

УДК 548.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК SiO_2 , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ PECVD И ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Zn

©2025 г. В. В. Привезенцев^{a,*}, А. А. Фирсов^a, В. С. Куликаускас^b, В. В. Затекин^b,
Е. П. Кириленко^c, А. В. Горячев^c

^aНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт” – НИИ системных исследований,
Москва, 117218 Россия

^bМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, НИИЯФ им. Д. В. Скobelцына,
Москва, 119991 Россия

^cИнститут нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва, 119991 Россия

*e-mail: v.privezentsev@mail.ru

Поступила в редакцию 23.11.2024 г.

После доработки 22.01.2025 г.

Принято к публикации 22.01.2025 г

Представлены результаты исследования пленок оксида кремния, полученных методом PECVD на Si-подложках. Их имплантировали ионами $^{64}\text{Zn}^+$ с энергией 50 кэВ (доза $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$), а затем отжигали в атмосфере кислорода при повышенных температурах. Обнаружено, что после имплантации в пленке SiO_2 цинк распределен по нормальному закону с максимумом около 40 нм. После имплантации цинк находится в пленке оксида кремния как в металлической фазе (ближе к поверхности пленки), так и в окисленном состоянии (в глубине пленки). После отжигов до 800°C профиль цинка смещается вглубь пленки, в этом случае цинк находится в пленке только в окисленном состоянии. При высоких температурах (более 800°C) профиль цинка смещается к поверхности пленки.

Ключевые слова: Zn, пленка SiO_2 , имплантация, отжиг, ZnO , резерфордовское обратное рассеяние, электронная оже-спектроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096025040106, **EDN:** FCFSZP

ВВЕДЕНИЕ

Нанокластеры, внедренные в прозрачную диэлектрическую среду и обладающие интересными оптическими свойствами, можно рассматривать как перспективные материалы для оптоэлектронных устройств. Это побуждает проводить исследования, связанные с синтезом таких материалов. Одним из современных полезных и универсальных нанотехнологических методов их получения является ионная имплантация [1]. В последние годы широкое распространение получили исследования в области создания нанокластеров оксида цинка в прозрачных средах, поскольку ZnO является прямозонным материалом с шириной запрещенной зоны 3.37 эВ и имеет большую энергию связи электрона и дырки в экситоне 60 мэВ [2]. Последнее позволяет получать устойчивое УФ-излучение, поэтому прозрачные среды с нанокластерами

из ZnO смогут найти применение в лазерах, светоизделях [3] и электролюминесцентных дисплеях [4]. Кроме того, перспективно применение ZnO также в солнечных элементах [5], в сенсорных газовых устройствах [6], приборах памяти (мемристорах) [7], для медико-биологических целей [8, 9], в приборах спинtronики [10], так как обнаружено, что ZnO в форме наночастиц обладает ферромагнетизмом уже при комнатной температуре.

В качестве базового элемента мемристоров оксид кремния с примесью цинка исследован достаточно широко [11, 12]. В частности, в таких мемристорах низкоомный кремний мог выполнять роль нижнего электрода [13]. В случае металлического нижнего электрода пленку оксида кремния в большинстве случаев создавали магнетронным напылением [14, 15]. Также для этих целей применяли и электронно-лучевое испарение [16].

В работе представлены результаты исследования пленок оксида кремния, полученных плазменно-химическим осаждением из газовой фазы (PECVD – plasma enhanced chemical vapor deposition) и легированных ионами Zn. Затем эти пленки проходили термообработку в атмосфере кислорода при повышенных температурах.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На кремниевых подложках CZ кремния 76 КЭФ 0.01 толщиной 380 нм с ориентацией (111) методом PECVD формировали пленки оксида кремния толщиной 140 нм. Затем их имплантировали при комнатной температуре ионами цинка с энергией 50 кэВ, флюенс 7×10^{16} см⁻², плотность тока была менее 0.5 мкА/см² для уменьшения эффектов нагрева. Далее пленки отжигали в потоке кислорода (250 л/ч) в диапазоне от 400 до 1000°C с шагом 100°C в течение 1 ч на каждом шаге. После отжигов профили Zn исследовали с помощью резерфордовского обратного рассеяния (POP) ионов гелия He⁺ с энергией 700 кэВ, угол рассеяния 115°.

Химическое состояние атомов цинка и фазовый состав пленки определяли с помощью электронной оже-спектроскопии. Исследование проводили на электронном оже-спектрометре JAMP-9510F (JEOL). При исследовании параметры электронного пучка составляли: угол наклона образца относительно нормали к первичному электронному пучку 30°, энергия первичного электронного пучка 10 кВ, ток пучка 34 нА. При исследовании приповерхностной области плотность первичного тока и степень расфокусирования первичного пучка выбирали из соображений минимизации зарядки образца без потери вторичного сигнала в процессе накопления спектра, а также для уменьшения артефактов воздействия

электронного и ионного пучков на образец. Диаметр области анализа составлял 170 мкм.

Параметры полусферического анализатора электронов: режим работы анализатора M4 с постоянным задерживающим потенциалом и относительным энергетическим разрешением 0.3%. Параметры ионного источника при профильном анализе: энергия ионов аргона составляла 2000 эВ, угол травления 41° относительно плоскости образца (угол травления обусловлен конструкцией спектрометра и определяется наклоном образца относительно оси анализатора).

Толщину проанализированного слоя определяли по средней скорости распыления пленки SiO₂ известной толщины при аналогичных параметрах ионного пучка. Скорость составляла 12.3 нм/мин.

Пересчет интенсивностей оже-пиков в концентрации проводили по модели гомогенного распределения элементов в анализируемом слое с учетом относительных коэффициентов обратной элементной чувствительности [17]. Изменение формы и энергии оже-пика конкретного атома в зависимости от химического окружения из-за изменения энергии связи электронов на основном уровне и локальной плотности состояний в валентной зоне подробно рассмотрено в монографии [18]. В настоящее время возможные химические состояния элемента по оже-спектрам идентифицируют методом факторного анализа [19]. В качестве "факторов" были выбраны оже-спектры Zn и ZnO, имеющиеся в базе данных JEOL. Эталонные образцы анализировали при тех же условиях, что и исследуемые образцы. Коэффициенты обратной чувствительности присутствующих в слоях элементов определяли по вышеуказанным эталонным образцам.

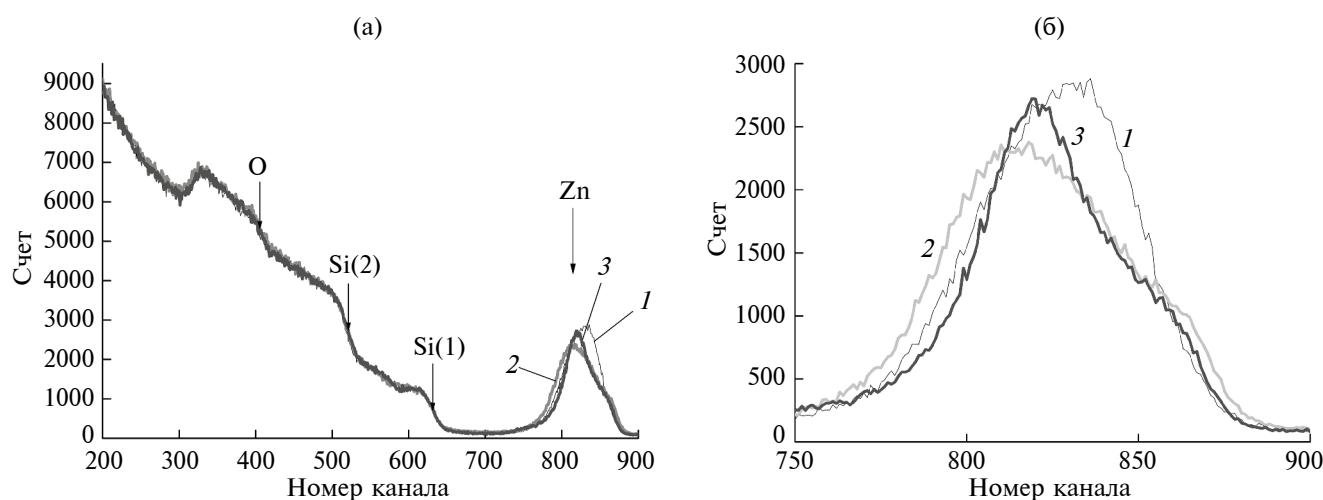


Рис. 1. Экспериментальные POP-спектры: а – после имплантации цинком (1) и после отжигов при 600 (2) и 800°C (3); б – зона цинка после имплантации (1), после отжигов при температуре 600 (2) и 800°C (3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ POP-исследования

На рис. 1а представлены экспериментальные POP-спектры пленок SiO_2 после имплантации цинком и после отжигов. На рисунке Si(1) означает кремний на поверхности пленки, Si(2) — фронт кремниевой подложки, O — кислород на поверхности пленки (кислородная “полочка” заканчивается примерно в 110 канале), от 750 до 900 каналов расположена область Zn. На рис. 1б выделена область цинка на POP-спектрах после отжигов в окислительной среде. Установлено, что после имплантации спектр цинка имеет нормальную форму (рис. 1б, кривая 1).

На рис. 2 представлены профили цинка, пересчитанные из POP-профилей по программе SIMNRA [20]. Максимум имплантированного цинка находится на глубине ~40 нм, что соответствует расчетной величине по программе SRIM [21]. По мере отжига изменяется профиль

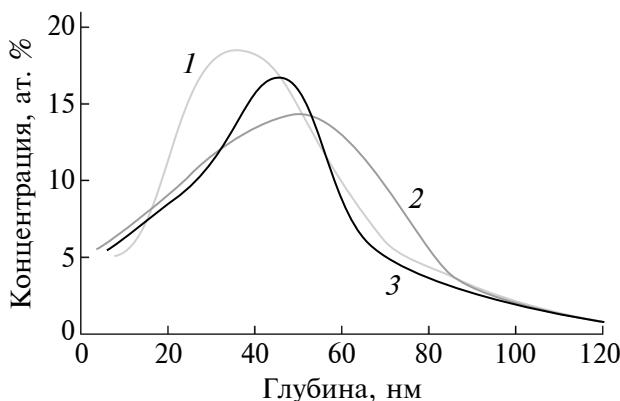


Рис. 2. Расчетные профили Zn после имплантации (1) и после отжига при 600 (2) и 800°C (3).

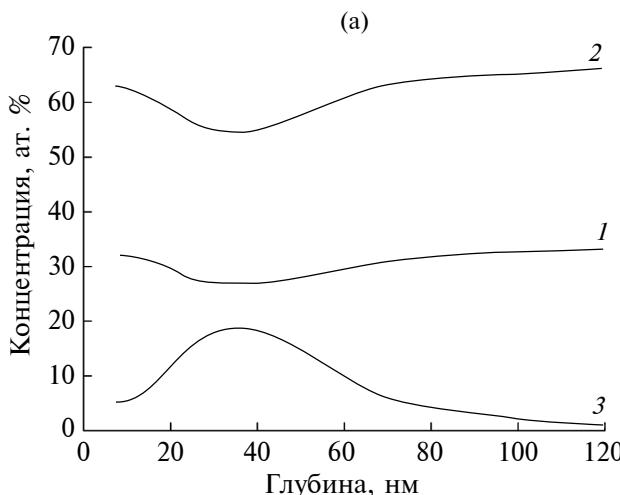


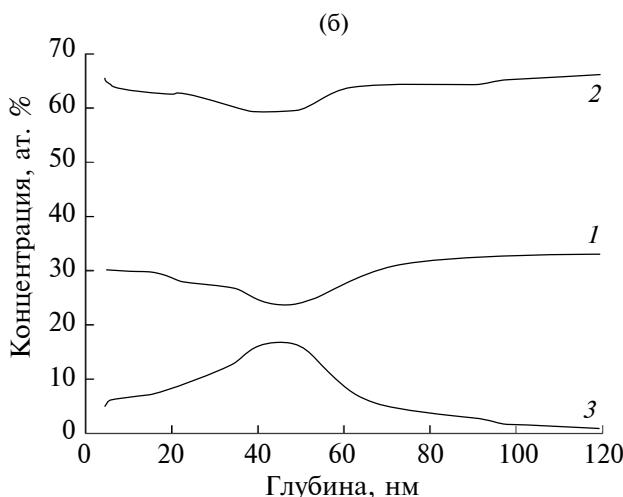
Рис. 3. Профили Si (1), O (2), Zn (3) после имплантации (а) и после отжига при 800°C (б).

имплантированного цинка: он несколько смещается вглубь пленки (в область каналов с меньшим номером) (рис. 1б, кривые 2, 3), причем наблюдается восходящая диффузия. При высоких температурах отжига (700°C и выше) профиль цинка расплывается, при температурах более 800°C он начинает сдвигаться к поверхности пленки. На рис. 3а представлены также профили кислорода, кремния и цинка в пленке SiO_2 после имплантации, а на рис. 3б — те же самые профили для образца после отжига при 800°C .

Оже-спектрометрические исследования

Образцы после имплантации. При факторном анализе профилей элементов Si, O и Zn в пленке оксида кремния выявлены два пика распределения концентрации цинка по глубине: окисленного и неокисленного, причем атомы цинка, связанные с кислородом, находятся на большей глубине. Оказалось, что уменьшенные концентрации кремния и кислорода соответствуют разным областям профиля цинка. Максимум концентрации металлического цинка совпадает с минимумом концентрации кислорода, в то время как максимум концентрации окисленного цинка совпадает с минимумом концентрации кремния. Максимум имплантированного цинка соответствует глубине 30 нм. Установлено, что после имплантации цинк частично находится и в окисленном состоянии, причем его распределение сильно уширенено по сравнению с металлическим цинком, и его максимум соответствует глубине 55 нм.

На рис. 4а представлены оже-спектры, снятые на глубине 30 нм при максимуме профиля металлического цинка. Из разложения следует, что на этой глубине в значительной мере присутствует как металлический цинк, так и оксид цинка.



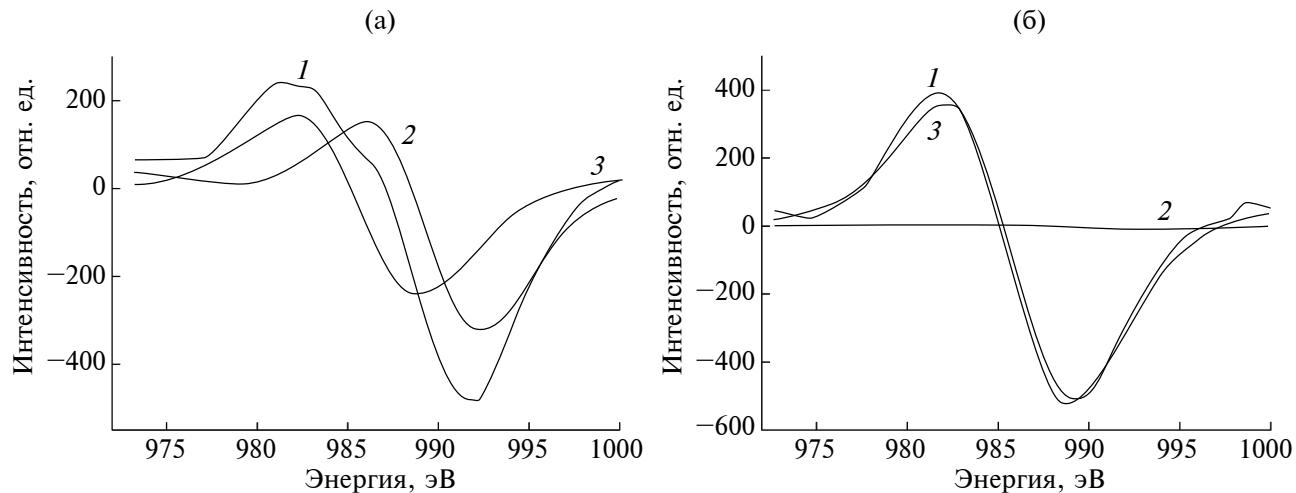


Рис. 4. Оже-спектр цинка после имплантации на глубине 30 (а) и 55 нм (б): 1 — эксперимент и разложение кривой 1 на составляющие Zn (2) и ZnO (3).

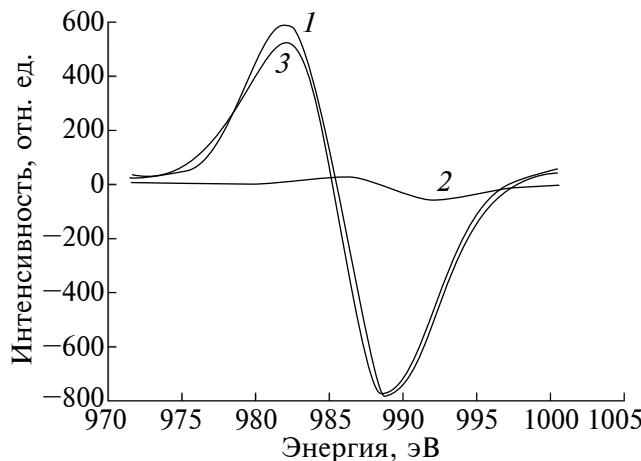


Рис. 5. Оже-спектр цинка после отжига при 700°C на глубине 60 нм: 1 — экспериментальный спектр; составляющие 2 — Zn и 3 — ZnO.

На рис. 4б представлены оже-спектры, снятые на глубине 55 нм в максимуме профиля оксида цинка. Из разложения следует, что на этой глубине присутствует практически только оксид цинка.

Образцы после отжига при 700°C. Из анализа профилей элементов Si, O и Zn следует, что высота профиля имплантированного цинка значительно уменьшилась, что отвечает его количественному уменьшению, причем его максимум остался на той же глубине 30 нм.

На рис. 5 представлен оже-спектр Zn на глубине 60 нм. Из разложения спектра цинка следует, что на этой глубине присутствует практически только оксид цинка, т.е. после отжига при 700°C практически весь цинк окислился. Установлено, что профиль распределения цинка по глубине немного уширяется. Максимум распределения

остатков металлического цинка остался на той же глубине, что и до отжига. После отжига при 700°C также изменяется химическое состояние имплантированного цинка: его заряд становится практически равным +2, т.е. имеет место почти полное окисление металлического цинка до фазы оксида цинка ZnO.

ВЫВОДЫ

После имплантации профиль цинка имеет нормальную форму с максимумом около 40 нм. При отжигах профиль имплантированного цинка смещается вглубь пленки. Наблюдается восходящая диффузия. После имплантации в образце присутствуют как металлическая, так и окисленная фазы цинка, максимум нейтрального цинка находится на глубине 35 нм, а максимум положительно заряженного цинка (окисленного) — на глубине 55 нм. После отжига при 700°C в образце присутствует фаза только окисленного цинка, ее максимум соответствует глубине 60 нм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”–НИИСИ по теме № FNEF-2024-0001 “Создание и реализация доверенных систем искусственного интеллекта, основанных на новых математических и алгоритмических методах, моделях быстрых вычислений, реализуемых на отечественных вычислительных системах” (1023032100070-3-1.2.1. Ч. 2), “Исследование нейроморфных систем обработки больших баз данных и технологии их изготовления” (1021060808723-2-1.2.1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологий. М.: БИНОМ, 2015. 434 с.
2. Litton C.W., Collins T.C., Reynolds D.S. Zinc Oxide Material for Electronic and Optoelectronic Device Application. Chichester: Wiley, 2011.
3. Neshataeva E., Kummell T., Bacher G., Ebbers A. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 091115. <https://doi.org/10.1063/1.3093675>
4. Chu S., Olmedo M., Yang Zh. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 181106. <https://doi.org/10.1063/1.3012579>
5. Smestad G.P., Gratzel M. // J. Chem. Educ. 1998. V. 75. P. 752. <https://j.chem.wisc.edu>.
6. Li C., Yang Y., Sun X.W., Lei W., Zhang X.B., Wang B.P., Wang J.X., Tay B.K., Ye J.D., Lo G.Q., Kwong D.L. // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 135604. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/13/135604>
7. Mehnec A., Shluger A.L., Gao D., Valov I., Miranda E., Ielmini D., Bricall A., Ambrosi E., Li C., Yang J.J., Xia Q., Kenyon A.J. // Adv. Mater. 2018. V. 30. 43. P. 1801187. <https://doi.org/10.1002/adma.201801187>
8. Sirelkhatim A., Mahmud S., Seen A., Kaus N.H.M., Ann L.C., ohd Bakhori S.K., Hasan H., Mohamad D. // Nano-Micro Lett. 2015. V. 7. P. 219. <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x>
9. Inbasekaran S., Senthil R., Ramamurthy G., Sastry T.P. // Intern. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol. 2014. V. 3. P. 8601. www.ijirset.com.
10. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G., Myatiev A.A., Straumal P.B., Schütz G., van Aken P.A., Goering E., Baretzky B. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 205206. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.205206>
11. Ilyas N., Li C., Wang J., Jiang X., Fu H., Liu F., Gu D., Jiang Y., Li W. // J. Phys. Chem. Lett. 2022. V. 13 (3). P. 884. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c03912>
12. Qin F., Zhang Y., Guo Z. et al. // Mater. Adv. 2024. V. 5. P. 4209. <https://doi.org/10.1039/d3ma01142>
13. Okulich E.V., Okulich V.I., Tetelbaum D.I., Mikhaylov A.N. // Mater. Lett. 2022. V. 310. P. 131494. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131494>
14. Mehnec A., Gerard T., Kenyon A.J. // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 111. P. 233502. <https://doi.org/10.1063/1.5009069>
15. Chang K.C., Tsai T.M., Chang T.C., Wu H.H., Chen J.H., Syu Y.E., Chang G.W., Chu T.J., Liu G.R., Su Y.T., Chen M.C., Pan J.H., Chen J.Y., Tung C.W., Huang H.C., Tai Y.H., Gan D.S., Sze S.M. // IEEE Eleclectron. Dev. Lett. 2013. V. 34 (9). P. 399. <https://doi.org/10.1109/LED.2013.2241725>
16. Privezentsev V.V., Kulikauskas V.S., Zatekin V.V., Kiselev D.A., Voronova M.I. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2022. V. 16 (3). P. 402. <https://doi.org/10.1134/S1027451022030314>
17. Hofmann S. Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Material Science. Berlin Heidelberg: Springer–Verlag, 2013.
18. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Ред. Бриггс Д., Сих М.П. М.: Мир, 1987. 600 с.
19. Монахова Ю.Б., Муштакова С.П. // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67. Вып. 12. С. 1044.
20. SIMNRA code. <https://mam.home.ipp.mpg.de/>
21. Ziegler J.F., Biersack J.P. SRIM 2013 (<http://www.srim.org>).

Study of SiO₂ Films Obtained by PECVD and Doped with Zn

**V. V. Privezentsev^{1,*}, A. A. Firsov¹, V. S. Kulikauskas², V. V. Zatekin², E. P. Kirilenko³,
A. V. Goryachev³**

¹*National Research Centre “Kurchatov Institute” — Scientific Research Institute for System Analysis,
Moscow, 117218 Russia*

²*Lomonosov Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia*

³*Institute of Nanotechnology of Microelectronics RAS, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: v.privezentsev@mail.ru*

The results of studying silicon oxide films obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition on Si substrates are presented. They were implanted with ⁶⁴Zn⁺ ions with an energy of 50 keV (dose $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) and then annealed in oxygen atmosphere at elevated temperatures. It has been found that after implantation, zinc is distributed in the SiO₂ film according to the normal law with a maximum of about 40 nm. After implantation, zinc is in the silicon oxide film both in the metallic phase (closer to the film surface) and in the oxidized state (in the film depth). After annealing up to 800°C, the zinc profile shifts into the film depth; in this case, the zinc is in the film only in the oxidized state. At high temperatures (over 800°C), the zinc profile shifts toward the film surface.

Keywords: Zn, SiO₂ film, implantation, annealing, ZnO, Rutherford backscattering, Auger electron spectroscopy.