

Состав и электронная структура скрытых наноразмерных фаз и слоев BaSi_2 , созданных в приповерхностной области Si

© Б.Е. Умирзаков¹, М.Т. Нормурадов², Д.А. Нормурадов², И.Р. Бекпулатов¹

¹Ташкентский государственный технический университет,
100095 Ташкент, Узбекистан

²Каршинский государственный университет,
180103 Карши, Узбекистан

E-mail: be.umirzakov@gmail.com

Поступила в Редакцию 29 декабря 2021 г.

В окончательной редакции 10 января 2022 г.

Принята к публикации 10 января 2022 г.

Впервые методом имплантации ионов Ba^+ с энергией $E_0 = 20\text{--}30$ кэВ в приповерхностном слое Si(111) получены наноразмерные фазы и слои BaSi_2 . В частности, показано, что при дозе $D \approx 10^{15}$ см⁻² формируются нанофазы с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 0.85$ эВ, а при $D \approx 10^{17}$ см⁻² нанослой BaSi_2 с $E_g = 0.67$ эВ. Состав и структура наноструктуры дисилицида бария были исследованы спектроскопией поглощения света методами электронной оже-спектроскопии, а рентгеновская морфология поверхности изучалась методом растровой электронной микроскопии. Установлены оптимальные режимы ионной имплантации и отжига для получения наноразмерных фаз и слоев BaSi_2 в приповерхностной области Si. С использованием метода спектроскопии поглощения света оценены ширина запрещенных зон и степень покрытия слоя нанофазами BaSi_2 . Показано, что при дозе $D \geq 6 \cdot 10^{16}$ см⁻² формируется нанослой BaSi_2 .

Ключевые слова: ионная имплантация, наноструктура, нанофаза, отжиг, дисилицид бария, оже-электроны, степень покрытия.

DOI: 10.21883/FTP.2022.05.52351.9795

1. Введение

Многослойные тонкопленочные наноструктуры, содержащие слои NiSi_2 , CoSi_2 и других силицидов металлов, имеют перспективы в создании МДП (металл-диэлектрик-полупроводник), ПДП (полупроводник-диэлектрик-полупроводник) структур, омических контактов и барьерных слоев на межфазной границе этих структур, электронных и магнито-запоминающих устройств. Поэтому в последние годы резко возрос интерес к получению и изучению свойств наноразмерных полупроводниковых сверхрешеток на основе Si [1–9]. Подобные структуры обычно создаются методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Причем, как показали результаты исследования методами электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и дифракции медленных электронов (ДМЭ), образование химических соединений начинается с доз, превышающих критическую дозу аморфизации поверхности Si для данного типа ионов. В частности, авторы работ [10–12] показали, что дисилицид бария на кремнии в силу своих оптических свойств, фотовольтаических характеристик и устойчивости к воздействию атмосферного воздуха является перспективным материалом для фотозлектронных преобразователей в диапазоне солнечной энергии.

Одним из перспективных методов создания наноразмерных структур на поверхности и в приповерхностной области полупроводниковых и диэлектрических пленок

является метод ионной имплантации [13,14]. В частности, в работе [14] получен и изучен состав, структура и E_g нанофазы и нанослои CoSi_2 , сформированные в приповерхностном слое Si на глубине 15–30 нм. Ионная имплантация позволяет не только внедрять примеси на необходимые глубины в необходимом количестве, но и приводит к распылению чужеродных примесей (кислорода, углерода и др.) с поверхностной области подложки [15–20].

В данной работе мы впервые попытались получить наноразмерные фазы BaSi_2 на различных глубинах Si и создать наноразмерные гетеросистемы типа Si/ BaSi_2 /Si.

2. Методика

Имплантация ионов Ba^+ , прогрев образцов, исследование их состава и параметров энергетических зон с использованием методов ЭОС и измерением интенсивности проходящего через образец света проводились в одном и том же приборе в условиях сверхвысокого вакуума ($P = 10^{-7}$ Па). Морфология поверхности изучалась методом растровой электронной микроскопии РЭМ (*Jeol*).

Наноразмерные фазы и слои BaSi_2 в различных глубинах приповерхностного слоя Si получены имплантацией ионов Ba^+ с вариацией энергии E_0 в пределах 20–40 кэВ и дозы $D = 10^{14}\text{--}10^{17}$ см⁻², при вакууме не хуже 10^{-7} Па.

Оптимальные режимы ионной имплантации и отжига для получения нанокристаллов (НК) BaSi_2 на различных глубинах Si (111)

Объект исследования	$E_0 = 20 \text{ кэВ}$				$E_0 = 30 \text{ кэВ}$			
	$D, \text{ см}^{-2}$	$T, \text{ К}$	$d, \text{ нм}$	$h, \text{ нм}$	$D, \text{ см}^{-2}$	$T, \text{ К}$	$d, \text{ нм}$	$h', \text{ нм}$
$\text{Ba}^+ \rightarrow \text{Si}(111)$	$5 \cdot 10^{14}$	950	6–8	16–18	$5 \cdot 10^{14}$	950	6–8	25–30
	10^{15}	950	8–10		10^{15}	1000	8–10	
	$5 \cdot 10^{15}$	1100	10–12		$5 \cdot 10^{15}$	1100	10–12	

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены концентрационные профили распределения Ba по глубине h для Si(111), имплантированного ионами Ba^+ с $E_0 = 20 \text{ кэВ}$ при дозе насыщения $D \approx 10^{17} \text{ см}^{-2}$ до и после прогрева при $T = 950 \text{ К}$ в течение 40 мин.

Анализ оже-спектров показал, что кривые проходят через максимум на глубине $h = 16\text{--}18 \text{ нм}$. На зависимости $C_{\text{Ba}}(h)$, измеренного до прогрева, наблюдается широкий максимум с концентрацией $\sim 20 \text{ ат\%}$. После прогрева происходит увеличение концентрации атомов в области максимума до $30\text{--}35 \text{ ат\%}$ и существенное уменьшение полуширины кривой распределения $C_{\text{Ba}}(h)$. При этом положение оже пика кремния $L_{2,3}VV$ ($E = 92 \text{ эВ}$) смещается до энергии $\sim 96 \text{ эВ}$, что характерно для BaSi_2 . Из кривой 2 видно, что ширина слоя BaSi_2 составляет $\sim 10\text{--}12 \text{ нм}$. На границах Si/ BaSi_2 /Si формируется переходной слой толщиной $\sim 6\text{--}8 \text{ нм}$, что значительно больше, чем в случае $\text{CoSi}_2/\text{Si}/\text{CoSi}_2$ [14].

Для этой системы на рис. 2 приведена зависимость $I_{\text{BaSi}_2}/I_{\text{Si}}$ от энергии фотонов $h\nu$, где I_{Si} и I_{BaSi_2} — интенсивность проходящего света через чистый Si(111)

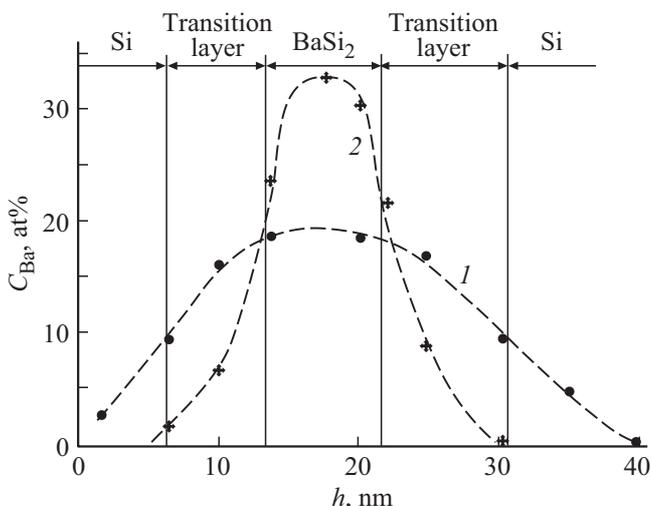


Рис. 1. Профили распределения атомов Ba по глубине h Si, имплантированного ионами Ba^+ с энергией $E_0 = 15 \text{ кэВ}$ при $D \approx 10^{17} \text{ см}^{-2}$: 1 — до прогрева, 2 — после прогрева при $T = 900 \text{ К}$ $I_{\text{BaSi}_2}/I_{\text{Si}}$.

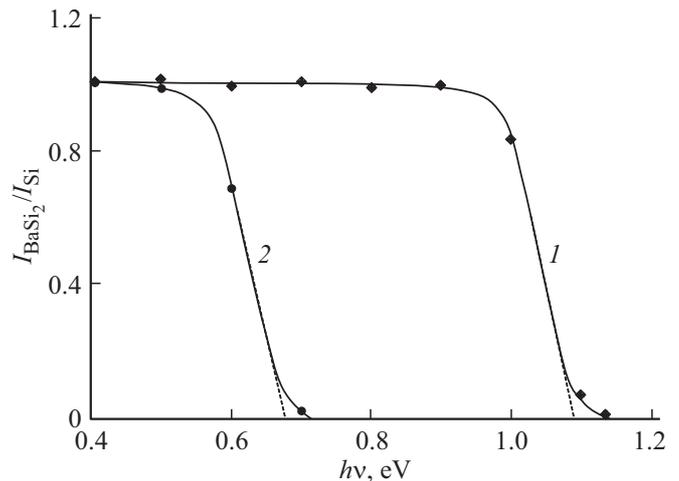


Рис. 2. Зависимость интенсивности проходящего света от энергии фотонов для чистого Si (кривая 1), и Si с нанослоем BaSi_2 (кривая 2).

и через Si(111) со скрытым нанослоем BaSi_2 соответственно. Из рис. 2 видно, что интенсивность света исследуемых образцов до определенного значения $h\nu$ практически не меняется. В случае чистого Si резкое уменьшение I начинается с $h\nu \approx 1 \text{ эВ}$, а в случае Si с нанослоем BaSi_2 — с $h\nu \approx 0.55 \text{ эВ}$. Экстраполяция этой части кривых к оси $h\nu$ дает примерное значение ширины запрещенной зоны. Видно, что E_g для чистого Si составляет $\sim 1.1 \text{ эВ}$, а для BaSi_2 $\sim 0.67 \text{ эВ}$. После прогрева Si, имплантированного ионами Ba^+ с невысокой дозой ($D \leq 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$), в приповерхностном слое формируются регулярно расположенные нанокристаллические фазы BaSi_2 .

В таблице приведены оптимальные режимы ионной имплантации и отжига для получения НК BaSi_2 в двух разных глубинах монокристалла Si(111). После каждого цикла имплантации ионов образец прогревался при соответствующей температуре в течение 30 мин.

Из таблицы видно, что после прогрева Si, имплантированного ионами Ba^+ с $E_0 = 30 \text{ кэВ}$, нанокристаллические фазы в виде сфер формировались на глубине $25\text{--}30 \text{ нм}$. В обоих случаях до $D \approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$ эти фазы имеют форму, близкую к сферической. С дальнейшим ростом D границы соседних фаз перекрывают друг друга и начинают образовываться слои BaSi_2 . Однако

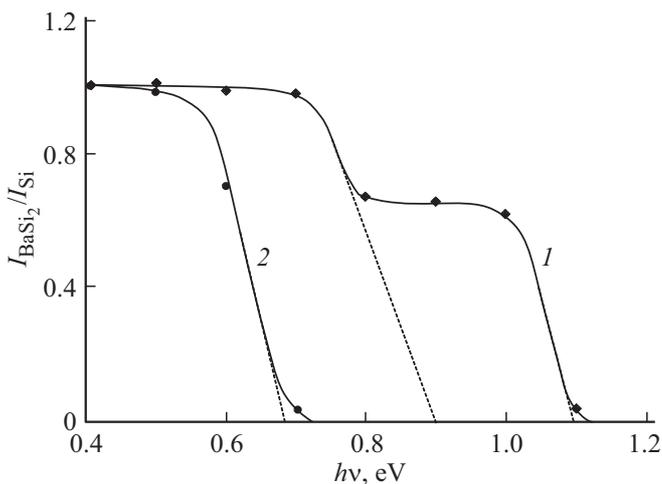


Рис. 3. Зависимость интенсивности проходящего света от энергии фотонов для Si с нанофазами $BaSi_2$ (кривая 1), и нанослоем $BaSi_2$ (кривая 2).

однородный по толщине слой $BaSi_2$ формируется при $D \approx 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

На рис. 3 приведена зависимость I_{BaSi_2}/I_{Si} от $h\nu$ для Si со скрытыми нанофазами $BaSi_2$, полученная имплантацией ионов Ba^+ с $E_0 = 20 \text{ кэВ}$ при $D = 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Усредненные значения расстояния между фазами, которые оценивались по растровой электронной микроскопии (РЭМ) — изображением, составляли $\sim 45\text{--}50 \text{ нм}$. Видно, что зависимость имеет ступенчатый характер и среднее значение E_g для нанокристаллов $BaSi_2$ составляет $0.8\text{--}0.85 \text{ эВ}$, а относительная площадь НК $BaSi_2$ в этих слоях Si $\sim 0.25\text{--}0.3$. Таким образом, варьируя дозу ионов в интервале $\sim 5 \cdot 10^{14}\text{--}5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, можно контролируемо изменять объемы нанокристаллических фаз в пределах от $\sim 10^{-19}$ до 10^{-18} см^3 . При этом ширина запрещенной зоны монотонно уменьшается от ~ 1 до $\sim 0.67 \text{ эВ}$. При $D \leq 10^{14} \text{ см}^{-2}$ нами не обнаружено образование нанокристаллических фаз $BaSi_2$ с хорошей стехиометрией. Кроме того, из-за малой концентрации атомов Ba на зависимости $I(h\nu)$ не наблюдается заметного уменьшения интенсивности проходящего света вплоть до значений $h\nu \sim 1 \text{ эВ}$. При $D > 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ наблюдается перекрытие границ отдельных кластерных фаз.

4. Заключение

Определены оптимальные режимы ионной имплантации и отжига для получения скрытых наноразмерных фаз и слоев $BaSi_2$ в приповерхностной области Si. С использованием метода спектроскопии поглощения света оценены ширина запрещенных зон и степень покрытия слоя нанофазами $BaSi_2$. Показано, что при дозе $D \leq 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ формируются наноразмерные фазы $BaSi_2$, и в них проявляются квантово-размерные

эффекты. При больших дозах $D = D_n = 10^{17} \text{ см}^{-2}$ формируется нанослой $BaSi_2$ толщиной $\sim 10\text{--}12 \text{ нм}$.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] B. Li, J. Liu. J. Appl. Phys., **105**, 084905 (2009). Doi: 10.1063/1.3110183
- [2] В.И. Рудаков, Ю.И. Денисенко, В.В. Наумов, С.Г. Симакин. Письма ЖТФ, **37** (3), 36 (2011).
- [3] В.Л. Дубов, Д.В. Фомин. Успехи прикладной физики, **4** (6), 599 (2016).
- [4] J.Sh. Chai, X.X. Zhu, J.T. Wang. J. Mater. Sci., **55**, 9483 (2020). Doi: org/10.1007/s10853-020-04685-5
- [5] D. Tsukahara, S. Yachi, H. Takeuchi, R. Takabe, W. Du, M. Baba, Y. Li, K. Toko, N. Usami, T. Suemasu. Appl. Phys. Lett., **108**, 152101 (2016).
- [6] N.G. Galkin, D.L. Goroshko, V.L. Dubov, D.V. Fomin, K.N. Galkin, E.A. Chusovitin, S.V. Chusovitina. Jpn. J. Appl. Phys., **59**, SFFA11 (2020). Doi: org/10.35848/1347-4065/ab6b76
- [7] K.O. Hara, Y. Hoshi, N. Usami, Y. Shiraki, K. Nakamura, K. Toko, T. Suemasu. Thin Sol. Films, **557**, 90 (2014).
- [8] Z.Z. Cheng, Z. Cheng, B. Xu. Chin. Phys. Lett., **24** (9), 2649 (2007).
- [9] Sh. Kishino, T. Imai, T. Iida, Y. Nakaishi, M. Shinada, Y. Takahashi, N. Hamada. J. Alloys Compd., **428**, 22 (2007).
- [10] X.X. Болтаев, Д.А. Ташмухамедова, Б.Е. Умирзаков. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, **4**, 24 (2014). Doi: 10.7868/S0207352814010107
- [11] Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, X.X. Курбанов. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, **7**, 91 (2011).
- [12] Д.М. Муродкобилов, Д.А. Ташмухамедова, Б.Е. Умирзаков. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, **10**, 58 (2013).
- [13] N.V. Alov. Meth. Phys. Res. B, **256** (1), 337 (2007).
- [14] Y.S. Ergashov, B.E. Umirzakov. Techn. Phys., **63** (12), 1820 (2018). Doi: 10.1134/S1063784218120058
- [15] K. Ivna, J. Piltaverlavana, R. Badovanic. Appl. Surf. Sci., **425**, 416 (2017).
- [16] A.S. Risbaev, J.B. Khujaniyazov, I.R. Bekpulatov, A.M. Rakhimov. J. Surf. Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, **11** (5), 994 (2017). Doi: 10.1134/S1027451017050135
- [17] I.G. Donskoy. Energy Systems Res., **2** (3), 55(2019).
- [18] К. Оура, Г.В. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зоотов, М. Катаяма. Введение в физику поверхности (М., Наука, 2006) с. 52.
- [19] F. Liao, S.L. Girshick, W.M. Mook, W.W. Gerberich, M.R. Zachariah. Appl. Phys. Lett., **86**, 171913 (2005).
- [20] J.A. Borders, S.T. Picraux, W. Beezhold. Appl. Phys. Lett., **18** (11), 509 (1971).

Редактор Г.А. Оганесян

Composition and electronic structure of hidden nanoscale phases and layers of BaSi₂ formed in the near-surface of Si

*B.E. Umirzakov*¹, *M.T. Normuradov*²,
*D.A. Normurodov*², *I.R. Bekpulatov*¹

¹ Tashkent State Technical University,
100095 Tashkent, Uzbekistan

² Karshi State University,
180103 Karshi, Uzbekistan

Abstract For the first time, nanoscale phases and layers of BaSi₂ were obtained by implantation of Ba⁺ ions with an energy of $E_0 = 20\text{--}30\text{ keV}$ in the surface layer of Si(111). In particular, it is shown that at a dose of $D \approx 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ nanophases with a band gap $E_g \approx 0.85\text{ eV}$ are formed, and at $D \approx 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ a BaSi₂ nanolayer with $E_g = 0.67\text{ eV}$. The composition and structure of the barium disilicide nanostructure were investigated by light absorption spectroscopy by Auger electron spectroscopy, and the X-ray surface morphology was studied by scanning electron microscopy. The optimal modes of ion implantation and annealing for obtaining nanoscale phases and layers of BaSi₂ in the near-surface region of Si have been established. Using the method of light absorption spectroscopy, the band gap and the degree of coverage of the layer with BaSi₂ nanophases were estimated. It has been shown that at a dose of $D \geq 6 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ the nanolayer of BaSi₂.