

УДК 537.538.7.8.

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР, СОЗДАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ СВОБОДНОЙ ПЛЕНОЧНОЙ СИСТЕМЫ Si/Cu

© 2021 г. З. А. Исаханов<sup>а</sup> \*, Р. М. Ёркулов<sup>а</sup>, Б. Е. Умирзаков<sup>б</sup> \*\*,  
М. Ш. Исаев<sup>б</sup>, А. А. Абдувайитов<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, 100125 Узбекистан

<sup>б</sup>Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, 100095 Узбекистан

\*e-mail: za.isakhanov@gmail.com

\*\*e-mail: fmet@rambler.ru

Поступила в редакцию 06.07.2020 г.

После доработки 18.09.2020 г.

Принята к публикации 22.09.2020 г.

Методом низкоэнергетической ( $E_0 = 1–5$  кэВ) имплантации ионов  $O_2^+$ ,  $Ba^+$ ,  $Cu^+$  и  $Co^+$  с последующим отжигом на поверхности свободно висящей нанопленочной системы Si/Cu(100) получены нанопленки и пленки  $SiO_2$  и силицидов металлов. Определены морфология их поверхности, состав, параметры энергетических зон, максимальное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии, квантовый выход фотоэлектронов. Показано, что ширина запрещенной зоны силицидов металлов составляет 0.3–0.4 эВ, а их удельное сопротивление 100–500 мкОм · см.

**Ключевые слова:** имплантация, нанопленки, состав, нанопленки, эмиссия, доза ионов, кластеры, силициды металлов, морфология поверхности.

**DOI:** 10.31857/S102809602104004X

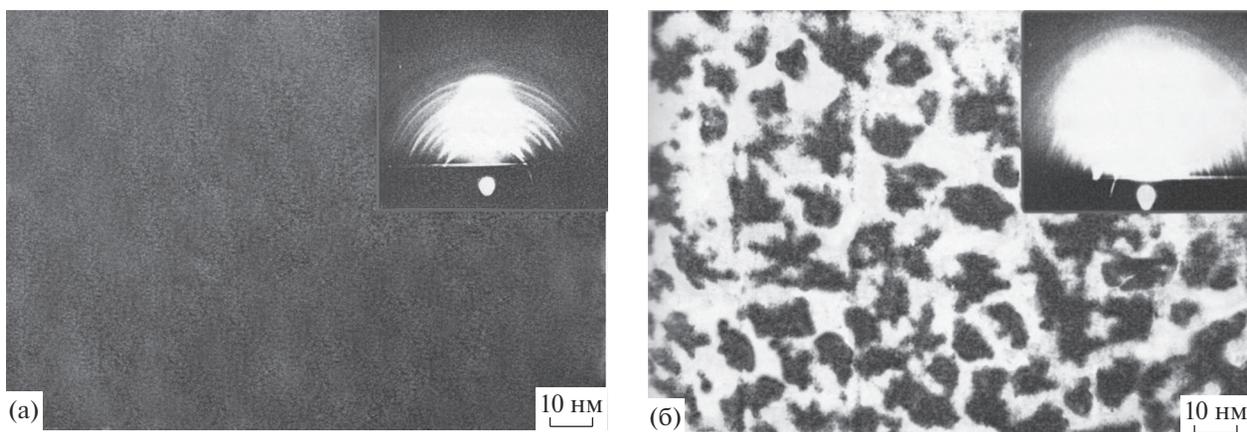
### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время широко исследуют наноразмерные пленки и кластерные фазы, созданные на поверхности и приповерхностной области полупроводников и диэлектрических пленок, что обусловлено перспективностью этих материалов для разработки новых приборов микро-, опто- и нанoeлектроники. Наноразмерные системы можно получить с помощью методов молекулярно-лучевой, твердофазной и газофазной эпитаксии [1–9] и низкоэнергетической ионной имплантации [10–14]. Особый интерес представляет получение и изучение свойств наноструктур на основе свободно висящих пленок. Ранее [15, 16] были изучены процессы формирования наноразмерных пленок  $SiO_2$  и  $MeSi_2$  ( $Me$  – металл) на поверхности тонкой пленочной системы Si/Cu. В частности установлено, что в пленке  $SiO_2$ , полученной имплантацией ионов  $O_2^+$  в сочетании с отжигом в Si/Cu, содержится большое количество нестехиометрических оксидов  $SiO_x$  и несвязанных атомов Si (5–6 ат. %), а в пленках  $BaSi_2$  и  $CoSi_2$  содержатся избыточные атомы металла – до 10 ат. %. Это приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны  $E_g$  в  $SiO_2$  и  $BaSi_2$  в два раза и более.

В настоящей работе впервые изучены электронная структура, эмиссионные, электрофизические и оптические свойства тонких ( $d \leq 30–40$  Å) пленок оксидов и силицидов металлов, сформированных на поверхности свободно висящей пленки Si/Cu при ионной имплантации в сочетании с отжигом.

### МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Свободно висящая пленочная система Si/Cu получена методом [8]. В основном использована пленка Si толщиной 400 Å, нанесенная на поверхность монокристаллической пленки Cu(100) толщиной 450 Å. Неоднородность пленки Si по толщине составляла 15–20 Å. Имплантацию ионов, отжиг и основные исследования проводили на одной и той же экспериментальной установке в вакууме не хуже  $10^{-6}$  Па. Энергия ионов  $O_2^+$  варьировалась в пределах от 1 до 5 кэВ, а их доза  $D \approx 10^{14}–10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Для исследования состава, электронной структуры и эмиссионных свойств использован комплекс методов: электронная спектроскопия (ЭОС), фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС), спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ), измерения коэффициентов вторичной электрон-



**Рис. 1.** РЭМ-изображения и картины ДБЭ (вставки) для поверхности Si/Cu(100) до (а) и после (б) имплантации ионами  $O_2^+$  с  $E_0 = 1.0$  кэВ при дозе  $D = 6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

ной эмиссии и квантового выхода фотоэлектронов. Исследования морфологии поверхности и кристаллической структуры пленок проводили с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ) и дифракции быстрых электронов (ДБЭ).

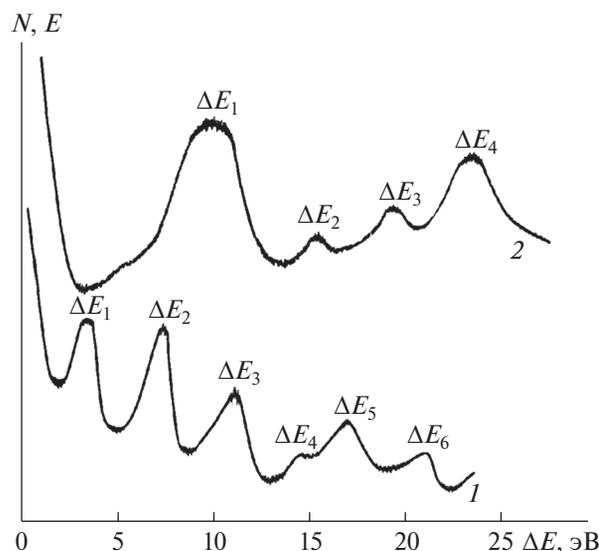
Профили распределения атомов по глубине определяли методом ЭОС в сочетании с послойным травлением ионами аргона с  $E_0 = 2$  кэВ под углом  $5^\circ - 10^\circ$  относительно поверхности образца.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены РЭМ-изображения и картины ДБЭ для поверхности Si/Cu(100) до и после имплантации ионами  $O_2^+$  с  $E_0 = 1$  кэВ при дозе  $D = 6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Видно, что поверхность чистого кремния обладает относительно гладким микро-рельефом (рис. 1а) и имеет структуру, близкую к поликристаллической (вставка на рис. 1а). После имплантации ионов  $O_2^+$  на поверхности Si появляются отдельные локальные участки (кластеры) с измененной структурой и составом. Поверхностные размеры кластерных фаз лежат в пределах от 10 до 20 нм. Эти фазы занимают половину всей облученной площади. Однако на электронограмме полностью исчезают концентрические кольца, характерные для поликристаллических пленок, и наблюдаются новые широкие и размытые кольца, присущие сильно разупорядоченной поверхности (вставка на рис. 1б). По-видимому, возникновение микронапряжений вблизи локализации кластеров приводит к разупорядочению и других участков облученной поверхности. Начиная с дозы  $D \approx 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  наблюдается перекрывание границ отдельных участков (кластеров), и при  $D \approx 8 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  происходит полное

легирование поверхностных слоев и формируется аморфный слой нестехиометрической двуокиси кремния – на электронограмме вместо серии колец наблюдается одно диффузное кольцо – аморфное гало. После отжига при  $T = 750 \text{ К}$  стехиометрический состав пленки  $SiO_2$  существенно улучшается (концентрация  $SiO_2$  увеличивается до 85–90 ат. %), но высокая степень аморфности сохраняется.

На рис. 2 приведены спектры ХПЭЭ для пленки Si/Cu(100) до и после формирования наноразмерной оксидной пленки. Видно, что в спектре Si/Cu(100) обнаруживается ряд интенсивных пиков. Наличие пиков при значениях энергии  $\Delta E_1 = 3.4$ ,  $\Delta E_2 = 6.7$  и  $\Delta E_4 = 14$  эВ можно объяснить возникновением межзонных переходов, а другие



**Рис. 2.** Спектры ХПЭЭ пленки Si/Cu(100) до (1) и после (2) формирования пленки  $SiO_2$ ,  $E_p = 1000$  эВ.

**Таблица 1.** Параметры энергетических зон, максимальные коэффициенты вторичной электронной эмиссии ( $\sigma_m$ ), квантовый выход фотоэлектронов ( $Y$ ) и удельное сопротивление ( $\rho$ ) полученных пленок

Параметры	Si, $d = 400 \text{ \AA}$	SiO <sub>2</sub> /Si, $d = 20 \text{ \AA}$	BaSi <sub>2</sub> /Si, $d = 50\text{--}60 \text{ \AA}$	CoSi <sub>2</sub> /Si, $d = 50\text{--}60 \text{ \AA}$
$e\phi$ , эВ	5.1	3.9	3.1	—
$E_g$ , эВ	1.1	4.1	0.3	0.4
$\rho$ , мкОм · см	$6 \times 10^5$	$2 \times 10^8$	100–150	80–100
$\Phi$ , эВ	5.2	4.9	3.9	4.1
$\chi$	4.1	0.8	3.6	3.7
$\sigma_m$	1.2	2.2	2	1.7
$Y$	$8 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$	—

Примечание:  $e\phi$  и  $\Phi$  – термоэлектронная и фотоэлектронная работы выхода,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $\chi$  – сродство к электрону.

пики – возбуждением поверхностных ( $\Delta E_3 = \hbar\omega_s = 10.4$ ,  $\Delta E_6 = \hbar\omega_s = 21$  эВ) и объемных ( $\Delta E_5 = \hbar\omega_v = 17$  эВ) плазменных колебаний [9]. В спектре нанопленки SiO<sub>2</sub> обнаруживаются два максимума, обусловленные межзонными переходами  $\Delta E_1 = 9.1$ ,  $\Delta E_3 = 19$  эВ и два максимума – плазменными колебаниями:  $\Delta E_2 = \hbar\omega_s = 15$  и  $\Delta E_4 = \hbar\omega_v = 23$  эВ. Отметим, что энергия плазменных колебаний и межзонных переходов в свободной нанопленке SiO<sub>2</sub>/Si отличается от энергии в случае толстой пленки SiO<sub>2</sub>. Природа смещения максимумов, обусловленных межзонными электронными переходами, вероятно, связана с деформацией функций электронных состояний при уменьшении толщины пленки SiO<sub>2</sub> и увеличении влияния подложки.

В случае имплантации ионов металлов после отжига на поверхности Si в зависимости от дозы облучения образовались наноразмерные слои силицидов металлов. Получены нанокластерные фазы и пленки ( $d = 20\text{--}50 \text{ \AA}$ ) силицидов типа BaSi<sub>2</sub> и CoSi<sub>2</sub>. Таким образом, после отжига свободно висящих пленок Si/Cu, имплантированных ионами O<sub>2</sub><sup>+</sup> и Ba<sup>+</sup>, формируются трехслойные системы SiO<sub>2</sub>/Si/Cu и BaSi<sub>2</sub>/Si/Cu. В табл. 1 приведены параметры энергетических зон, максимальные значения коэффициентов вторичной электронной эмиссии  $\sigma_m$ , квантовый выход фотоэлектронов  $Y$ , удельное сопротивление  $\rho$  нанопленок SiO<sub>2</sub> и силицидов металлов. Видно, что при образовании силицидов металла значение  $E_g$  кремния уменьшается в три раза, удельное сопротивление – в  $10^4$  раза, значения  $\sigma_m$  и  $Y$  – в полтора–два раза, а в случае формирования SiO<sub>2</sub>  $E_g$  увеличивается примерно в четыре раза,  $\rho$  – в 300 раз, а  $\sigma_m$  и  $Y$  – в два–три раза. Однако эти данные заметно отличаются от данных для аналогичных пленок, полученных на поверхности массивных пленок Si. Например, значение  $E_g$  для SiO<sub>2</sub> и BaSi<sub>2</sub>, созданных на поверхности массивных пленок Si, состав-

ляет 7.9 и 0.7 эВ соответственно. Эти отличия объясняются тем, что в пленках SiO<sub>2</sub> (и силицидов металлов), созданных на поверхности свободных пленок, из-за ограничения температуры отжига содержится некоторое количество несвязанных атомов кремния и оксида типа SiO<sub>x</sub> ( $1 \leq x < 2$ ) [10].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе впервые изучены морфология поверхности, параметры энергетических зон, эмиссионные и оптические свойства наноразмерных фаз и пленок SiO<sub>2</sub>, BaSi<sub>2</sub> и CoSi<sub>2</sub>, созданных на поверхности свободной нанопленочной системы Si/Cu. Показано, что физические свойства этих пленок существенно отличаются от свойств пленок, полученных на поверхности массивных пленок. В частности, это отличие в случае пленок SiO<sub>2</sub> составляет примерно два раза.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stepanov A.L., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Vorobev V.V., Rogov A.M., Osin Y.N. // Vacuum. 2019. V. 159. P. 353.
2. Leong D.N., Harry M.A., Reeson K.J., Homewood K.P. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. P. 1649.
3. Гриценко В.А. // УФН. 2008. Т. 178. С. 727.
4. Карабешкин К.В., Карасев П.А., Тумов А.И. // ФТП. 2013. Т. 47. С. 206.
5. Алексеев А.А., Олянич Д.А., Умас Т.В., Котляр В.С., Зотов А.В., Саранин А.А. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 10. С. 94.
6. Ницук Ю.А., Киосе М.И., Вакстон Ю.Ф., Смыттына В.А., Яцунский И.П. // ФТП. 2019. Т. 53. Вып. 3. С. 381.
7. Donaev S.B., Djurabekova F., Tashmukhamedova D.A., Umirzakov B.E. // Phys. Stat. Sol. C. 2015. V. 12. Iss. 1–2. P. 89.
8. Wang D., Zou Z-Q. // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 275607.

9. Komarov F., Vlasukova L., Greben M., Milchanin O., Zuk J., Wesch W., Wendler E., Togambaeva A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2013. V. 307. P. 102.
10. Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Boltaev E.U., Dzhurakhalov A.A. // Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology. 2003. V. 101. Iss. 1-3. P. 124. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00677-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00677-3).
11. Umirzakov B.E., Pugacheva T.S., Tashatov A.T., Tashmukhamedova D.A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2000. V. 166–167. P. 572. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)01151-9](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)01151-9)
12. Isakhanov Z.A., Mukhtarov Z.E., Umirzakov B.E., Ruzibaeva M.K. // Tech. Phys. 2011. V. 56. P. 546. <https://doi.org/10.1134/S1063784211040177>
13. Alov N.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2007. V. 256. Iss. 1. P. 337.
14. Ivna K., Piltaverlavana J., Badovinac R // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 425. P. 416.
15. Umirzakov B.E., Ruzibaeva M.K., Isakhanov Z.A., Yorkulov R.M. // Tech. Phys. 2019. V. 64. Iss. 6. P. 887.
16. Isakhanov Z.A., Kosimov I.O., Umirzakov B.E., Erkulov R.M. // Tech. Phys. 2020. V. 65. Iss. 1. P. 114.

## Electronic Structure and Properties of Nanosized Structures Created on the Surface of a Free Si/Cu Film System

Z. A. Isakhanov<sup>1,\*</sup>, R. M. Yorkulov<sup>1</sup>, B. E. Umirzakov<sup>2,\*\*</sup>, M. Sh. Isayev<sup>2</sup>, A. A. Abduvayitov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Ion-Plasma and Laser Technologie, Uzbekistan Academy of Sciences, Tashkent, 100125 Uzbekistan*

<sup>2</sup>*Tashkent State Technical University, Tashkent, 100095 Uzbekistan*

\**e-mail: za.isakhanov@gmail.com*

\*\**e-mail: fmet@rambler.ru*

Nanophases and films of SiO<sub>2</sub> and metal silicides were obtained by low-energy ( $E_0 = 1\text{--}5$  keV) implantation of O<sub>2</sub><sup>+</sup>, Ba<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup> and Co<sup>+</sup> ions followed by annealing on the surface of a free Si/Cu(100) nanofilm system. Their surface morphology, composition, energy band parameters, the maximum value of the secondary electron emission coefficient, and the quantum yield of photoelectrons were determined. It was shown that the band gap of metal silicides was 0.3–0.4 eV, and their specific resistance was 100–500 μOhm cm.

**Keywords:** implantation, nanophase, composition, nanofilm, emission, ion dose, clusters, metal silicides, surface morphology.