

МОРФОЛОГИЯ, СОСТАВ И СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК  
NiSi<sub>2</sub>/Si, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ

*Мустафаева Н. М.*

Каршинского инженерно - экономического институт

*Муратова Б. Б.*

Каршинского института ирригации и агротехнологий

e-mail: safirayanilufar@gmail.com

**Аннотация:** В работе имплантацией ионов Ni<sup>+</sup> в Si в сочетании с отжигом в приповерхностном слое Si на глубине 15–25 nm получены нанокристаллические фазы и слои NiSi<sub>2</sub>. При D=8×10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup> формировалась нанопленочная гетероструктура типа Si/NiSi<sub>2</sub>/Si. Впервые оценены ширины запрещенных зон нанокристаллических фаз и слоев NiSi<sub>2</sub>, созданных в приповерхностной области Si. Методами оже-электронной спектроскопии, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии изучено формирование эпитаксиальных слоев NiSi<sub>2</sub> при осаждении Ni в Si с последующим отжигом. Показано, что при толщинах h<150 Å формируются островковые пленки NiSi<sub>2</sub>. Ширины запрещенных зон островков и пленок NiSi<sub>2</sub> практически не отличаются друг от друга и составляют ~0.6 эВ, а значения ρ отличаются на несколько порядков.

**Ключевые слова:**

нанопленки NiSi<sub>2</sub>, структура поверхности, Оже-электронной спектроскопии, твердофазного осаждения, морфология, сверхвысокого вакуума, гетероструктура, ширина запрещенной зоны, растровой электронной, атомно-силовой микроскопии, островковые рост.

## Введение

Гетероструктуры типа  $\text{NiSi}_2/\text{Si}$  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 на кремнии происходит наноструктурирование пленок и образование силицидов этих металлов. Наиболее тонкие пленки и нанокристаллические фазы  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{BaSi}_2$  и  $\text{NaSi}_2$  получены методом низкоэнергетической ( $E_0 \leq 5$  кэВ) ионной бомбардировки в сочетании с отжигом [4, 11-14]. Использование системы  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  в МДП и ПДП структурах главным образом обусловлено его уникальными электро-физическими свойствами и малым электрическим сопротивлением ( $\rho \approx 20\text{--}40$  мкОм·см) [15].

Данная работа посвящена изучению состава, морфологии и электронной структуры нанопленок  $\text{NiSi}_2$ , полученных на поверхности Si(111) с использованием метода твердофазного осаждения и ионной бомбардировки.

## Методика экспериментов

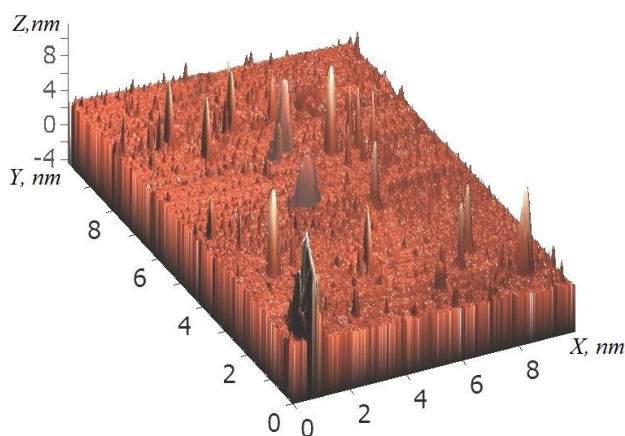
Перед осаждением пленок кремниевые образцы Si(111) КЭФ-4,5 очищали прогревом в условиях сверхвысокого вакуума ( $P=10^{-7}$  Па) при  $T=1100$  К в течение 2–3 часов и  $T=1400$  К в импульсном режиме. При этом поверхность полностью очищается от кислорода (в пределах чувствительности ОЭС) и на картине ДМЭ устанавливается структура характерная для  $7 \times 7$ .

Перед напылением проволоки из особо чистого Ni обезгаживали 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  $\sim 0.5$  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.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

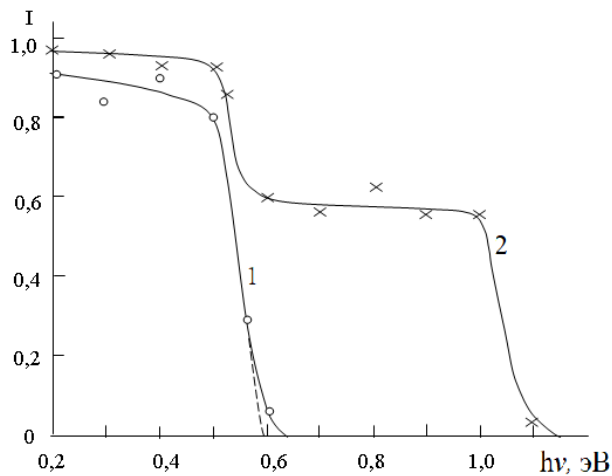
Толщина пленки NiSi<sub>2</sub> была в 2.5–3 раза больше, чем толщина напыленной пленки Ni. На рис. 1 приведены АСМ-изображения поверхности Si(111) с пленкой NiSi<sub>2</sub> толщиной ~50 Å. Видно, что пленки имеют островковый характер в форме конуса (или пирамиды) и их высота



**Рисунок 1.** АСМ-изображения поверхности Si (111) с пленкой

NiSi<sub>2</sub> толщиной 50 Å.

доходит до 7–8 нм. Анализ РЭМ-картин показал, что островки имеют форму многогранника с линейными размерами  $\sim 0.2\text{--}0.3$  мкм. Расстояние между центрами этих фаз  $\sim 0.8\text{--}1$  мкм. Как видно из рис. 1, наряду с крупными островками, на поверхности формируются 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 трех размеров мелких островков. В случае пленки  $\text{NiSi}_2$  с  $h=150$  Å практически 80–85% поверхности Si покрываются островками  $\text{NiSi}_2$ . Размеры островков составляют 0.3–0.5 мкм. При этом на дифракция быстрых электронов картине 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  $\sim 200$  Å. Однако при этой толщине пленки получаются неравномерными, а значение  $h$  лежит в пределах 100–150 Å. Наиболее совершенные однородные эпитаксиальные пленки  $\text{NiSi}_2$  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 ( $h \leq 10\text{--}15$  Å), начиная с  $T = 750$  К происходит полное испарение пленки Ni. В интервале  $h_{\text{Ni}} = 20\text{--}60$  Å после прогрева при  $T = 800$  К в течение 1 часа формировались островковые пленки, а в интервале  $h_{\text{Ni}} = 80\text{--}200$  Å после прогрева при  $T = 850\text{--}900$  К – сплошные пленки  $\text{NiSi}_2$ . 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  $\text{NiSi}_2$  толщиной  $h$ ,  $\text{\AA}$ : 1 – 5; 2 – 200.

На рис. 2 приведены зависимости интенсивности проходящего света  $I$  от энергии фотонов  $h\nu$  для Si с нанопленкой  $\text{NiSi}_2$  толщиной  $h = 50 \text{ \AA}$  и  $h = 200 \text{ \AA}$ . В первом случае 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 nanoостровками  $\text{NiSi}_2$ , и на участках, не покрытых  $\text{NiSi}_2$ . Экстраполяция этих кривых к оси  $h\nu$  показывает, что для  $\text{NiSi}_2$  значение  $E_g \sim 0.6$  эВ, а для Si  $\sim 1.1$  эВ. В случае сплошной пленки  $\text{NiSi}_2$  значение  $I$  резко уменьшается до нуля в интервале  $h\nu = 0.5\text{--}0.6$  эВ.

Изучение профиля распределения атомов Ni по глубине системы  $\text{NiSi}_2/\text{Si}$  показало, что толщина переходного слоя, образующегося между пленкой и подложкой не превышает  $50\text{--}60 \text{ \AA}$ . Это объясняется близостью параметров кристаллической решетки Si ( $a=5.43 \text{ \AA}$ ) и  $\text{NiSi}_2$  ( $a=5.41 \text{ \AA}$ ). Формирование системы силицид-кремний с резкой границей важно при создании приборов СВЧ-электроники (транзисторов, диодов, детекторов излучения и др.).  $E_g$  - ширина запрещенной зона,  $E_{\text{CB}}$  - энергия связанных электронов.

Ниже в таблице представлены режимы формирования твердофазной эпитаксия пленок NiSi<sub>2</sub>/Si(111) и значения их удельных сопротивлений.

**Таблица.** Режимы формирования твердофазной эпитаксия пленок NiSi<sub>2</sub>/Si(111) и их удельные сопротивления.

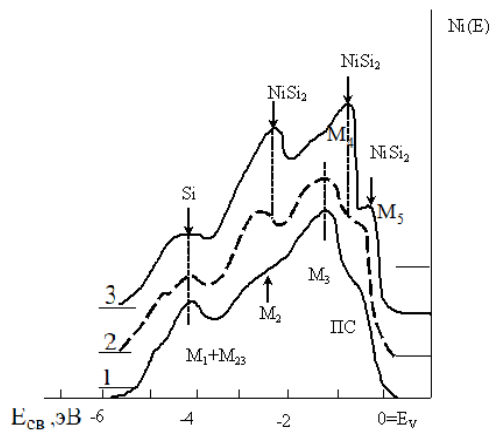
Номер образца	$h_{Ni}, \text{ \AA}$	$h_{NiSi_2}, \text{ \AA}$	$T_{\text{эпит.}}, \text{ K}$	Вид пленки	$\rho, \text{ мкОм}\cdot\text{см}$
1	15–20	50	800	островковая	$2 \times 10^5$
2	35–40	100	850	островковая	$5 \times 10^2$
3	50–60	150	850	островковая	–
4	80	200	900		100
5	200	550	950	сплошная, н.о*  сплошная, о**	50

\* неоднородная, \*\* однородная.

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

На рис. 3 приведены фотоэлектронные спектры Si(111) и Si с нанокристаллами и нанопленкой NiSi<sub>2</sub>, полученные при  $h\nu = 10.8 \text{ эВ}$ . По оси абсцисс отложена энергия связи электронов, отсчитанная относительно уровня Ферми. Видно, что форма и положения основных пиков толстой пленки NiSi<sub>2</sub> ( $h = 200 \text{ \AA}$ ) существенно отличаются от формы и положения пиков для Si. При этом в спектре обнаруживаются пики с энергиями  $E_{\text{св}} = -$

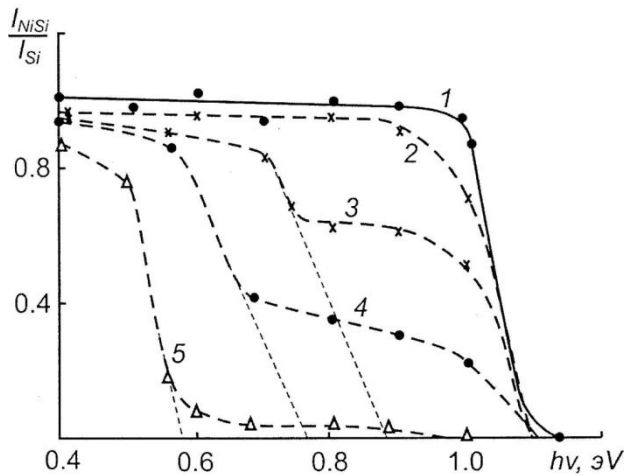
0.3; -0.9; -2.2; -4.2 эВ. Анализ этого спектра и сравнение его со спектрами Si и Ni дает возможность предположить, что пик  $E_{CB} = -0.3$  эВ формируется вследствие гибридизации  $M_3$  состояний кремния и  $M_5$  состояний Ni, пик  $E_{CB} = -0.9$  эВ – вследствие гибридизации  $M_2$  состояния Si и  $M_3$  состояния Ni, пик  $E_{CB} = -2.2$  эВ – вследствие гибридизации  $M_1$  состояния Si и  $M_4$  состояния Ni, а пик  $E_{CB} = -4.2$  эВ, по-видимому, относится к Si.



**Рисунок 3.** УФЭС Si с нанопленкой NiSi<sub>2</sub> толщиной, Å: 0 (1), 50 (2), 200 (3).

Пленки NiSi<sub>2</sub> с  $h = 50$  Å имеют островковый характер, поэтому в его спектре обнаруживаются пики, характерные как для Si, так и NiSi<sub>2</sub>.

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



**Рисунок 4.** Зависимости интенсивности проходящего света от энергии фотонов для Si(111), имплантированного ионами  $\text{Ni}^+$  с  $E_0=25$  keV, при дозах  $D$ ,  $\text{см}^{-2}$ : 0 (1);  $2 \times 10^{14}$  (2);  $2 \times 10^{15}$  (3);  $8 \times 10^{15}$  (4);  $8 \times 10^{16}$  (5). Во всех случаях после имплантации проводился прогрев до  $T=800-900$  К.

Последняя доза соответствует дозе насыщения. Результаты ОЭС показали, что во всех случаях постимплантационный отжиг при температурах  $T=800, 850$  и  $900$  К приводит к формированию эпитаксиальных нанокристаллических фаз и нанослоя  $\text{NiSi}_2$ . При этом толщины нанопазы  $\text{NiSi}_2$  и нанослоя  $\text{NiSi}_2$  мало отличаются и составляют  $\sim 10-12$  нм. По-видимому до дозы  $D \approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$  нанокристаллические фазы  $\text{NiSi}_2$  формируются в виде сфер [16-19], а при  $D \approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$  переходят в форму, близкую к эллипсоиду, и при  $D=8 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  образуется сплошной однородный слой  $\text{NiSi}_2$ . Расчеты показали, что объем нанокристаллической фазы  $\text{NiSi}_2$  для образца составляет  $(1-1.2) \times 10^{-18} \text{ см}^3$ , а для образца №4  $(3-3.5) \times 10^{-18} \text{ см}^3$ . 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). Здесь  $I=I_{\text{NiSi}_2}/I_{\text{Si}}$ , где  $I_{\text{Si}}$  – интенсивность света, проходящего через чистый Si, а  $I_{\text{NiSi}_2}$  – через Si с внутренними

наночастицами (слоями) NiSi<sub>2</sub>. Из рис. 4 видно, что в случае чистого кремния  $I$  резко уменьшается, начиная с  $h\nu=1.0$  eV, а в случае Si с наночастицами NiSi<sub>2</sub> резкое уменьшение  $I$  наблюдается при двух значениях дозы ионов Ni нанокристаллической фазы, второе уменьшение относится к не закрытым наночастицами 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 наночастицы NiSi<sub>2</sub> с объемом  $(1-1.2)\times 10^{-18}$  см<sup>3</sup> – 0.88 eV, для наночастицы с объемом  $(3-3.5)\times 10^{-18}$  см<sup>3</sup> – 0.77 eV, а для сплошного слоя NiSi<sub>2</sub> – 0.57 eV. Эти результаты показывают, что  $E_g$  нанокристаллических фаз значительно больше, чем для нанослоя NiSi<sub>2</sub>.

### 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<sub>2</sub>. При толщинах  $h \leq 150$  Å пленки имеют островковый характер. Из-за близости параметров решетки NiSi<sub>2</sub> и Si на границе NiSi<sub>2</sub>/Si не возникает заметного напряжения и, следовательно, формируется сравнительно узкий переходный слой (50–60 Å). Ширина запрещенной зоны нанокристаллических фаз с ростом их размеров от  $(1-1.2)\times 10^{-18}$  см<sup>3</sup> до  $(3-3.5)\times 10^{-18}$  см<sup>3</sup> изменялась система типа Si/NiSi<sub>2</sub>/Si. Показано, что  $E_g$  нанослоев NiSi<sub>2</sub> равна ~0.58 eV. При высокоэнергетической имплантации ионов Ni<sup>+</sup> в зависимости от дозы ионов в приповерхностном слое Si формируются нанокристаллы и слои NiSi<sub>2</sub>.

### Литература

1. M.V. Gomoyunova, I.I. Pronin, N.R. Gall', S.L. Molotcov, D.V. Vyalykh. Fizika tverdogo tela (FTT) 45. No.8, 1519 (2003).

2. A.A.Altuxov., V.V. Jirnov., A.A. Altuxov., V.V.Jirnov. Analiz morfologii i stexiometrii plynok CoSi/Si(100), poluchennex metodami TFE I RE // Materialy II-go Vsesoyuznogo mejotraslevogo soveshchaniya “Tonkie plenki v elektronike”: Moskva-Ijevsk. s. 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 nanorazmernykh faz silitsidov metallov v pripoverxnostnoy oblasti kremniya i izuchenie ix elektronnykh struktur metodom prohojdeniya sveta. //Poverxnost'. Rentgenovskie, sinxrotronnyye i neytronnyye issledovaniya, № 4, s. 104–108 (2014)
5. Громов Д.Г., Пятилова О.В., Буляровский С.В., Белов А.Н., Раскин А.А. // ФТТ. 203. Т. 55. В. 3. С. 562-566. <http://journals.ioffc.ru/articles/973> (2019)
6. Hoppe K., Fahrner W.R./ Fink D., Dhamodoran S., Petrov A., Chandra A., Saad A., Faupel F., Chakravadhanula V.S.K., Zaporotchenko V. // Nucl. Instrum. Meth. B. V. 266. N 8. P. 1642-1646. (2008)
7. <http://doi.org/10/1016/j.nimb.2007.12.069>.
8. Priolo T., Gregorkiewicz T., Galli M., Krauss T.F. // Nature Nanotechnol. V. 9. N 1. P. 19-32 (2014)
9. Suryana R., Nakatsuka O., Zaima S.//Jpn. J. Appl. Phys. 50. 05 EA 09-1 (2011)
10. Andriev L.P., Barantsev V.V., Solov'ev Ya.A., Tarasikov M.V. //Texnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature. № 4, s. 55 (2005)
11. Tomilin S.V., Yattovskiy A.S., Tomilina O.A., Mi-kaelyan G.R. //FTP. t. 47. № 6. s. 772 (2013)
12. Donaev S.B., Umirzakov B.E., Tashmuxamedova D.A. Nanorazmernyye struktury v ionno implantirovannykh Si i GaAs // LAP(rasshifrovat) . Germaniya. 202 s (2016)

13. Boltaev X.X., Tashmuxamedova D.A., Umirzakov B.E. //Poverxnost'. Rentgenovskie, sinxrotronnye i neytronnye issledovaniya. 2014. № 4. s. 24.
14. Umirzakov B.E.. Poverxnosti. №9. С. 119-123 (1992)
15. Umirzakov B.E., Tashmuxamedova D.A., Ruzibaeva M.K., Tashatov A.K., Donaev S.B., //JTF. 2013. T.83. Vip..9.S.146-149 [Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Ruzibaeva M.K., Tashatov A.K., Donayev S.B., Mavlyanov B.B. // Technical Phusics. 58(9), с. 1383-1386] (2013)
16. Samsonov G.V., Dvorina L.A., Rudь B.M. Silitsidy. – M.: Metallurgiya, 1979. – 272s.Ergashov Y.S., Umirzakov B. Ye. //JTF. T.83.№2 C.1859-1862 (2018)
17. Ergashov Yo.S., Umirzakov B. Ye. //JTF. T.83.№2 с.1859-1862 (2018)
18. Tashatov A.K., Mustafоеva N.M.. // Formiravanie strukture plenok silitsidov metallov issledovanie strukture poverxnosti nanoplenok NiSi<sub>2</sub>/Si// «QarDU xabarlari» Qarshi. №3 s.16-19 (2017)
19. Tashatov A.K., Mustafоеva N.M.. // Surface Morphology of NiSi<sub>2</sub>/Si Films Obtained by the Method of Solid-Phase Deposition// Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, Vol.14, No 1, pp. 81-84 (2020)
20. Tashatov A.K., Umirzakov B.E., Mustafоеva N.M.. // Izuchenie morfologiya poverxnosti s ispolьzovanye metodov REM i ASM// “MIFI” VI mejdunarodnaya konferentsiya “Lazernye,plazmennye issledovaniya i texnologii LaPLAZ-2020 ” Moskva. с. 92-93 (2020)
21. Ташатов Алланазар Каршиевич – д.ф-м.н., профессор кафедры Физики «Каршинский государственный университет, Кучабог-17, 180003» (Карши, Узбекистан); +998906762447; [atashatov@mail.ru](mailto:atashatov@mail.ru); сертификат: НУЖЕН; о конференции узнал в научном отделе университета

22. Мустафоева Нодира Мойлиевна - аспирант II года обучения кафедры Физики «Каршинский государственный университет, Кучабог-17, 180003» (Карши, Узбекистан); +998973132277; [mustafoyevan@gmail.com](mailto:mustafoyevan@gmail.com); сертификат: НУЖЕН; о конференции узнал в научном отделе университета