

УДК 537.533

ОБ ОБРАЗОВАНИИ ПЛЕНОК СИЛИЦИДОВ МЕТАЛЛОВ (Li, Cs, Rb, Ba) ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ В Si И ПОСЛЕДУЮЩЕМ ТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ

© 2021 г. А. С. Рысбаев^{а, *}, М. Т. Нормуродов^{б, **}, Ж. Б. Хужаниёзов^а,
А. А. Рысбаев^б, Д. А. Нормуродов^б

^аТашкентский государственный технический университет,
Ташкент, 100095 Республика Узбекистан

^бКаршинский государственный университет,
Карши, 180103 Республика Узбекистан

*e-mail: rysbaev@mail.ru

**e-mail: m.normurodov@mail.ru

Поступила в редакцию 24.09.2020 г.

После доработки 22.12.2020 г.

Принята к публикации 27.12.2020 г.

В работе методами электронной спектроскопии и дифракции медленных электронов исследованы процессы образования тонких монокристаллических пленок силицидов Li, Cs, Rb, Ba, формирующихся при имплантации ионов в Si(111) и Si(100) с низкой энергией (<5 кэВ) и большой дозой (~10¹⁷ см⁻²). Установлено, что имплантация ионов Li, Cs, Rb, Ba с энергией 1 кэВ и дозой 2 × 10¹⁷ см⁻² с последующим кратковременным прогревом приводит к образованию пленок, имеющих следующие сверхструктуры Si(111)–2 × 2Rb, Si(111)–4 × 4Cs и Si(111)–4 × 4Li. Описано влияние ионной имплантации и последующего прогрева на частоту поверхностных и объемных плазменных колебаний валентных электронов кремния.

Ключевые слова: поверхность, ионная имплантация, постимплантационный отжиг, концентрационные профили распределения атомов, сверхструктура, силицидные пленки, поверхностные и объемные плазменные колебания валентных электронов, картины дифракции медленных электронов.

DOI: 10.31857/S1028096021060133

ВВЕДЕНИЕ

Значительный интерес к исследованию силицидов (особенно наноразмерных пленок силицидов) обусловлен большой потенциальной возможностью их применения в качестве материала для низкоомных контактов, *p-n*-переходов, элементов кремниевых интегральных схем, что подтверждается интенсивным ростом публикаций по этой тематике [1–3]. Технология получения, структура и свойства силицидов металлов достаточно хорошо изучены [4, 5]. В настоящее время бурно развивается направление по созданию тонкопленочных структур на поверхности кремния. При этом преимущество отдается системам “пленка–подложка”, имеющим близкие значения параметров кристаллической решетки и температурного коэффициента расширения [6–9].

МЕТОДИКА

Экспериментальные измерения проводили в приборе с анализатором типа сферического зер-

кала с тормозящим полем, позволяющим исследовать поверхность методами электронной спектроскопии и дифракции медленных электронов при давлении остаточных газов не более 10⁻⁷ Па [10, 11]. В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллы Si(111) и Si(100) *n*- и *p*-типа с удельным сопротивлением 6000 Ом · см. В технологической камере проводилась очистка поверхности исследуемых материалов термическим прогревом, электронной бомбардировкой, ионным травлением, а также имплантация ионов Ba и щелочных элементов с энергией 0.5–5 кэВ и с различной дозой: от 10¹³ до 2 × 10¹⁷ см⁻². Очистку образцов Si проводили термическим прогревом в два этапа: длительно при температуре 1200 К в течение 60 мин и кратковременно при 1500 К в течение 1 мин. Кроме того, использовался разработанный авторами новый способ очистки поверхности монокристаллов Si, который заключается в предварительной имплантации ионов Ba или щелочных элементов с низкой энергией и большой дозой в очищенный традиционным спо-

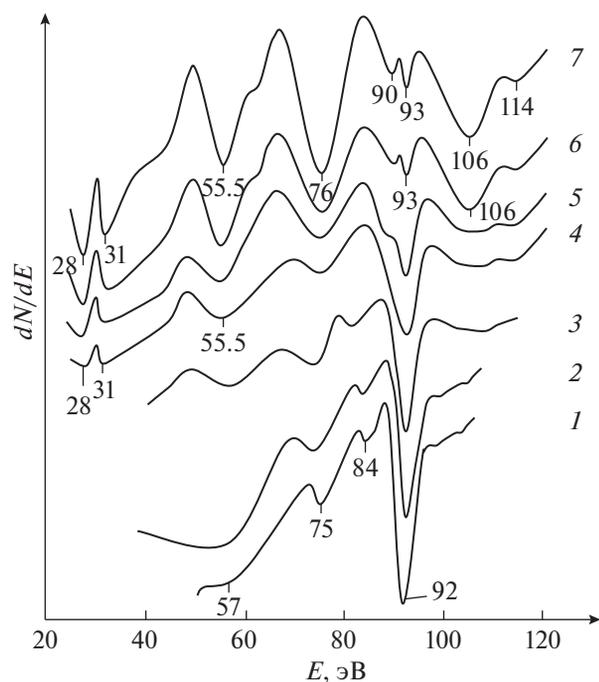


Рис. 1. Оже-спектры кремния при имплантации ионов Rb^+ с $E_0 = 1$ кэВ и с различной дозой облучения D , $см^{-2}$: 0 – спектр 1; 5×10^{13} – 2; 5×10^{14} – 3; 5×10^{15} – 4; 10^{16} – 5; 8×10^{16} – 6; 2×10^{17} – 7.

собом кремний и в последующем кратковременном прогреве при 1550 К [12]. В результате внедренные атомы щелочных металлов удаляются из приповерхностной области Si, образуя соединения с атомами Si, C, O, S и др., и в итоге происходит дополнительная очистка Si.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изменения элементного состава приповерхностной области Si при имплантации Ba и щелочных элементов исследовали методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС). На рис. 1 приведены оже-спектры кремния, имплантированного ионами Rb с $E_0 = 1$ кэВ с различной дозой D . Как следует из спектров ЭОС, при имплантации ионов Rb^+ до дозы 10^{15} $см^{-2}$ пики, характерные для Rb, практически отсутствуют. Это, вероятно, связано с глубоким проникновением ионов Rb^+ при малых дозах облучения (за счет каналирования). Начиная с дозы 5×10^{15} $см^{-2}$ (спектр 4), в спектре появляются оже-пики, характерные для Rb: 28, 31, 57, 76, 106 и 114 эВ. При этом также присутствует основной низкоэнергетический пик кремния $Si_{L_{2,3VV}}$ (92 эВ).

С увеличением дозы ионов Rb^+ ($D > 10^{16}$ $см^{-2}$) в спектре наблюдается превращение оже-пика $Si_{L_{2,3VV}}$ из синглетной формы в дублетную (рис. 1,

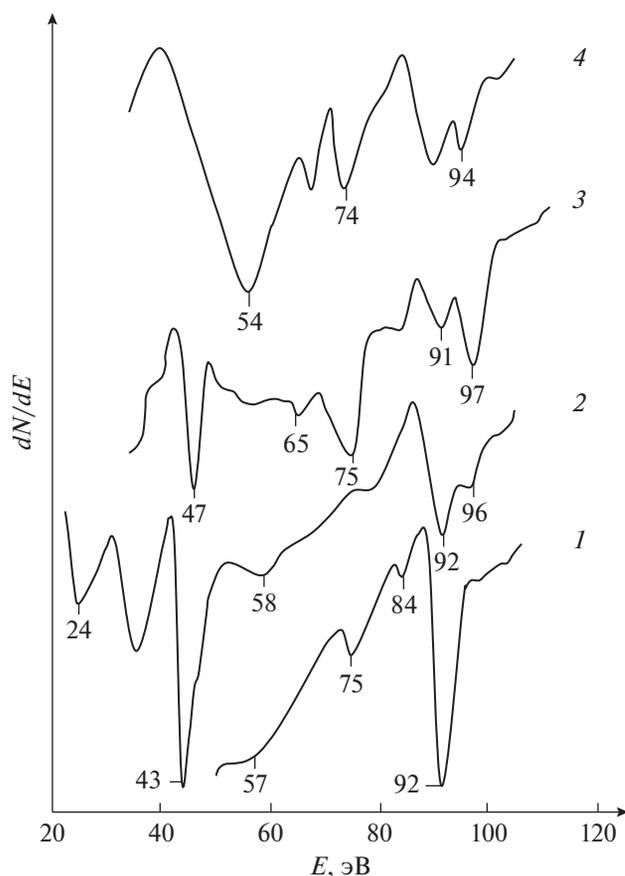


Рис. 2. Спектры ЭОС для чистого Si (спектр 1) и Si, имплантированного ионами Li (2), Cs (3), Ba (4) с $E_0 = 1$ кэВ и $D = 2 \times 10^{17}$ $см^{-2}$.

спектры 5–7). При этом сохраняются оже-пики Rb при 28, 31, 55.5 и 76 эВ.

Такое изменение формы оже-пика кремния при 92 эВ, как мы полагаем, связано с образованием химического соединения атомов Rb с атомами Si. При этом связь осуществляется sp^3 -гибридизированными электронами Si с s -электронами Rb. Аналогичное раздвоение оже-пика кремния $Si_{L_{2,3VV}}$ нами наблюдалось также при имплантации ионов Li^+ , Cs^+ и Ba^+ . На рис. 2 приведены спектры ЭОС для чистого Si (спектр 1) и Si, имплантированного ионами Li (спектр 2), Cs (спектр 3), Ba (спектр 4) с энергией 1 кэВ и с большой дозой облучения ($D = 2 \times 10^{17}$ $см^{-2}$), из которых следует, что в ионно-имплантированном слое Si атомы внедренной примеси образуют химическое соединение с кремнием.

Для оценки типа образующихся соединений нами были определены концентрационные профили распределения внедренных атомов по глубине, полученные расчетным способом с учетом коэффициентов элементной оже-чувствительности с помощью компьютерной программы. На

рис. 3 приведены концентрационные профили распределения атомов Ba, Cs, Rb и Li, имплантированных в Si с $E_0 = 1$ кэВ с максимальной дозой облучения, полученные после кратковременного отжига образцов в интервале температур 600–800 К в течение 1–2 мин. Из сравнения профилей следует, что ионы Li проникают в Si(111) гораздо глубже, чем другие ионы. Глубина проникновения Li при имплантации с энергией 1 кэВ составляет 15 нм. Это связано с тем, что ковалентный радиус атомов Li является наименьшим по сравнению с остальными выше перечисленными элементами и составляет 1.23 Å, что значительно меньше межатомного расстояния атомов Si на грани (111). Для того, чтобы довести концентрацию Li в приповерхностной области Si до 50 ат. %, после имплантации ионов Li с дозой 5×10^{17} см⁻² необходим прогрев при $T = 1000$ К в течение 1 минуты. При этом за счет диффузии атомов Li к поверхности в приповерхностном слое толщиной 6 нм образуется моносилицид лития. В процессе получения профилей распределения атомов Ba и щелочных элементов в Si(100) было установлено, что глубина проникновения ионов при одинаковых условиях имплантации больше, чем в Si(111). Это очевидно связано с тем, что грань (111) кремния является наиболее плотной, а (100) – наименее плотной. Экспериментально также установлено, что кратковременный отжиг ионно-имплантированных с большой дозой образцов Si в течение 2–4 мин при температуре $T = 700$ –1000 К приводит к десорбции несвязанных атомов примеси, при этом оставшиеся атомы полностью вступают в химическое соединение с атомами Si. Следует отметить, что соединение BaSi (а также соединения CsSi, LiSi и RbSi), образованное в имплантированном слое, не соответствует правилу нормальной валентности (в противном случае должно было образоваться соединение Ba₂Si) и характеризуется укороченными расстояниями между атомами кремния, что свидетельствует о ковалентном типе связи Si–Si.

Барий, как и все щелочные элементы, выступая в кремнии в качестве донора, оказывает стабилизирующее действие на sp^3 -конфигурации атомов кремния и тем самым упрочняет ковалентные связи Si–Si.

Согласно [13] в кристаллических структурах силицидов щелочных металлов (NaSi, KSi, RbSi, CsSi) атомы кремния образуют тетраэдрические изолированные группировки с электронной конфигурацией sp^3 , представляющие (Si₄)⁴⁻ – полианионы, окруженные 16 атомами щелочного металла. Таким образом, в данном случае характерно сочетание ионной связи (между атомами металлов и атомами кремния) с ковалентной связью между атомами Si. Однако полученные нами ионно-имплантированные слои BaSi оказались

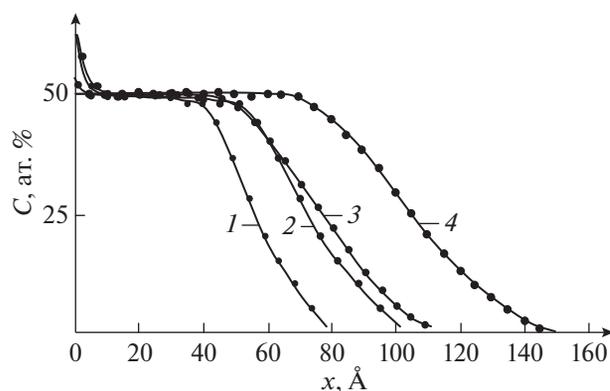


Рис. 3. Концентрационные профили распределения атомов Ba (1), Cs (2), Rb (3) и Li (4), имплантированных в Si с $E_0 = 1$ кэВ с максимальной дозой облучения, полученные после кратковременного отжига имплантированных образцов Si в интервале температур 600–800 К в течение 1–2 мин.

более термически устойчивыми, чем пленки силицидов щелочных элементов. Это вероятно является следствием того, что связь между атомами бария и Si является более ковалентной, чем связь между кремнием и щелочными элементами.

Исследование поверхности силицидов металлов методом ДМЭ показало, что они обладают следующими структурами: Si(111)–2 × 2Rb (рис. 4а), Si(111)–4 × 4Cs (рис. 4б), Si(111)–4 × 4Li (рис. 4в), полученными при энергии падающих электронов $E_p = 43, 45$ и 42 эВ соответственно.

Примечательно, что на картинах ДМЭ для CsSi (рис. 4б) помимо основных и дробных рефлексов, свидетельствующих об образовании поверхностной структуры Si(111)–4 × 4Cs присутствуют дополнительные рефлексы, связанные с наличием плоскостей (104), ограничивающих фасетки. Наличие фасеток легко устанавливается по характеру их смещения при изменении энергии электронов E_p : если основные рефлексы смешиваются к центру, то рефлексы от фасетированных плоскостей смещаются от центра. На рис. 4а и 4в для Si(111)–2 × 2Rb и Si(111)–4 × 4Li фасетки отсутствуют, однако на ДМЭ картине для силицида лития наблюдаются двойниковые рефлексы (дублеты), что говорит о доменном характере пленки лития.

Об образовании силицидных соединений при имплантации ионов в Si и последующем отжиге также свидетельствуют изменения в спектрах характеристических потерь энергии (ХПЭ). На рис. 5 приведены спектры ХПЭ для чистого Si и Si, имплантированного ионами Rb с $E_0 = 1$ кэВ и различной дозой D , см⁻². Спектр (7) получен после отжига имплантированного Si при 800 К в течение 1 мин. Из рис. 5 следует, что начиная с дозы 5×10^{14} см⁻² (рис. 5, спектр 3) пики потерь энер-

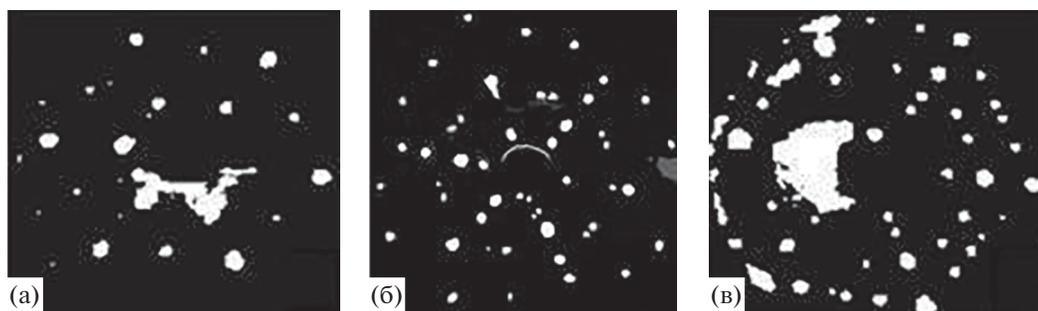


Рис. 4. Картины ДМЭ поверхности Si(111), имплантированного ионами Rb, Cs, Li и последующего прогрева: а – Si(111)– 2×2 Rb, б – Si(111)– 4×4 Cs, в – Si(111)– 4×4 Li.

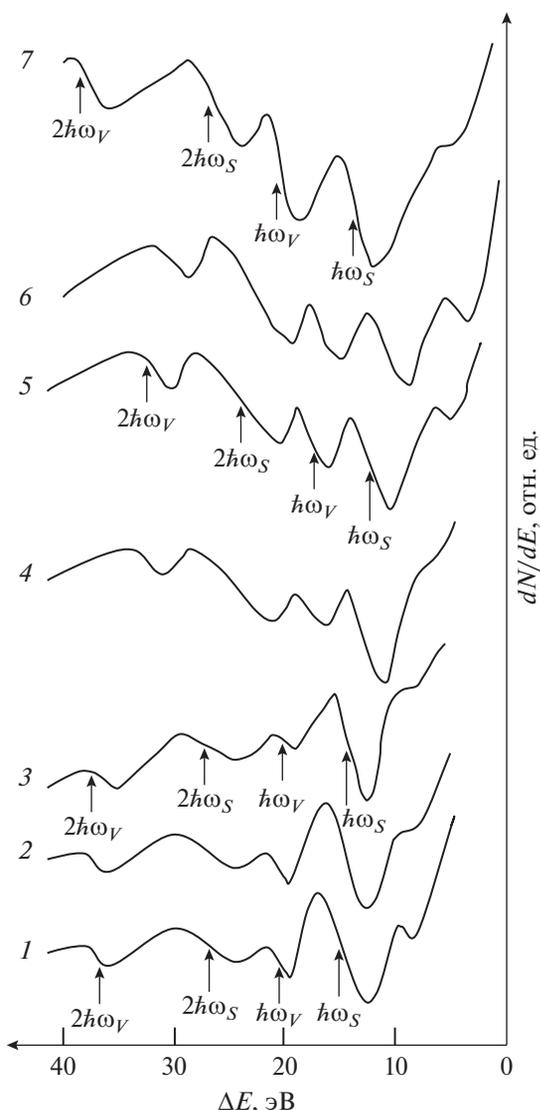


Рис. 5. Спектры ХПЭ для чистого Si (1) и Si, имплантированного ионами Rb с $E_0 = 1$ кэВ и различной дозой D , см^{-2} : 5×10^{13} (2), 5×10^{14} (3), 5×10^{15} (4), 8×10^{16} (5), 2×10^{17} (6). Спектр (7) получен после отжига имплантированного Si при температуре 800 К в течение 1 мин.

гии при 11 и 17 эВ, обусловленные возбуждением поверхностных ($\hbar\omega_S$) и объемных ($\hbar\omega_V$) плазмонов, смещаются в область меньших энергий, что связано, как мы полагаем, с сильным затуханием плазменных колебаний электронов из-за разупорядочения кристаллической структуры имплантированного слоя Si [14]. Кратковременный прогрев ионно-имплантированного Si при 800 К в течение 1 мин. приводит к смещению в спектрах ХПЭ (рис. 5, спектр 7) пиков потерь на возбуждение объемных и поверхностных плазмонов в сторону больших энергий, что, по видимому, связано с увеличением концентрации валентных электронов в монокристаллических силицидных пленках по сравнению с чистым Si.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что имплантация ионов Ва и щелочных элементов с низкой энергией приводит к частичному образованию химического соединения вводимой примеси с Si, а при дозах $\geq 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ практически все атомы примеси образуют химическое соединение с Si.

Кратковременный (1–2 мин) постимплантационный прогрев ионно-имплантированных образцов Si при $T = 600\text{--}800$ К приводит к формированию тонких силицидных пленок RbSi, CsSi, LiSi, BaSi с следующими сверхструктурами: Si(111)– 2×2 Rb, Si(111)– 4×4 Cs и Si(111)– 4×4 Li и Si(111)– 1×1 Ba.

Уменьшение частоты поверхностных и объемных плазменных колебаний валентных электронов Si(111) при имплантации щелочных ионов авторами объясняется сильным затуханием плазменных колебаний электронов вследствие разупорядочения кристаллической структуры имплантированного слоя Si.

Увеличение энергии пиков потерь на возбуждение объемных и поверхностных плазмонов после кратковременного прогрева ионно-имплантированного Si объясняется образованием химического соединения и соответственно, уве-

личением концентрации валентных электронов в монокристаллических силицидных пленках по сравнению с чистым Si.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Климов В.В.* // Наноплазмоника. М.: Изд-во Физматлит, 2009. С. 76.
2. www.sciencedirect.com.
3. *Иваненко Л.И.* // Доклады БГУИР, 2005. № 2. С. 90.
4. *Ivanenko L.I., Shaposhnikov V.L., Filonov A.B., Krivosheeva A.V.* // Thin Solid Films. 2004. V. 461. P. 141.
5. *Петрова Л.И., Федоров М.И., Зайцев В.К., Енгальчев А.Э.* // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 4. С. 367.
6. *Суворова Е.И., Клечковская В.В.* // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 6. С. 855.
7. *Orekhov A.S., Kamilov T.S., Orekhov A.S., Arkharova N.A., Rakova E.V., Klechkovskaya V.V.* // Nanotechnol. Russ. 2016. V. 11. № 9–10. P. 610.
8. *Bezbabnyi D.A.* Study of the formation, structure and properties of films of semiconductor calcium silicides on Si (111): Extended Abstract of Doctoral Dissertation. Vladikavkaz, 2014. 25 p.
9. *Kamilov T.S., Rysbaev A.S., Klechkovskaya V.V., Orekhov A.S., Igamov B.D., Bekpulatov I.R.* // Applied Solar Energy. 2019. V. 55. № 6. P. 380.
10. *Рысбаев А.С., Нормуродов М.Т., Насриддинов С.С.* // Радиотехника и электроника. 1997. Т. 42. № 1. С. 125.
11. *Нормуродов М.Т., Руми Д.С., Рысбаев А.С.* // Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. 1986. № 4. С. 70.
12. *Рысбаев А.С., Хужаниязов Ж.Б., Рахимов А.М., Бекпулатов И.Р.*, РУз. Патент № IAP 05720, 2018.
13. *Самсонов Г.В., Дворнина Л.А., Рудь Б.М.* Силициды. Москва: Изд-во Металлургия, 1979. С. 120.
14. *Либенсон Б.Н., Нормуродов М.Т., Рысбаев А.С.* // Физика и техника полупроводников. 1990. Т. 24. № 1. С. 166.

On the Formation of Metal Silicide Films (Li, Cs, Rb, Ba) with Ionic Implantation in Si and Subsequent Thermal Annealing

A. S. Rysbaev^{1,*}, M. T. Normurodov^{2,**}, J. B. Khujaniyozov¹, A. A. Rysbaev², D. A. Normurodov²

¹Tashkent State Technical University named after I.A. Karimov, University str., 2, Tashkent, 100095 Uzbekistan

²Karshi State University, Kuchabag str., 17, Karshi, 180103 Uzbekistan

*e-mail: rysbaev@mail.ru

**e-mail: m.normurodov@mail.ru

The processes of the formation of thin single-crystal films of silicides Li, Cs, Rb, Ba which are formed upon implantation of ions in Si(111) and Si(100) with a low energy of <5 keV and a large dose of $\sim 10^{17}$ cm⁻² are studied by electron spectroscopy and slow electron diffraction methods. It was established that implantation of Li, Cs, Rb, Ba ions with an energy of 1 keV and a dose of 2×10^{17} cm⁻² and subsequent short-term heating leads to the formation of films Si(111)–Si(111)–2 × 2Rb, Si(111)–4 × 4Cs and Si(111)–4 × 4Li. The effect of ion implantation and subsequent heating on the frequency of surface and bulk plasma vibrations of valence is described silicon electrons.

Keywords: surface, ion implantation, postimplantation annealing, concentration distribution profiles of atoms, superstructure, silicide films, surface and volume plasma vibrations of valence electrons, slow electron diffraction patterns.