

УДК 533.537

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК MoO₃ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ И ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКЕ

© 2021 г. Г. Х. Аллаярова^а, Д. А. Ташмухамедова^{а, *}, Р. Джаббарганов^б, Б. Е. Умирзаков^{а, б, **}

^аТашкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова, Ташкент, 100095 Узбекистан

^бИнститут ионно-плазменных и лазерных технологий им. У. Арифова, Ташкент, 100125 Узбекистан

*e-mail: fmet@mail.ru

**e-mail: fmet@rambler.ru

Поступила в редакцию 12.01.2020 г.

После доработки 28.02.2020 г.

Принята к публикации 03.03.2020 г.

Методом термического окисления и ионной имплантации на поверхности монокристалла Mo получены наноразмерные пленки MoO₃. Определены оптимальные режимы ионной имплантации (парциальное давление кислорода, энергия и доза ионов, температура отжига) для формирования однородных, с хорошей стехиометрией пленок MoO₃/Mo толщиной от 30 до 100 Å. Установлено, что при низких дозах ионов кислорода ($D \leq 10^{16}$ см⁻²) на поверхности кристалла Mo образуются наноразмерные фазы MoO₃. Определена зависимость степени покрытия поверхности Mo кластерными фазами MoO₃ от дозы ионов. Пленки толщиной ~100 Å получены последовательной имплантацией ионов O₂⁺ с энергией 5, 3 и 1 кэВ. С использованием комплекса методов (оже- и фотоэлектронной спектроскопии, вторичной электронной эмиссии и вторичной ионной масс-спектрометрии) исследованы состав, электронная структура, эмиссионные и оптические свойства наноразмерных фаз и пленок MoO₃.

Ключевые слова: ионная имплантация, доза ионов, глубина выхода электронов, эмиссионные свойства, степень покрытия, профили распределения.

DOI: 10.31857/S1028096021010040

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к тонким пленкам оксидов Mo прежде всего связан с широким применением их в создании новых видов дисплеев, органических солнечных элементов, сенсоров, транзисторов, интегральных схем [1–4]. Эти пленки в основном получены методами термического испарения порошкообразного MoO₃ на подложки из стекла и анодного оксидирования [5, 6]. Поэтому в настоящее время хорошо изучены оптические, эмиссионные и электрофизические свойства тонких пленок оксида Mo и их изменение при облучении фотонами, электронами и ионами [7–10]. Результаты исследований, проведенные в последние годы [11–13], показали, что низкоэнергетическая имплантация ионов в сочетании с отжигом является эффективным средством создания сверхтонких наноструктур на поверхности материалов различной природы. В частности, в [14] имплантацией ионов O₂⁺ в Si с последующим отжигом по-

лучены сплошные однородные нанопленки SiO₂ толщиной 20–100 Å.

В настоящей работе приведены результаты исследования формирования наноразмерных фаз и пленок MoO₃ при термическом окислении и имплантации ионов O₂⁺ в монокристаллические образцы Mo(111).

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили в сверхвысоковакуумном ($P \approx 10^{-7}$ Па) приборе, состоящем из двух камер. В первой камере проводили термический отжиг, ионную бомбардировку, термическое окисление Mo, а во второй камере — исследования состава, структуры и свойств исследуемых образцов с использованием методов оже- и фотоэлектронной спектроскопии, вторичной ионной масс-спектрометрии и измерения энергетических зависимостей

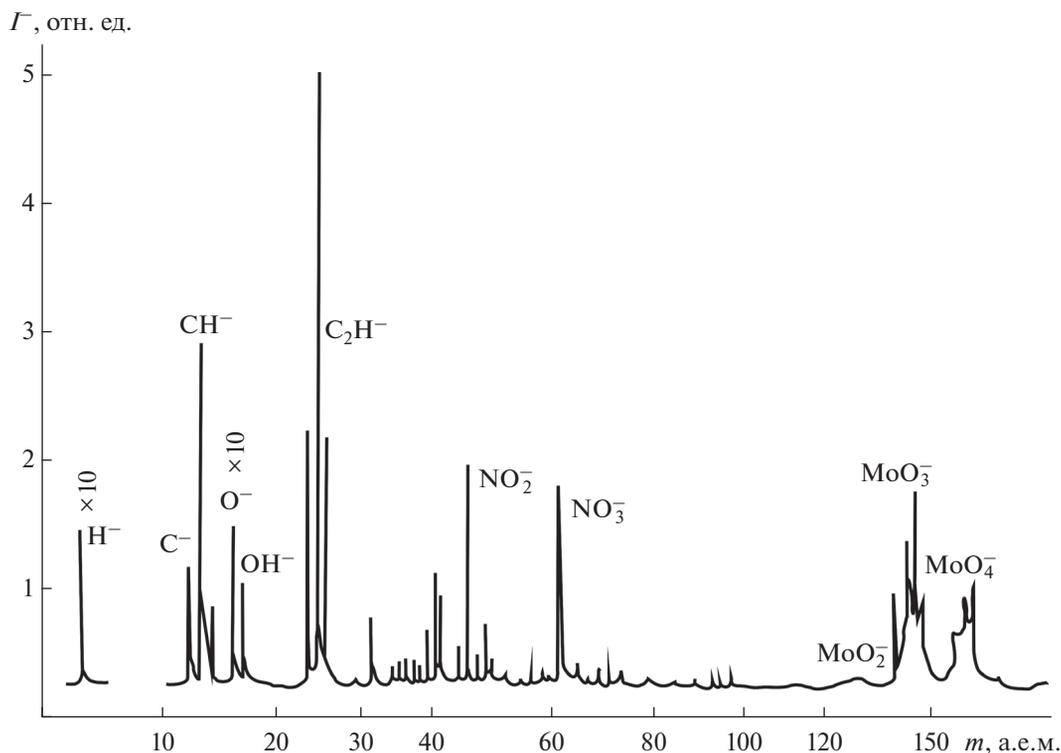


Рис. 1. Масс-спектр отрицательно заряженных вторичных ионов, распыленных с поверхности Mo(111) ионами Ar^+ с энергией 13 кэВ.

коэффициента вторичной электронной эмиссии σ , квантового выхода фотоэлектронов. Профили распределения атомов по глубине образцов измеряли методом электронной оже-спектроскопии в сочетании с травлением поверхности ионами Ar^+ . Перед термическим окислением и ионной имплантацией образцы Mo(111) очищали в ходе температурного отжига сначала при $T = 1700\text{--}1800$ К в течение 20–25 ч, затем путем многократного кратковременного отжига при $T \approx 2200$ К. Результаты вторичной ионной масс-спектрометрии, полученные до отжига, показали, что на поверхности Mo наряду с интенсивными пиками H, O, C и их соединений с кислородом четко выделяются пики тяжелых масс Mo_2 , MoO_3 и MoO_4 (рис. 1). После отжига поверхность полностью очищается от атомов водорода и от двухкомпонентных примесей, и на поверхности содержатся только атомы кислорода и углерода, общая концентрация которых не превышает 1.5–2 ат. %. После достижения вакуума $\sim 10^{-7}$ Па в отсек ионной пушки напускали кислород до $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-2}$ Па. Термическое окисление и ионную бомбардировку проводили при температуре $\sim 850\text{--}900$ К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведена зависимость толщины d пленки MoO_3 от времени t термического окисления Mo(111) в атмосфере кислорода при давлении 10^{-2} и 10^{-3} Па. В обоих случаях однородное окисление наблюдалось начиная с $d \approx 15\text{--}20$ Å. В случае $P_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ Па в интервале $t = 5\text{--}50$ мин d росла практически линейно, скорость роста составляла ~ 1.5 Å/мин. Однако в пленке MoO_3 содержались молекулы нестехиометрического оксида. Их концентрация при $t = 50$ мин составляла $\sim 10\text{--}15$ ат. %. Наиболее совершенные (однородные по глубине и поверхности), с хорошей стехиометрией пленки MoO_3 получены при $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-2}$ Па. Из кривой 2 (рис. 2) видно, что в интервале от 5 до 20 мин толщина пленки растет линейно, в интервале 20–30 мин скорость роста немного уменьшается и при $t = 30$ мин составляет $\sim 75\text{--}80$ Å. При $t > 30$ мин с ростом t толщина пленки монотонно увеличивается со скоростью $\sim 0.7\text{--}0.8$ Å/с.

Известно [14], что при малых дозах ионов $D \leq 10^{15}$ см $^{-2}$ на поверхности исследуемых образцов формируются отдельные кластерные фазы. Отношение площади ионно-имплантированных участ-

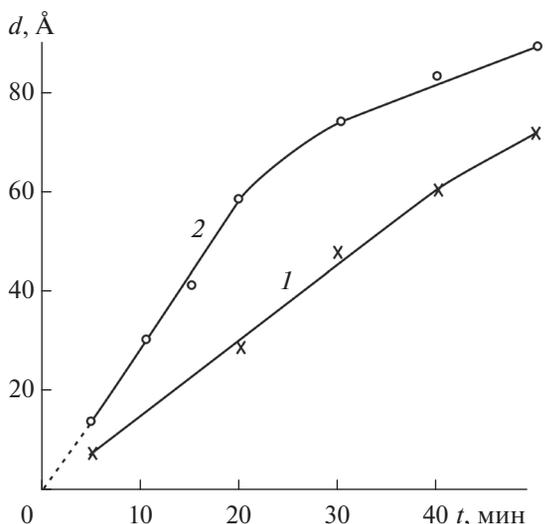


Рис. 2. Зависимость толщины пленки MoO₃ от времени термического окисления Mo(111) в атмосфере кислорода при давлении P_{O₂}, Па: 1 – 10⁻³; 2 – 10⁻².

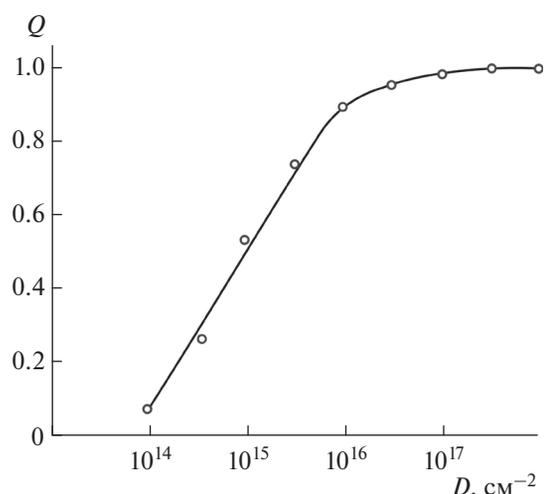


Рис. 3. Зависимость степени покрытия поверхности кристалла молибдена пленкой MoO₃ от дозы облучения ионов кислорода. Энергия ионов 1 кэВ, температура подложки 850 К.

ков (кластерных фаз) к общей площади поверхности называется степенью покрытия Q поверхности. С ростом D площадь нанокластерных фаз увеличивается. На рис. 3 приведена зависимость Q для поверхности кристалла Mo, покрытого пленкой оксида MoO₃ при имплантации O₂⁺ с энергией 1 кэВ, от дозы облучения. Видно, что до $D \approx 10^{15}$ см⁻² Q линейно растет до ~0.5, затем скорость роста замедляется, при $D \approx 10^{17}$ см⁻² достигает единицы и с дальнейшим ростом D практически не меняется. Из этого следует, что при $D \approx 10^{17}$ см⁻² границы соседних кластерных фаз начинают перекрывать друг друга, и формируется сплошная однородная пленка MoO₃.

На рис. 4 приведены профили распределения атомов кислорода по глубине кристалла Mo, имплантированного ионами O₂⁺ с энергией 1 и 3 кэВ при $D \approx 2 \times 10^{17}$ см⁻². Имплантацию проводили при температуре подложки 850 К. Видно, что в случае $E_0 = 1$ кэВ концентрация O на поверхности составляет ~70–75 ат. % и практически не меняется до глубины ~30 Å, т.е. формируется сплошная однородная пленка MoO₃ толщиной ~30 Å. В случае $E_0 = 3$ кэВ формируется пленка оксида молибдена толщиной 55–60 Å. Однако концентрация O₂ от поверхности до глубины ~25–30 Å меньше, чем 70–75 ат. %, т.е. в этих слоях наряду с MoO₃ может содержаться нестехиометрический оксид молибдена. Для получения однородных пленок толщиной 60 Å имплантацию проводили сначала с энергией 3 кэВ, а затем с 1 кэВ (рис. 3, кривая 3). Таким же способом получены пленки

толщиной 90–100 Å. Для этого имплантацию ионов O₂⁺ проводили в следующей последовательности: 5, 3 и 1 кэВ. Однородные по глубине пленки MoO₃ толщиной более 120–150 Å с хорошей стехиометрией методом ионной имплантации невозможно было получить.

Были изучены эмиссионные и оптические свойства нанопленок MoO₃/Mo(111) разной толщины, полученные термическим окислением и ионной имплантацией. В табл. 1 приведены мак-

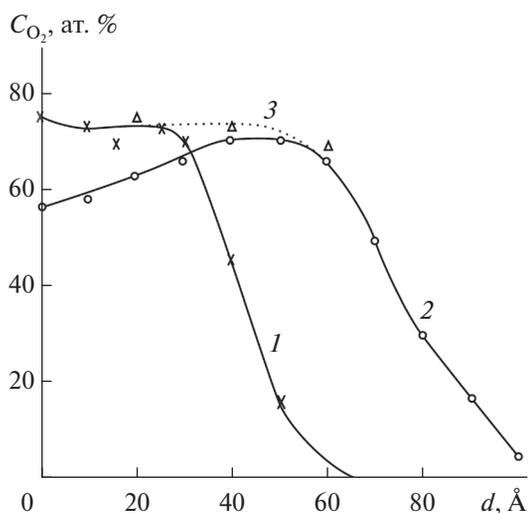


Рис. 4. Концентрационные профили распределения атомов кислорода по глубине пленок MoO₃ разной толщины, полученных имплантацией ионов кислорода ($D = 2 \times 10^{17}$ см⁻²) в монокристалл Mo с энергией: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 3 и 1 кэВ.

Таблица 1. Эмиссионные и оптические свойства нанопленок MoO₃/Mo(111) разной толщины

Параметры	<i>d</i> , Å (термическое окисление)				<i>d</i> , Å (ионная имплантация)		
	60	100	300	600	30	60	90
σ_{\max}	2.2	2.6	3.2	3.4	1.9	2.3	2.6
$E_{p\max}$, эВ	650	700	800	800	600	650	700
R ($\lambda = 600$ нм)	–	0.1	–	0.06	0.15	–	0.1
x' , Å	–	–	250	250	–	–	–

Примечание: d – толщина пленки; σ_{\max} – коэффициент вторичной электронной эмиссии; $E_{p\max}$ – энергия первичных электронов, соответствующая значению σ_{\max} ; R – коэффициент отражения света; x' – глубина зоны выхода истинно вторичных электронов.

симальные значения коэффициента вторичной электронной эмиссии σ_{\max} , энергия первичных электронов $E_{p\max}$, соответствующая значению σ_{\max} , коэффициент отражения света R и глубина зоны выхода истинно вторичных электронов x' для системы MoO₃/Mo. Из табл. 1 видно, что коэффициент отражения света с увеличением толщины пленки d уменьшается, что связано с влиянием подложки: $R_{\text{Mo}} > R_{\text{MoO}_3}$. Значение σ_{\max} и $E_{p\max}$ при $d \leq 300$ Å с ростом d существенно увеличивается. Это обусловлено тем, что, во-первых, эмиссионная эффективность слоев MoO₃ больше, чем эмиссионная эффективность слоев Mo, во-вторых, с ростом d увеличивается глубина выхода истинно вторичных электронов x' . Начиная с $d \approx 300$ Å значения σ_{\max} и $E_{p\max}$ заметно не меняются. Глубина выхода истинно вторичных электронов достигает своего максимального значения, которая называется глубиной зоны выхода x' . Значения $x' = 250$ Å удовлетворительно согласуются с данными, рассчитанными по формуле [15]:

$$x' [\text{см}] = \frac{5.2 \times 10^{-6} A (Z_{\text{эф}})}{\rho Z_{\text{эф}}} E_{p\max}^{1.4},$$

ρ – плотность MoO₃ [г/см³], A – атомная масса, $Z_{\text{эф}}$ – эффективный порядковый номер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в процессе термического окисления можно получить однородные, с хорошей стехиометрией пленки MoO₃ толщиной от 50–60 до 600–700 Å, а в ходе ионной имплантации – пленки толщиной от 25–30 до 100 Å. Показано, что глубина зоны выхода истинно вторичных электронов для MoO₃ составляет ~250 Å; максимальное значение коэффициента вторич-

ной эмиссии электронов 3.4, коэффициента отражения света с длиной волны $\lambda = 600$ нм составляет 0.06.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев В.Н., Никитин С.Е., Климов В.А., Козырев С.В., Лецев Д.В., Штельмах К.Ф. // ФТТ. 2001. Т. 43. № 4. С. 755. <http://journals.ioffe.ru/articles/38146>.
2. Yao J.N., Yang Y.A., Loo B.N. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 11. P. 1856. <https://doi.org/10.1021/jp972217u>
3. Shakir I., Shahid M., Yang H.W., Kang D.J. // Electrochem. Acta. 2010. V. 56. P. 376. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.028>
4. Миннеханов А.А., Вахрина Е.В., Константинова Е.А., Кашкаров П.К. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. Вып. 4. С. 270. <https://doi.org/10.7868/S0370274X18040124>
5. Бугерко Л.Н., Борисова Н.В., Суrowая В.Э., Еремеева Г.О. // Ползуновский вестн. Общая и теор. химия. 2013. № 1. С. 77. http://elib.altstu.ru/journals/Files/pv2013_01/pdf/077bugerko.pdf.
6. Гаврилов С.А., Белов А.Н. Электрохимические процессы в технологии микро- и наноэлектроники. М.: Высшее образование, 2009. 272 с.
7. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 11. С. 2120. <https://elibrary.ru/item.asp?id=11533000>.
8. Yang Y.A., Cao Y.W., Loo B.N., Yao J.N. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 9392. <https://doi.org/10.1021/jp9825922>
9. Arnoldussen T.C. // J. Electrochem. Sol.: Solid-State Sci. Technol. 1976. V. 123. P. 527.
10. Scanlon D.O., Watson G.W., Payne D.J., Atkinson G.R., Egdell R.G., Law D.S.L. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 4636. <https://doi.org/10.1021/jp9093172>
11. Донаев С.Б., Умирзаков Б.Е., Таимухамедова Д.А. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 10. С. 148–151. <http://journals.ioffe.ru/articles/42348>.
12. Эрашиов Ё.С., Таимухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. ис-

- след. 2017. № 4. С. 104.
<https://doi.org/10.7868/S0207352817040084>
13. Юсупжанова М.Б., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 4. С. 148–150.
<http://journals.ioffe.ru/articles/42980>
14. Эргашов Ё.С., Ташмухамедова Д.А., Раббимов Э. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. ис- след. 2015. № 4. С. 38.
<https://doi.org/10.7868/S0207352815040083>
15. Бронштейн И.М., Фрайман Б.С. Вторичная элек- тронная эмиссия. М.: Наука, 1969. 305 с.

Study of Processes of Formation of Nanosized MoO₃ Films by Thermal Oxidation and Ion Bombardement

G. X. Allayarova¹, D. A. Tashmukhamedova^{1,*}, R. Djabbarganov², B. E. Umirzakov^{1,2,**}

¹Tashkent State Technical University Named after Islama Karimova, Tashkent, 100095 Uzbekistan

²Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent, 100125 Uzbekistan

*e-mail: ftmet@mail.ru

**e-mail: ftmet@rambler.ru

Nanosized MoO₃ thin films were obtained by thermal oxidation and ion implantation on the surface of a Mo single crystal. The optimal modes of ion implantation (oxygen partial pressure, ion energy and dose, annealing temperature) were determined for the formation of homogeneous, with good stoichiometry, MoO₃/Mo films with a thickness of 30 to 100 Å. At low doses of oxygen ions ($D \leq 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), nanosized MoO₃ phases were found to be formed on the Mo crystal surface. The dependence of the degree of Mo surface coverage by the MoO₃ cluster phases on the ion dose are determined. Films with a thickness of ~100 Å were obtained by sequential implantation of O₂⁺ ions with energies of 5, 3, and 1 keV. Using a complex of methods (Auger and photoelectron spectroscopy, secondary electron emission, and secondary ion mass spectrometry), the composition, electronic structure, emission and optical properties of nanoscale phases and MoO₃ films were studied.

Keywords: ion implantation, ion dose, electron exit depth, emission properties, degree of coverage, distribution profiles.