

## Модификация свойств поверхности свободных пленок Si—Cu имплантацией ионов активных металлов

© З.А. Исаханов,<sup>1</sup> И.О. Косимов,<sup>2</sup> Б.Э. Умирзаков,<sup>2</sup> Р.М. Ёркулов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт ионно-плазменных и лазерных технологий,  
100125 Ташкент, Узбекистан

<sup>2</sup> Ташкентский государственный технический университет,  
Ташкент, Узбекистан  
e-mail: za.isakhanov@gmail.com

Поступило в Редакцию 20 мая 2019 г.

В окончательной редакции 20 мая 2019 г.

Принято к публикации 3 июля 2019 г.

Методами оже-электронной спектроскопии, спектроскопии характеристических потерь энергии электронами и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии изучено влияние имплантации ионов  $Va^+$  на состав, кристаллическую и электронную структуры поверхности свободных пленок Si—Cu(100). В частности, показано, что имплантация ионов Va и последующий отжиг позволяют получить нанопленки типа  $VaSi$  с некоторым (до 10 at.%) избытком несвязанных атомов Si.

**Ключевые слова:** оже-электронная спектроскопия, имплантации ионов  $Va^+$ , нанопленки.

DOI: 10.21883/JTF.2020.01.48672.202-19

### Введение

В последние годы для разработки новых приборов микро-, опто- и наноэлектроники часто используются наноразмерные многослойные гетероструктуры на основе массивных и свободных пленок Si. Для получения таких структур наряду с методами молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), твердофазной эпитаксии (ТФЭ) и газофазной эпитаксии (ГФЭ) широко используется метод низкоэнергетической ионной имплантации. В настоящее время имплантацией ионов с последующим отжигом получены нанопленки силицидов Co, Va, Ni, Na, окислов и нитридов кремния на поверхности массивных пленок Si. Изучены состав, электронная и кристаллическая структуры этих пленок [1–5].

Что касается свободных пленок, то на сегодняшний день нами [6,7] и другими авторами [8,9] изучены состав и структура свободных тонких моно- и поликристаллических пленок Cu, Ag с толщиной от 200–1000 Å, а также поликристаллические пленки Si, напыленные на поверхность Cu(100).

Кроме того, в [10] изучено влияние имплантации ионов  $Co^+$  на состав и профиль распределения атомов по глубине для свободных пленочных систем Si/Cu. При этом показано, что имплантация ионов  $Co^+$  в сочетании с прогревом позволяет получить систему типа  $CoSi_2$ —Si—Cu. Однако до сих пор практически не изучены электронные свойства и кристаллическая структура поверхности нанопленочных систем Si/Cu и их изменения при имплантации ионов активных металлов.

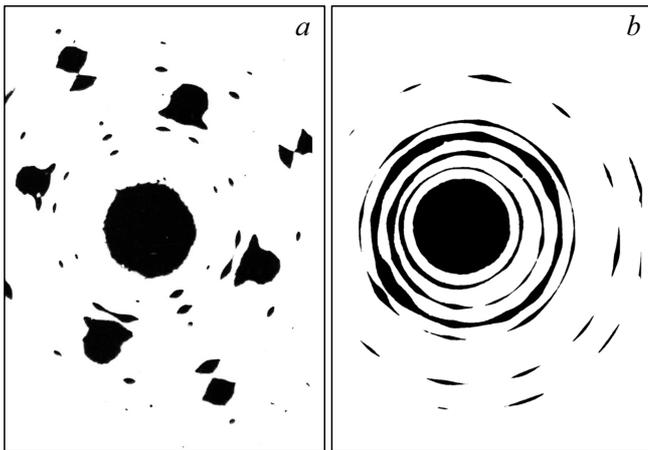
В настоящей работе впервые изучено влияние имплантации ионов  $Va^+$  с вариацией энергий ионов от 0.5 до 10 keV и последующего отжига на состав, электронную и кристаллическую структуры и электрофизические

свойства нанопленок Si, выращенных на поверхности свободной пленки Cu(100).

### Методика исследований

Тонкие монокристаллические пленки меди получены методом вакуумного испарения на поверхности искусственно выращенного кристалла NaCl(100) при  $T \approx 350$ –450 K в вакууме не хуже  $10^{-5}$  Pa [7]. В этой же установке для устранения различных дефектов получаемую пленку отжигали в вакууме при  $T \approx 650$ –700 K в течение 1.5–2 h. При этом формировалась монокристаллическая пленка Cu(100) (рис. 1, a). Затем полученная пленка с подложкой опускалась в дистиллированную воду, пленка отделялась от подложки и вылавливалась медной сеткой с прозрачностью 90–95%. В основном использовались пленки Cu(100) с толщиной  $d \approx 450$  Å с неоднородностью по толщине не более 5%. Пленки кремния с толщиной  $\sim 50$ –500 Å получены напылением электронной бомбардировкой распыленных атомов Si на поверхность Cu(100) [11]. После прогрева при  $T \approx 700$ –750 K пленки кремния имели поликристаллическую структуру (рис. 1, b). Толщины пленок Cu и Si определялись исходя из скорости нанесения пленки по зафиксированному времени осаждения (сначала проводились контрольные измерения на эталонных пленках). Скорость нанесения пленки Cu составляла  $\sim 20$  Å/s, а Si  $\sim 4$ –5 Å/s, что обеспечивало получение незагрязненной и качественной пленки при вакууме  $\sim 10^{-5}$  Pa.

Имплантация ионов, прогрев и все исследования проводились в одной и той же экспериментальной установке при вакууме не хуже  $10^{-6}$  Pa. Энергия ионов варьировались в пределах от 0.5 до 10 keV, а их доза



**Рис. 1.** Картины дифракции электронов на прострел: *a* — для монокристаллической свободной пленки Cu(100) с толщиной 450 Å; *b* — для свободной пленки Cu(100) с пленкой Si толщиной 400 Å.

$D \approx 10^{14} - 10^{17} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Для сравнения в одинаковых условиях исследовались толстые пленки поликристаллического Si с толщиной 1  $\mu\text{m}$ , напыленные на поверхность массивного Cu.

Исследования проводились с использованием комплекса методов: электронной оже-спектроскопии (ЭОС), фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ). Профили распределения атомов по глубине определялись методом ЭОС в сочетании с послойным травлением ионами аргона с энергией 2 keV под углом 5–10° относительно поверхности образца.

## Результаты и их обсуждение

Для исследования в одинаковых условиях были подготовлены образцы Cu(100) с нанопленками Si толщиной 0, 50, 100 и 400 Å. Эти образцы обезгаживались при  $T = 750 \text{ K}$  в течение 2–3 h при вакууме не хуже, чем  $10^{-6} \text{ Pa}$  [10].

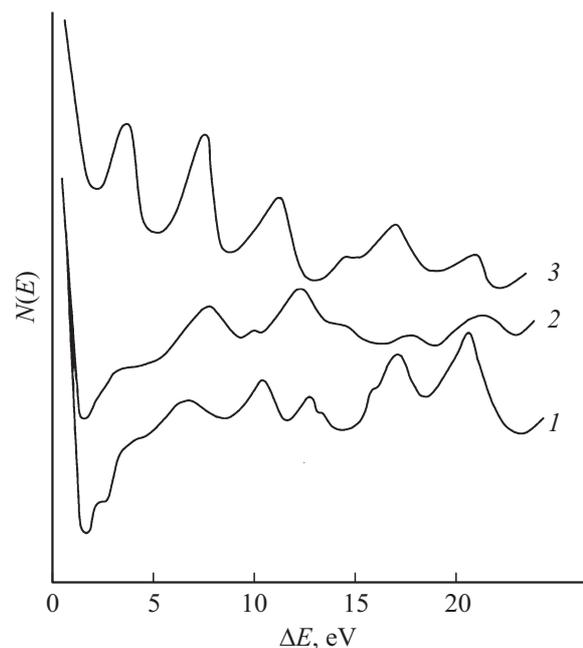
На рис. 2 приведены спектры ХПЭЭ, снятые при начальной энергии  $E_p = 300 \text{ eV}$ , для чистой пленки Cu(100) и для Cu(100) с пленкой Si толщиной 50 и 400 Å. Перед измерением исследуемые образцы прогревались при  $T = 700 \text{ K}$  в течение 30 min. На спектре чистой пленки Cu(100) обнаруживаются интенсивные пики с потерей энергии  $\Delta E$  7.3, 10.3, 17.6 и 21.6 eV (рис. 2, кривая 1). Структура, форма, интенсивность и число пиков этого спектра существенно отличаются от структуры приведенного в [7] спектра для массивных пленок Cu(100). Однако энергетическое положение большинства пиков приблизительно совпадает. После напыления пленки Si с толщиной  $d = 50 \text{ Å}$ , вследствие взаимодиффузии (при 700 K) на поверхности Cu(100) формируется поликристаллическая пленка силицида с

**Таблица 1.** Энергетические положения основных пиков на спектре ХПЭЭ, связанных с возбуждением плазменных колебаний

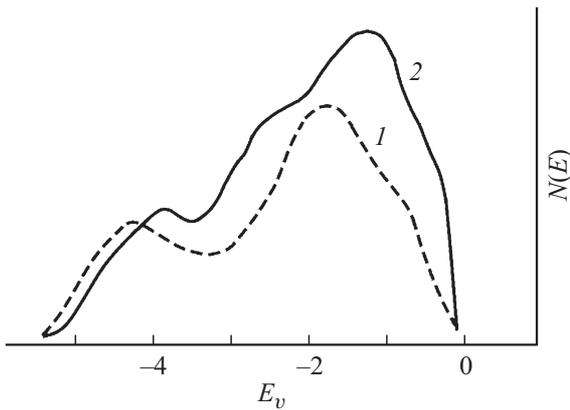
Образец	$\hbar\omega_s$ , eV	$\hbar\omega_v$ , eV	$2\hbar\omega_s$ , eV	$\hbar\omega_s + \hbar\omega_v$ , eV	$2\hbar\omega_v$ , eV
Cu(100)	7.0	10.8	14.5	17.5	21.2
Cu <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> , поликристалл	8.5	12.6	17.5	21.8	—
Si, поликристалл	10.4	17	21.3	28	—

примерным составом Cu<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> [10]. При этом интенсивность пика меди с потерей  $\Delta E = 10.3 \text{ eV}$  резко уменьшается, а другие пики Cu полностью исчезают и появляются новые пики (рис. 2, кривая 2). При  $d \geq 100 \text{ Å}$  формируется трехслойная система Si–Cu<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>–Cu(100). На спектре ХПЭЭ появляются пики „чистого“ Si, которые полностью устанавливаются при  $d \approx 300 - 400 \text{ Å}$  (рис. 2, кривая 3). На основе анализа спектров ХПЭЭ совместно с данными ОЭС нами определены энергетические положения основных пиков на спектре ХПЭЭ, связанных с возбуждением плазменных колебаний (табл. 1).

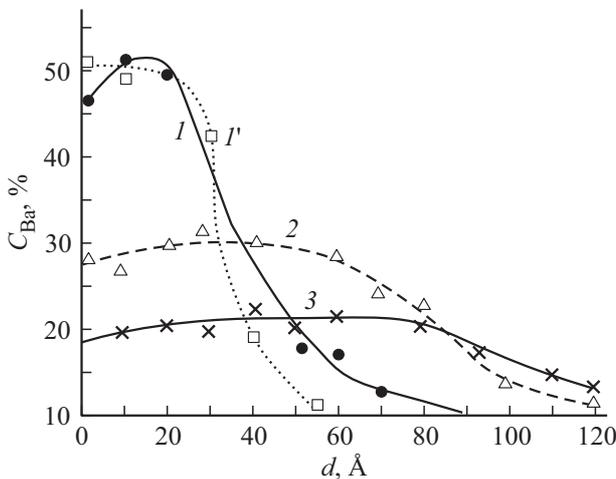
Из таблицы видно, что энергии возбуждения плазменных колебаний меди, силицида меди и кремния существенно отличаются друг от друга и их значения близки к значениям массивных пленок Cu, Cu<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> и Si. Однако на спектре массивных пленок Si содержатся пики с энергиями 3.3, 5.5, 6.7 и 9.7 eV, обусловленные межзонными переходами, а в свободной пленке Si



**Рис. 2.** Спектры ХПЭЭ для свободных пленок: 1 — Cu(100); 2 — Cu<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>Cu и 3 — Si/Cu<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>/Cu.  $E_p = 300 \text{ eV}$ .



**Рис. 3.** Спектры фотоэлектронов для поликристаллических пленок кремния: 1 — толстая пленка толщиной  $d \approx 1 \mu\text{m}$ ; 2 — свободная пленка.



**Рис. 4.** Профили распределения атомов  $\text{Ba}^*$  по глубине Si/Cu (100), имплантированной ионами  $\text{Ba}^+$  и отожженной при  $T = 800 \text{ K}$ . Энергия ионов  $E_0, \text{keV}$ : 1, 1' — 0.5; 2 — 3; 3 — 8.

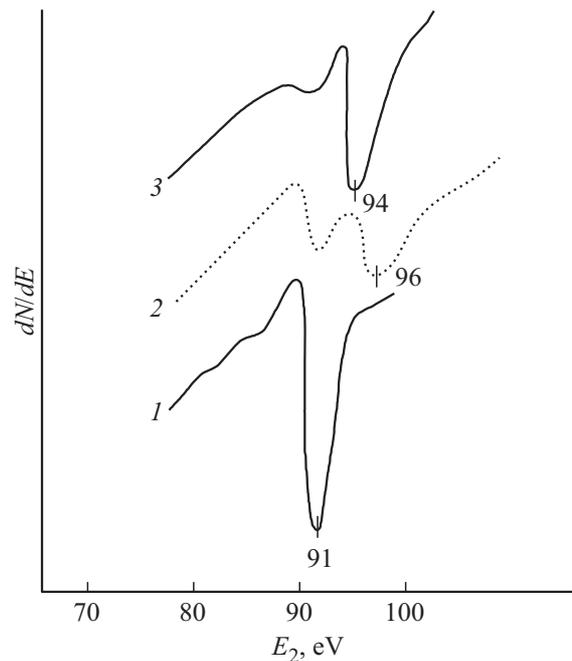
обнаруживается всего лишь 2 пика с энергиями 3.6 и 7.5 eV. По-видимому, плотности состояния электронов валентной зоны (а также зоны проводимости) тонких свободных пленок Si заметно отличаются от таковых для толстых пленок.

На рис. 3 приведены спектры фотоэлектронов для массивной и свободной пленки Si, полученные при  $h\nu = 10.8 \text{ eV}$ . Известно [12], что ход кривых на этих спектрах хорошо отражает плотность состояния валентных электронов исследуемого объекта. Видно, что ширины спектров этих пленок практически одинаковы, однако их плотности состояний заметно отличаются. Если учесть, что для металлов и полупроводников глубина выхода фотоэлектронов в области энергии  $h\nu = 10\text{--}15 \text{ eV}$  составляет 60–80 Å, то влиянием подложки на плотности состояния пленки Si можно пренебречь. По-видимому, это отличие связано с различием концентрации несвязанных атомов Si, O в поверхност-

ных слоях массивной и свободной пленок Si, а также неидентичностью параметров кристаллических решеток отдельных блоков этих пленок.

На рис. 4 приведены концентрационные профили распределения Ba по глубине для трех одинаковых ( $d_{\text{Si}} \approx 400 \text{ Å}$ ) образцов Si/Cu (100), имплантированных ионами  $\text{Ba}^+$  с энергиями  $E_0$  0.5, 3 и 8 keV и отожженных при  $T = 800 \text{ K}$  в течение  $\sim 2 \text{ h}$ . Видно, что при  $E_0 = 0.5 \text{ keV}$  после прогрева концентрация Ba на поверхности составляет  $\sim 50 \text{ at.}\%$  и до глубины 20–25 Å она практически не изменяется. Анализ ОЭС показал, что при этом преимущественно образуется соединение типа BaSi. При энергии  $E_0 = 3 \text{ keV}$  образуется пленка  $\text{Ba}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$  с толщиной  $d \approx 60\text{--}70 \text{ Å}$ , а при  $E_0 = 8 \text{ keV}$  — пленка  $\text{Ba}_{0.2}\text{Si}_{0.8}$  с толщиной  $d \approx 80\text{--}100 \text{ Å}$ . Во всех случаях в поверхностных слоях содержались несвязанные атомы Si, а на границе раздела BaSi/Si образуется переходной слой с толщиной от 50 ( $E_0 = 0.5 \text{ keV}$ ) до 120 Å ( $E_0 = 8 \text{ keV}$ ), где  $C_{\text{Ba}}$  уменьшается от определенного значения до нуля.

Результаты сравнения показали, что толщина переходного слоя в случае тонкой свободной пленки Si существенно больше, чем в случае толстой пленки Si (рис. 4, кривая 1'). Отметим, что в случае толстой пленки Si постимплантационный отжиг можно было проводить до  $T \approx 1300 \text{ K}$ . При этом образовался монокристаллический стехиометрический силицид  $\text{BaSi}_2$ . В случае свободной пленки Si–Cu увеличение температуры до 900 K приводило к усилению взаимодиффузии атомов Ba в систему Si–Cu, Cu в Si. При  $T \approx 950 \text{ K}$  атомы Cu начинают диффундировать к поверхности ионно-



**Рис. 5.** Оже-спектры в интервале энергии  $E = 90\text{--}100 \text{ eV}$  для: 1 — Si; 2 — BaSi; 3 —  $\text{BaSi}_2$ .

**Таблица 2.** Параметры энергетических зон и кристаллической решетки нанопленки силицида Ва, созданной имплантацией ионов в сочетании с отжигом

Тип пленки Si	Ba <sup>+</sup> → Si	T <sub>heat</sub> , К	Состав поверхности	E <sub>g</sub> , eV	χ, eV	Кристаллическая структура	
						Тип	a, Å
Свободная пленка d <sub>Si</sub> = 350 Å	E <sub>0</sub> = 1 keV D = 6 · 10 <sup>16</sup> cm <sup>-2</sup>	800	Ba <sub>0.5</sub> Si <sub>0.5</sub> + Si	0.3	3.6	поликристаллическая	–
Массивная пленка d <sub>Si</sub> ≈ 1 μm	E <sub>0</sub> = 1 keV D = 6 · 10 <sup>16</sup> cm <sup>-2</sup>	800	BaSi + Si	0.4	–	поликристаллическая	–
		1100	BaSi <sub>2</sub>	0.6	4.2	кубическая	5.9

имплантационного слоя. При энергии ионов  $E_0 \geq 5$  keV наблюдается диффузия Ва в область Si–Cu<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>.

На рис. 5 приведены оже-спектры в интервале энергий  $E = 90–100$  eV (оже-линия  $L_{2,3}VV$  кремния) для системы Si/Cu с пленкой BaSi толщиной 20–25 Å, а также для массивного Si (111) с пленкой BaSi<sub>2</sub> толщиной 20–25 Å. Видно, что в спектре пленки BaSi, полученной на поверхности Si/Cu, имеются 2 пика при  $E_2 = 91$  и 96 eV. Первый пик относится к Si, а второй — к силициду BaSi. Наличие первого пика нами в основном объясняется наличием на поверхности BaSi несвязанных атомов Si (~ 5–10 at.%). По-видимому, при  $T \approx 800$  К не все атомы Si входят в химическую связь с атомами Ва. В случае толстой пленки Si имплантированного ионами Ba<sup>+</sup> после прогрева при  $T \approx 1200$  К формируется пленка BaSi<sub>2</sub>, и на спектре появляется новый пик при  $E = 94$  eV. В табл. 2 приведены зонно-энергетические параметры, тип и параметры кристаллической решетки тонкой силицидной пленки, созданной на поверхности свободной и толстой пленок Si.

Из таблицы видно, что наличие в пленке BaSi некоторого количества несвязанных атомов Si приводит к сужению ширины запрещенной зоны силицида до 0.3–0.4 eV. Для монокристаллической пленки BaSi<sub>2</sub> с хорошей стехиометрией значение  $E_g$  составляет ~ 0.6 eV. Результаты экспериментов показали, что имплантация ионов Ba<sup>+</sup> в свободную систему Si/Cu в сочетании с отжигом не позволяет получить однородные с хорошей стехиометрией нанопленки типа BaSi. В частности, в пленке BaSi содержится ~ 10 at.% несвязанных атомов Si, и значение  $E_g$  составляет ~ 0.3 eV.

## Заключение

Таким образом, в работе впервые методами спектроскопии ХПЭЭ и УФЭС изучена электронная структура тонких свободных пленок Cu<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> и Si. Показано, что плотности состояния валентных электронов толстой и свободной тонкой пленок заметно отличаются друг от друга. Показано, что имплантация ионов Ba<sup>+</sup> и последующий отжиг способствуют получению нанопленки типа BaSi с некоторым избытком несвязанных атомов Si.

Установлено, что при имплантации ионов активных металлов в свободные пленки Si–Cu с толщиной кремния  $d \leq 400$  Å имеются следующие ограничения: энергия ионов  $E_0$  должна быть меньше 4–5 keV; постимплантационный отжиг необходимо проводить при  $T \leq 800$  К. Пленки BaSi имеют поликристаллическую структуру с некоторым избытком атомов Si.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Komarov F., Vlasukova L., Greben M., Milchanin O., Zuk J., Wesch W., Wendler E., Togambaeva A. // Nukl. Instr. Meth. 2013. Vol. 307. P. 102–106.
- [2] Stepanov A.L., Trifonov A.A., Osin Y.N., Valeev V.F., Nuzhdin V.I. // Optoelectr. Adv. Mat. Rapid Comm. 2013. Vol. 7. N 9–10. P. 692–697.
- [3] Leong D.N., Harry M.A., Reeson K.J., Homewood K.P. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 68. P. 1649.
- [4] Мурадкбилов Д.М., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. 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.]
- [5] Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Рузибаева 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 B.B. // Tech. Phys. 2013. Vol. 58. N 9. P. 1383–1386.]
- [6] Алиев А.А., Исаханов З.А., Рузибаева М.К. // Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исследования. 2012. N 2. С. 56–61. [Aliiev A.A., Isakhanov Z.A., Ruzibaeva M.K. // J. Surf. Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2012. Vol. 6. N 1. P. 149–153.]
- [7] Умирзаков Б.Е., Исаханов З.А., Рузибаева М.К., Мухтаров З.Э., Халматов А.С. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 4. С. 123–125. [Umirzakov B.E., Isakhanov Z.A., Ruzibaeva M.K., Mukhtarov Z.E., Khalmatov A.S. // Tech. Phys. 2015. Vol. 60. N 4. P. 600–602.]

- [8] Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. // Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. 320 с.
- [9] Wakashima K., Fukutachi M., Nagakura S. // Jpn. J. Appl. Phys. 1969. N 8. P. 1167.
- [10] Исаханов З.А., Кодиров Т., Халматов А.С., Рузибаева М.К., Мухтаров З.Э., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исследования. 2017. N 1. С. 100–103. [Isakhanov Z.A., Kodirov T., Halmatov A.S., Ruzibaeva M.K., Muhtarov Z.E., Umirzakov B.E. // J. Surf. Investigation, X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2017. Vol. 11. N 1. P. 152–155.]
- [11] Исаханов З.А., Умирзаков Б.Е., Кодиров Т., Халматов А.С., Эргашов Е.С. // Патент. № IAP05741, 25.12.2018.
- [12] Рентгеновские, электронные спектры и химическая связь / Под ред. В.В. Горганова. Меж. вузовский сборник. Изд-во Дальневосточного ун-та. Владивосток, 1986. С. 222–290.