О ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ, НАБЛЮДАЕМЫХ В Si(111) И Si(100) В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ СИЛИЦИДНЫХ ПЛЕНОК

А.С. Рысбаев, М.Т. Нормуродов, И.Р. Бекпулатов, А.М. Рахимов, Б.Д. Игамов

Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан

rysbaev@mail.ru

(Получена 03.05.2018)

Мақолада электрон спектроскопия, растрли электрон микроскопия ва кичик энергияли электронлар дифракцияси усуллари билан Si(111) ва Si(100) монокристалларга кичик энергия ва юқори дозали Ва ва ишқор элементларининг ионларини имплантация қилиш натижасида юпқа наноўлчамли силицид плёнкалар ҳосил бўлиш жараёни ўрганилган. Силицид плёнкаларни ҳосил қилиш учун оптимал технологик режимлар аниқланган. Ҳосил бўлган силицид плёнкалар кремнийдан фарқли юзавий кристаллик структурага эга бўлиши кўрсатилган. Олинган натижаларнинг таҳлили берилган.

В работе методами электронной спектроскопии, просвечивающей растровой электронной микроскопии и дифракции медленных электронов исследованы процессы формирования тонких наноразмерных пленок силицидов Ва и щелочных элементов при их низкоэнергетической и высокодозной имплантации в Si(111) и Si(100). Определены оптимальные технологические режимы получения силицидных пленок. Показано, что образующиеся пленки силицидов металлов имеют новые, отличные от чистого кремния, сверхструктуры. Приводится анализ полученных результатов.

The processes of formation of thin nanosized films of Ba silicides and alkaline elements during their low-energy and high-dose implantation in Si(111) and Si(100) have been studied using electron spectroscopy, transmission scanning electron microscopy, and diffraction of slow electrons. Optimal technological conditions for the receipt of silicide films are determined. It is shown that the forming films of metal silicides have new superstructures that are different from pure silicon ones. An analysis of the results is given.

Имплантация ионов с большой дозой в полупроводниковые образцы приводит к проявлению целого ряда процессов, приводящих в конечном счете к сильному изменению поверхностных свойств. При сильном уровне легирования в приповерхностной области полупроводника возможны фазовые переходы типа кристалл→аморфное вещество (аморфизация) и аморфное вещество→кристалл (кристаллизация). Кроме того, при определенных условиях ионной имплантации может произойти перестройка монокристаллической поверхности мишени. Возможен также случай, когда по мере увеличения дозы имплантируемых ионов кристаллический материал сначала аморфизуется, а затем снова кристаллизуется [1]. Процесс перестройки структуры поверхности, в частности, рекристаллизация, сильно зависит от плотности ионного тока j и температуры мишени. С увеличением j критическая доза, при которой происходит кристаллизация, уменьшается. При легировании ионов в “горячие” образцы существуют критические температуры нагрева, выше которых аморфизация кристалла не наблюдается. Для кремния критическая температура, согласно [2], приблизительно

равна 700 К. Этот эффект, вероятно, связан с тем, что при бомбардировке кристалла, нагретого до температуры выше критической, термический и радиационно-стимулированный отжиг дефектов позволяют поддерживать монокристаллическое состояние образца. Недавно в работе [3] при бомбардировке поверхности кремния при комнатной температуре ионами Ag^+ с энергией 100 кэВ и плотностью тока в пучке $100 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ получена более совершенная монокристаллическая поверхность, чем у исходного кремния. Другим процессом, сопровождающим ионную имплантацию большой дозы и определившим её как уникальный метод создания новых материалов, является образование различных соединений. Существующие предположения о механизме образования новых соединений при ионной имплантации сводятся к следующему. В процессе ионной имплантации при дозах, превышающих дозу аморфизации, происходит образование отдельных молекулярных комплексов. Причем эти комплексы возникают преимущественно в местах тепловых пиков, так как для зарождения молекулярных комплексов необходимы условия для пространственной перестройки беспорядочно расположенных атомов. Очевидно, что наиболее вероятной областью для пространственной перестройки является зона перекрывания профилей распределения внедренных атомов и радиационных дефектов. В большинстве случаев для полного завершения процесса синтеза соединений требуется дополнительный отжиг при высокой температуре. Вместе с тем следует указать, что при имплантации в материал ионов низких энергий ($E_0 < 5 \text{ кэВ}$) возможно образование химического соединения практически с постоянным стехиометрическим составом без последующего отжига. В этом случае имеет место стимулирование образования химического соединения ионным пучком и ионный самоотжиг вносимых дефектов. Ранее нами было установлено, что имплантация ионов Ва и щелочных элементов приводит к аморфизации поверхности Si(111) и Si(100) [4].

Целью данной работы является исследование изменения поверхностной структуры кремния в процессе синтеза тонких пленок силицидов металлов при ионной имплантации и последующем отжиге. Эксперименты проводили в условиях сверхвысокого вакуума ($p \sim 10^{-7} \text{ Па}$) в приборе с тормозящим полем, позволяющим исследовать поверхность методами электронной спектроскопии, дифракции медленных электронов (ДМЭ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) высокого разрешения (Titan 80-300 TEM/STEM, Голландия). Очистку поверхности монокристаллов Si проводили ионным травлением и термическим прогревом в два этапа: длительно (1 час) при $T=1000 \text{ К}$ и кратковременно (0.5–1 мин) при $T=1500 \text{ К}$, а также разработанным авторами новым способом очистки, заключающимся в создании в поверхностной области Si геттерирующего слоя имплантацией ионов Ba^+ или щелочных металлов с низкой энергией (до 5 кэВ) и большой дозой (10^{17} см^{-2}) и прогревом при $T=1550 \text{ К}$ [5].

Имплантацию ионов в кремний с энергией 1–5 кэВ проводили при комнатной температуре мишени. Обнаружено, что имплантация ионов щелочных металлов большой дозы $\sim 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и последующий кратковременный термический отжиг приводят к образованию тонких наноразмерных пленок силицидов с монокристаллической структурой.

На рис. 1 приведены картины ДМЭ, снятые с поверхности Si(111), имплантированного ионами Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Li^+ с $E_0 = 1 \text{ кэВ}$ и подвергнутого

последующему кратковременному прогреву при 600, 800, 500, 900 К. Сверхструктуры Si(111)-4×4Na, Si(111)-2×2Rb, Si(111)-4×4Cs, Si(111)-4×4Li получены при энергии падающих электронов соответственно $E_p = 43, 45, 42$ и 30 эВ.

Рис. 1. Картины ДМЭ на поверхности Si(111), имплантированной ионами Na, Rb, Cs, Li с последующим прогревом: Si(111)-4×4Na (а); Si(111)-2×2Rb (б); Si(111)-4×4Cs (в), Si(111)-4×4Li (г).

Примечательно, что на картинах ДМЭ (рис. 1а и 1в), помимо основных и мелких рефлексов, свидетельствующих об образовании поверхностных структур Si(111)-4×4Na и Si(111)-4×4Cs, присутствуют дополнительные рефлексы, связанные с наличием плоскостей $(10\bar{1}4)$, ограничивающих фасетки. Наличие фасеток легко устанавливается по характеру их смещения при изменении энергии электронов E_p : если основные рефлексы смещаются к центру, то рефлексы от фасетированных плоскостей смещаются от центра. На рис. 1б и 1г для Si(111)-2×2Rb и Si(111)-4×4Li фасетки отсутствуют, однако на ДМЭ картине для силицида лития наблюдаются двойниковые рефлексы, дублиеты, что говорит о доменном характере пленки лития.

Рис. 2. Картины ДМЭ на поверхности Si(100), имплантированной ионами Na, Rb, Cs, K с последующим прогревом: Si(100)-4×4Na (а); Si(100)-2×4Rb (б); Si(100)-2×1K (в); Si(100)-2×8Cs (г).

При прогреве образцов Si(100), имплантированных ионами Na^+ , Rb^+ , K^+ и Cs^+ с $E_0 = 1$ кэВ, нами обнаружены следующие поверхностные сверхструктуры (рис. 2): Si(100)-4×4Na, Si(100)-2×4Rb, Si(100)-2×1K; Si(100)-2×8Cs.

На рис. 3 приведены картины ДМЭ на поверхности Si(100), имплантированной ионами Cs^+ и Na^+ : Si(100)-8×2Cs и Si(100)-2×8Na. Отметим, что указанные поверхностные сверхструктуры нами наблюдались и при прогреве образцов, имплантированных ионами большой энергии (2–5 кэВ). Различие заключалось лишь в том, что для формирования поверхностных структур требовался более длительный (тем больший, чем больше энергия иона) отжиг при соответствующих

температурах. Таким образом, в зависимости от исходной грани поверхности кремния и типа имплантируемых ионов щелочных и щелочно-земельных элементов наблюдается образование различных типов поверхностных сверхструктур. Проанализируем причины, приводящие к образованию сверхструктур.

Рис. 3. Картины ДМЭ с поверхности Si(100), имплантированной ионами Cs^+ и Na^+ : Si(100)- $8 \times 2\text{Cs}$ (а) и Si(100)- $2 \times 8\text{Na}$ (б).

Очевидно, что ответственность за образование поверхностных атомных сверхструктур лежит на ковалентных химических связях, которые существуют между атомами полупроводников и полупроводниковых соединений. Действительно, ненасыщенные ковалентные химические связи поверхностных атомов полупроводникового кристалла настолько нестабильны, что поверхностные атомы спонтанно перестраиваются с образованием более стабильной атомной конфигурации. Принципиальная расшифровка, т.е. точное определение взаимного расположения атомов в кристаллической решетке этих сверхструктур, возможна с помощью метода ДМЭ. Однако современное состояние метода не позволяет надежно проводить детальные структурные исследования. Некоторый прогресс в понимании атомной структуры поверхности полупроводников за последние годы достигнут благодаря развитию теоретических методов расчета электронной структуры поверхности полупроводниковых кристаллов.

Предлагая конкретную модель атомной поверхностной структуры, можно в рамках различных приближений теоретически рассчитать соответствующую электронную структуру и сопоставить с данными эксперимента. Несмотря на ряд интересных работ в данном направлении [6], все же проблема атомных поверхностных сверхструктур остается неразрешенной. Не ясен основной и принципиальный вопрос: являются ли эти атомные сверхструктуры вакансионным типом или связаны лишь с периодическими смещениями поверхностных атомов. Если причина образования вакансионных моделей атомных поверхностных сверхструктур заключается в компенсации избыточного поверхностного заряда, то релаксация атомов в модели смещенных атомов может быть следствием ряда физических процессов [7]. Асимметрия динамических характеристик поверхностных атомов способствует возникновению дипольного момента в приповерхностной области, что, в свою очередь, может рассматриваться как динамический эффективный заряд, индуцированный на атомах вблизи поверхности. Для поверхности полупроводников изменения в дальнедействующем диполь-дипольном взаимодействии, возникающие вследствие появления или

изменения динамических эффективных зарядов, будут влиять на нормальную моду частот фононов, локализованных вблизи поверхности. Если эффективные динамические заряды больше, их взаимодействие понижает частоту фононов поверхностной области, т.е. поверхностные атомы будут сдвигаться из равновесного положения в новую конфигурацию с соответствующим увеличением двумерной периодичности атомной поверхностной структуры. Имплантация ионов Ва и щелочных элементов приводит к металлизации поверхности Si. Поэтому смещение поверхностных атомов ионно-имплантированного Si может быть следствием фазового перехода металл-изолятор в приповерхностной области. Если предположить, что, согласно [8], идеальные поверхности кристаллов имеют металлический характер химической связи, и поскольку кристалл должен стремиться к тому, чтобы поверхность являлась изолятором, вероятно такая реконструкция атомной структуры, которая приводила бы к возникновению изолирующих свойств. Прямым следствием данного механизма, например, для поверхности Si(100), является то, что для идеальной атомной структуры поверхностная энергетическая зона свободных связей заполнена лишь на 3/4. Для расположения этих электронов в полные электронные зоны необходима такая реконструкция атомной поверхностной структуры, чтобы площадь элементарной ячейки образующейся сверхструктуры была бы в 4 раза больше площади элементарной ячейки идеальной поверхности Si(100).

Простейшим процессом, приводящим к реорганизации атомной поверхностной структуры, является нестабильность Ферми-поверхности. Появление нестабильности Ферми-поверхности связано с модификацией электронного спектра в окрестности уровня Ферми при изменении атомной структуры, которая приводит к понижению общей поверхностной энергии. Необходимыми условиями появления нестабильности Ферми-поверхности являются, во-первых, локализация уровня Ферми в области высокой плотности электронных состояний, поскольку при реконструкции атомной структуры максимальное количество электронов снижает свою энергию. Во-вторых, зона Бриллюэна для поверхностной сверхструктуры должна близко совпадать с поверхностью Ферми для идеальной поверхностной структуры, чтобы заполненные состояния полностью находились в новой уменьшенной зоне. Следует упомянуть также о нестабильностях, возникающих вследствие электрон-фононного и электрон-дырочного взаимодействия в приповерхностной области полупроводника. Как результат этих взаимодействий возможно существование волн спиновой и зарядовой плотностей [8], которые в конечном итоге реализуются в периодическом смещении поверхностных ячеек, параметры которых отличны от параметров ячейки идеальной атомной структуры данной поверхности полупроводника [9].

На рис. 4 приведены картины ДМЭ на поверхности Si(100), имплантированной ионами Ba^+ с энергией 1 кэВ и дозой $7 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, снятые после последующего термического отжига при 900 К: Si(100)- $2 \times 2 Ba$ (а); Si(100)- 1×1 (б); Si(100)- $2 \times 2 Li$ (в). Видно, что после кратковременного термического отжига кремния, имплантированного ионами Ba^+ и Li при 900 К, образуются сверхструктуры Si(100)- $2 \times 2 Ba$ и Si(100)- $2 \times 2 Li$, которые наблюдаются при энергии падающих электронов $E_p = 50$ и 48 эВ. При этом в случае имплантации ионов Ba^+ параллельно наблюдается картина Si(100)- 1×1 при $E_p = 42$ эВ.

Рис. 4. Картины ДМЭ с поверхности Si(100), имплантированной ионами Ba⁺ с энергией 1 кэВ и дозой $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, снятые после последующего термического отжига при 900 К: Si(100)- $2 \times 2\text{Ba}$ (а); Si(100)- 1×1 (б); Si(100)- $2 \times 2\text{Li}$ (в).

На рис. 5 представлены электронно-микроскопические изображения поверхности, снятые после разных стадий формирования пленки силицида рубидия. Из РЭМ изображений видно, что при имплантации ионов Rb⁺ дозой 10^{15} см^{-2} наблюдается формирование отдельных мелких островков силицида рубидия с размерами 10–30 нм. С увеличением дозы имплантации они сливаются в более крупные (рис. 5б) островки, размером 30–100 нм округлой формы. Наличие оградки свидетельствует об их монокристаллической структуре. Однако между крупными островками наблюдаются неограниченные мелкие островки с аморфной структурой. При дозе $6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и прогреве при $T = 900 \text{ К}$ происходит полное слияние островков и формирование сплошной пленки силицида рубидия (рис. 5г). Аналогичные результаты нами также наблюдались при имплантации в Si ионов других щелочных элементов [10].

Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения поверхности на разных стадиях формирования пленки силицида рубидия: формирование зародышей силицида рубидия (а-б), их слияние в островки (а-в) и формирование сплошной пленки (г) силицида рубидия.

На основе систематических исследований методами ДМЭ, ЭОС и РЭМ высокого разрешения состояния приповерхностной области Si в процессе имплантации ионов Li, K, Na, Rb, Cs и Ba с разной энергией и дозой облучения были определены оптимальные режимы ионной имплантации (тип, энергия, доза) и последующего термического отжига (температура, время) для формирования тонких наноразмерных пленок металлов.

В таблице приведены режимы формирования и типы поверхностных сверхструктур силицидов 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 ($E_0 > 5$ кэВ). 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.

Таблица. Оптимальные режимы формирования тонких наноразмерных пленок силицидов бария и щелочных элементов.

Тип силицида	LiSi	NaSi	KSi	RbSi	CsSi	BaSi
Структура исходного Si	111	100	100	100	100	100
Энергия ионов, кэВ	0.5-5	0.5-5	0.5-5	0.5-5	0.5-5	0.5-5
Т отжига, К	900-1000	600-700	800-850	800-850	500-600	800-900
Толщина силицида, Å	50-110	45-100	35-95	30-90	40-90	35-85
Тип сверхструктуры	4×4	4×4	2×1	2×4	2×8	2×2
		1×1		2×2	2×2	1×1
Энергия электронов E_p , эВ	42	35	49	35	39	38
		43		42	30	43
Температура восстановления исходной структуры, К	1400	1100	1200	1200	1000	1300

В результате ионной имплантации и последующего отжига в приповерхностной области Si образуются пленки следующих силицидов: LiSi, KSi, RbSi, CsSi, NaSi и BaSi. Экспериментальные измерения толщины пленок показали, что она растет с увеличением массы имплантируемых ионов. При фиксированной энергии ионов толщина пленок также растет с увеличением дозы примерно как $D^{1/2}$ (рис. 6).

Таким образом, имплантация низкоэнергетических ионов приводит к аморфизации приповерхностной области 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, что является подтверждением образования силицидных пленок с монокристаллической структурой.

Рис. 6. Зависимости толщины силицидной пленки RbSi x от дозы ионов D .

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.Н. Герасименко, А.В. Двуреченский, С.И. Романов, Л.С. Смирнов, ФТП **7**, № 11, 2195 (1973).
2. И.А. Аброян, А.Н. Андронов, А.И. Титов. Физические основы электронной и ионной технологии (Москва, Высшая школа, 1984).
3. Ф.Ф. Комаров, А.П. Новиков, Т.Т. Самойлюк, В.П. Толстых. В материалах УП Всесоюзной конференции, **II**, 91-92 (Минск, 1984).
4. A.S. Rysbaev, J.B. Khujaniyazov, A.M. Rakhimov, I.R. Bekpulatov, Technical Physics **59**, № 10, 1526 (2014).
5. A.S. Rysbaev, J.B. Khujaniyazov, I.R. Bekpulatov, A.M. Rakhimov, Journal of surface investigation: X-ray, synchrotron and neutron techniques **11**, № 5, 994 (2017).
6. J.C. Phillips, Surface Sci. **53**, 474 (1975).
7. А.С. Рысбаев. Модификация электронной структуры и свойств поверхностных слоев монокристаллов кремния имплантацией ионов больших доз. Докт. диссерт. (Ташкент, 2003).
8. J.A. Appelbaum, G.A. Baraff, D.R. Humann, Phys. Rev. Lett. **36**, 450 (1976).
9. А.С. Рысбаев, Ж.Б. Хужаниязов, И.Р. Бекпулатов, Р.Ф. Файзуллаев, З.Р. Саидахмедова. В трудах XLVII Международной Тулиновской конференции (Москва, 2017), с. 137.
10. A.S. Rysbaev, J.B. Khujaniyazov, I.R. Bekpulatov, B.E. Khayriddinov. Kinetic formation of nanosized thin films of Si-M (M = Li, Na, Rb, Ba) (Spring Meeting, Strasbourg, France, 2017), p. 9.53.