtsev K.E., Antonov A.V., Obolenskiy S.V., Zakharov N.D., Werner P.: Semicond. Sci. Technol. **26**, 014029 (2011)
6. Sobolev N.A.: Mater. Sci. Forum **590**, 79–100 (2008)
7. Hemment P.L.F., Cristiano F., Nejim A., Lombardo S., Larssen K.K., Priolo F., Barklie R.C.: J. Cryst. Growth **157**, 147–160 (1995)
8. Spinelli P., Polman A.: Optics Express **20**, A641–A654 (2012)
9. Paris A., Vaccari A., Lesina C.A., Serra E., Calliari L.: Plasmonics **7**, 525–534 (2012)
10. Степанов А.Л.: Фотонные среды с наночастицами, синтезированными ионной имплантацией. Саарбрюккен: Lambert Acad. Publ. 2014. 353 с.
11. Баталов Р.И., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Воробьёв В.В., Осин Ю.Н., Лебедев Д.В., Бухараев А.А., Степанов А.Л.: Изв. вузов: Матер. электр. техн. **17**, 295–300 (2014)
12. Степанов А.Л., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Осин Ю.Н.: Способ изготовления пористого кремния. Патент на изобретение РФ № 2547515, 2015.
13. Tian Y., Gao B., Silvera-Batista C., Ziegler K.J.: J. Nanopart. Res. **12**, 2371–2380 (2010)
14. Novara C., Petracca F., Virga A., Rivolo P., Ferrero S., Chiolerio A., Geobaldo F., Porro S., Giorgis F.: Nanoscale Res. Lett. **9**, 527 (2014)
15. <http://www.srim.org>
16. Воробьёв В.В., Осин Ю.Н., Ермаков М.А., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Степанов А.Л.: Нанотехнологии: наука и производство **1**, 42–52 (2015)
17. Глазов В.М., Земсков В.С.: Физико-химические основы легирования полупроводников. Москва: Наука 1967. 372 с.