

13.1;13.2;13.3

Влияние предварительной ионной бомбардировки на формирование нанопленок Co и CoSi₂ на поверхности Si при твердофазном осаждении

© И.Х. Турапов¹, И.Р. Бекпулатов¹, А.К. Ташатов², Б.Е. Умирзаков¹¹Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан²Каршинский государственный университет, Карши, Узбекистан

E-mail: bekpulatov85@rambler.ru

Поступило в Редакцию 1 октября 2021 г.

В окончательной редакции 1 октября 2021 г.

Принято к публикации 6 декабря 2021 г.

Для получения упорядоченно расположенных нанофаз Co и CoSi₂ на поверхности Si предварительно созданы зародыши методом бомбардировки ионами Ar⁺ с энергией $E_0 = 0.5$ keV и дозой облучения $D = 8 \cdot 10^{13}$ cm⁻². Установлено, что при толщине слоя Co менее 3 ML в зонной структуре появляется узкая запрещенная зона ($E_g \approx 0.3$ eV). Металлические свойства пленки Co проявляются при толщине более 4–5 ML. Прогрев системы Co/Si(111) при $T = 900$ K приводит к образованию нанофаз и нанопленок CoSi₂. Величина E_g для нанофаз CoSi₂ с $\theta \approx 3$ ML составляет ~ 0.8 eV, а для пленки CoSi₂ — 0.6 eV.

Ключевые слова: нанофаза, эпитаксия, низкоэнергетическая бомбардировка, поверхность, монокристалл, островковый рост, доза ионов, степень покрытия.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.05.52152.19043

Многослойные системы на основе Si и силицидов металлов являются основными материалами современной микро-, нано- и оптоэлектроники. В частности, наноструктуры MeSi₂/Si перспективны для создания СВЧ-транзисторов, ультрабольших интегральных схем, оптических резонаторов, электронных и магнитных запоминающих устройств. Поэтому изучению физико-химических свойств нанофаз и нанослоев MeSi₂/Si, полученных методами молекулярно-лучевой эпитаксии, твердофазной эпитаксии и ионной имплантации, посвящено большое число работ [1–15]. Среди силицидов металлов для создания многослойных систем полупроводник–диэлектрик–полупроводник и металл–диэлектрик–полупроводник наиболее оптимальным материалом является CoSi₂ благодаря его металлическим свойствам (удельное сопротивление ~ 20 – $30 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) и возможности его эпитаксиального выращивания на Si из-за близости параметров решетки. В последние годы для получения наноразмерных фаз и слоев CoSi₂ на поверхности и в приповерхностной области Si широко используется метод ионной имплантации [16,17].

Особый интерес представляет случай получения упорядоченно расположенных структур с одинаковыми размерами. В [18] показано, что при низкоэнергетической ($E_0 = 0.5$ – 1 keV) бомбардировке монокристаллического CaF₂ ионами Ar⁺ при небольших дозах $D = (5$ – $6) \cdot 10^{13}$ cm⁻² ионы попадают на отдельные участки поверхности. При напылении атомов различных элементов эти участки могут являться зародышами для скопления атомов. В случае бомбардировки ионами Ar⁺ с энергией $E_0 = 0.5$ – 1 keV расстояние между

центрами зародышей составляет ~ 50 – 60 nm. Наиболее качественные зародыши формируются на гладких и атомарно-чистых поверхностях материалов.

В настоящей работе мы попытались методом твердофазной эпитаксии получить наноразмерные фазы и пленки Co и CoSi₂/Si(111) с использованием метода предварительной бомбардировки Si ионами Ar⁺ и изучить зависимость параметров энергетических зон от размеров нанофаз Co и CoSi₂.

В качестве подложки были использованы хорошо полированные и обработанные в плавиковой кислоте монокристаллические образцы Si(111) КЭФ-4,5 размером $10 \times 10 \times 1$ mm. Перед осаждением пленок кремниевые образцы очищались прогревом в условиях сверхвысокого вакуума ($P = 10^{-7}$ Pa) при $T = 1100$ K в течение 4–5 h и кратковременно при $T = 1400$ K. При этом поверхность полностью очищается от кислорода (в пределах чувствительности оже-электронной спектроскопии), и на картине дифракции медленных электронов устанавливается поверхностная структура, характерная для Si(111)- 7×7 . Для создания зародышей хорошо очищенная поверхность Si(111) бомбардировалась ионами Ar⁺ с $E_0 = 0.5$ keV при $D = 8 \cdot 10^{13}$ cm⁻². Затем на эту же поверхность при комнатной температуре осаждались атомы кобальта со скоростью ~ 1 ML/min. Увеличение дозы до $2 \cdot 10^{14}$ cm⁻² приводило к возрастанию количества дополнительных центров на поверхности кремния до $\sim 30\%$.

Нанесение пленок Co на поверхность Si осуществлялось путем нагрева Co в результате электронной бомбардировки и проводилось на подложку комнатной температуры. Скорость роста пленок определялась пред-

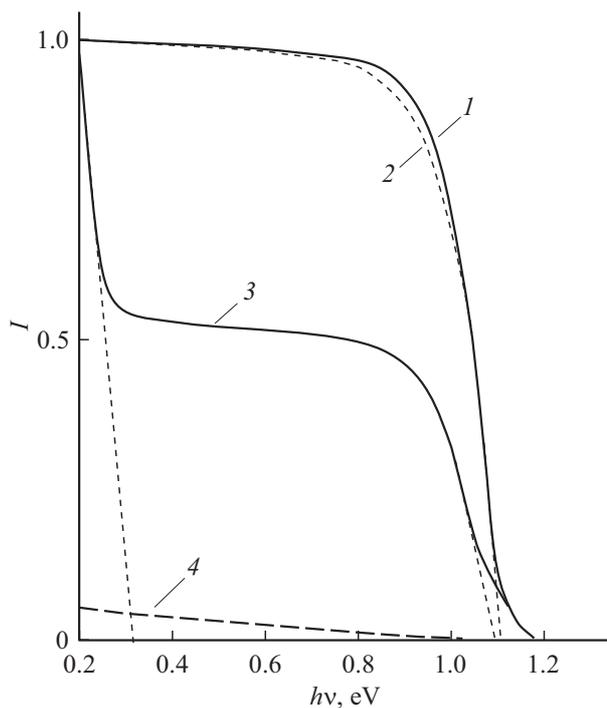


Рис. 1. Зависимости $I(h\nu)$ для Si(111) с пленкой Co толщиной $\theta = 0$ (чистый Si) (1), 1 (2), 3 (3) и 6 ML (4).

варительно с использованием метода оже-электронной спектроскопии в сочетании с ионным травлением и составляла $\sim 2 \text{ \AA}/\text{min}$. Напыление атомов Co, прогрев образцов, исследование их состава и параметров энергетических зон с использованием методов оже-электронной спектроскопии и измерения интенсивности проходящего через образец света проводились на одном и том же приборе в условиях сверхвысокого вакуума ($P = 10^{-7} \text{ Pa}$). Морфология поверхности изучалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) (Jeol).

На рис. 1 приведены зависимости интенсивности I проходящего через образец света от энергии $h\nu$ для Si(111) с нанопленкой Co разной толщины θ . Здесь $I = I_{\text{CoSi}_2}/I_{\text{Si}}$, I_{Si} — интенсивность света, проходящего через чистый Si(111), I_{CoSi_2} — интенсивность света, проходящего через Si(111) с пленкой CoSi₂. Видно, что при $\theta = 1 \text{ ML}$ вид зависимости $I(h\nu)$ не отличается от таковой для чистого Si(111). Только в области $h\nu \approx 0.9\text{--}1 \text{ eV}$ наблюдается более существенное уменьшение I . По-видимому, скопление атомов Co в центрах зародышей пока существенно не влияет на оптические свойства Si. В случае $\theta = 3 \text{ ML}$ значение I резко уменьшается в двух областях $h\nu$: при $h\nu \approx 0.2$ и 0.9 eV . Первое уменьшение I связано с наличием на поверхности участков, покрытых атомами Co, а второе — с наличием непокрытых Co участков Si. Экстраполяция левой части кривой к оси $h\nu$ дает значение $\sim 0.3 \text{ eV}$, т. е. E_g для этих участков составляет $\sim 0.3 \text{ eV}$. По формуле

$$Q = 1 - \frac{I_{\text{Co}}}{I_{\text{Si}}}$$

можно оценить степень покрытия Q поверхности Si атомами Co. В данном случае значение $Q \approx 0.35\text{--}0.4$. Это приблизительно согласуется с данными РЭМ (рис. 2). Если учесть, что расстояние между центрами выделений этой фазы $\sim 50\text{--}60 \text{ nm}$, то их средние поверхностные диаметры составляют $d \approx 20\text{--}25 \text{ nm}$, а примерная толщина нанопленки $\sim 6\text{--}8 \text{ ML}$ ($\sim 12\text{--}15 \text{ \AA}$). Исходя из этого мы предполагаем, что при небольшой толщине нанопленки Co ($\theta \leq 3 \text{ ML}$) проявляются квантово-размерные эффекты: в фазе металлического Co появляется узкая запрещенная зона, характерная для узкозонных полупроводников. При $\theta \approx 6 \text{ ML}$ степень покрытия поверхности Si атомами Co приближается к единице и на кривой $I(h\nu)$ не наблюдается двойное резкое уменьшение I , т. е. значение $E_g \approx 0$. При $\theta \approx 8\text{--}10 \text{ ML}$ поверхность полностью покрывается атомами Co. Однако свет небольшой интенсивности проходит через пленку вплоть до $\theta \approx 10\text{--}12 \text{ ML}$. По-видимому, очень тонкая пленка Co пропускает свет. Отметим, что нанопленки и нанопленки Co были аморфными. Результаты оже-электронной спектроскопии показали, что при комнатной температуре не происходит заметной взаимодиффузии атомов между подложкой и пленкой. После прогрева кремния с нанопленками и пленками Co при $T \approx 850\text{--}900 \text{ K}$ формировались нанокристаллические фазы и пленки CoSi₂.

На рис. 3 приведены зависимости $I(h\nu)$ для Si, покрытого пленкой CoSi₂ с толщиной 6 и 10 ML (кривые 2 и 3), измеренные после прогрева при $T \approx 900 \text{ K}$ в течение 40 min. Из кривой 2 видно, что в случае нанопленки CoSi₂ с $\theta \approx 6 \text{ ML}$ степень покрытия поверхности составляет $0.5\text{--}0.6$, $d \approx 25\text{--}30 \text{ nm}$, а значение $E_g \approx 0.8 \text{ eV}$. В случае $\theta_{\text{CoSi}_2} \approx 10 \text{ ML}$ значение I уменьшается практически до нуля в интервале $h\nu = 0.45\text{--}0.65 \text{ eV}$. Можно полагать, что при этом поверхность Si полностью покрывается сплошным однородным эпитаксиальным слоем CoSi₂ с толщиной $\sim 20\text{--}25 \text{ ML}$, E_g для этого слоя составляет $\sim 0.6 \text{ eV}$, что характерно для толстых эпитаксиальных слоев CoSi₂.

Таким образом, в работе методом бомбардировки ионами Ar^+ на поверхности Si получены упорядоченно

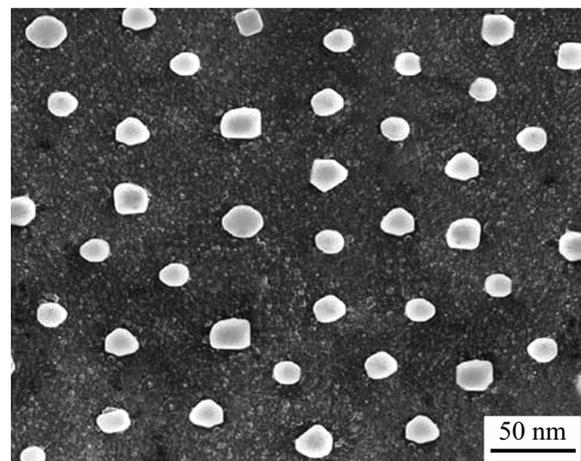


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности Si(111) с пленкой Co толщиной $\theta = 3 \text{ ML}$.

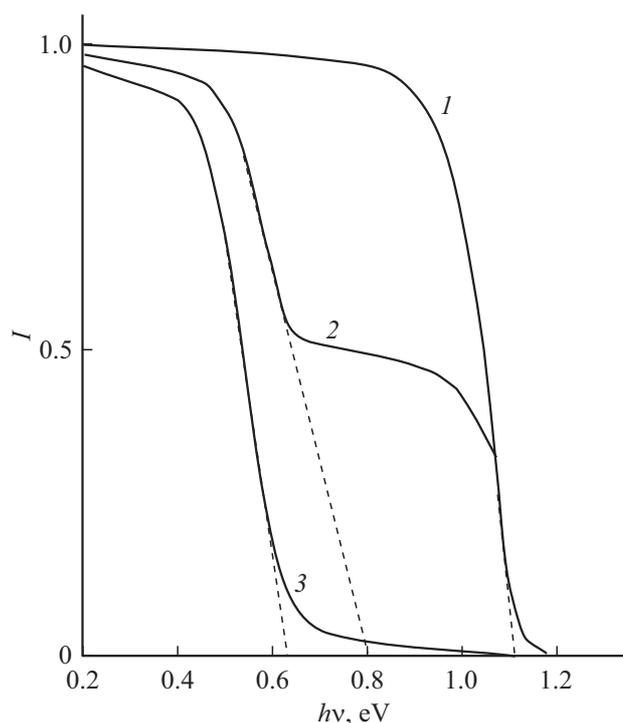


Рис. 3. Зависимости $I(h\nu)$ для пленки $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ толщиной $\theta = 0$ (чистый Si) (1), 6 (2) и 10 ML (3).

расположенные центры, которые служат зародышами для получения наноразмерных фаз и пленок Co. Впервые определены величины E_g для нанофазы и нанопленки Co. Предполагается, что наноразмерные фазы Co с поверхностными диаметрами $\leq 20\text{--}25\text{ nm}$ обладают свойствами узкозонных полупроводников ($E_g \approx 0.3\text{ eV}$). Последующий отжиг при $T \approx 900\text{ K}$ привел к формированию нанозэпитаксиальной структуры CoSi_2 на поверхности Si(111). Показано, что квантово-размерные эффекты в случае нанофаз CoSi_2 проявляются при $d \leq 25\text{--}30\text{ nm}$.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.S. Pan, R.S. Liu, Z. Zhang, S.W. Poon, W.J. Ong, E.S. Tok, *Surf. Sci.*, **600** (6), 1308 (2006). DOI: 10.1016/j.susc.2006.01.029
- [2] S.P. Dash, D. Goll, H.D. Carstanjen, *Appl. Phys. Lett.*, **90** (13), 132109 (2007). DOI: 10.1063/1.2717525
- [3] J.S. Tsay, C.S. Yang, Y. Liou, Y.D. Yao, *J. Appl. Phys.*, **85** (8), 4967 (1999). DOI: 10.1063/1.370060
- [4] H.W. Chang, J.S. Tsay, Y.C. Hung, F.T. Yuan, W.Y. Chan, W.B. Su, C.S. Chang, Y.D. Yao, *J. Appl. Phys.*, **101** (9), 09D124 (2007). DOI: 10.1063/1.2712532

- [5] М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин, *ЖТФ*, **81** (6), 120 (2011). [M.V. Gomoynova, G.S. Grebenyuk, I.I. Pronin, *Tech. Phys.*, **56** (6), 865 (2011). DOI: 10.1134/S1063784211060077].
- [6] K.O. Hara, Ch.T. Trinh, K. Arimoto, J. Yamanaka, K. Nakagawa, Y. Kurokawa, T. Suemasu, N. Usami, in *IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conf. (PVSC)* (IEEE, 2016), p. 25. DOI: 10.1109/PVSC.2016.7750159
- [7] T. Nemoto, S. Matsuno, T. Sato, K. Gotoh, M. Mesuda, H. Kuramochi, K. Toko, N. Usami, T. Suemasu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59** (SF), SFFA06 (2020). DOI: 10.35848/1347-4065/ab69dc
- [8] В.Л. Дубов, Д.В. Фомин, *Успехи прикл. физики*, **4** (6), 599 (2016). <https://www.advances.orion-ir.ru/UPF-16/6/UPF-4-6-599.pdf>
- [9] В.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, А. Дзхуралхалов, Е.У. Болтаев, *Mater. Sci. Eng.*, **101** (1), 124 (2003). DOI: 10.1016/S0921-5107(02)00677-3
- [10] А.С. Рысбаев, А.К. Ташатов, Ш.Х. Джураев, Ж.Б. Хужаниязов, Г. Арзикулов, С.С. Насриддинов, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 12, 72 (2011). [A.S. Rysbaev, A.K. Tashatov, Sh.X. Dzhuiraev, Zh.B. Khuzhaniyazov, G. Arzikulov, S.S. Nasriddinov, *J. Synch. Investig.*, **5** (6), 1193 (2011). DOI: 10.1134/S1027451011100193].
- [11] А.А. Алексеев, Д.А. Олянич, Т.В. Утас, В.Г. Котляр, А.В. Зотов, А.А. Саранин, *ЖТФ*, **85** (10), 94 (2015). <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/42337> [A.A. Alekseev, D.A. Olyanich, T.V. Utas, V.G. Kotlyar, A.V. Zotov, A.A. Saranin, *Tech. Phys.*, **60** (10), 1508 (2015). DOI: 10.1134/S1063784215100023].
- [12] Е.С. Эргашов, Д.А. Ташмухамедова, Б.Е. Умирзаков, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 4, 104 (2017). [Y.S. Ergashov, D.A. Tashmukhamedova, B.E. Umirzakov, *J. Synch. Investig.*, **11** (2), 480 (2017). DOI: 10.1134/S1027451017020252].
- [13] Ё.С. Эргашов, Б.Е. Умирзаков, *ЖТФ*, **88** (12), 1859 (2018). DOI: 10.21883/JTF.2018.12.46788.12-18 [Y.S. Ergashov, B.E. Umirzakov, *Tech. Phys.*, **63** (12), 1820 (2018). DOI: 10.1134/S1063784218120058].
- [14] В.И. Рудаков, Ю.И. Денисенко, В.В. Наумов, С.Г. Симакин, *Письма в ЖТФ*, **37** (3), 36 (2011). [V.I. Rudakov, Yu.I. Denisenko, V.V. Naumov, S.G. Simakin, *Tech. Phys. Lett.*, **37** (2), 112 (2011). DOI: 10.1134/S106378501102012X].
- [15] В.С. Вавилов, *УФН*, **145** (2), 329 (1985). DOI: 10.3367/UFNr.0145.198502e.0329 [V.S. Vavilov, *Sov. Phys. Usp.*, **28** (2), 196 (1985). DOI: 10.1070/PU1985v028n02ABEH003854].
- [16] R. Ayache, M. Sidoumou, A. Kolitsch, *Int. J. Thin Films Sci. Technol.*, **4** (3), 211 (2015). DOI: 10.12785/ijfst/040309
- [17] Н.Н. Герасименко, *Рос. хим. журн.*, **46** (5), 30 (2002). <http://www.chemnet.ru/rus/journals/jvho/2002-5/30.pdf>
- [18] Б.Е. Умирзаков, С.Б. Донаев, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 7, 70 (2017). [B.E. Umirzakov, S.B. Donaev, *J. Synch. Investig.*, **11** (4), 746 (2017). DOI: 10.1134/S1027451017040139].