Морфология, состав и структура поверхности пленок $NiSi_2$/Si, полученных методом твердофазной эпитаксии

Н.М. Мустафоева*, А.К. Ташатов

Каршинский государственный университет, Кучабог-17, 180003, Карши, Узбекистан

Получена 12.12.2020

* Corresponding author: e-mail: mustafoyevan@gmail.com Phone: +99897 3132277

В работе имплантацией ионов Ni^+ в Si в сочетании с отжигом в приповерхностном слое Si на глубине 15–25 nm получены нанокристаллические фазы и слои $NiSi_2$. При D=8×10^{16} см$^{-3}$ формировалась нанопленочная гетероструктура типа Si/$NiSi_2$/Si. Впервые оценены ширины запрещенных зон нанокристалических фаз и слоев $NiSi_2$, созданных в приповерхностной области Si. Методами оже-электронной спектроскопии, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии изучено формирование эпитаксиальных слоев $NiSi_2$ при осаждении Ni в Si с последующим отжигом. Показано, что при толщинах h<150 Å формируются островковые пленки $NiSi_2$. Ширины запрещенных зон островков и пленок $NiSi_2$ практически не отличаются друг от друга и составляют ~0.6 эВ, а значения ρ отличаются на несколько порядков.

Ключевые слова: нанопленки $NiSi_2$, структура поверхности, Оже-электронная спектроскопия, твердофазное осаждение, морфология, гетероструктура, ширина запрещенной зоны, растровая электронная и атомно-силовая микроскопии.

In this work, by implantation of Ni^+ ions in Si in combination with annealing the nanocrystalline phases and layers of $NiSi_2$ were obtained in near surface Si layer at the depth of 15–25 nm. At D = 8×10^{16} cm^{-3}, a nanofilm heterostructure of the Si/$NiSi_2$/Si type was formed. For the first time, the band gap widths of nanocrystalline phases and $NiSi_2$ layers formed in near surface region of Si have been estimated. The formation of epitaxial layers of $NiSi_2$ during the deposition of Ni in Si with subsequent annealing has been studied using Auger electron spectroscopy, scanning electron and atomic force microscopy. It is shown that island films of $NiSi_2$ are formed at thicknesses h<150 Å. The band gap of the islands and NSi_2 films practically do not differ from each other and amounted to ~0.6 eV, and the values of ρ differ by several orders of magnitude.

Keywords: $NiSi_2$ nanofilms, surface structure, Auger electron spectroscopy, solid-phase deposition, morphology, heterostructure, band gap, scanning electron and atomic force microscopy.

https//doi.org/10.52304/.v23i2 241

I. Введение

Гетероструктуры типа $NiSi_2$/Si имеют большие перспективы в создании новых приборов функциональной электроники, в частности, в создании СВЧ-транзисторов, детекторов излучения, омических контактов и барьерных структур [1-7]. Большинство силицидных фаз обладают свойствами, характерными для металлов [2]. Физико-химические свойства тонких и сверхтонких плёнок хорошо изучены только для силицидов Na, Ba, Pd и Co. В работах [4, 8-10] показано, что при отжиге тонких пленок Co и Pd в кремнии

происходит наноструктурирование пленок и образование силицидов этих металлов. Наиболее тонкие пленки и нанокристаллические фазы $CoSi_2$, $BaSi_2$ и $NaSi_2$ получены методом низкоэнергетической ($E_0 \leq 5$ кэВ) ионной бомбардировки в сочетании с отжигом [4, 11-14]. Использование системы $CoSi_2$/Si в МДП и ПДП структурах, главным образом, обусловлено его уникальными электро-физическими свойствами и малым электрическим сопротивлением ($\rho \approx 20$–40 мкОм·см) [15].

Данная работа посвящена изучению состава, морфологии и электронной структуры нанопленок $NiSi_2$, полученных на поверхности Si(111) с использованием метода твердофазного осаждения и ионной бомбардировки.

II. Методика экспериментов

Перед осаждением пленок кремниевые образцы Si(111) КЭФ-4.5 очищали прогревом в условиях сверхвысокого вакуума (P=10^{-7} Па) при T=1100 К в течение 2–3 часов и T=1400 К в импульсном режиме. При этом поверхность полностью очищается от кислорода (в пределах чувствительности ОЭС) и на картине ДМЭ устанавливается структура характерная для 7×7.

Перед напылением проволоки из особо чистого Ni обежгаживали в течение 5–6 часов в вакууме не хуже 10^{-5} Па. Скорость напыления пленок определяли предварительно с использованием метода ОЭС в сочетании с отжигом, она составила ~0.5 Å/мин. Напыление атомов Ni, прогрев образцов, исследования их состава и параметров энергетических зон с использованием методов оже-электронной и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (ОЭС и УФЭС) и измерением интенсивности проходящего через образец света проводили на одном и том же приборе в условиях сверхвысокого вакуума (P=10^{-7} Па). Морфологию поверхности изучали методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии (РЭМ и АСМ). Напыление Ni различной толщины (от 10 Å до 100 Å) проводили при комнатной температуре, при этом образуются сплошные аморфные пленки, а на границе раздела Ni/Si не наблюдалось заметной взаимодиффузии Ni в Si и Si в Ni. После каждого цикла осаждения проводили прогрев. Заметная взаимодиффузия атомов, образование соединений между атомами Ni и Si и некоторая кристаллизация пленки и ее распад на островки наблюдались начиная с T=550–600 К.

III. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Толщина пленки $NiSi_2$ была в 2.5–3 раза больше, чем толщина напыленной пленки Ni. На рис. 1 приведены АСМ-изображения поверхности Si(111) с пленкой $NiSi_2$ толщиной ~50 Å. Видно, что пленки имеют островковый характер в форме конуса (или пирамиды) и их высота доходит до

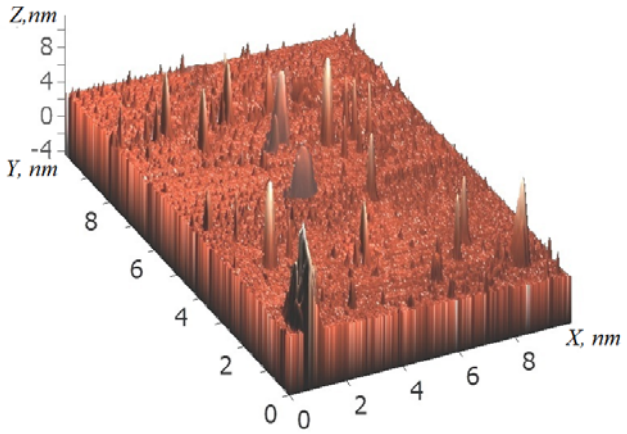


Рисунок 1. АСМ-изображения поверхности Si(111) с пленкой $NiSi_2$ толщиной 50 Å.

7–8 нм. Анализ РЭМ-картин показал, что островки имеют форму многогранника с линейными размерами ~0.2–0.3 мкм. Расстояние между центрами этих фаз ~0.8–1 мкм. Как видно из рис. 1, наряду с крупными островками, на поверхности формируется множество мелких островков (фаз). Дальнейшее увеличение толщины пленок (времени твердофазного осаждения) не приводит к заметному росту высоты основных островков. При этом наблюдалось увеличение поверхностных размеров крупных островков и увеличение размеров мелких островков. В случае пленки $NiSi_2$ с h=150 Å практически 80–85% поверхности Si покрываются островками $NiSi_2$. Размеры островков составляют 0.3–0.5 мкм. При этом на картине дифракции быстрых электронов обнаруживаются концентрические кольца, характерные для поликристаллических образцов. По-видимому, хотя после прогрева при T = 800 К происходит кристаллизация пленки, однако кристаллографические направления отдельных кристаллов не совпадают друг с другом. Коалесценция островков и образование сплошной пленки происходит при толщине ~200 Å. Однако при этой толщине пленки получаются неравномерными, а значения h лежат в пределах 100–150 Å. Наиболее совершен-

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

ные однородные эпитаксиальные пленки $NiSi_2$ образуются при толщине $h \geq 200$ Å после прогрева при $T = 950$ К. Анализ АСМ и РЭМ изображений совместно с ОЭС показал, что при малых толщинах ($h \leq 10$–15 Å), начиная с $T = 750$ К, происходит полное испарение пленки Ni. В интервале $h_{Ni} = 20$–60 Å после прогрева при $T = 800$ К в течение 1 часа формировались островковые пленки, а в интервале $h_{Ni} = 80$–200 Å после прогрева при $T = 850$–900 К – сплошные пленки $NiSi_2$. Дальнейшее увеличение времени отжига не приводит к заметному изменению состава и структуры пленок. При $T = 1000$ К наблюдался распад пленки на островки и при $T = 1100$ К – ее испарение.

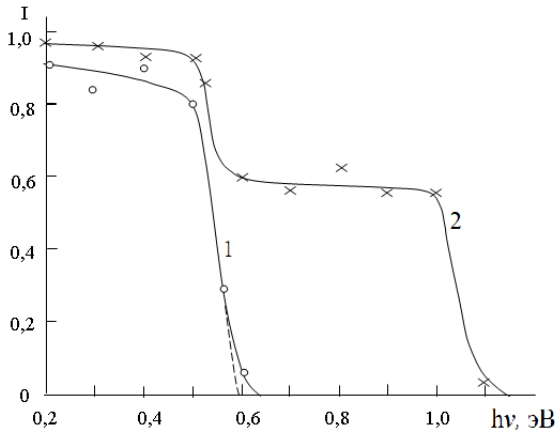


Рисунок 2. Зависимость интенсивности I проходящего света от энергии фотонов для Si с нанопленкой $NiSi_2$ толщиной h, Å: *1* – 5; *2* – 200.

На рис. 2 приведены зависимости интенсивности проходящего света I от энергии фотонов $h\nu$ для Si с нанопленкой $NiSi_2$ толщиной $h = 50$ Å и $h = 200$ Å. Во втором случае (см. рис. 2) резкое уменьшение интенсивности проходящего света наблюдается при двух значениях $h\nu = 0.5$ и 1.0 эВ, которые связаны с поглощением света соответственно на участках, покрытых нанооствровками $NiSi_2$, и на участках, не покрытых $NiSi_2$.

Экстраполяция этих кривых к оси $h\nu$ показывает, что для $NiSi_2$ значение ширины запрещенной зоны E_g ~0.6 эВ, а для Si ~1.1 эВ. В случае сплошной пленки $NiSi_2$ значение I резко уменьшается до нуля в интервале $h\nu = 0.5$–0.6 эВ.

Изучение профиля распределения атомов Ni по глубине системы $NiSi_2$/Si показало, что толщина переходного слоя, образующегося между пленкой и подложкой не превышает 50–60 Å. Это объясняется близостью параметров кристаллической решетки Si (a=5.43 Å) и $NiSi_2$ (a=5.41 Å). Формирование системы силицид-кремний с резкой границей важно при создании приборов СВЧ-электроники (транзисторов, диодов, детекторов излучения и др.).

Ниже в таблице представлены характеристики формирующихся пленок $NiSi_2$/Si(111) при твердофазной эпитаксии и значения их удельных сопротивлений.

Таблица. Характеристики формирующихся пленок $NiSi_2$/Si(111) при твердофазной эпитаксии и их удельные сопротивления

Номер образца	h_{Ni}, Å	h_{NiSi_2}, Å	$T_{эпит.}$, К	Вид пленки	ρ, мкОм·см
1	15–20	50	800	островковая	2×10^5
2	35–40	100	850	островковая	5×10^2
3	50–60	150	850	островковая	–
4	80	200	900	сплошная,н.о*	100
5	200	550	950	сплошная, о**	50

*неоднородная, **однородная.

Видно, что в случае островковой пленки значение ρ очень высоко. При $h_{NiSi_2} = 200$ Å формируется сплошная пленка, однако значение ρ немного больше, чем ρ пленки с толщиной 550 Å. По-видимому, при $h = 200$ Å пока еще пленки не имеют высокого совершенства.

На рис. 3 приведены фотоэлектронные спектры Si(111) и Si с нанокристаллами и нанопленкой $NiSi_2$, полученные при $h\nu = 10.8$ эВ. По оси абсцисс отложена энергия связи электронов, отсчитанная относительно уровня Ферми. Видно, что форма и положения основных пиков толстой пленки $NiSi_2$ ($h = 200$ Å) существенно отличаются

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

от формы и положения пиков для Si. При этом в спектре обнаруживаются пики с энергиями $E_{св}$ = –0.3; –0.9; –2.2; –4.2 эВ. Анализ этого спектра и сравнение его со спектрами Si и Ni дает возможность предположить, что пик $E_{св}$ = –0.3 эВ формируется вследствие гибридизации M_3 состояний кремния и M_5 состояний Ni, пик $E_{св}$ = –0.9 эВ – вследствие гибридизации M_2 состояния Si и M_3 состояния Ni, пик $E_{св}$ = –2.2 эВ – вследствие гибридизации M_1 состояния Si и M_4 состояния Ni, а пик $E_{св}$ = –4.2 эВ, по-видимому, относится к Si.

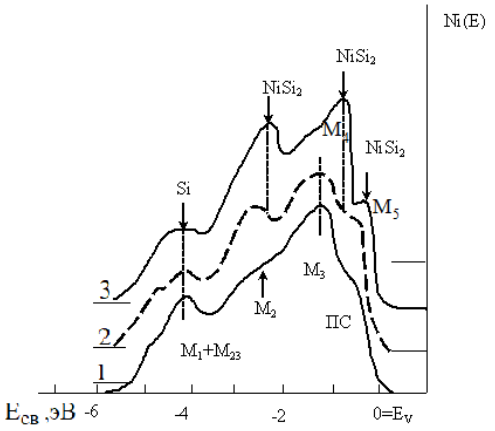


Рисунок 3. УФЭС Si с нанопленкой $NiSi_2$ толщиной, Å: 0 (*1*), 50 (*2*), 200 (*3*).

Пленки $NiSi_2$ с h = 50 Å имеют островковый характер, поэтому в его спектре обнаруживаются пики, характерные как для Si, так и $NiSi_2$.

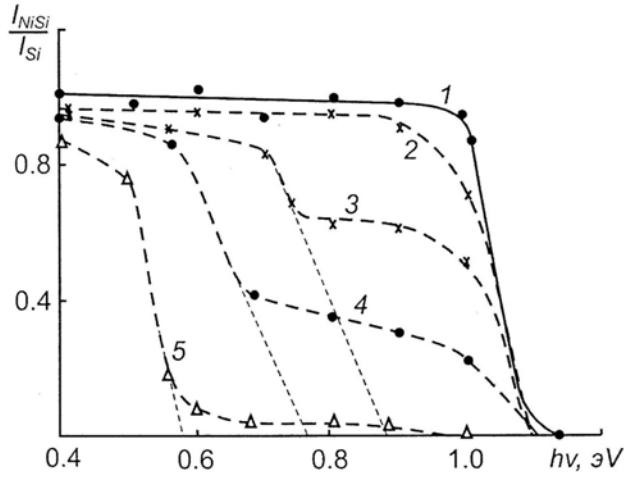


Рисунок 4. Зависимости интенсивности проходящего света от энергии фотонов для Si(111), имплантированного ионами Ni^+ с E_0=25 keV, при дозах D, $см^{-2}$: 0 (*1*); 2×10^{14} (*2*); 2×10^{15} (*3*); 8×10^{15} (*4*); 8×10^{16} (5), и отожженного при T=800–900 К.

Такие же исследования проводили для Si (рис. 4), имплантированного ионами Ni^+ с энергией E_0=25 keV и дозами D, $см^{-2}$: чистый Si (*1*); 2×10^{14} (*2*); 2×10^{15} (*3*); 8×10^{15} (*4*) и 8×10^{16} (*5*).

Последная доза соответствует дозе насыщения. Результаты ОЭС показали, что во всех случаях постимплантационый отжиг при температурах T=800, 850 и 900 К приводит к формированию эпитаксиалъных нанокристаллических фаз и нанослоя $NiSi_2$. При этом толщины нанофазы $NiSi_2$ и нанослоя $NiSi_2$ мало отличаются и составляют ~10–12 нм. По-видимому до дозы $D\approx10^{15}$ $см^{-2}$ нанокристаллические фазы $NiSi_2$ формируются в виде сфер [16-19], а при $D\approx10^{15}$ $см^{-2}$ переходят в форму, близкую к эллипсоиду, и при $D=8\times10^{16}$ $см^{-2}$ образуется сплошной однородный слой $NiSi_2$. Расчеты показали, что объем нанокристаллической фазы $NiSi_2$ для образца № 3 составляет $(1–1.2)\times10^{-18}$ $см^3$, а для образца №4 $(3–3.5)\times10^{-18}$ $см^3$. Средняя глубина формирования наноструктур лежит в приповерхностных слоях 20–22 нм.

Для этих образцов были сняты зависимости интенсивности I проходящего света от энергии (длины волны) фотона в интервале $h\nu$=0.4–1.2 eV (рис. 4). Здесъ $I=I_{NiSi2}/I_{Si}$, где I_{Si} – интенсивностъ света, проходящего через чистый Si, а I_{NiSi2} – через Si с внутренними нанофазами (слоями) $NiSi_2$. Из рис. 4 видно, что в случае чистого кремния I резко уменьшается, начиная с $h\nu$=1.0 eV, а в случае Si с нанофазами $NiSi_2$ резкое уменьшение I наблюдается при двух значениях дозы ионов Ni нанокристаллической фазы, второе уменъшение относится к не закрытым нанофазами участкам Si. Экстраполяция этих участков кривой $I(h\nu)$ к оси $h\nu$ дает значение E_g исследуемых материалов. Видно, что E_g для чистого Si составляет 1.1 eV, для нанофазы $NiSi_2$ с объемом $(1–1.2)\times10^{-18}$ $см^3$ – 0.88 eV, для нанофазы с объемом $(3–3.5)\times10^{-18}$ $см^3$ – 0.77 eV, а для сплошного слоя $NiSi_2$ – 0.57 eV. Эти резулътаты показывают, что E_g нанокристаллических фаз значителъно болъше, чем для нанослоя $NiSi_2$.

III. Заключение

Таким образом, на основе анализа экспериментальных результатов можно заключить, что в процессе твердофазного осаждения Ni в Si в сочетании с отжигом на поверхности Si формируются эпитаксиальные нанопленки $NiSi_2$.

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

При толщинах $h \leq 150$ Å пленки имеют островковый характер. Из-за близости параметров решетки $NiSi_2$ и Si на границе $NiSi_2$/Si не возникает заметного напряжения и, следовательно, формируется сравнительно узкий переходной слой (50–60 Å). Ширина запрещенной зоны нанокристалических фаз с ростом их размеров от $(1–1.2)\times10^{-18}$ см$^{-3}$ до $(3–3.5)\times10^{-18}$ см$^{-3}$ изменялась система типа $Si/NiSi_2/Si$. Показано, что E_g нанослоев $NiSi_2$ равна ~0.58 eV. При высокоэнергетической имплантации ионов Ni^+ в зависимости от дозы ионов в приповерхностном слое Si формируются нанокристаллы и слои $NiSi_2$.

Метаданные

Morphology, composition and surface structure of $NiSi_2$/Si films obtained by solid-phase epitaxy

N.M. Mustafoeva, A.K. Tashatov

Karshi State University, Kuchabog str, 17, 180003, Karshi, Uzbekistan

In this work, by implantation of Ni^+ ions in Si in combination with annealing the nanocrystalline phases and layers of $NiSi_2$ were obtained in near surface Si layer at the depth of 15–25 nm. At $D = 8\times10^{16}$ cm^{-3}, a nanofilm heterostructure of the $Si/NiSi_2/Si$ type was formed. For the first time, the band gap widths of nanocrystalline phases and $NiSi_2$ layers formed in near surface region of Si have been estimated. The formation of epitaxial layers of $NiSi_2$ during the deposition of Ni in Si with subsequent annealing has been studied using Auger electron spectroscopy, scanning electron and atomic force microscopy. It is shown that island films of $NiSi_2$ are formed at thicknesses h<150 Å. The band gap of the islands and NSi_2 films practically do not differ from each other and amounted to ~0.6 eV, and the values of ρ differ by several orders of magnitude.

Keywords: $NiSi_2$ nanofilms, surface structure, Auger electron spectroscopy, solid-phase deposition, morphology, heterostructure, band gap, scanning electron and atomic force microscopy.

Литература (References)

[1] M.V. Gomoyunova, I.I. Pronin, N.R. Gall', S.L. Molotcov, D.V. Vyalykh. Fizika tverdogo tela (FTT) 45. No.8, 1518 (2003).

[2] A.A.Altuxov., V.V. Jirnov., A.A. Altuxov., V.V.Jirnov. Analiz morfologii I ctexiometrii plyonok CoSi/Si(100), poluchennex metodami TFE I RE // Materialы II-go Vsesoyuznogo mejotraslevogo soveщaniya "Tonkie plenki v elektronike": Moskva-Ijevsk. c. 15-22 (1991).

[3] Colinge J.P. // Material Research Society Proceedings. V. 35. P. 653. http://dx.doi.org/doi 10.1557/ PROC-35-653 (1985)

[4] Ergashov Y.S., Tashmuxamedova D.A., Umirzakov B.E. Poluchenie nanorazmernыx faz silitsidov metallov v pripoverxnostnoy oblasti kremniya i izuchenie ix elektronnыx struktur metodom proxojdeniya sveta. //Poverxnostь. Rentgenovskie, sinxrotronnыe i neytronnыe issledovaniya, № 4, s. 104–108 (2014)

[5] D.G. Gromov, O.V. Pyatilova, S.V. Bulyaroskiy, A.N. Belov, A.A. Raskin. FTT **55**, No.3, 562-566 (2019) http://journals.ioffc.ru/articles/973

[6] K. Hoppe, W.R. Fahrner, D. Fink, S. Dhamodoran, A. Petrov, A. Chandra, A. Saad, F. Faupel, V.S.K. Chakravadhanula, V. Zaporotchenko. Nucl. Instr. Meth. B **266**, No.8, 1642-1646 (2008). http://doi.org/10/1016/j.nimb.2007.12.069

[7] T. Priolo, T. Gregorkiewicz, M. Galli, T.F. Krauss. Nature Nanotechnol. **9**. No.1, 19-32 (2014).

[8] R. Suryana, O. Nakatsuka, S. Zaima. Jpn. J. Appl. Phys. **50**. 05 EA 09-1 (2011).

[9] L.P. Andriev, V.V. Barantsev, Ya.A. Solovьev, M.V. Tarasikov. Texnologiya i konstruirovanie v elektronnoy apparature No.4, 55 (2005).

[10] S.V. Tomilin, A.S. Yattovskiy, O.A. Tomilina, G.R. Mikaelyan. FTP **47**, No.6, 772 (2013).

[11] S.B. Donaev, B.E. Umirzakov, D.A. Tashmukhamedova. Nanorazmernye struktury v ionno-implantirovannykh Si i GaAs. LAP, Germaniya, s. 202 (2016).

[12] X.X. Boltaev, D.A. Tashmuxamedova, B.E. Umirzakov. Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neytronnye issledovaniya No.4, 24 (2014).

[13] B.E. Umirzakov. Poverkhnost' No.9, 119-123 (1992).

[14] B.E. Umirzakov, D.A. Tashmukhamedova, M.K. Ruzibaeva, A.K. Tashatov, S.B. Donaev. JTF **83**, No.9, 146-149 (2013). [B.E. Umirzakov, D.A. Tashmukhamedova, M.K. Ruzibaeva, A.K. Tashatov, S.B. Donaev, B.B. Mavlyanov. Technical Physics **58**(9), 1383-1386 (2013)].

[15] G.V. Samsonov, L.A. Dvorina, B.M. Rud'. Silistidy (Mjskow, Metallurgiya, 1979).

[16] Yo.S. Ergashov, B.E. Umirzakov. JTF **83**, .№2, 1859-1862 (2018)

[17] A.K. Tashatov, N.M. Mustafoeva. Formirovanie struktury nanoplenok $NiSi_2$/Si. QarDU xabarlari №3, 16-19 (2017).

[18] A.K. Tashatov, N.M. Mustafoeva. Surface morphology of $NiSi_2$/Si films obtained by the method of solid-phase deposition. Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques **14**, No.1, 81-84 (2020).

[19] A.K. Tashatov, B.E. Umirzakov N.M. Mustafoeva. Izuchenie morfologii poverkhnosti s ispol'zovaniem metodov REM i ASM. VI Mejdunarodnaya konferentsiya "Lazernye, plazmennye issledovaniya i texnologii (LaPLAZ-2020, Moskva, c. 92-93, 2020).

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

Қаттиқ фазали эпитаксия усули билан олинган $NiSi_2/Si$ плёнкасининг юза морфолигиясини, таркибини ва сирт тузилишини аниқлаш

Н.М. Мустафоева, А.К. Ташатов

Қарши давлат университети Кучабог 17, 180003, Карши, Ўзбекистон

Ушбу ишда Ni^+ ионларини Si юзасига имплантация қилиш ва кейинги қиздириш усули билан Si нинг юза ости қатламида 15-25 нм чуқурликда $NiSi_2$ нинг нанокристалл фазалари ва қатлами хосил қилинган. Ионлар дозаси $D=8\times10^{16}$ $см^{-3}$ бўлганда $Si/NiSi_2/Si$ туридаги наноқатламли гетероструктураси хосил бўлган. Биринчи марта Si нинг юза қатламида хосил қилинган $NiSi_2$ нанокристал фазаларининг ва қатламларининг зона кенгликлари аниқланади. Оже-электрон спектроскопия, растрли электрон ва атом кучланишли микроскопия усуллари ёрдамида Si юзасида Ni ни ўтқазиш ва кейинги қиздириш жарайнида $NiSi_2$ нинг эпитакцияси қатламларининг шаклланиши ўрганилди. Қатламнинг қалинлиги $h<150$ Å бўлганда $NiSi_2$ нинг оролчали ўсиши аниқланди. $NiSi_2$ оролчаларининг ва пленкаларининг тақиқланган зона кенглиги бир-биридан фарқ қилмаслиги ва ~0.6 эВ га тенглиги аниқланди аммо уларнинг ρ бир неча даражада фарқ қилиши аниқланди.

Калит сўзлар: наноқатлам $NiSi_2$, гетероструктура, юза структураси, Оже-электрон спектроскопия, зона кенгликлари, растрли электрон ва атом кучланишли микроскопия

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.