

Состав и свойства наноразмерных структур Si, созданных на поверхности CoSi₂/Si(111) бомбардировкой ионами Ar⁺

© *Ё.С. Эргашов*

Ташкентский государственный технический университет,
100095 Ташкент, Узбекистан
e-mail: yergashev@mail.ru

(Поступило в Редакцию 7 июля 2016 г.)

Работа посвящена изучению изменения состава и структуры поверхностных слоев CoSi₂/Si(111) при бомбардировке ионами Ar⁺ с последующим отжигом. Показано, что при низких дозах ($D \leq 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) на поверхности CoSi₂ формируются нанокластерные фазы, обогащенные атомами Si, а при высоких дозах — нанопленка чистого Si.

Введение

Создание электронных приборов нового поколения в основном определяется получением новых материалов (нанокристаллов, нанопленок, наноматериалов) и нанослоистых структур с заданными физическими свойствами. В связи с этим необходимо интенсивно развивать технологии создания новых нанопленок и нанокристаллов, свойства которых резко отличаются от свойств объемных материалов. Для получения наноразмерных структур на поверхности различных материалов используются методы ионной имплантации, лазерной абляции, молекулярно-лучевой эпитаксии, твердофазной эпитаксии, литографии (ионной, электронной, фотонной) и др. [1–3]. На основе нанолитографии уже получены нанотранзисторы, лазеры, чипы для компьютеров, наномеханические системы, фотоэлектрические преобразователи, приборы для диагностики и нейрохирургии.

В работах [4–6] показано, что низкоэнергетическая бомбардировка CoSi₂ и SiO₂ ионами Ar⁺ позволяет получить на поверхности этих соединений наноразмерные фазы Si.

Цель настоящей работы — изучение состава и структуры поверхности CoSi₂ с нанокристаллами и нанопленкой Si, полученных бомбардировкой Ar⁺ в сочетании с отжигом, а также изучение профилей распределения атомов Si по глубине системы Si–CoSi₂–Si(111).

1. Методика эксперимента

Объектами исследования являлись пленки CoSi₂/Si(111) с нанокристаллами и нанопленкой Si. Толщина пленки CoSi₂ h во всех случаях составляла $\sim 500 \text{ \AA}$. Энергия ионов Ar⁺ варьировала в пределах $E_0 = 0.5\text{--}5 \text{ keV}$, а их доза — $D = 10^{14}\text{--}10^{17} \text{ cm}^{-2}$. При малых дозах ($D \leq 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) формировались нанокластерные фазы Si, а при высоких дозах ($D \geq 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) нанопленки Si. После ионной бомбардировки проводился температурный или лазерный отжиг. Исследования проводились с использованием

методов оже-электронной спектроскопии (ОЭС), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС), дифракции быстрых электронов (ДБЭ). Поверхностный диаметр ионно-облученного участка составлял $\sim 1.5\text{--}2 \text{ mm}$, а диаметры электронного пучка и светового луча, падающего на поверхность — $0.5\text{--}0.6 \text{ mm}$. Профили распределения атомов по глубине определялись методом ОЭС в сочетании с травлением поверхности ионами Ar⁺ ($E_0 = 3 \text{ keV}$, угол падения относительно нормали $80\text{--}85^\circ$).

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены профили распределения атомов Si по глубине h нанопленочной структуры Si–CoSi₂–Si(111). Поверхностная пленка Si получена бомбардировкой пленки CoSi₂/Si(111) ионами Ar⁺ с $E_0 = 2.5 \text{ keV}$ при $D = 8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Из рис. 1 видно, что для исходной пленки CoSi₂ поверхностная кон-

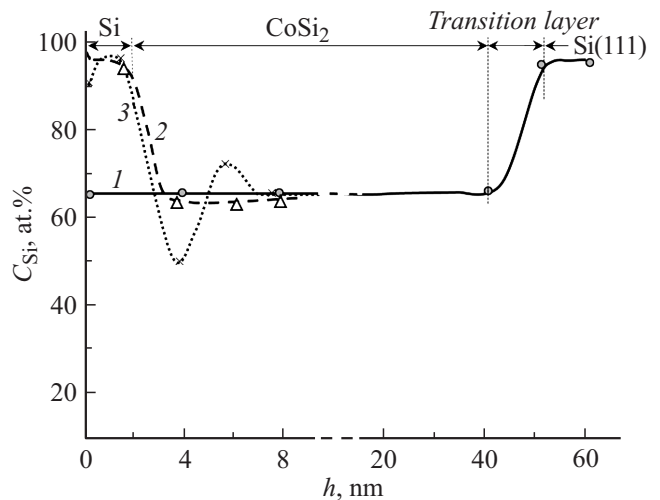


Рис. 1. Профили распределения атомов Si по глубине для системы CoSi₂/Si(111): 1 — исходная система, 2 — после бомбардировки ионами Ar⁺ с $E_0 = 2.5 \text{ keV}$ при $D = 8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 3 — после прогрева при $T = 900 \text{ K}$.

центрация кремния C_{Si} составляет 65–68 at.%, которая практически не меняется до глубины 500 Å. После ионной бомбардировки концентрация Si в поверхностном слое (h = 0–25 Å) увеличивается до 95–100 at.%, затем с ростом глубины резко уменьшается и на глубине h = 40 Å составляет всего лишь 20–25 at.%. В интервале h = 40–80 nm концентрация Si немного увеличивается, проходя через максимум при h = 60 Å. Начиная с h ≈ 80–100 Å, C_{Si} устанавливается на уровне 60–67 at.%, что характерно для соединения CoSi₂. Приведенные данные еще раз подтверждают тот факт, что при бомбардировке CoSi₂ ионами Ag⁺ происходит разложение CoSi₂ на составляющие и атомы Si диффундируют к поверхности и образуется слой чистого Si, следовательно, приповерхностная область h ≈ 30–60 Å (область ниже слоя Si) обогащается атомами Co [4]. После прогрева при T = 900 K в течение 1 h в интервале h = 0–20 Å формируется пленка чистого Si, в интервале h = 20–40 Å концентрация Si уменьшается от 100 до ~ 60–62 at.%, а

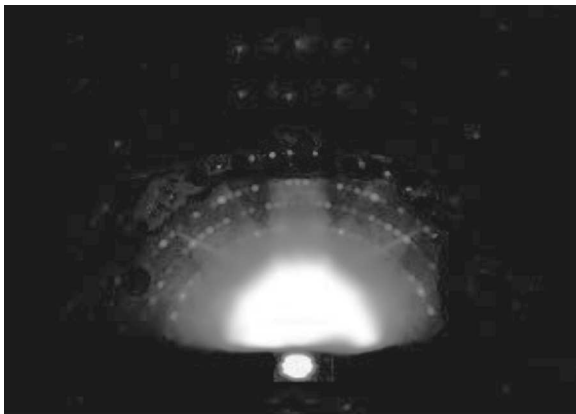


Рис. 2. Электронограммы поверхности CoSi₂/Si(111) с эпитаксиальной нанопленкой Si.

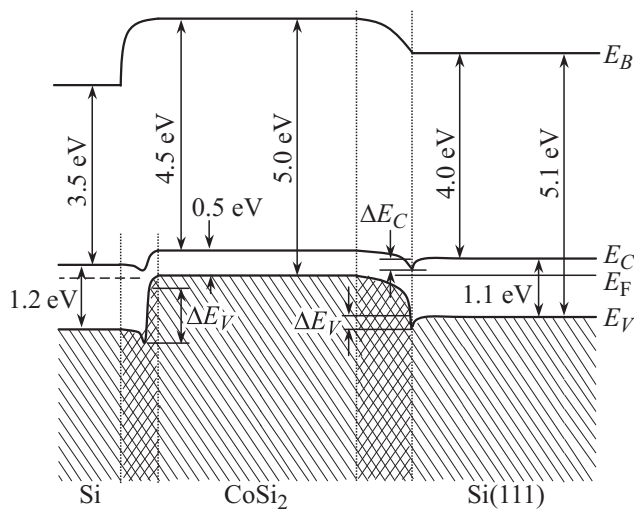


Рис. 3. Энергетическая зонная диаграмма для системы Si/CoSi₂/Si(111).

Параметры энергетических зон тонких пленок Si и CoSi₂ и ширина переходного слоя (Δh) на границе Si/CoSi₂ и CoSi₂/Si(111)

Параметры	Si(h = 2.0), nm	CoSi ₂ (h = 50.0), nm	Si(111)
E _g , eV	1.1–1.2	0.5	1.1
E _v , eV	4.7	5.0	5.1
χ, eV	3.5	4.5	4
ΔE _c , eV	0.1		0.5
ΔE _v , eV	0.3		0.1
Δh, Å	15–20		60–80

в интервале h = 40–100 Å — немного увеличивается, устанавливаясь на уровне ~ 65–67 at.%. Отметим, что ионная бомбардировка и последующий прогрев практически не влияют на зависимость C_{Si}(h) при h > 100–150 Å. Вследствие некоторой взаимодиффузии на границе CoSi₂/Si(111) образуется переходной слой с толщиной ~ 60–80 Å. Известно [4], что поверхность чистой пленки CoSi₂(111) имеет монокристаллическую структуру, характерную для фасетированных поверхностей, которая после ионной бомбардировки полностью разупорядочивается. Постимплантационный отжиг в течение 30 min при T = 900 K приводит к полной кристаллизации аморфизированной области системы (рис. 2) и образованию гетероэпитаксиальной пленочной структуры типа Si/CoSi₂/Si(111). Дальнейшее увеличение температуры приводило к улучшению кристалличности поверхности, однако наблюдались интенсивная диффузия Co к поверхности и изменение стехиометрического состава CoSi₂ в целом.

В таблице приведены параметры энергетических зон тонких пленок Si, CoSi₂ и ширина переходного слоя на границе Si/CoSi₂ и CoSi₂/Si(111). Значения ширины запрещенной зоны E_g, положения потолка валентной зоны E_v определялись методом УФС. Значения сродства к электрону (χ) оценивались по формуле χ = E_v – E_g. Разрыв краев зон проводимости по разности значений электронного сродства двух полупроводников [7]

$$\Delta E_c = \chi_1 - \chi_2. \quad (1)$$

Предполагая справедливой одноэлектронную теорию, имеем ΔE_g = ΔE_c – ΔE_v, где ΔE_g = E_{g2} – E_{g1} — разность ширин запрещенных зон. Учитывая соотношение Φ = χ + E_g, получаем для разрыва краев валентных зон

$$\Delta E_v = \Phi_2 - \Phi_1. \quad (2)$$

Согласно этим формулам, для контакта нанопленки Si/CoSi₂: –ΔE_c = 0.3 eV, ΔE_v = 0.1 eV, а для контакта CoSi₂/Si(111): ΔE_c ≈ 0.5 eV, ΔE_v ≈ 0.1 eV.

Как видно из таблицы, несмотря на то что CoSi₂ и Si имеют близкие постоянные решетки вследствие

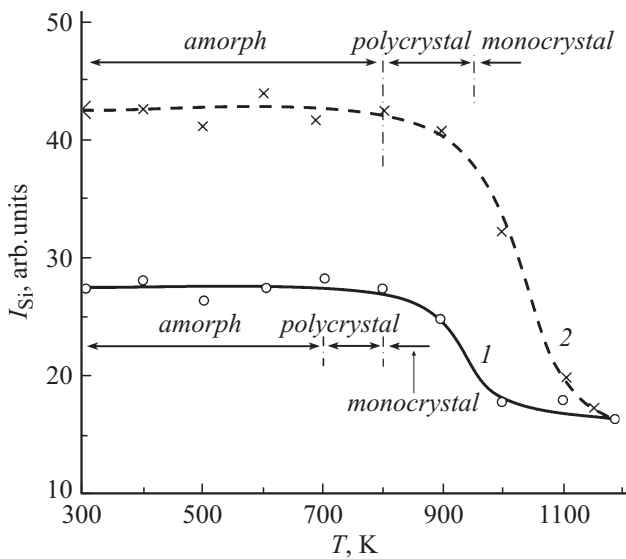


Рис. 4. Зависимость интенсивности оже-пика Si ($E = 1619$ eV) от температуры для: 1 — CoSi₂ с наночастицами Si с $d \approx 5\text{--}10$ nm, 2 — CoSi₂ с нанопленкой Si с толщиной $h = 0.8\text{--}1.0$ nm.

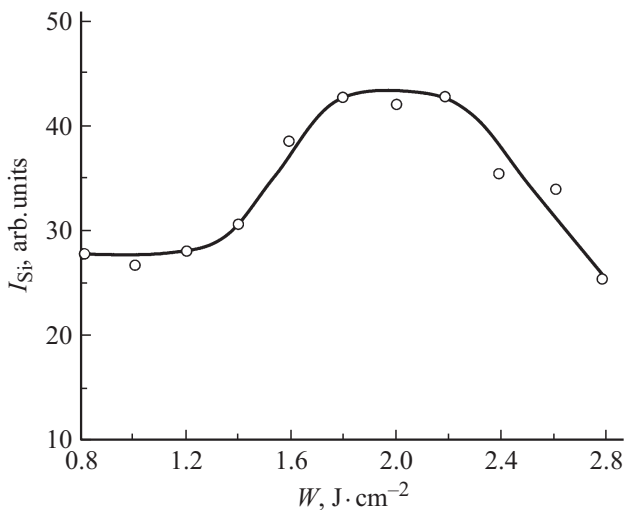


Рис. 5. Зависимость интенсивности оже-пика Si от плотности энергии лазерного излучения для пленки CoSi₂/Si с нанокристаллами Si с $d \approx 5\text{--}10$ nm.

некоторой взаимодиффузии атомов на границе Si/CoSi₂ и CoSi₂/Si(111) формируются небольшие переходные области.

На рис. 3 приведена примерная энергетическая диаграмма системы Si(111)/CoSi₂/Si(111). Для построения энергетической зонной диаграммы контакта Si/CoSi₂/Si мы пользовались моделью Шокли–Андерсона [7]. Согласно этой модели, после установления контакта между двумя полупроводниками происходит выравнивание уровней Ферми E_F путем перемещения электронов из одного материала в другой. Образование слоя простран-

ственного заряда вблизи границы раздела сопровождается изгибом зон.

На рис. 4 приведены зависимости интенсивности оже-пика кремния (1619 eV) ISi от T для наночастиц Si с диаметрами 5–10 nm и пленки Si, полученные на поверхности CoSi₂ бомбардировкой ионами Ar⁺ с $E_0 = 1$ keV. Толщина Si в обоих случаях составляла 0.8–1.0 nm. Отметим, что в первом случае поверхность является частично, а во втором случае — полностью аморфизированной. На рис. 4 приведен также интервал температур, при котором Si переходит из аморфной фазы в кристаллическую. Видно, что в случае наночастиц концентрация Si и структура поверхности до $T \approx 700$ K практически не изменяется. В интервале $T \approx 700\text{--}800$ K концентрация Si немного уменьшается, и структура становится характерной для поликристаллов. Монокристаллическая структура поверхности устанавливается, начиная с $T \approx 800$ K. С дальнейшим ростом T происходит интенсивная десорбция Si с поверхности, которая продолжается до $T \approx 1000$ K. В случае пленки Si десорбция Si и переход к монокристаллической структуре начинается при более высоких температурах (при $T \approx 1000$ K). Поверхность CoSi₂ очищается от пленки Si при $T \approx 1100$ K. Дальнейший рост температуры приводит к разложению CoSi₂.

На рис. 5 приведена зависимость интенсивности оже-пика Si от плотности импульсного лазерного излучения W для CoSi₂ с наночастицами Si с диаметрами $d \approx 5\text{--}10$ nm. В отличие от температурного прогрева в этом случае, начиная с $W \approx 1.2$ J·cm⁻², концентрация Si на поверхности увеличивается. Это увеличение продолжается до $W \approx 1.6\text{--}1.8$ J·cm⁻², затем в интервале $W \approx 1.8\text{--}2.2$ J·cm⁻² не меняется. При $W \geq 2.2$ J·cm⁻² концентрация Si резко уменьшается.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. По-видимому, начиная с $W \approx 1.2$ J·cm⁻², происходит разложение CoSi₂ находящихся на участках поверхности, не подвергнутых бомбардировке ионами Ar⁺. С ростом W увеличиваются размеры этих участков. В интервале $W \approx 1.8\text{--}2.2$ J·cm⁻² вся поверхность покрывается эпитаксиальной пленкой Si с толщиной 0.8–1.0 nm. Однако результаты анализа АСМ-изображений показывают, что вплоть до $W \approx 2.0$ J·cm⁻² наблюдается островковый рост пленки Si и неровности поверхности достигают до 3–4 nm. Для получения зеркально гладкой поверхности после лазерной обработки необходимо будет проводить кратковременный температурный отжиг при $T \approx 1200$ K.

Заключение

На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Методом бомбардировки ионами Ar⁺ в поверхностной области пленки CoSi₂/Si(111) получены эпитаксиальные нанокристаллические фазы и нанопленки Si с толщиной от 1.0–2.5 nm. Показано, что опти-

мальная энергия ионов лежит в пределах 0.5–3 keV, а температура отжига равна 850–900 К. При дозах $D = 10^{14} - 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ формируются нанокристаллические фазы Si с поверхностными диаметрами в пределах 10–30 nm, а при $D \geq 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ однородная сплошная пленка Si.

2. Показано, что лазерный отжиг системы CoSi₂ с наночастицами Si в интервале плотности энергии лазерного излучения $W = 1.2 - 1.8 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ приводит к увеличению концентрации атомов Si, что объясняется разложением CoSi₂ находящихся на участках, не подвергнутых бомбардировке ионами Ar⁺. При $W \approx 2.2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ вся облучаемая поверхность CoSi₂ ($d = 1 \text{ mm}^2$) покрывается эпитаксиальной пленкой Si с толщиной 0.8–1.0 nm. Для получения зеркально гладкой поверхности необходимо было проводить кратковременный прогрев при $T = 1200 \text{ K}$.

3. Определены параметры энергетических зон Si и CoSi₂, оценены разрывы краев зон проводимости и валентной зоны, а также ширина переходного слоя на границе раздела Si/CoSi₂ и CoSi₂/Si(111). На основе полученных данных построена примерная зонно-энергетическая диаграмма системы Si/CoSi₂/Si(111).

Список литературы

- [1] *LaVia F., Ravesi S., Terrasi A., Spinella C.* // Appl. Surf. Sci. 1993. Vol. 73. P. 135–140.
- [2] *Zaporozhenko V.I., Vojtusik S.S., Stepanova M.G., Zagorenko A.I.* // Surf. Sci. Vol. 251–252. 1991. P. 159–164.
- [3] *Рудаков В.И., Денисенко Ю.И., Наумов В.В., Симакин С.Г.* // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 3. С. 36–44.
- [4] *Донаев С.Б., Таиатов А.К., Умирзаков Б.Е.* // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 4. С. 95–98.
- [5] *Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Khurbanov Kh.Kh.* // J. Surf. Investigat. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniq. 2011. Vol. 5. N 4. P. 693–696.
- [6] *Болтаев Х.Х., Таимухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 1. С. 24–29.
- [7] *Бехштедт Ф., Эндерлайн Р.* Поверхности и границы раздела полупроводников. / Пер. с англ. М.: Мир, 1996. 486 с.