

13.2

## Получение наноразмерных пленок CoSiO на поверхности CoSi<sub>2</sub> методом ионной имплантации

© С.Б. Донаев

Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан  
E-mail: sardor.donaev@gmail.com

Поступило в Редакцию 18 марта 2020 г.

В окончательной редакции 12 мая 2020 г.

Принято к публикации 14 мая 2020 г.

Изучены морфология, состав и электронные свойства пленки CoSiO, полученной на поверхности CoSi<sub>2</sub>/Si(111) путем имплантации ионов O<sub>2</sub><sup>+</sup> в сочетании с отжигом. Определены параметры энергетических зон и получена информация о плотности состояний электронов валентной зоны и зоны проводимости. В частности, показано, что ширина запрещенной зоны этой пленки составляет ~ 2.4 eV.

**Ключевые слова:** поверхность, ионная имплантация, отжиг, ширина запрещенной зоны, морфология, нанопленка.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.16.49847.18293

Наноразмерные структуры и пленки с различной шириной запрещенной зоны на основе Si могут применяться при создании различных структур типа металл–диэлектрик–полупроводник и полупроводник–диэлектрик–полупроводник, транзисторов и диодов сверхвысокой частоты, приборов солнечной энергетики и др. При создании таких структур наиболее перспективными являются кобальт и силициды кобальта [1–4]. В частности, для увеличения КПД солнечных элементов необходимо создавать структуры, которые интенсивно поглощают световое излучение в области энергий от 0.3–0.4 до 3.5–4 eV. Ширина запрещенной зоны CoSi<sub>2</sub> составляет 0.5–0.7 eV, для кремния она равна 1.1 eV, для окиси кремния ~ 8.5 eV, а для нитрида кремния 4.5 eV. Изменяя химический состав силицидов металлов, можно уменьшить ширину запрещенной зоны до 0.4–0.5 eV. Пленки Si дают большой КПД в области энергий от 1.1 до 2 eV. Поэтому существуют проблемы создания наноструктур с шириной запрещенной зоны ~ 2–2.5 eV.

В работах [5–9] показано, что проведение твердофазной эпитаксии Co на окисленной поверхности Si(100)2 × 1 способствует формированию более совершенных эпитаксиальных пленок CoSi<sub>2</sub>. Механизм протекающих процессов раскрыт в работах [9–11], в которых обнаружено, что при нанесении атомов кобальта на поверхность Si(100)2 × 1, окисленную *in situ*, атомы металла проникают под окисный слой уже при комнатной температуре. Результатом этого эффекта является образование на границе раздела между окисным слоем и кремнием трехкомпонентной интерфейсной фазы Co–Si–O и последующее формирование под ней слоя твердого раствора Co–Si.

Однако до сих пор не проводились исследования, направленные на получение нанопленок типа Co–Si–O,

а следовательно, не были изучены их стехиометрический состав, кристаллическая и электронная структура.

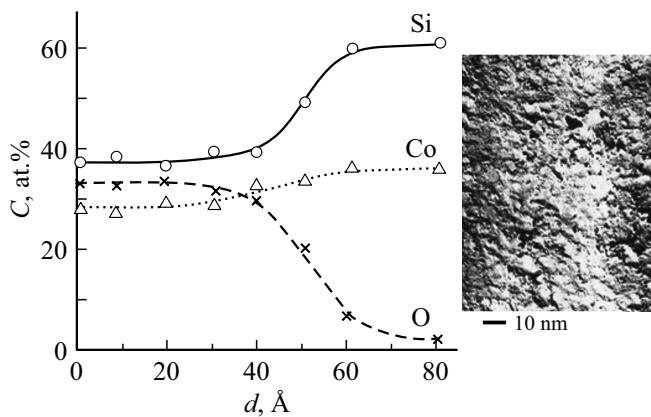
Нами ранее [12–16] показано, что низкоэнергетическая ионная имплантация позволяет получить наноразмерные многокомпонентные слои на поверхности пленок металлов, полупроводников и диэлектриков.

Поэтому в настоящей работе сделана попытка получить трехкомпонентные нанопленки Co–Si–O путем имплантации ионов O<sub>2</sub><sup>+</sup> в пленки CoSi<sub>2</sub>/Si(111) в сочетании с отжигом, а также изучить их морфологию, состав и электронные свойства.

Ионная бомбардировка, температурный отжиг, а также изучение состава и структуры исследуемых образцов проводились на одном и том же экспериментальном приборе в условиях сверхвысокого вакуума ( $P = 10^{-7}$  Pa). В качестве объектов исследования использовались монокристаллические пленки CoSi<sub>2</sub>/Si(111) толщиной 10–50 nm, полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Энергия ионов O<sub>2</sub><sup>+</sup> варьировалась в пределах  $E_0 = 1–5$  keV. Для получения сплошных пленок имплантация осуществлялась при дозе  $D \geq D_{sat} \approx 4 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>. Исследования проводились с использованием методов оже-электронной спектроскопии (ОЭС), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов, измерения энергетических зависимостей коэффициентов вторичной электронной эмиссии, растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Анализ спектров ОЭС показал, что после имплантации ионов O<sub>2</sub><sup>+</sup> в CoSi<sub>2</sub> в приповерхностной области образуются соединения типа Co–Si, Co–O, Si–O, Co–Si–O, имеются также несвязанные атомы Co, Si и O.

На рис. 1 приведены концентрационные профили распределения атомов O, Si и Co, полученные после прогрева при  $T \approx 900$  K пленки CoSi<sub>2</sub>/Si(111), имплантированной ионами O<sub>2</sub><sup>+</sup> с энергией  $E_0 = 1$  keV при

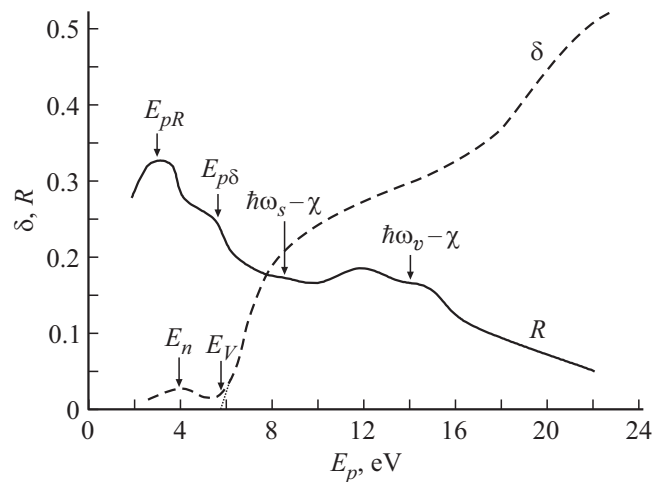


**Рис. 1.** Концентрационные профили распределения атомов Si, Co, O по глубине пленки CoSi<sub>2</sub>, полученные после прогрева при  $T = 900$  K пленки CoSi<sub>2</sub>, имплантированной ионами O<sub>2</sub><sup>+</sup> с энергией  $E_0 = 1$  keV при  $D = 6 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>. На вставке приведено РЭМ-изображение поверхности пленки CoSiO/CoSi<sub>2</sub>(111).

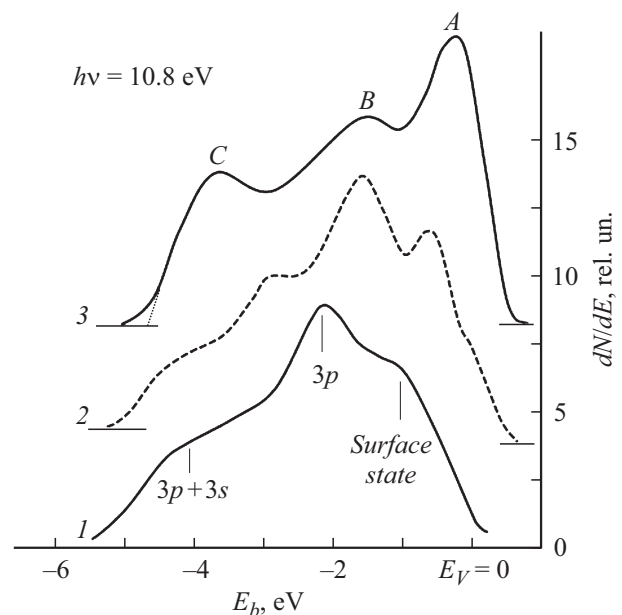
$D = 6 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>. Видно, что в поверхностном слое толщиной 35–40 Å концентрации атомов этих элементов мало отличаются друг от друга и лежат в пределах ~30–38 at.%, т.е. можно полагать, что при этом образуется тонкая поликристаллическая пленка с примерным составом CoSiO. Из РЭМ-изображения (вставка на рис. 1) видно, что пленка состоит из отдельных кристалликов размером 20–50 nm. Между блоками имеются нанопоры размером 10–20 nm и глубиной 40–50 Å (вставка на рис. 1, темные области). В области  $d \approx 40$ –80 Å концентрации Co и Si увеличиваются, а концентрация O уменьшается. На глубине  $d = 80$  Å концентрации атомов Si, Co и O составляют 64–66, 30–35 и 1–2 at.% соответственно. Следовательно, можно полагать, что при  $d \geq 75$ –80 Å стехиометрический состав пленки CoSi<sub>2</sub> практически не изменяется. На рис. 2 приведена начальная часть зависимостей  $R(E_p)$  и  $\delta(E_p)$  для пленки CoSiO/CoSi<sub>2</sub>(111).  $R$  — коэффициент упруго отраженных электронов,  $\delta$  — коэффициент истинно вторичных электронов,  $E_p$  — энергия первичных электронов. Видно, что на этих зависимостях обнаруживается ряд явно выраженных особенностей, которые возникают вследствие возбуждения межзонных электронных переходов и плазменных колебаний валентных электронов. Между тонкой структурой, кривой зависимости  $R(E_p)$  и зонным строением полупроводников и диэлектриков имеется связь [17]. Начальное резкое уменьшение скорости роста  $R$  обусловлено переходом электронов из потолка валентной зоны  $E_V$  в дно зоны проводимости  $E_C$ , т.е.  $E_{pR} = E_V - E_C = E_g = 2.4$  eV. Значение  $E_{p\delta}$  соответствует переходу электронов из  $E_V$  на уровень вакуума  $E_{vac}$ .  $E_{p\delta} = \Phi = E_V = 5.9$  eV. Следовательно, при  $E_{p\delta}$  наблюдается резкий начальный рост  $\delta$ . Значение сродства к электрону можно оценить по формуле  $\chi = E_{p\delta} - E_{pR} = 3.5$  eV. Особенность, наблюдаемая на кривой зависимости  $\delta(E_p)$  при  $E_p = E_n$ , объяс-

няется возбуждением электронов из примесных уровней. В интервалах энергии  $E_p \approx 7.5$ –8.5 и 13.6–14.5 eV на кривой  $R(E_p)$  обнаруживаются пологие участки, что объясняется резонансным упругим рассеянием медленных электронов на плазмонах. Действительно, с учетом  $\chi$  эти энергии соответствуют возбуждению плазменных колебаний в пленке CoSiO:  $\hbar\omega_s = 12$  eV и  $\hbar\omega_v = 17$  eV.

На рис. 3 приведены фотоэлектронные спектры для чистого Si(111), пленки CoSi<sub>2</sub>/Si(111) и нанопленки CoSiO/CoSi<sub>2</sub>(111) толщиной 35–40 Å. Видно, что значения  $E_V$  относительно вакуума для Si, CoSi<sub>2</sub> и CoSiO составляют 5.1, 4.7 и 5.9 eV соответственно. В случае чистого Si наблюдаемые особенности обусловлены возбуждением электронов из поверхностных состояний и состояний валентных электронов  $M_{23}(3p)$ ,



**Рис. 2.** Зависимости  $R(E_p)$  и  $\delta(E_p)$  для пленки CoSiO/CoSi<sub>2</sub>(111) толщиной 35–40 Å.



**Рис. 3.** Фотоэлектронные спектры Si(111) (1), CoSi<sub>2</sub>/Si(111) (2) и нанопленки CoSiO/CoSi<sub>2</sub>(111) толщиной 35–40 Å (3).

Состав и параметры энергетических зон

Пленка	Состав, at.%			$\chi$ , eV	$E_g$ , eV
	Co	Si	O		
CoSi <sub>2</sub>	34	65	1	4.0	0.5
CoSiO	29	38	33	3.5	2.4

$M_{23} + M_1(3p + 3s)$ . В случае пленки CoSi<sub>2</sub> толщиной  $\sim 120 \text{ \AA}$  (рис. 3, кривая 2) обнаруживаются три пика. Опираясь на результаты работ [13,14], наличие этих пиков можно объяснить гибридизацией  $M_1$ -,  $M_2$ - и  $M_3$ -состояний Si с  $M_4$ - и  $M_5$ -состояниями Co. Структура кривой, т.е. плотность состояний валентных электронов пленки CoSiO, существенно отличается от таковых для Si и CoSi<sub>2</sub>. В спектре CoSiO формируются интенсивные пики A, B, C при энергиях  $E_b = -0.2, -1.3, -3.4 \text{ eV}$  соответственно, где  $E_b$  — энергия связи электрона. Можно предположить, что пик A формируется вследствие гибридизации состояний  $M_3$  кремния,  $M_5$  кобальта и  $L_3$  кислорода, а пик B — вследствие гибридизации состояний  $M_2$  кремния,  $M_3$  кобальта и  $L_3$  кислорода, в то время как пик C образуется вследствие гибридизации состояний  $M_1$  кремния,  $M_4$  кобальта и  $M_2$  кислорода.

На основе анализа спектров ОЭС, кривых зависимостей  $\delta(E_p)$  и  $R(E_p)$  (рис. 2) и спектров фотоэлектронов (рис. 3) нами определены состав и параметры энергетических зон CoSi<sub>2</sub> и нанопленки CoSiO (см. таблицу).

Из таблицы видно, что значение  $E_g$  для CoSiO составляет  $\sim 2.4 \text{ eV}$ . Поэтому система CoSiO/CoSi<sub>2</sub>/Si может иметь перспективы при разработке приборов солнечной энергетики.

Таким образом, впервые при имплантации ионов  $O_2^+$  в пленку CoSi<sub>2</sub>/Si получены нанопленочные структуры CoSiO/CoSi<sub>2</sub> и изучены их состав, структура и свойства. В частности, установлено, что ширина запрещенной зоны CoSiO составляет  $E_g = 2.4 \text{ eV}$ , а энергия плазменных колебаний  $\hbar\omega_s = 12 \text{ eV}$ ,  $\hbar\omega_v = 17 \text{ eV}$ .

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Chen J.K.-C., Kim T., Altieri N.D., Chen E., Chang J.P. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2017. V. 35. N 3. P. 031304.
- [2] Амиров И.И., Изюмов М.О., Наумов В.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016. № 8. С. 82–86. DOI: 10.7868/S0207352816080047 [Пер. версия: <https://doi.org/10.1134/S1027451016040236>].
- [3] Алексеев А.А., Олянич Д.А., Утас Т.В., Котляр В.Г., Зотов А.В., Саранин А.А. // ЖТФ. 2015. Т. 85. В. 10. С. 94–100. [Пер. версия: <https://doi.org/10.1134/S1063784215100023>].

- [4] Кузнецова В.С., Новиков С.В., Ниченаметла Ч.К., Кальво И., Вагнер-Путц М. // ФТП. 2019. Т. 53. В. 6. С. 784–788. DOI: 10.21883/FTP.2019.06.47729.38 [Пер. версия: <https://doi.org/10.1134/S1063782619060101>].
- [5] Tung R.T. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. N 24. P. 3461–3463. <http://dx.doi.org/10.1063/1.115793>
- [6] Tung R.T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. Pt 1. N 3B. P. 1650–1653.
- [7] Hayashi Y., Yoshinaga M., Ikeda H., Zaima S., Yasuda Y. // Surf. Sci. 1999. V. 438. N 1-3. P. 116–122.
- [8] Takahashi F., Irie T., Shi J., Hashimoto M. // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 169-170. P. 315–319.
- [9] Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Малыгин Д.Е., Галль Н.Р., Вялых Д.В., Молодцов С.Л. // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 10. С. 1901–1906. [Пер. версия: <https://doi.org/10.1134/1.2087755>].
- [10] Gomoynova M.V., Pronin I.I., Malygin D.E., Gall N.R., Vyalykh D.V., Molodtsov S.L. // Surf. Sci. 2006. V. 600. N 12. P. 2449–2456.
- [11] Гомоюнова М.В., Войстрик Т.Е., Пронин И.И. // ЖТФ. 2009. Т. 79. В. 5. С. 150–154. [Пер. версия: <https://doi.org/10.1134/S1063784209050260>].
- [12] Donaev S.B., Djurabekova F.G., Tashmukhamedova D.A., Umirzakov B.E. // Phys. Status Solidi C. 2015. V. 12. N 1-2. P. 89–93. <https://doi.org/10.1002/pssc.201400156>
- [13] Донаев С.Б., Ташатов А.К., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 4. С. 95–98. DOI: 10.7868/S020735281504006X [Пер. версия: <https://doi.org/10.1134/S1027451015020263>].
- [14] Эргашов Ё.С., Умирзаков Б.Е. // ЖТФ. 2018. Т. 88. В. 12. С. 1859–1862. DOI: 10.21883/JTF.2018.12.46788.12-18 [Пер. версия: 10.1134/S1063784218120058].
- [15] Исаханов З.А., Мухтаров З.Э., Умирзаков Б.Е., Рузибаева М.К. // ЖТФ. 2011. Т. 81. В. 4. С. 117–120. [Пер. версия: <https://doi.org/10.1134/S1063784211040177>].
- [16] Umirzakov B.E., Pugacheva T.S., Tashatov A.T., Tashmukhamedova D.A. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2000. V. 166-167. P. 572–576.
- [17] Бажанова Н.П., Кораблев В.В., Кудинов Ю.А. Актуальные вопросы вторично-эмиссионной спектроскопии. Л.: ЛПИ, 1985. 88 с.