

Исследование структуры и свойств гетероструктурных нанопленок, созданных методами эпитаксии и ионной имплантации

© Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, М.К. Рузибаева, А.К. Ташатов, С.Б. Донаев, Б.Б. Мавлянов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН Республики Узбекистан,
100125 Ташкент, Узбекистан
e-mail: mavluda_r@mail.ru

(Поступило в Редакцию 23 мая 2012 г. В окончательной редакции 29 января 2013 г.)

Построена зонно-энергетическая диаграмма многослойных нанопленочных систем, созданных на основе Si, GaAs, CaF₂. Определены оптимальные режимы получения однородных пленок сложного состава.

Введение

Граница раздела между двумя разными материалами представляет научный и практический интерес. Большинство приборов и устройств твердотельной микроэлектроники создаются на основе структур типа металл–полупроводник–диэлектрик (М–П–Д или М–Д–П). Только в идеальном случае граница раздела между твердыми телами может быть резкой. На самом деле переход оказывается не резким, формируется размытая граница раздела, т.е. переходная область. Ширина переходного слоя и его состав, электронная и кристаллическая структуры и физические свойства зависят от типа и параметров кристаллической решетки, от степени легирования, от энергий связи между атомами, от температурного коэффициента расширения и от ряда других факторов контактирующих материалов.

Роль переходного слоя становится особенно заметной, когда используются тонкопленочные структуры. Поэтому большое количество экспериментальных и теоретических работ [1,2] посвящено комплексному исследованию структуры и свойств МДП- и ПДП-структур. Наиболее важным является построение энергетической диаграммы многослойной системы. При построении таких диаграмм обычно принимается ряд допущений. В частности, в случае М–П-контакта делаются следующие допущения: 1) переход между ними — однородный и резкий, 2) поверхностные состояния отсутствуют, 3) полупроводник однородный вплоть до границы раздела, 4) справедливо однородное приближение, 5) энергетические параметры полупроводника не зависят от уровня легирования (следовательно, от уровня Ферми) [3].

В случае контакта полупроводник–полупроводник энергетическая диаграмма границы раздела строится на основе модели Шокли–Андерсона [3,4]. При этом делаются следующие допущения: 1) плотность пограничных состояний в запрещенной зоне очень мала, 2) на границе происходит разрыв и сдвиг краев зон проводимости и валентной зоны, 3) легирование влияет лишь на изгиб, но не на разрыв зон.

Ранее нами изучены состав, структура и свойства нанопленочных гетероструктур CoSi₂/Si, Ga_{1-x}Ba_xAs/

GaAs, CaF₂/Si и Ca_{1-x}Ba_xF₂/CaF₂ [5–8]. Результаты этих исследований показали, что электронная структура полупроводниковых нанопленок практически не меняется при $\theta \geq 10$ –15 nm. Можно полагать, что в этом случае размерные эффекты могут проявляться при толщине $\theta \leq 10$ nm. В частности, ширина запрещенной зоны CoSi₂, полученного методом ионной имплантации с последующим отжигом при $\theta \leq 4$ –5 nm, увеличивается на 0.1 eV [5]. Однако весьма сложным является вопрос построения зонно-энергетической диаграммы границы раздела полупроводник–полупроводник и полупроводник–диэлектрик. В настоящее время такая диаграмма построена только для системы Si–SiO₂. Поэтому основной целью настоящей работы является построение энергетической зонной диаграммы многослойных тонкопленочных систем, созданных методами молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Согласующиеся переходные слои созданы методом ионной имплантации в сочетании с отжигом. Для исключения влияния квантово-размерных эффектов и с учетом того, что однородные МЛЭ-пленки формируются при $\theta \leq 5$ –6 nm, энергетическая зонная диаграмма построена для пленок GaAs, Si и CaF₂ с толщиной $\theta \geq 20$ nm.

Техника и методика эксперимента

Гетероэпитаксиальные пленки CoSi₂/Si, Si/CaF₂ и GaAs/CaF₂ толщиной $\theta = 10$ –100 nm получены методом МЛЭ в одинаковых сверхвысоковакуумных условиях. Ионная имплантация использовалась для получения пленки CoSi₂ с $\theta \leq 10$ nm и для создания согласующихся слоев между пленками GaAs и CaF₂. Элементный и химический составы исследуемых образцов определялись методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС). Для изучения электронной структуры использованы методы ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) и спектроскопии упруго отраженных медленных электронов (СУОЭ). Фотоэлектронные спектры снимались при $h\nu \approx 10.8$ eV. Степень разупорядочения поверхности Si при ионной имплантации и его кристаллизация при отжиге, тип и параметры решетки изучались методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ). Изме-

нения топографии поверхности определялись по картинам растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью микроскопа ISM-6490 с разрешением 8–10 nm.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Сначала на основе данных УФЭС и ДБЭ определены параметры энергетических зон и кристаллических решеток МЛЭ пленок CoSi_2/Si , Si/CaF_2 , $\text{CoSi}_2/\text{CaF}_2$ и CaF_2/GaAs (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что Si , CoSi_2 и CaF_2 обладают близкими по значению постоянными решетки, поэтому при создании эпитаксиальных слоев на основе этих материалов не было необходимости в создании согласующих слоев на их границе. Однако результаты ЭОС показали, что из-за взаимодиффузии атомов на границах CoSi_2/Si и Si/CaF_2 образуются узкие переходные слои ($\theta = 5\text{--}10\text{ nm}$) с изменяющимся составом типа Co-Si и Ca-Si-F соответственно. CoSi_2 имеет малое удельное сопротивление, характерное для металлов. Известно, что при контакте М–П в зависимости от работы выхода и типа легирующей примеси могут образоваться либо омические, либо выпрямляющие контакты. Наши исследования показали, что CoSi_2 , хотя обладает металлическими свойствами, однако энергетические характеристики системы $\text{CoSi}_2/\text{Si}_2$ очень близки к характеристикам системы полупроводник–полупроводник. Поэтому для построения энергетической зонной диаграммы контакта $\text{CoSi}_2/\text{Si}_2$ модель Шокли–Андерсона подходит больше, чем модель Бардина. Эта модель также использовалась для границы Si/CaF_2 . Согласно модели Шокли–Ан-

Таблица 1. Параметры энергетических зон и кристаллических решеток исследуемых пленок

Исследуемая пленка	Толщина пленки θ , nm	Φ , eV	ϕ , eV	E_g , eV	χ , eV	a , nm	ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$
Si	50	5.1	4.1	1.1	4.0	0.543	10
CoSi_2	40	4.5	4.5	0.5	4.0	0.541	$20 \cdot 10^{-6}$
CaF_2	40	10.1	5.0	9.1	1.0*	0.546	$4 \cdot 10^{14}$
GaAs	20	5.4	5.3	1.4	4.0	0.564	15

Примечание. * — для CaF_2 значение $\chi = 1$ условно. Φ — фотоэлектронная работа выхода, ϕ — термоэлектронная работа выхода, E_g — ширина запрещенной зоны, χ — сродство к электрону, a — параметр решетки, ρ — удельное сопротивление.

Таблица 2. Параметры энергетических зон многокомпонентных систем $\text{CoSi}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2$ и $\text{CoSi}_2/\text{CaF}_2/\text{GaAs}$

Параметры, eV	$\text{CoSi}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2$		$\text{CoSi}_2/\text{CaF}_2/\text{GaAs}$	
	Для контакта			
	CoSi_2/Si	Si/CaF_2	$\text{CoSi}_2/\text{CaF}_2$	CaF_2/GaAs
ΔE_c	0.5	3	3.5	3
ΔE_v	0.1	4	4.6	3.7

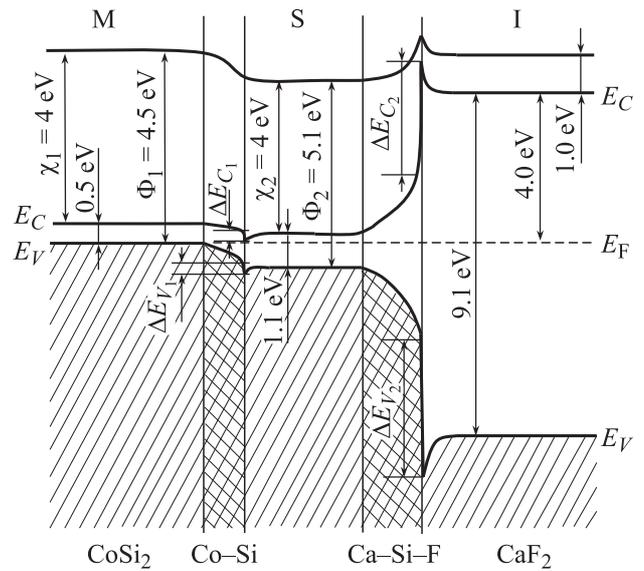


Рис. 1. Энергетическая зонная диаграмма многослойных систем $\text{CoSi}_2/\text{Co}_x\text{Si}_y/\text{Si}/\text{Ca}_x\text{Si}_{1-x}\text{F}_2/\text{CaF}_2$.

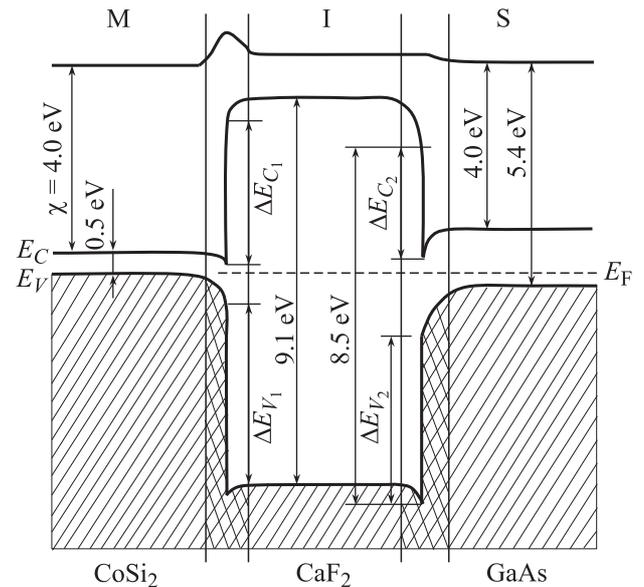


Рис. 2. Энергетическая зонная диаграмма многослойной системы $\text{CoSi}_2/\text{CaF}_2/\text{GaAs}$.

дерсона, после установления контакта между двумя полупроводниками происходит выравнивание уровней Ферми E_F путем перемещения электронов из одного материала в другой. На основе данных табл. 1 построены зонно-энергетические диаграммы исследуемых многослойных систем (рис. 1, 2). С учетом вышеизложенного энергетическая диаграмма системы $\text{CoSi}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2$ построена следующим образом (рис. 1). Положения уровней Ферми для всех пленок системы установлены в одну линию. Пленка CoSi_2 является вырожденным полупроводником p -типа, поэтому для нее положение E_v

Таблица 3. Оптимальные режимы получения многокомпонентных МЛЭ-пленок

Пленка/ подложка	Толщина пленок, nm	Оптимальная температура формирования, К	Однородность пленки	Кристаллическая структура	Предельные режимы	
					T_k , К	I_e^k , $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
CoSi ₂ /Si	5	850	Островковая	Кубическая	900	—
	20	900	90%	—"–	—	—
	80	900–950	80%	—"–	1000	2.0
Si/CoSi ₂	20	900	90%	—"–	950	2.0
CaF ₂ /Si	10	1000	90%	—"–	—	—
	80	1000	90–100%	—"–	100	3.2
GaAs/CaF ₂	20	850	80–90%	—"–	90	1.8

совпадает с положением E_F . В работе использованы пленки Si *n*-типа, следовательно, E_c кремния расположено вблизи E_F . Термоэлектронная работа выхода CaF₂ составляет ~ 5 eV, вследствие чего E_F находится в средней части запрещенной зоны диэлектрика. На границах раздела CoSi₂/Si и Si/CaF₂ образуются пространственные заряды, что приводит к изгибу зон. Наибольшее значение изгиба зон V_0 , которое имеет место на поверхности полупроводника, можно определить по формуле:

$$V_0 = \varphi_B - (E_c - E_F),$$

где φ_B — высота потенциального барьера между CoSi₂–Si (а также Si–CaF₂), E_c — дно зоны проводимости Si в объеме. В случаях полупроводник–полупроводник и полупроводник–диэлектрик на границе в основном наблюдается разрыв краев зон. Шокли и Андерсон предлагают определять разрыв краев зон проводимости по разности значений электронного сродства двух полупроводников:

$$\Delta E_c = \chi_1 - \chi_2.$$

Предполагая справедливой одноэлектронную теорию, имеем

$$\Delta E_g = \Delta E_c - \Delta E_v,$$

где $\Delta E_g = E_{g2} - E_{g1}$ — разность ширин запрещенных зон. Учитывая соотношение

$$\Phi = \chi + E_g,$$

получаем для разрыва краев валентных зон

$$\Delta E_v = \Phi_2 - \Phi_1.$$

По этим формулам определены параметры ΔE_c и ΔE_v для исследуемых многослойных систем (табл. 2).

Аналогичным образом построена зонная диаграмма системы CoSi₂/CaF₂/GaAs. В отличие от предыдущего случая, в системе CoSi₂/CaF₂/GaAs постоянные решетки CaF₂ ($a = 0.546$ nm) и GaAs ($a = 0.563$ nm) существенно отличаются друг от друга. Поэтому в приповерхностной области CaF₂ создан переходный согласующий слой типа Ca–Ba–F₂ путем имплантации ионов Ba

в CaF₂ с $E_0 = 1.0$ keV в сочетании с температурным прогревом до $T \approx 1000$ К. Толщина слоя составляла примерно 10–12 nm. При этом на самой поверхности образуется трехкомпонентное соединение с примерным составом Ca_{0.6}Ba_{0.4}F₂, постоянная решетки которого равна ~ 0.560 nm. С глубиной концентрация бария и соответственно значение постоянной решетки монотонно уменьшается (слой Ca_{1-x}Ba_xF₂ на рис. 2 не показан).

Определены также оптимальные режимы получения сплошных однородных эпитаксиальных пленок (табл. 3).

Видно, что однородность МЛЭ-пленок в пределах 80–100%. Такие совершенные однородные пленки в случае силицидов и GaAs получены, начиная с толщины $\theta \sim 10$ nm, а в случае CaF₂ с $\theta \sim 5$ nm. Стабильность состава этих пленок к внешним воздействиям немного ниже, чем пленок, полученных методом термодиффузии. Так, например, свойства МЛЭ-пленки CoSi₂ толщиной 80 nm не изменяются до $T = 900$ К, а ТФЭ-пленки CoSi₂ — до $T = 1000$ К.

Заключение

Результаты экспериментальных исследований показали, что молекулярно-лучевая эпитаксия в сочетании с ионной имплантацией является удобным способом формирования многослойных систем, параметры решеток которых заметно отличаются друг от друга. При этом ионная имплантация и последующий отжиг в основном используются для создания согласующихся переходящих слоев между пленками GaAs и CaF₂. В настоящей работе изучены электронная и кристаллическая структуры нанопленок Si, CoSi₂, CaF₂, GaAs и впервые оценены значения разрыва краев энергетических зон ΔE_c и ΔE_v на границе гетероструктур CoSi₂/Si, Si/CaF₂, CoSi₂/CaF₂ и CaF₂/GaAs. Установлено, что на границах МЛЭ-пленок CoSi₂/Si и Si/CaF₂ образуются переходные слои с толщиной 10–12 nm. Впервые построены примерные зонно-энергетические диаграммы многослойных нанопленок Si/CaF₂ и CoSi₂/CaF₂/GaAs. Определены оптимальные режимы МЛЭ-роста многокомпонентных нанопленок CoSi₂/Si, Si/CoSi₂, CaF₂/Si, GaAs/CaF₂.

Список литературы

- [1] *Chang L.L., Ploog K.* Molecular beam epitaxy and heterostructures. Martinus Nijhoff Publishers, 1985. 582 с.
- [2] *Miller R.C., Tsang W.T.* // Appl. Phys. Lett. 1981. Vol. 39. P. 334.
- [3] *Bechstedt F., Enderlein R.* Semiconductor surfaces and interfaces. Akademie-Verlag Berlin, 1988. 486 с.
- [4] *Milnes A.G., Feucht D.L.* Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions. NY: Academic Press, 1972. 463 p.
- [5] *Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Курбанов Х.Х.* // Поверхность. 2011. № 7. С. 91–95.
- [6] *Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A.* // Surface Investigation. 2001. Vol. 16. P. 731–736.
- [7] *Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Boltaev E.U., Dzhurakhalov A.A.* // Mater. Sci. Engineer. B. 2003. Vol. 101. P. 124–127.
- [8] *Умирзаков Б.Е., Ташиатов А.К., Ташмухамедова Д.А., Нормурадов М.Т.* // Поверхность. 2004. № 12. С. 90–94.