

## Электронные и оптические свойства нанопленок NiSi<sub>2</sub>/Si

© Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, А.К. Ташатов, Н.М. Мустафоева

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

Поступило в Редакцию 16 мая 2018 г.  
В окончательной редакции 2 октября 2018 г.  
Принято к публикации 14 ноября 2018 г.

Определены оптимальные условия ионной имплантации и последующего отжига для получения наноразмерных пленок NiSi<sub>2</sub>/Si (111) с толщиной 3.0–6.0 nm. Показано, что зонно-энергетические параметры и оптические свойства, характерные для толстых пленок NiSi<sub>2</sub>, начинают устанавливаться с  $d = 5.0–6.0$  nm.

DOI: 10.21883/JTF.2019.05.47481.192-18

Пленки CoSi<sub>2</sub> и NiSi<sub>2</sub>, полученные методами молекулярно-лучевой эпитаксии и твердофазной эпитаксии, широко используются в создании МДП- и ПДП-структур, транзисторов с проникающей и металлической базами, барьерных слоев и омических контактов. Поэтому получению и изучению состава, структуры и свойств тонких пленок силицидов, особенно CoSi<sub>2</sub>, посвящено большое число работ [1–7]. В этих системах толщина пленки силицидов составляет не менее 30–50 nm. Уменьшение толщины этих пленок способствует созданию сверхвысокочастотных транзисторов и интегральных схем, работающих с предельной частотой > 100 GHz. Одним из перспективных методов получения нанокристаллов и нанопленок с толщиной  $d < 5–10$  nm на поверхности полупроводников является низкоэнергетическая ионная имплантация [8–11]. В частности, в [10,11] имплантацией ионов Co<sup>+</sup> в сочетании с отжигом на поверхности и в приповерхностном слое Si получены наноструктуры и нанопленки CoSi<sub>2</sub>. Изучены их состав, структура, электронные свойства и выяснены основные механизмы формирования слоев CoSi<sub>2</sub>.

В настоящей работе впервые исследованы основные физические свойства наноразмерных структур NiSi<sub>2</sub>, созданных на поверхности Si методом низкоэнергетической ионной имплантации.

### Методика экспериментов

Объектами исследования являлись монокристаллические образцы *n*-типа Si (111). Перед ионной имплантацией кремниевые образцы очищались прогревом при вакууме  $P = 10^{-7}$  Pa сначала длительно (2–3 h) при  $T = 1100$  K и затем кратковременно при  $T = 1400$  K. Имплантация ионов Ni проводилась с энергией  $E_0 = 1–5$  keV при дозе насыщения ( $D = (6–8) \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>). Элементный и химический составы поверхности определяли методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС), электронная структура (параметры энергетических зон, плотность состояния валентных

электронов) — методами ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) и снятия зависимости  $I(h\nu)$ , где  $I$  — интенсивность света, проходящая через образец,  $h$  — энергия фотонов ( $h\nu = 0.2–1.5$  eV). Профили распределения атомов по глубине определялись методом ОЭС в сочетании с травлением поверхности ионами Ag<sup>+</sup>. Более подробное описание методики эксперимента приведено в [10].

### Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 приведены концентрационные профили распределения Ni по глубине Si, имплантированного ионами Ni<sup>+</sup> с  $E_0 = 1$  keV при дозе насыщения  $D = 6 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> измеренных до и после прогрева при  $T = 900$  K. Видно, что после ионной имплантации (кривая 1) концентрация Ni на поверхности составляет 45–50 at.% и до глубины 3.0–3.5 nm заметно не меняется, затем монотонно уменьшается и при

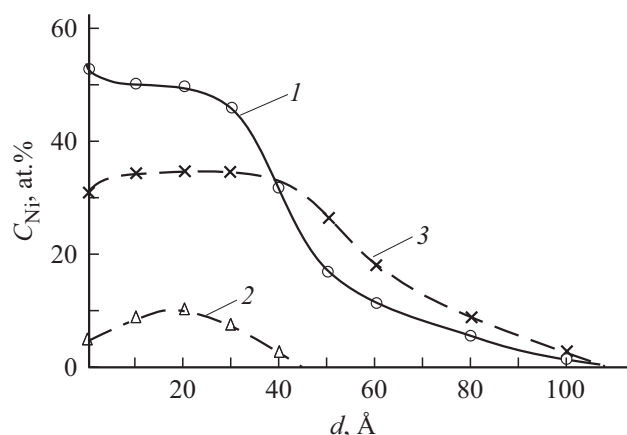


Рис. 1. Профили распределения концентрации Ni (кривая 1) и Ni + Si (кривая 2) по глубине Si, имплантированного ионами Ni с  $E_0 = 1$  keV при дозе  $D = 6 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> до (1, 2) и после прогрева при  $T = 900$  K (3).

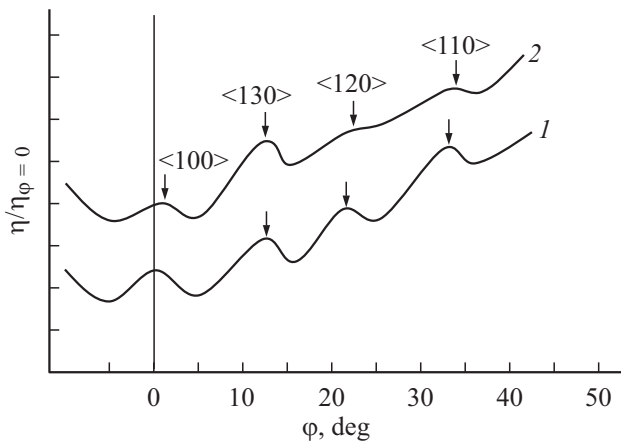


Рис. 2. Зависимости  $\eta/\eta_{\varphi=0}$  от угла падения электронов  $E_e = 2 \text{ keV}$ . 1 — Si; 2 — NiSi<sub>2</sub>/Si.

$d = 9.0\text{--}10.0 \text{ nm}$  равняется нулю (в пределах чувствительности ОЭС). При этом приповерхностные слои полностью разупорядочиваются. В ионно-легированном слое содержатся не связанные атомы Si и Ni, а также соединения типа Ni + Si. Мы попытались оценить концентрацию этих компонент в различных глубинах ионно-имплантированного слоя по относительному изменению положения и интенсивности пиков L<sub>23</sub>VV и M<sub>3</sub>VV. Из рис. 1 кривой 2 видно, что зависимость  $C_{\text{Ni+Si}}(d)$  проходит через максимум в области  $d = 1.5\text{--}2.0 \text{ nm}$ . По-видимому, образование силицидов металла имеет более высокую вероятность не на поверхности, а внутри ионно-легированного слоя.

После прогрева при  $T = 900 \text{ K}$  в течение 30 min концентрация Ni на поверхностных слоях уменьшается и формируется однородный эпитаксиальный слой стехиометрического состава NiSi<sub>2</sub> (111) с толщиной  $\sim 3.5\text{--}4.0 \text{ nm}$  (кривая 3). Анализ спектров ОЭС показывает, что как в процессе ионной имплантации, так и последующего высокотемпературного отжига преимущественно образуются соединения типа NiSi<sub>2</sub>. По-видимому, это обусловлено тем, что NiSi<sub>2</sub> и Si имеют одинаковую кристаллическую структуру и постоянные их решетки хорошо совпадают друг с другом (несоответствие  $\sim 0.4\%$ ). Другие силициды Ni либо не кристаллизуются в кубическую решетку, либо кристаллизуются с постоянной решетки, отличающейся от „а“ кремния [12].

Между пленками NiSi<sub>2</sub> (111) и Si (111) формируется переходной слой с толщиной 4.0–5.0 nm. Однако до сих пор не имеются достоверные сведения, как изменяется состав силицида и как изменяется тип и параметры решетки этих силицидов в переходном слое. Для оценки кристалличности и эпитаксиальности пленок NiSi<sub>2</sub> и переходного слоя нами изучены угловые зависимости коэффициентов вторичной электронной эмиссии. На рис. 2 приведены зависимости значений коэффициента неупругоотраженных электронов (НОЭ)  $\eta$  от угла падения  $\varphi$

первичного пучка для чистого Si и NiSi<sub>2</sub>/Si (111), снятых при энергии первичных электронов  $E_p = 1200 \text{ eV}$ . Угол  $\varphi$  определялся относительно нормали образца. При  $E_p = 1200 \text{ eV}$  глубина выхода НОЭ  $\lambda_\eta$  для  $\varphi = 0$  составляет  $\sim 35.0\text{--}40.0 \text{ nm}$ . При увеличении  $\varphi$  до  $50\text{--}60^\circ$  значение  $\lambda_\eta$  может уменьшаться 1.5–2 раза, т.е. НОЭ-электроны эмиттируют как из NiSi<sub>2</sub> и переходного слоя, так и из подложки. Из рис. 2 видно, что для этих образцов с ростом  $\varphi$  наблюдается немонотонный рост значений  $\eta$ , т.е. на зависимостях  $\eta(\varphi)$  обнаруживаются пики, положение которых связано с определенными кристаллическими направлениями.  $\eta_{\varphi=0}$  — значение  $\eta$  при  $\varphi = 0$ . Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что угловое положение основных пиков Si и NiSi<sub>2</sub>/Si хорошо совпадает друг с другом, т.е. тип и постоянные решетки NiSi<sub>2</sub> и переходного слоя практически идентичны с таковыми для Si. Что касается изменения состава силицида при изменении концентрации Ni от 30–35 at.% до нуля пока нет однозначного ответа. Можно полагать, что в переходном слое в узлах решетки в зависимости от  $C_{\text{Ni}}$  происходит частичная замена Si атомами Ni.

На рис. 3 приведены фотоэлектронные спектры Si и Si с нанопленкой NiSi<sub>2</sub>, снятые при  $h\nu = 10.8 \text{ eV}$ . По оси абсцисс отложена энергия связи  $E_{\text{rel}}$  электронов, отсчитанная относительно уровня Ферми  $E_F$ . Видно, что на кривых энергетического распределения фотоэлектронов 1 и 2 форма и положения пиков резко отличаются друг от друга, т.е. образование силицида приводит к существенному изменению плотности состояния валентных электронов кремния. Основные особенности, наблюдаемые на спектре Si, можно связать с возбуждением электронов из поверхностных состояний (ПС), а также 3p- и 3s-состояниями валентных электронов. В случае пленки NiSi<sub>2</sub> явно выраженные особенности обнаруживаются при энергиях  $-1.0$ ,  $-2.7$  и  $-4.0 \text{ eV}$ .

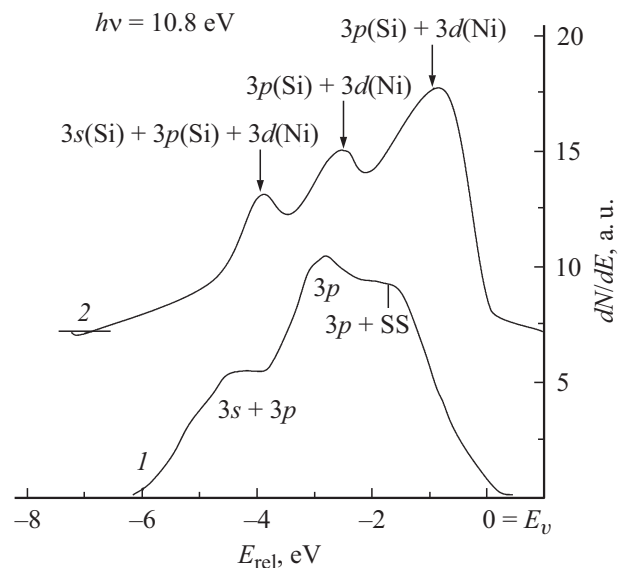


Рис. 3. УФЭС для 1 — Si (111); 2 — нанопленки NiSi<sub>2</sub>/Si (111) с  $d = 3.5\text{--}4.0 \text{ nm}$ .

Зонно-энергетические, эмиссионные и оптические параметры Si (111) и пленки NiSi<sub>2</sub>/Si (111)

Образец	$d, \text{nm}$	$\varphi, \text{eV}$	$\Phi, \text{eV}$	$E_g, \text{eV}$	$\chi, \text{eV}$	$\sigma_m$	$Y$	$\rho, \mu\Omega \cdot \text{cm}$
Si (111)	0	4.7	5.1	1.1	4	1.1	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^6$
NiSi <sub>2</sub> /Si (111)	3.0	4.3	4	0.6	3.4	1.5	$4 \cdot 10^{-4}$	80
	6.0	—	4	0.5	3.5	1.6	$4 \cdot 10^{-4}$	60
	50.0	4.2	4	0.5	3.5	1.6	—	55

Эти особенности, по-видимому, формируются вследствие гибридизации  $3d$  ( $3d_{5/2}$  и  $3d_{3/2}$ ) состояния Ni с  $3p$ - и  $3s$ -состояниями Si.

Аналогичные исследования проводились и для пленок NiSi<sub>2</sub>/Si, полученных имплантацией ионов Ni с  $E_0 = 3$  и  $5 \text{ keV}$ . При этом после прогрева формировались пленки NiSi<sub>2</sub> с толщиной  $4.5$ – $5.0$  и  $6.0$ – $6.5 \text{ nm}$  соответственно. В таблице приведены некоторые физические параметры Si и пленки NiSi<sub>2</sub>/Si с толщиной  $d = 3.0$  и  $6.0 \text{ nm}$ , где  $\varphi$  и  $\Phi$  — термо- и фотоэлектронная работа выхода,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $\chi$  — сродство к электрону,  $\sigma_m$  — максимальное значение коэффициента ВЭЭ,  $Y$  — квантовый выход фотоэлектронов,  $\rho$  — удельное сопротивление. Для сравнения там же приведены параметры для толстой пленки NiSi<sub>2</sub> с толщиной  $50.0 \text{ nm}$ , полученной методом твердофазной эпитаксии. Из таблицы видно, что ширина запрещенной зоны NiSi<sub>2</sub> с  $d = 3.0 \text{ nm}$  составляет  $0.6 \text{ eV}$  и обладает свойствами, близкими к металлам ( $\rho = 80 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ). При этом значение  $\sigma_m$  и  $Y$  увеличивается до  $1.5$  и  $2$  раза. По-видимому, эмиссионная эффективность слоев NiSi<sub>2</sub> немного больше, чем эффективности слоев Si, что может быть связано с заметным отличием атомной плотности NiSi<sub>2</sub> ( $\sim 4.5 \text{ g/cm}^3$ ) от плотности Si ( $2.42 \text{ g/cm}^3$ ). Электронные и оптические свойства пленок NiSi<sub>2</sub> с  $d = 6.0 \text{ nm}$  существенно не отличались от таковых для толстой пленки.

## Заключение

Методом низкоэнергетической ( $E_0 = 1$ – $5 \text{ keV}$ ) имплантации ионов Ni в сочетании с отжигом получены однородные эпитаксиальные нанопленки NiSi<sub>2</sub> с толщиной  $\sim 3.0$ – $6.0 \text{ nm}$ . Исследованы зонно-энергетические параметры, плотности электронных состояний, эмиссионные и оптические параметры системы NiSi<sub>2</sub>/Si (111). Показано, что ширина запрещенной зоны нанопленок NiSi<sub>2</sub> составляет  $\sim 0.5$ – $0.6 \text{ eV}$ , квантовый выход фотоэлектронов  $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ , удельное сопротивление  $60$ – $80 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ .

## Список литературы

- [1] Алексеев А.А., Олянич Д.А., Утас Т.В., Котляр В.Г., Зотов А.В., Саранин А.А. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 10. С. 94–100.
- [2] Kim K.J., Kang T.-H., Kim K.-W., Shin H.-J., Kim B. // Appl. Surf. Sci. 2000. Vol. 161. P. 268–275.
- [3] Starke U., Scharadt J., Weiß W., Rangelov G., Fauster T.H., Heinz K. // Surf. Rev. Lett. 1998. Vol. 5. P. 139–144.
- [4] Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Галль Н.Р., Молоцов С.Л., Вялых Д.В. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 8. С. 1519.
- [5] Colinge J.P. // Material Research Society Proceedings. 1985. Vol. 35. P. 653. <http://dx.doi.org/doi/10.1557/PROC-35-653>
- [6] Алтухов А.А., Журнов В.В. Анализ морфологии и стехиометрии пленок CoSi/Si(100), полученных методами ТФЭ и РЭ // Материалы II-го Всесоюзного межотраслевого совещания „Тонкие пленки в электронике“: Москва-Ижевск. 1991. С. 15.
- [7] Рудаков В.И., Денисенко Ю.И., Наумов В.В., Симакин С.Г. // Микроэлектроника. 2011. Т. 40. № 6. С. 424–429.
- [8] Мурадкabilов Д.М., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 10. С. 58–62. [Muradkabilov D.M., Tashmukhamedova D.A., Umirzakov B.E. // J. Surf. Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2013. Vol. 7. N 5. P. 967–971.]
- [9] Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Рузубаева М.К., Ташатов А.К., Донаев С.Б., Мавлянов Б.Б. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 146–149. [Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Ruzibaeva M.K., Tashatov A.K., Donaev S.B., Mavlyanov V.B. // Techn. Phys. 2013. Vol. 58. N 9. P. 1383–1386.]
- [10] Umirzakov B.E., Pugacheva T.S., Tashatov A.K., Tashmukhamedova D.A. // NIM-B. 2000. Vol. 166–167. P. 572–576.
- [11] Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Мурадкabilов Д.М., Болтаев Х.Х. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 6. С. 66–70 [Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Muradkabilov D.M., Boltaev K.K. // Technical Physics, 2013, Vol. 58, N 6, p. 841–844.]
- [12] Самсонов Т.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. М.: Металлургия, 1979. 372 с.