

ПОВЕРХНОСТЬ КВАРЦА

Abstract. Analysis of matrix effects of mass-spectra secondary ions of quartz has been discussed. It has been obtained correlation between secondary ions and structure fragments of quartz. There are free radicals on quartz surface – structure fragments with dangling bonds of $\equiv Si - O$ and $= Si < O$. It has been discussed bond between structure peculiarities of quartz and mass-spectra secondary ions in kinetic model of ion mixing.

При послойном анализе кварца масс-спектры вторичных ионов отражают состояние поверхности распыляемой матрицы. Для модифицированной поверхности кварца важной характеристикой является статистика ближнего порядка (доля каждого типа тетраэдров $Si-Si_{4-k}O_k$, $k=0, \dots, 4$ – число атомов кислорода в первой координационной сфере центрального атома кремния). Каждый из фрагментов может служить предшественником для одного или нескольких типов вторичных ионов. Это условие записывается в виде суммы вкладов в выход данного i -го вторичного иона от каждого фрагмента ближнего порядка с соответствующим весом A_k :

$$Y^+ = \sum_k A_k \beta_k, \quad (1)$$

где β_k – статистика ближнего порядка в слое, возмущенном ионной бомбардировкой. Набор локальных атомных конфигураций и статистика β_k на бомбардируемой поверхности не совпадают с исходной статистикой ближнего порядка α_k . Для установления связи между α_k и β_k применялось моделирование ионного перемешивания в условиях распыления поверхности. Модель описывает трансформацию функции $\beta_k(x, t, \vec{r})$, где $x(\vec{r})$ – локальный состав по кислороду в данной точке в приповерхностном слое в подвижной системе координат, связанной с распыляемой поверхностью. Энергия E_p и тип первичных ионов учитывается в модели через распределение их пробегов и потерь энергии, а также через скорость распыления V_s .

Система кинетических уравнений для каждого типа локальной конфигурации, кислородных вакансий и атомарного (молекулярного) кислорода решалась численно неявными методами [1, 2]. Некоторые из каскадных процессов, влияющих на статистику ближнего порядка, представлены в виде квазихимических реакций (табл. 1). Статистика ближнего порядка на поверхности чувствительна к изменению скорости

распыления кварца и глубине проникновения первичных ионов. Поскольку в актуальном диапазоне энергии имеет место пропорциональность между V_s и E_p , то изменение энергии первичного пучка согласно расчётам влияет на статистику β_k и может привести к изменению масс-спектров вторичных ионов. Эксперименты проводились при фиксированных энергиях первичных ионов.

Таблица 1

Процессы в каскаде столкновений, инициированном ионами кислорода в кварце

	Исходный фрагмент	Процесс	Конечный фрагмент
Эволюция статистики ближнего порядка			
1.	$\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv + \text{O}$ $\text{Si}-\text{Si}_{4-k}\text{O}_k + \text{O}$	Встраивание кислорода в тетраэдр (доокисление субокисной фазы)	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ $\text{Si}-\text{Si}_{4-k-1}\text{O}_{k+1}$
2.	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ $\text{Si}-\text{Si}_{4-k}\text{O}_k$	Выбивание кислорода из тетраэдра (рекойл-восстановление)	$\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv + \text{O}$ $\text{Si}-\text{Si}_{4-k+1}\text{O}_{k-1} + \text{O}$
Процессы, стимулированные столкновениями в каскаде			
3.	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$	Столкновения $\text{O} \rightarrow \text{Si}$ Далекие столкновения $\text{O} \rightarrow \text{O}$	$\equiv\text{Si}-\dots-\text{O}-\text{Si}\equiv$
4.	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$	Ближние столкновения $\text{O} \rightarrow \text{O}$	$\equiv\text{Si}-\dots-\text{Si}\equiv + \text{O}$
5.	$\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$	$\text{O} \rightarrow \text{Si}, \text{Si} \rightarrow \text{Si}$	$\equiv\text{Si}-\dots-\text{Si}\equiv$
6.	$\equiv\text{Si}-\text{O}\dots-\text{Si}\equiv$	$\text{O} \rightarrow \text{O}$	$\equiv\text{Si}-\dots-\text{Si}\equiv + \text{O}$

Для SiO_2 описание исходной структуры не исчерпывается ближним порядком, а задаётся статистикой углов связи, плотностью упаковки тетраэдров и дефектами. В этом подходе надо предположить, что значения этих параметров влияют на процесс и стационарную β_k -статистику через граничные условия для кинетических уравнений на границе между возмущенным слоем и матрицей, включая процессы массопереноса между ними.

Статистика ближнего порядка в условиях распыления SiO_2 как кислородом, так и аргоном наследует исходную структуру, хотя механизм наследования выявился различным для разных первичных пучков. В случае распыления кислородом критическим параметром оказалась диффузионная подвижность кислорода за пределами слоя, возмущенного ионной бомбардировкой. Последняя величина определяет стационарную концентрацию атомарного кислорода у поверхности при распылении, а значит и стационарную статистику ближнего порядка. Существенную роль играет и селективное выбивание кислорода (рекойл) из подрешетки с

образованием фрагментов недоокисленного кремния у поверхности. В случае аргона оба процесса оказались менее существенными. Учитывая более высокие плотности энергии, выделяемой при бомбардировке Ar^+ , матрица оказывает влияние через процесс самоотжига радиационных дефектов в возмущенном слое. Это обусловлено тем, что отток энергии из возмущенного слоя в объём матрицы зависит от длины свободного пробега фона, а значит и от степени упорядочения исходного SiO_2 [3, 4]. Расчёты показали, что богатый набор предшественников формируется при распылении кварца с вкраплениями кремния и, наоборот, при распылении частично и/или пространственно неоднородно окисленного кремния. Наблюдаются переходные конфигурации, фрагменты которых проявляют себя в масс-спектрах вторичных ионов кварца. Для матриц данного типа имеет место однозначное соответствие между β_k и исходной структурой, что позволяет говорить о структурной чувствительности метода ВИС для этого класса матриц. Это первое необходимое условие; оно не является достаточным. Второе условие требует высокой степени селективности парциальных выходов A_k . Данные вторичные ионы должны преимущественно формироваться из ограниченного числа предшественников. Для установления взаимосвязи между вторичными ионами и их предшественниками проведено исследование на кварце и на плёнках SiO_2/Si и SiO_x/Si .

Измерение на кварце и плёнках SiO_2 с различной плотностью упаковки структуры (от рыхлых гидротермальных плёнок SiO_2 до кристаллического кварца разных модификаций) показало тенденцию к уменьшению выхода вторичных ионов Si^+ с ростом упорядочения. Зарядовое состояние эмитируемой частицы зависит от наличия в ее окружении атомов, отличающихся по электронному средству. При разрыве связи электрон переходит к более электроотрицательному элементу. Применительно к матрице SiO_2 это означает зависимость выхода вторичных ионов Si^+ от степени ионности, т.е. от степени локализации электронов $\text{Si}-\text{O}$ связи на p -орбитали атома кислорода. Согласно квантово-химическим расчетам эта величина зависит от мостикового угла $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, уменьшаясь с уменьшением угла. Плотнупакованные упорядоченные кварцы (особенно микрокристаллический) должны иметь минимальный выход по сравнению с менее плотными стеклообразными плёнками. Аналогичная зависимость выхода вторичных ионов Si^+ от ионности связи $\text{Si}-\text{O}$ подтверждена на плёнках SiO_x . Вторичные ионы SiO^+ обнаруживают чувствительность к наличию в матрице болтающихся связей $\equiv\text{Si}-\text{O}$. Отношение выходов вторичных ионов SiO^+/Si^+ увеличивается при введении радиационных дефектов, при возникновении преципитатов SiO_2 в кремнии, при возникновении кристаллитов в кварце и других аналогичных процессах. При бомбардировке Ar^+ величина отношения SiO^+/Si^+ находится в пределах $(2-3) \times 10^{-2}$, тогда как при распылении кислородом это отношение увеличивается в несколько раз [4-8]. Вторичные ионы Si_n^+ ($n = 2,3,4$) являются индикатором

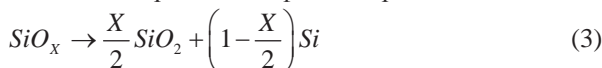
наноразмерных включений кремния в SiO_2 , имеющих в исходной матрице или появляющихся при ионном перемешивании. Относительный выход вторичных ионов SiO_2^+ слабо зависит от стехиометрии SiO_2 . Его появление в масс-спектрах вторичных ионов отражает наличие перекисных комплексов типа $\text{Si} < \text{O}^{\text{O}}$ или $\equiv \text{Si}-\text{O} \dots \text{O}-\text{Si} \equiv$ вследствие связывания избыточного атомарного кислорода на структурных дефектах. Вторичные ионы O^+ имеют своим предшественником подвижный атомарный кислород, попадающий в матрицу с первичным пучком и/или выбитый из узла в междоузлие в ходе каскада столкновений [5, 9]. Создание на поверхности механически индуцированных микротрещин создает дополнительный сток для атомарного кислорода, что выражается в увеличении выхода вторичных ионов Si_2^+ , Si_3^+ и Si_4^+ . Согласно моделированию стационарная концентрация атомарного кислорода в возмущенном слое, с одной стороны, чувствительна к структуре как самого слоя, так и объема матрицы. С другой стороны, рост стационарной концентрации кислорода в возмущенном слое приводит к сдвигу статистики ближнего порядка β_k в сторону конфигураций $\text{Si}-\text{Si}_{4-k}\text{O}_k$, обогащенных кислородом ($k = 3,4$), и росту концентрации болтающихся связей $\equiv \text{Si}-\text{O}$ и перекисных комплексов.

Этот случай является иллюстрацией того, как в принципе разрушающий метод послойного анализа позволяет выявлять нюансы структуры исходной аморфной матрицы нестехиометрического состава. Применение стандартных структурно чувствительных методик не гарантирует успеха.

Осажденные пленки SiO_x имеют ближний порядок, описываемый моделью RBM (random bonding model), когда доля кремний-кислородного тетраэдров $\text{Si}-\text{Si}_{4-k}\text{O}_k$ с k атомами кислорода в первой координационной сфере задаётся биномиальным распределением:

$$\alpha_k^{\text{RBM}}(X) = \frac{4!}{k!(4-k)!} \left(1 - \frac{X}{2}\right)^{4-k} \left(\frac{X}{2}\right)^k \quad (2)$$

Здесь X – средний состав пространственно однородной системы. Это возможная степень «химического» беспорядка в бинарной системе такого типа. При старении или отжиге кислород перераспределяется так, что образуются вкрапления SiO_2 и Si , т.е. происходит фазовый распад:



Эти процессы стали привлекать внимание в связи с возможностью получения нанокристаллов (нановключений) кремния в SiO_x матрице в качестве квантовых точек. Кинетика процесса фазового распада предполагает промежуточные стадии, когда вкрапления окружены оболочкой матричной SiO_x фазы, в которой величина X зависит от пространственных координат. Простой способ описания таких промежуточных стадий – это модель случайного поля локальной концентрации. Опираясь на эту модель, найдена

статистика ближнего порядка на распыляемой поверхности с учётом ионного перемешивания и распыления поверхности плёнки SiO_x в состоянии предраспада [4].

Пусть локальное значение относительной концентрации кислорода $x(\vec{r})$ в макроскопически однородной исходной матрице описывается случайным полем $F_x(\vec{r}) = X + \tilde{x}(\vec{r})$, где X – среднее значение, а $\tilde{x}(\vec{r})$ – случайная флуктуирующая часть с дисперсией σ_m и корреляционной длиной l_C . Последняя величина даёт характерный пространственный размер неоднородности состава. При распылении матрицы ионным пучком аргона, как обычно, формируется приповерхностный возмущенный слой толщиной $L_{mix} = 2D_{mix} / v_S$, где v_S – скорость распыления, $D_{mix} = f\lambda^2 / 6$, f – средняя частота атомных скачков за счёт каскадных столкновений, а λ – средняя длина одного скачка. При этом дополнительный кислород не вводится, а селективный рекойл-эффект не столь значителен, как при распылении той же матрицы кислородом. По мере распыления возмущающий слой движется вглубь матрицы, поглощая встречающиеся неоднородности и эффективно изменяя спектральный состав случайного поля за счёт ионного перемешивания. При этом коротко периодические гармоники фильтруются. Поверхности, откуда идет эмиссия вторичных ионов, достигает только (частично или полностью сглаженная) первая главная гармоника с наибольшим квазипериодом порядка $2l_C$. Степень этого сглаживания $\Lambda = \sigma_0 / \sigma_m$ зависит от соотношения $r = L_{mix} / l_C$. При послойном анализе таких систем, в принципе, возможно три режима распыления: мягкий, промежуточный и жесткий. При мягком режиме ($L_{mix} \leq 0.3l_C$, $\Lambda \geq 0.7$) затухание главной гармоники незначительно. В жестком режиме ($L_{mix} > 3l_C$, $\Lambda \leq 0.01$) флуктуации состава практически сглаживаются и на поверхности реализуется статистика ближнего порядка, описываемая RBM-моделью для пространственно однородной матрицы. Этот режим удобен модельных экспериментов по изучению природы ионно-ионной эмиссии. В промежуточном режиме ($L_{mix} \approx (0.5 - 1.0)l_C$, $\Lambda \approx 0.5 \div 0.3$) реализуется половинное сглаживание главной гармоники, что также делает его пригодным для целей диагностики (рис. 1). Из-за селективного распыления или вбивания одного из компонентов (чаще кислорода) средний состав изменяется вдоль возмущенного слоя.

Для нахождения статистики ближнего порядка на распыляемой поверхности $\beta_k(X)$ следует учитывать, что в условиях миксинга кремний-кислородный тетраэдр k -го сорта обменивается атомами кислорода со своим ближайшим окружением, где локальный стационарный состав x_k отличается от среднего: $x_k \neq X$.

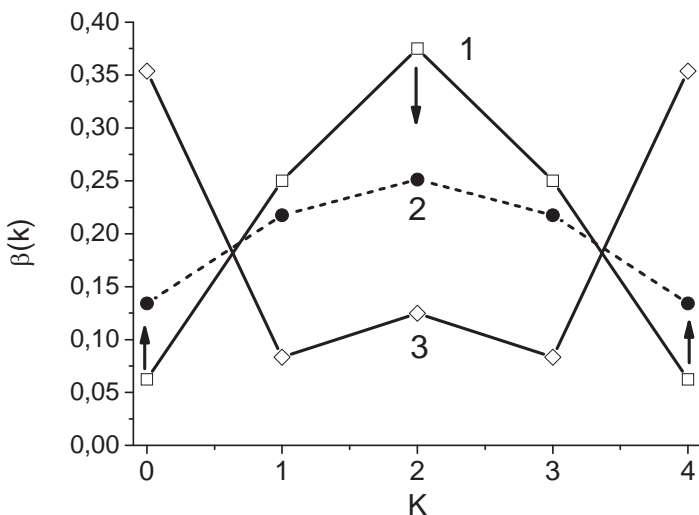


Рис. 1. $\beta(k)$ локальной атомной конфигурации Si–Si $_{4-k}$ на распыляемой пространственно неоднородной поверхности SiO $_x$ ($x = 1$) в зависимости от числа атомов кислорода в первой координационной сфере кремния для разной степени фазового распада кварца:

- 1 – случай полного сглаживания при ионном перемешивании (RBM модель);
- 2 – неоднородная система, описываемая гауссовым случайным полем;
- 3 – система, состоящая из включений Si и SiO $_2$, окруженных оболочкой SiO $_x$ фазы.

Решение уравнений баланса для такой системы в стационарном случае для локальных атомных конфигураций имеет вид:

$$\beta_k = \beta_k(x_0, x_1, \dots, x_k) = \frac{4!}{k!(4-k)!} \beta_0 \frac{x_0, x_1, x_2, \dots, x_{k-1}}{(2-x_1), \dots, (2-x_k)}, \quad \beta_0 = 1 - \sum_{k=1}^4 \beta_k \quad (4)$$

Если $x_k \rightarrow X$ для всех k , то, как и ожидалось, $\beta_k \rightarrow \alpha_k^{RBM}$. В противном случае ($x_k \neq X$) следует говорить о наличии корреляции во взаимном расположении тетраэдров с близкими значениями k . Ситуация может изменяться от скопления тетраэдров преимущественно одного сорта до случая, когда состав ближнего окружения в среднем одинаков для локальных атомных конфигураций. Однако, при распылении поверхности величины $x_0, x_1, x_2, \dots, x_4$ не могут быть взяты произвольными, а задаются свойствами сглаженного случайного поля. С учётом этого [9] для статистики ближнего порядка на распыляемой поверхности получается эквивалентное выражение ($x_0, \dots, x_4 \rightarrow x$):

$$\beta_k(X_0) = \int_0^2 G_0(x, X_0, \sigma_0) \cdot \alpha_k^{RBM}(x) dx \quad (5)$$

где $G_0(x, X_0, \sigma_0)$ – функция распределения локального состава на поверхности кварца. Таким образом, в силу особенностей ионного перемешивания развитые пространственные флуктуации состава и корреляции во взаимном расположении тетраэдров в матрице специфически отражаются на свойствах распыляемой поверхности кварца и на масс-спектрах вторичных ионов. Учитывая, что для низкоэнергетических первичных ионов длина перемешивания изменяется от 2 нм до 5 нм, масс-спектры вторичных ионов в принципе должны содержать информацию о фазовых неоднородностях размером 5-10 нм.

Выводы

Ионная бомбардировка кварца создает нелинейно усиленное дефектообразование в каскаде столкновений (благодаря перекрытию субкаскадов от фрагментов первичных ионов), особенно в кислородной подрешетке кварца. $\beta(k)$ локальной атомной конфигурации Si-Si4-k на пространственно неоднородной поверхности кварца зависит от числа атомов кислорода в первой координационной сфере кремния для разной степени фазового распада кварца. На поверхности кварца свободные радикалы – структурные фрагменты с болтающимися связями: $\equiv Si - O$ и $\equiv Si <_O^O$.

1. Ефремов А.А., Диденко П.И., Романова Г.Ф. Матричные эффекты в масс-спектрах вторичных ионов при распылении кварца ионами молекулярного кислорода. // Известия РАН. 2006. – Т. 70. – № 6. – С. 862-866.
2. Диденко П.И., Ефремов А.А., Романова Г.Ф. Связь выхода вторичных ионов со структурой и электронными свойствами матрицы типа SiO₂. // Поверхность. 1982. – № 4. – С. 102-106.
3. Диденко П.И., Ефремов А.А. Диагностика разупорядочения приповерхностных слоев кристаллов кварца методом МСВИ. // Поверхность. 2007. – № 3. – С. 90-97.
4. Любов Б.Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. – М.: Наука. 1981. – 296 с.
5. Литовченко В.Г., Романова Г.Ф., Ефремов А.А., Романюк Б.Н., Диденко П.И. Физико-химические особенности кремниевых структур со скрытым слоем диэлектрика по данным МСВИ. // Оптоэлектроника. 1995. – Вып. 30. – С. 3-17.
6. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. – М.: Мир, 1983. Т. 1. – 381 с.
7. Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и электронные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂. – Рига: Зинатне, 1985. – 244 с.
8. Диденко П.И. Структурные особенности природного кварца по данным масс-спектрометрии вторичных ионов. // Поверхность. 2008. – № 7. – С. 83-86.
9. Диденко П.И., Ефремов А.А. Динамика радиационных дефектов в приповерхностной области образцов природного кварца при распылении пучком ионов кислорода. // Поверхность. 2009. – № 4. – С. 87-94.

Поступила 28.9.2015г.