

## Формирование наноразмерных пленок силицидов на поверхности Si(111) и Si(100) методом низкоэнергетической ионной имплантации

© А.С. Рысбаев, Ж.Б. Хужаниязов, А.М. Рахимов, И.Р. Бекпулатов

Ташкентский государственный технический университет,  
100011 Ташкент, Узбекистан  
e-mail: rysbaev@mail.ru

(Поступило в Редакцию 16 января 2014 г.)

Методами электронной спектроскопии и дифракции медленных электронов исследованы процессы формирования наноразмерных пленок силицидов при имплантации ионов В, Р, Ва и щелочных элементов в Si(111) и Si(100) и последующем термическом отжиге. Показано, что имплантация ионов с большой дозой  $D > 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и кратковременный прогрев приводят к образованию тонких пленок силицидов с новыми поверхностными сверхструктурами: Si(111)– $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ –В, Si(100)– $2 \times 2$ Ва, Si(111)– $1 \times 1$ Р и др.

### Введение

Квантово-размерные силицидные кристаллы, созданные на поверхности кремния, привлекают сейчас большое внимание, что объясняется, во-первых, непрерывным сокращением размеров элементов микроэлектроники, во-вторых, уникальными свойствами структур силицид–кремний, позволяющими создавать на их основе быстродействующие элементы электронных приборов [1–3]. Одним из приоритетных направлений развития науки и технологии является создание наноматериалов, обладающих уникальными физическими, электрохимическими, электрическими, оптическими, каталитическими и другими свойствами, что открывает широкие возможности для создания новых эффективных функциональных приборов и сенсорных систем. Благодаря высокой термической стабильности и стойкости к химическим обработкам, технологической совместимости силицидов с кремнием сейчас они являются объектом изучения крупнейших мировых исследовательских центров.

Существуют следующие традиционные и сравнительно новые способы получения тонких силицидных пленок:

— нанесение металла на кремний путем испарения, распыления или электролитического осаждения и последующая термообработка,

— химическое осаждение металла из газовой фазы (из растворов),

— вбивание атомов металла из нанесенной на поверхность Si металлической пленки ионами  $\text{Si}^+$  или инертных газов,

— молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ),

— ионная имплантация, ионный синтез и др.

Последние два способа получения силицидных пленок являются сравнительно новыми. Однако если МЛЭ позволяет получать наиболее совершенные пленки, но требует использования дорогостоящего оборудования, то

метод ионной имплантации не требует дорогостоящего оборудования и, по нашему мнению, является одним из наиболее перспективных технологических направлений для получения тонких пленок силицидов. Более того, использование низкоэнергетической ( $E_0 < 5 \text{ keV}$ ) ионной имплантации позволяет создавать на поверхности Si наноразмерные силицидные пленки.

Сведения о способах получения и свойствах массивных силицидов различных элементов содержатся в [4]. В работе [5] при имплантации ионов  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Li}^+$  в Si(111) с энергией  $E_0 = 1 \text{ keV}$ , дозой  $D = 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и последующем прогреве при температуре  $T = 900$  и  $1000 \text{ K}$  соответственно обнаружены новые поверхностные сверхструктуры Si(111)– $2 \times 2$ Rb и Si(111)– $4 \times 4$ Li, которые, по мнению авторов, связаны с образованием на поверхности Si соединений RbSi и LiSi. В [6] сообщается, что имплантация ионов  $\text{P}^+$  и  $\text{B}^+$  в Si(111) с  $E_0 = 40 \text{ keV}$ , с дозой  $D \geq 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  и  $D \geq 10^{16} \text{ см}^{-2}$  приводит к аморфизации поверхностного слоя Si. Имплантация ионов  $\text{P}^+$  с большой дозой  $D = 10^{17} \text{ см}^{-2}$  соответственно приводит к образованию в местах скопления дефектов, преципитатов фосфида кремния SiP, имеющих игольчатую форму [6], а внедрение ионов  $\text{B}^+$  с  $E_0 = 100 \text{ keV}$  и дозой  $D = 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-2}$  приводит к образованию выделений с фазой, близкой к  $\text{SiB}_3$ . Вместе с тем в литературе отсутствуют сведения о влиянии имплантации низкоэнергетичных Р, В, Ва и щелочных элементов на химический состав, электронную и кристаллическую структуру поверхности монокристаллов Si.

### Методика эксперимента

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумном приборе с трехсеточным сферическим энергоанализатором с тормозящим полем, позволяющим исследовать состояние поверхности пленок методами: электронной оже-спектроскопии (ЭОС), спектроскопии характери-

Таблица 1. Минимальные значения дозы аморфизации поверхности Si(111)

Энергия ионов $E_0$ , eV	Значения дозы аморфизации поверхности Si(111) $D$ , $\times 10^{15}$ sm $^{-2}$							
	Li $^+$	Na $^+$	K $^+$	Rb $^+$	Cs $^+$	Ba $^+$	P $^+$	B $^+$
500	9	7	6	4	4	4	5	10
1000	7	5	5	5	2	1	3	9
3000	3	1	0.8	0.7	0.6	0.6	1	7
5000	0.5	0.3	0.2	0.1	0.09	0.08	8	6

стических потерь энергии (ХПЭЭ), фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС), спектроскопии упруго рассеянных электронов (СУРЭ) и дифракции медленных электронов (ДМЭ), а также проводить различные технологические операции: термический прогрев, электронную бомбардировку, ионное травление поверхности, лазерный отжиг, ионную имплантацию. Давление остаточных газов в приборе не превышало  $10^{-7}$  Па. Имплантация ионов в кремний нами проводилась при комнатной температуре мишени.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Целью настоящей работы являлось исследование процесса формирования тонких наноразмерных монокристаллических пленок силицидов Ва, Р, В и некоторых щелочных металлов при имплантации ионов в Si(111) и Si(100). При исследовании изменения структуры поверхности образцов Si(111) и Si(100) в процессе имплантации ионов с  $E_0 = 0.5-5$  keV было обнаружено, что независимо от типа внедряемых ионов, начиная с некоторой дозы поверхность кристалла аморфизуется. Обнаружено также, что для данного типа ионов величина дозы, при которой поверхность становится аморфной, с ростом энергии легирующих ионов уменьшается. В табл. 1 приведены значения дозы аморфизации поверхности Si(111) при имплантации ионов Li $^+$ , Na $^+$ , K $^+$ , Rb $^+$ , Cs $^+$ , Ba $^+$ , P $^+$  и B $^+$  с разной энергией.

Из приведенной таблицы следует, что при прочих одинаковых условиях имплантации минимальное значение дозы аморфизации для легких ионов оказывается большим, чем для тяжелых. Это, очевидно, связано с тем, что при бомбардировке поверхности кремния тяжелыми ионами эффективность дефектообразования повышается из-за большей предельно переданной энергии ионами атомам мишени при их столкновении. В результате атомы мишени в приповерхностной области приобретают энергию, достаточную для смещения атомов из узлов решетки. Часть атомов мишени, получившая в каскаде столкновений импульс в направлении от поверхности, выбивается из своих положений в решетке, образуя поверхностные вакансии и поверхностные дефекты Френкеля. То есть благодаря наличию каскадов соударений в приповерхностных слоях для исследованной области энергии ионов характерно

преимущественное образование поверхностных вакансий. Процесс генерации поверхностных каскадов идет более интенсивно для ионов, масса которых превышает массу атомов мишени [7]. Со временем облучения, при накоплении на поверхности сплошного слоя атомов из ионного пучка, процесс генерации каскадов соударений несколько замедляется в связи с тем, что ионы первичного пучка взаимодействуют с атомами равной массы. Для поддержания процесса накопления поверхностно имплантированных атомов требуется некоторое увеличение энергии ионного пучка. При этом накопление вещества на поверхности будет поддерживаться за счет доли поверхностных дефектов Френкеля. Здесь необходимо упомянуть, что с целью осуществления наиболее вероятного процесса накопления, параметры ионного пучка, его плотность и энергию, для того или ионного соотношения масс атомов пучка и атомов поверхности необходимо поддерживать оптимальной величины.

При отжиге образцов Si(100), имплантированных ионами Ва с большой дозой, нами было установлено образование сверхструктуры Si(100)- $2 \times 2$  Ва, которая наблюдается при энергии первичных электронов  $E_p = 42$  eV (рис. 1, *a*). Причем при  $E_p = 39$  eV на картине ДМЭ наблюдается поверхностная структура Si(100)- $1 \times 1$  (рис. 1, *b*). Увеличение температуры отжига от 900 до 1200 К приводит к улучшению контрастности рефлексов, что, очевидно, свидетельствует об улучшении степени совершенства монокристаллической структуры силицида бария.

Исследования изменения поверхностной структуры образцов Si, имплантированных ионами щелочных эле-

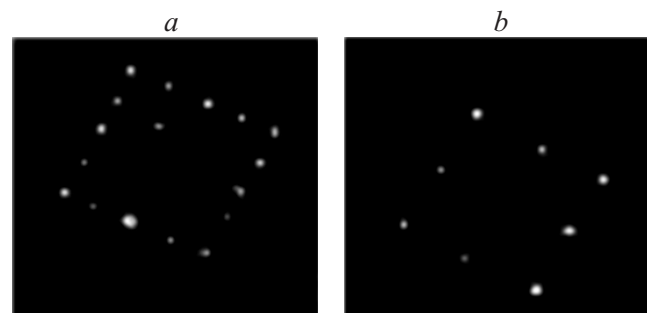
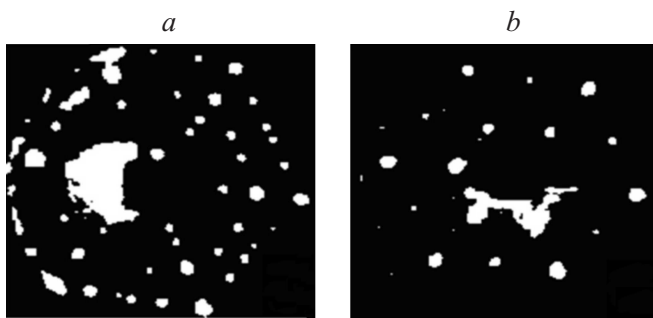


Рис. 1. Картины ДМЭ от поверхности Si(100), имплантированного ионами Ва с энергией  $E_0 = 1$  keV и дозой  $D = 2 \cdot 10^{17}$  cm $^{-2}$ , снятые после последующего термического отжига при 900 К: *a* — Si(100)- $2 \times 2$  Ва; *b* — Si(100)- $1 \times 1$ .

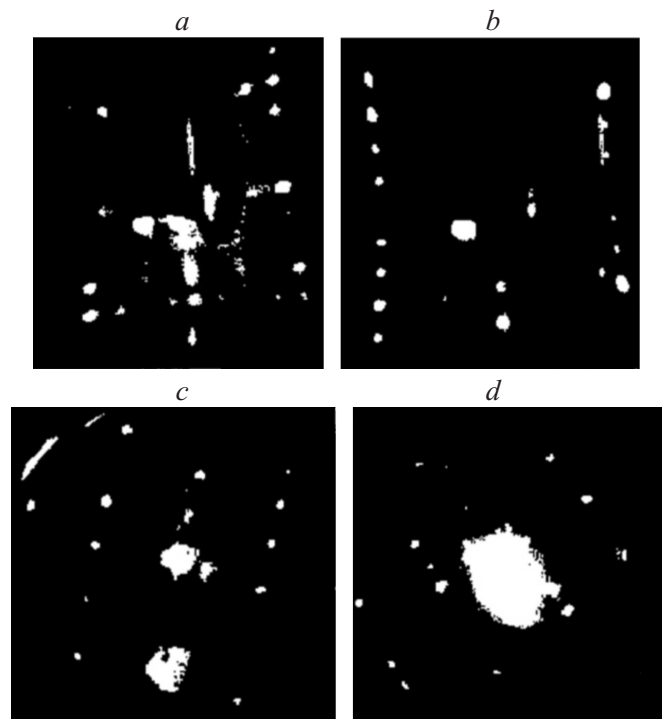


**Рис. 2.** Картины ДМЭ от поверхности Si(111), имплантированного ионами Li, Rb: Si(111)-4 × 4Li (a); Si(111)-2 × 2Rb (b).

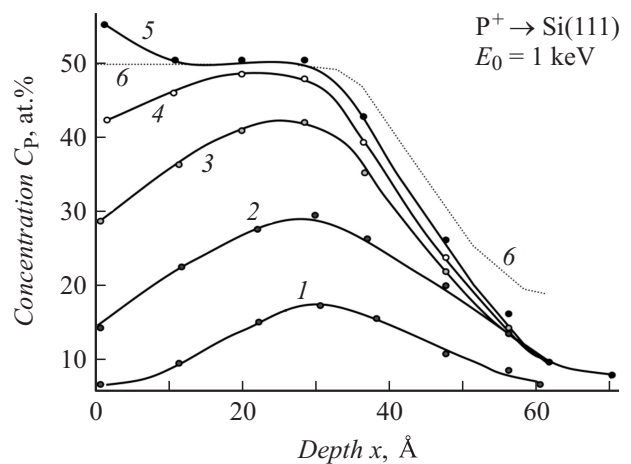
ментов (Li, Na, K, Rb и Cs) в результате термического прогрева, показали, что в зависимости от типа иона также наблюдается формирование различных поверхностных структур. На рис. 2, *a* и *b* приведены картины ДМЭ от поверхности Si(111), имплантированного ионами: Li-Si(111)-4 × 4Li (*a*) и Rb-Si(111)-2 × 2Rb (*b*), полученные после кратковременного отжига при  $T$ , К: 900 и 800 соответственно. На дифракционной картине Si(111)-4 × 4Li кроме основных рефлексов наблюдаются двойниковые рефлексы-дублеты. Наличие дублетов свидетельствует о доменном характере пленки лития, образованной на кремнии. Двойниковые или дробные рефлексы также наблюдаются на картине ДМЭ Si(111)-2 × 2Cs. Причем здесь имеются три системы дополнительных рефлексов, отвечающие трем плоскостям, ограничивающим появившиеся фасетки. Поскольку с увеличением энергии  $E_p$  дополнительные рефлексы, возникающие из (00) двумерного рефлекса, смещались в направлении {10}, мы полагаем, что гранями фасетки являются плоскости типа (110).

При прогреве образцов Si(100), имплантированных ионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Cs}^+$  с  $E_0 = 1 \text{ keV}$  нами обнаружены следующие поверхностные сверхструктуры (рис. 3, *a-d*): Si(100)-4 × 4Na — *a*, Si(100)-2 × 4Rb — *b*, Si(100)-2 × 1K — *c*, Si(100)-2 × 8Cs — *d*. Исследованиями изменения электронного состояния приповерхностной области Si нами установлено, что имплантация ионов Ва, Р, В и щелочных элементов начиная с доз аморфизации приводит к частичному образованию химических соединений между атомами Si и внедренной примеси, что осуществляется за счет энергии ионного пучка, т.е. происходит ионно-стимулированный синтез химических соединений. Об образовании химических соединений мы судили по смещению основного оже-пика  $\text{Si}_{L_{2,3}}VV$  при энергии  $E = 92 \text{ eV}$ . В большинстве случаев мы наблюдали начиная с дозы имплантации  $D > D_{\text{cr}}$ , превращение пика  $\text{Si}_{L_{2,3}}VV$  из синглетной формы в дуплетную. Оценка типа образующихся химических связей нами проводилась методом количественной оже-спектроскопии с матричными поправками. В качестве примера на рис. 4 приведены профили распределе-

ния атомов Р по глубине в Si(111), имплантированного с  $E_0 = 1 \text{ keV}$  с различной дозой облучения  $D$ ,  $\text{sm}^{-2}$ :  $5 \cdot 10^{13}$  (1);  $5 \cdot 10^{14}$  (2),  $5 \cdot 10^{15}$  (3),  $2 \cdot 10^{16}$  (4),  $2 \cdot 10^{17}$  (5). Кривая *b* снята после кратковременного прогрева ионно-имплантированного Si при  $T = 1100 \text{ K}$ . Видно, что при малых дозах облучения распределение атомов Р имеет форму, близкую к кривой Гаусса. С ростом дозы облучения концентрация атомов Р в приповерхностном слое начинает возрастать — максимум зависимости  $C_p$ , ат.% =  $f(x)$  сдвигается к поверхности (рис. 4, кривые 2–5).



**Рис. 3.** Картины ДМЭ от поверхности Si(100), имплантированного ионами Na, Rb, K, Cs: Si(100)-4 × 4Na — *a*; Si(100)-2 × 4Rb — *b*; Si(100)-2 × 1K — *c*; Si(100)-2 × 8Cs — *d*.



**Рис. 4.**

**Таблица 2.** Режимы образования и типы поверхностных сверхструктур силицидов фосфора, бора, бария и щелочных элементов

Параметры	Тип иона							
	Li <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Ba <sup>+</sup>	P <sup>+</sup>	B <sup>+</sup>
Структура исходного Si	111	100	100 111	100 111	100 111	100 111	111	111
$T$ отжига, К	900–1000	800–850	600–700	800–850	500–600	800–900	1000	1200
Тип сверхструктуры	$4 \times 4$	$2 \times 1$	$4 \times 4$ $1 \times 1$	$2 \times 4$ $2 \times 2$	$2 \times 8$ $2 \times 2$	$2 \times 2$ $1 \times 1$	$1 \times 1$	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$
Энергия электронов $E_p$ , eV	42	49	35 43	35 42	39 30	38 43	43	45
$T$ восстановления исходной структуры, К	1400	1200	1100	1200	1000	1300	1300	1350

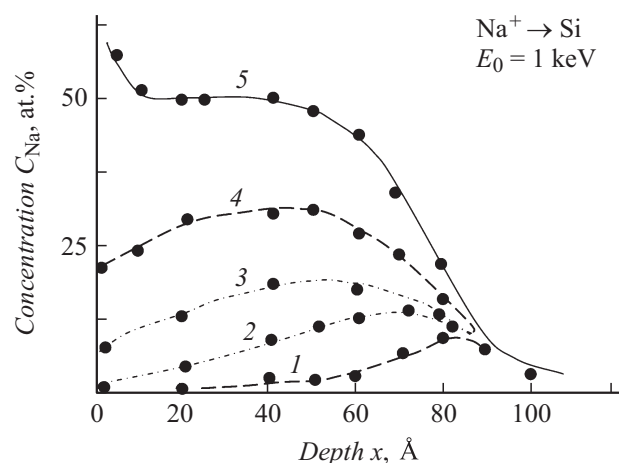
В результате имплантации ионов P в Si(111) с дозой  $D = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (кривая 5) в приповерхностной области толщиной 25–30 Å устанавливается практически равномерное распределение атомов P с концентрацией ~ 50–55 ат.%. Оценка показывает, что при этом лишь 70–80 ат.% внедренных атомов P образуют химическое соединение с атомами Si. Некоторый избыток атомов P на поверхности (кривая 5), очевидно, обусловлен накоплением фосфора на поверхности образца за счет частичной адсорбции атомов P из ионного пучка. Проведение кратковременного (в течение 5–6 min) прогрева ионно-имплантированного Si при  $T = 1100 \text{ К}$  приводило к практически равномерному распределению фосфора (кривая 6). После такого отжига все атомы P вступают в соединение с атомами Si и образуется фосфид кремния SiP. При получении концентрационных профилей распределения по оже-пикам в зависимости от энергии оже-электрона измераемый сигнал несет в себе усредненную по большей или меньшей глубине информацию о количестве каждого компонента в образце, причем область усреднения может достигать до 3–4 монослоев. Влияние этого усреднения может быть особенно заметным в случае, когда валентные оболочки исходных атомов сильно деформируются. Для устранения данного недостатка нами использована предложенная в [8] дифференциальная методика обработки экспериментальных данных, полученных при однослойном травлении поверхности образца. Суть этой методики заключается в том, что расчет концентрации элемента в каком-нибудь слое осуществляется посредством вычитания интенсивностей оже-пиков от предыдущего и последующего слоев. Поэтому полученное таким образом значение концентрации не содержит усредненной информации и соответствует фактической концентрации в заданном монослое.

На рис. 5 приведены расчетные концентрационные профили распределения атомов Na в Si(111), имплантированным ионами с  $E_0 = 1 \text{ keV}$  с различной дозой облучения  $D$ ,  $\text{см}^{-2}$ :  $5 \cdot 10^{14}$  (2),  $1 \cdot 10^{15}$  (3),  $1 \cdot 10^{16}$  (4),

$8 \cdot 10^{16}$  (5), снятые при послойном стравливании поверхностного слоя пучком ионов  $\text{Ar}^+$  с  $E_0 = 1.5 \text{ keV}$ . Видно, что при малой дозе облучения распределение Na в Si имеет форму, близкую к кривой Гаусса. По мере увеличения дозы максимум распределения смещается к поверхности и при  $D > 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  начинается непосредственно с поверхности. В кремнии, имплантированном ионами  $\text{Na}^+$  с  $E_0 = 1 \text{ keV}$  и  $D = 8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  в приповерхностной области толщиной ~ 40 Å, концентрация атомов Na составляет ~ 50 Å ат.%.

Кратковременный термический прогрев ионно-имплантированных образцов при соответствующих температурах приводит к образованию тонких толщиной до 10 nm пленок силицидов: SiP, SiB<sub>3</sub>, LiSi, BaSi, NaSi, KSi, RbSi, CsSi, SiP и SiB<sub>3</sub>. В табл. 2 приведены режимы формирования и типы поверхностных сверхструктур силицидов B, P, Ba и щелочных элементов, образующихся при прогреве ионно-имплантированных образцов кремния.

Отметим, что указанные поверхностные сверхструктуры нами наблюдались и при прогреве образцов, имплантированных ионами с большой энергией ( $E_0 =$

**Рис. 5.**

= (1–5) keV). Различие заключалось лишь в том, что для формирования поверхностных структур требовался более длительный (тем больший, чем больше энергия иона) отжиг при соответствующих температурах. В зависимости от вида исходной грани поверхности кремния и типа имплантируемых ионов щелочных и щелочно-земельных элементов наблюдается образование различных типов поверхностных сверхструктур.

## Заключение

Таким образом, нами установлено, что имплантация низкоэнергетических ионов приводит к аморфизации приповерхностных областей Si(111) и Si(100). Определены критические дозы аморфизации Si. Начиная с доз, превышающих дозу аморфизации, наблюдается частичное образование новых химических соединений. Кратковременный термический отжиг ионно-имплантированных образцов Si приводит к образованию тонких наноразмерных пленок силицидов с новыми поверхностными структурами:

Si(111)–4 × 4Li, Si(111)–2 × 2Rb, Si(111)–1 × 1Na,  
Si(111)–2 × 2Cs, Si(111)–1 × 1Ba, Si(100)–2 × 2Ba,  
Si(100)–4 × 4Na, Si(100)–2 × 4Rb, Si(100)–2 × 1K,  
Si(100)–2 × 8Cs. Появление новых поверхностных сверхструктур является дополнительным подтверждением образования тонких силицидных пленок с монокристаллической структурой.

## Список литературы

- [1] *Ivanenko L.I., Shaposhnikov V.L., Filonov A.B. et al. // Thin Solid Films. 2004. V. 461. P. 141–147.*
- [2] *Соцкая Н.В., Долгих О.В., Кашкаров В.М. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 5. С. 643–652.*
- [3] *Рысбаев А.С., Таиатов А.К., Джураев Ш.Х., Хужаниязов Ж.Б. // Поверхность. 2011. № 12. С. 98–104.*
- [4] *Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. М.: Металлургия, 1979. 270 с.*
- [5] *Руми Д.С., Нигматов С.Ж., Атабаев Б.Г., Гарафутдинова И.А. // УФЖ. 2001. № 3–4. С. 203–209.*
- [6] *Гарбер Р.И., Гнап А.К., Федоренко А.И. Исследование структуры ионно-легированного кремния. / В кн. „Физические основы ионно-лучевого легирования“. Горький: Наука, 1972. С. 122.*
- [7] *Headrick R.L., Robinson L.K., Vlieg E., Feldman L.C. // Phys. Rev. Lett. 1989. Vol. 63. N 12. P. 1253.*
- [8] *Таиатов А.К. Исследование свойств и состава ионно-имплантированных слоев кремния, арсенид галлия и сплава Pd-Ba, методами вторичной электронной спектроскопии / Автореф. канд. дис. Ташкент, 1990. 16 с.*