

Наноматериалы и их перспективы

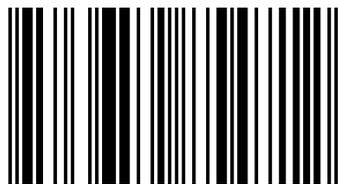
В книге рассматриваются процессы формирования ультратонких пленок и нанокристаллов силицидов металлов на основе кремния и арсенида галлия с использованием метода низкоэнергетической ионной имплантации в сочетании с отжигом (температурный и лазерный). Изложены механизмы образования наноструктур, технологические маршруты изготовления нанокристаллов и нанопленок, а также возможные области их применения. Книга рассчитана для научных работников, докторантов, магистрантов и студентов, специализирующихся в физике конденсированных сред и поверхности твердого тела, физической электроники и материаловедения.

Сардор Донаев
Балтоходжа Умирзаков
Дилноза Ташмухамедова

Наноразмерные структуры в ионно- имплантированных пленках Si и GaAs

Донаев Сардор Бурханович - старший преподаватель кафедры "Информационные технологии в управлении". Умирзаков Балтоходжа Ерматович - доктор физико-математических наук, профессор. Ташмухамедова Дилноза Артикбаевна - доктор физико-математических наук, профессор.

Донаев, Умирзаков, Ташмухамедова



978-3-659-85471-2

LAP
LAMBERT
Academic Publishing

**Сардор Донаев
Балтоходжа Умирзаков
Дилноза Ташмухамедова**

**Наноразмерные структуры в ионно-имплантированных
пленках Si и GaAs**

**Сардор Донаев
Балтоходжа Умирзаков
Дилноза Ташмухамедова**

**Наноразмерные структуры в
ионно-имплантированных пленках
Si и GaAs**

LAP LAMBERT Academic Publishing

Impressum / Выходные данные

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Alle in diesem Buch genannten Marken und Produktnamen unterliegen warenzeichen-, marken- oder patentrechtlichem Schutz bzw. sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der jeweiligen Inhaber. Die Wiedergabe von Marken, Produktnamen, Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u.s.w. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Библиографическая информация, изданная Немецкой Национальной Библиотекой. Немецкая Национальная Библиотека включает данную публикацию в Немецкий Книжный Каталог; с подробными библиографическими данными можно ознакомиться в Интернете по адресу <http://dnb.d-nb.de>.

Любые названия марок и брендов, упомянутые в этой книге, принадлежат торговой марке, бренду или запатентованы и являются брендами соответствующих правообладателей. Использование названий брендов, названий товаров, торговых марок, описаний товаров, общих имён, и т.д. даже без точного упоминания в этой работе не является основанием того, что данные названия можно считать незарегистрированными под каким-либо брендом и не защищены законом о брендах и их можно использовать всем без ограничений.

Coverbild / Изображение на обложке предоставлено: www.ingimage.com

Verlag / Издатель:

LAP LAMBERT Academic Publishing

ist ein Imprint der / является торговой маркой

OmniScriptum GmbH & Co. KG

Bahnhofstraße 28, 66111 Saarbrücken, Deutschland / Германия

Email / электронная почта: info@lap-publishing.com

Herstellung: siehe letzte Seite /

Напечатано: см. последнюю страницу

ISBN: 978-3-659-85471-2

Copyright / АВТОРСКОЕ ПРАВО © 2016 OmniScriptum GmbH & Co. KG

Alle Rechte vorbehalten. / Все права защищены. Saarbrücken 2016

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени АБУ РАЙХАНА БЕРУНИ**

С.Б. Донаев, Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ В ИОННО-
ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ Si И GaAs**

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА I.	МЕТОДИКА АНАЛИЗА ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ НАНОСТРУКТУР	9
1.1.	Усовершенствование методики количественного оже анализа для определения концентрации атомов в многокомпонентных системах	9
1.2.	Методы оценки степени ионности связи, величины переносимого заряда и числа валентных электронов по спектрам УОЭ и ХПЭЭ	15
1.3.	Методика определения распределения плотности электронных состояний и параметров энергетических зон тонких плёнок	22
1.4.	Оценка поведения размеров нанокластерных фаз по РЭМ картинам и спектрам ОЭС	25
ГЛАВА II.	ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК СИЛИЦИДОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМОДИФУЗИИ	29
2.1.	Исследование силицидообразования при термодиффузии Mn, Ni, Pd и Ba в кремний	29
2.2.	Морфология поверхности и кристаллическая структура силицидов металлов	37
2.3.	Электронная структура поверхности силицидных плёнок	44
2.4.	Эмиссионные свойства силицидных плёнок	50
2.5.	Электрофизические свойства силицидов металлов	53
2.6.	Электрические характеристики переходной области силицид-кремний	55
2.7.	Изменение плотности состояний валентных электронов кремния при образовании силицидов	63
ГЛАВА III.	ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР CoSi₂/Si, Si/CoSi₂/Si СОЗДАННЫХ МЕТОДОМ МЛЭ	68
3.1.	Электронная структура поверхности гетероэпитаксиальных слоев CoSi ₂ /Si (100)	68
3.2.	Кристаллическая структура и электронные свойства многослойной системы Si/CoSi ₂ /Si	78
3.3.	Влияние послеростового отжига на состав и структуру плёнок Si/CoSi ₂ / Si (100)	82
3.4.	Исследование влияния технологических режимов выращивания на электрическую проводимость и отражательные свойства пленок CoSi ₂ /Si (100)	86
ГЛАВА IV.	ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОК СИЛИЦИДОВ МЕТАЛЛОВ И НАНОКОНТАКТОВ К НИМ МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОТЖИГА	91
4.1.	Исследование процесса формирования гетероструктурных	

	плёнок $\text{Me}_x\text{Si}_y/\text{Si}$ при ионной имплантации	91
4.2.	Основы технологии ультратонкого полупроводникового материаловедения	93
4.3.	Эмиссионные свойства и глубина зоны выхода истинновторичных электронов нанопленок силицидов	97
ГЛАВА V.	СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ СИЛИЦИДНЫХ ПЛЕНОК, СОЗДАНЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ	101
5.1.	Сравнение параметров гетероэпитаксиальных структур, полученных различными методами и возможные области их практического применения	101
5.2.	Влияние длительных внешних воздействий на состав и свойства тонкопленочных структур	108
ГЛАВА VI.	ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ СИЛИЦИДОВ МЕТАЛЛОВ	114
6.1.	Образование нанокристаллов и нанопленок силицидов при ионной имплантации и последующем отжиге	114
6.2.	Модель формирования нанокристаллов и нанопленок	125
6.3.	Оценка изменения параметров кристаллической решетки и энергетических зон при изменении размеров нанокристаллов и нанопленок силицидов, полученных ионной имплантацией	129
6.4.	Оценка размеров нанокристаллов MeSi_2 при которых начинается туннелирование электронов	136
6.5.	Оценка критических размеров нанопленок и нанокристаллов по формированию электронно-зонной структуры характерной для твердых тел	139
6.6.	Применение низкоэнергетической ионной имплантации для создания наноконтактов на поверхности ультратонких полупроводниковых пленок	142
6.7.	О механизме формирования нанопленок CoSi_2/Si в процессе постимплантационного отжига	148
ГЛАВА VII.	НАНОПЛЕНКИ И НАНОКРИСТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ	153
7.1.	Создание наноструктур методами эпитаксии и ионной бомбардировки	154
7.2.	Применение низкоэнергетической имплантации ионов составных металлов для получения трехкомпонентных наноструктур и нанокристаллов на основе GaAs	168
7.3.	Электронная структура наноразмерных структур созданных на поверхности GaAs методом имплантации ионов Al	173
	ЛИТЕРАТУРА	181

УДК 537.533.7.8, +537.534.8. +537.553+537.534

Рецензенты:

Доктор физ.-мат. наук, академик АН РУз

Тураев Н.Ю.

Доктор физ.-мат. наук, профессор

Рисбаев А.С.

Умирзаков.Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Донаев С.Б.
Наноэпитаксиальные пленки и гетероструктуры полученные на основе Si и GaAs методом ионной имплантации / Ташкентский государственный технический университет. – Ташкент-2016.

В монографии рассматриваются процессы формирования ультратонких пленок и нанокристаллов силицидов металлов на основе кремния и арсенида галлия с использованием метода низкоэнергетической ионной имплантации в сочетании с отжигом (температурный и лазерный). Изложены механизмы образования наноструктур, технологические маршруты изготовления нанокристаллов и нанопленок, а также возможные области их применения.

Книга рассчитана для научных работников, докторантов, магистрантов и студентов, специализирующихся физики конденсированных сред и поверхности твердого тела, физичечкой электроники и материаловедения.

*Утверждено к печати Ученым Советом Ташкентского
государственного технического университета.*

© Б.Е. Умирзаков и др., 2016

ВВЕДЕНИЕ

Нанотехнологии - это технологии, основанные на манипуляции отдельными атомами и молекулами для построения структур с заранее заданными свойствами.

Квантовый характер нанотехнологических процессов делает их в высшей степени наукоемкими и стимулирующими развитие ряда направлений физики, химии, биологии, электроники, математического моделирования.

Термин нанотехнологии в науке и технике часто используется начиная 1990-2000 годов. Однако можно полагать, что нанотехнология «началась» в 1928 году, когда Г.А.Гамов впервые получил решение уравнения Шредингера, описывающие возможность преодоления частицей энергетического барьера даже в случае, когда энергия частицы меньше высоты барьера. Новое явление, называемое туннелированием, позволило объяснить многие экспериментально наблюдавшиеся процессы. Найденное решение позволило понять большой круг явлений и было применено для описания процессов, происходящих при вылете частицы из ядра - основы атомной науки и техники. Основные этапы в развитии нанотехнологии:

1959 г. Лауреат Нобелевской премии Ричард Фейнман заявляет, что в будущем, научившись **манипулировать** отдельными атомами, человечество сможет синтезировать все, что угодно.

1981 г. Создание Биннингом и Рорером сканирующего туннельного микроскопа - прибора, позволяющего осуществлять воздействие на проводящее вещество на атомарном уровне.

1982-85 гг. Достижение атомарного разрешения.

1986 г. Создание **атомно-силового** микроскопа, позволяющего, в отличие от **туннельного** микроскопа, осуществлять взаимодействие с любыми материалами, а не только с проводящими.

1990 г. Разработка способа, позволяющего манипулировать единичными атомами.

1994 г. Начало применения нанотехнологических методов в промышленности.

1996-1998 гг. Специальный комитет американского Центра оценки мирового состояния технологий осуществлял мониторинг и анализ развития нанотехнологий во всех странах и выпускал для научных, технических и административных специалистов США обзорные информационные бюллетени об основных тенденциях и достижениях.

1999 г. Состоялось заседание Межотраслевой группы по нанонауке, нанотехнике и нанотехнологиям (IWGN), результатом которого стала разработка прогноза исследований на ближайшие 10 лет. В том же году выводы и рекомендации IWGN были поддержаны Национальным советом по науке и технике при президенте США, после чего в 2000 г. было официально объявлено о принятии НИИ. В преамбуле к документу тогдашний президент США Билл Клинтон заявил: «Я выделяю 500 млн долл. в текущем финансовом году на государственную нанотехнологическую инициативу, которая позволит нам в будущем создавать новые материалы (превосходящие по характеристикам существующие в тысячи раз), записать всю информацию Библиотеки Конгресса на крошечном устройстве, диагностировать раковые заболевания при появлении нескольких пораженных клеток и добиться других поразительных результатов. Предлагаемая инициатива рассчитана по крайней мере на 20 лет и обещает привести к важным практическим результатам». Япония, как и США, уделяет нанотехнологиям большое внимание.

2000 г. Японская экономическая ассоциация «Кэйданрэн» организовала специальный отдел по нанотехнологиям при промышленно-техническом комитете, а в 2001 г. был разработан общий план развития нанотехнологических исследований. Его основные положения сводились к следующему: определить в качестве основных направлений «прорыва» в нанонауке информационные технологии, биотехнологии, энергетику, экологию и материаловедение; обеспечить приток крупных капиталовложений в отрасли производства, основанные на нанотехнологиях; энергично развивать исследования в указанных направлениях и внедрять их результаты в производство таким образом, чтобы они стали «флагманами» грядущей нанотехнологической революции; разработать национальную стратегию развития нанотехнологий, организовать эффективное сотрудничество промышленных, государственных и научных ведомств и организаций в данной сфере. Страны Западной Европы начали проводить работы в области нанотехнологий в рамках соответствующих национальных программ. В ФРГ нанотехнологические изыскания поддерживаются в основном Министерством образования, науки, исследований и технологий. В Англии руководство этим направлением осуществляет Совет по физико-техническим исследованиям, а также Национальная физическая лаборатория. Во Франции стратегию развития нанотехнологий определяет Национальный центр научных исследований.

2001 г. Была утверждена Национальная нанотехнологическая инициатива (ННИ), основная идея которой была сформулирована следующим образом: «Национальная нанотехнологическая инициатива определяет стратегию взаимодействия различных федеральных ведомств США с целью обеспечения приоритетного развития нанотехнологий, которая должна стать основой экономики и национальной безопасности США в первой половине XXI в.».

2010 г. Андрей Гейм и Константин Новосёлов получили Нобелевской Премии за новаторские эксперименты по исследованию двумерного материала графена.

2012 г. Серж Арош и Дэвид Вайнленд получили Нобелевской Премии за создание прорывных технологий манипулирования квантовыми системами, которые сделали возможными измерение отдельных квантовых систем и управление ими.

2013 г. Франсуа Энглер и Питер Хиггс получили Нобелевской Премии за теоретическое обнаружение механизма, который помогает нам понять происхождение массы субатомных частиц, подтверждённого в последнее время обнаружением предсказанной элементарной частицы в экспериментах ATLAS и CMS на Большом адронном коллайдере в ЦЕРН.

В настоящее время для получения наноматериалов (материалы структурированные на уровне молекулярных размеров и близком к ним) используется ряд перспективных разнообразных методов. По принципу формирования нанообъектов эти методы условно можно разделить на две группы: 1) создание наноструктур на поверхности материалов с помощью обработки пучками нейтральных атомов, ионов, электронов, рентгеновских лучей, плазменным травлением и некоторыми другими методами (поверхности со случайной наноструктурой); 2) сбор нанообъектов атом за атомом или молекула за молекулой (регулярная структура). В последнее время в основном (особенно при создании достаточно больших участков - 1-2 мкм) используются процессы самосборки и самоорганизации. Отметим, что с помощью зондового сканирующего микроскопа можно создавать небольшие регулярные поверхностные структуры.

В последние годы быстро увеличивается число научных групп и школ, которые занимаются получением и изучением структуры и свойств наноматериалов, улучшением их рабочих параметров, изучением способов применения их в различных областях радиоэлектроники, машиностроения, медицины, экологии, освоении

космоса, создании нанокomпьютеров и др. Следовательно, появилось большое количество публикаций как по получению и изучению свойств нанобъектов, так и по перспективам применения их в приборных структурах.

ГЛАВА I. МЕТОДИКА АНАЛИЗА ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ НАНОСТРУКТУР

В последние годы всё больше возрастает интерес к получению и изучению тонких нанопленок силицидов металлов типа CoSi_2 , NiSi_2 , BaSi_2 и др., что обусловлено, прежде всего, уникальностью их физических свойств. На основе таких силицидных плёнок можно создавать новые многослойные системы типа силицид-диэлектрик-полупроводник, которые являются базовыми элементами чрезвычайно сложных приборов твердотельной электроники (БИС, УБИС, детекторы излучения, солнечные элементы, электронно-запоминающие устройства и др.). Изготовление подобных гетероструктур требует умения контролировать с высоким уровнем точности физические, химические и электрические свойства материалов.

В связи с этим необходимо интенсивное развитие технологии создания новых нанопленок и нанокристаллов, свойства которых резко отличаются от свойств объемных материалов. Установление оптимальных условий создания и изучения свойств наноструктур дает возможность разработать на их основе новые приборы и устройства с уникальными параметрами.

В данной книге приводится анализ экспериментальных работ, посвященных исследованию элементного и химического состава, электронной и кристаллической структуры, эмиссионных и электрофизических свойств тонких и сверхтонких пленок силицидов металлов, полученных в приповерхностных слоях монокристаллов Si и GaAs в условиях сверхвысокого вакуума с использованием методов термодиффузии, молекулярно-лучевой эпитаксии, ионной имплантации в сочетании с отжигом. Детально исследовались процессы роста, морфология, фазовые и электронные состояния, а также электрические свойства эпитаксиальных пленочных структур $\text{Si} - \text{CoSi}_2 - \text{Si}$. Кроме того дается анализ процессов формирования нанокристаллических фаз силицидов металлов при имплантации ионов Me в Si .

1.1. Усовершенствование методики количественного оже анализа для определения концентрации атомов в многокомпонентных системах

Для проведения количественного анализа методом ОЭС необходимо установить связь между током оже – электронов данного

элемента и концентрацией этого элемента в поверхностной области. Ток оже–электронов, возникающий в результате оже – перехода WXY в элементе α можно записать в виде [1]:

$$I_{\alpha}(WXY) = \int_{\Omega} \int_{E_w}^{E_p} \int_0^{\infty} I_p(E, Z) \sigma_{\alpha}(E, E_w) N_{\alpha}(Z) \gamma_{\alpha}(WXY) \exp\left(-\frac{Z}{\lambda}\right) d\Omega dE dZ, \quad (1.1)$$

где Ω – возбуждаемый объем, E – энергия оже – электронов (распределение энергий оже – электронов Гауссово или Лоренцево), E_p и $I_p(E, Z)$ – энергия и плотность возбуждающего потока первичных электронов, E_w – энергия внутреннего уровня W , $\sigma_{\alpha}(E, E_w)$ – сечение ионизации внутреннего уровня W , $N_{\alpha}(Z)$ – атомная концентрация элемента α на глубине Z от поверхности, λ – глубина выхода оже – электронов, $\exp(-Z/\lambda)$ – вероятность выхода оже – электрона, $\gamma_{\alpha}(WXY)$ – вероятность оже – перехода WXY. Для простоты предполагается двумерная однородность элементного состава в слоях, параллельных поверхности.

Для дальнейшего уточнения можно предположить трехмерную однородность химического состава в области, где значительна вероятность выхода. Кроме того, имеет смысл разделить плотность возбуждающего потока на две компоненты: $I_p(E, Z) = I_p + I_B(E, Z)$, где I_p – первичный возбуждающий поток, $I_B(E, Z)$ – возбуждающий поток, вызванный рассеянными первичными электронами. Тогда можно написать:

$$I_{\alpha}(WXY) = I_p T N_{\alpha} \gamma_{\alpha}(WXY) \sigma_{\alpha}(E, E_w) \lambda (1 + R_B), \quad (1.2)$$

где R_B – коэффициент обратного рассеяния, а T – пропускание анализатора.

Чтобы проводить количественный анализ на основе формулы (1.2), необходимо знать с требуемой точностью сечение ионизации, выход оже – электронов и коэффициент обратного рассеяния. Кроме того, нужно точно измерить абсолютные значения тока оже – электронов. Анализ усложняется и шероховатостью поверхности, которая обычно уменьшает выход оже – электронов по сравнению с гладкой поверхностью. Поскольку все эти требования нельзя выполнить в условиях обычного лабораторного оже – анализа, количественный анализ, основанный на теоретическом определении физических величин, пока что практически невозможен. Тем не менее,

существует ряд методов, которые делают возможным количественный анализ методом ОЭС.

1) Метод внешних эталонов.

В этом методе оже – спектры исследуемого образца сравнивают со спектрами эталона, содержащего интересующий элемент с известной концентрацией. Концентрацию элемента α в исследуемом образце N_{α}^p можно определить по концентрации этого элемента в эталоне N_{α}^s , пользуясь формулой (1.2):

$$\frac{N_{\alpha}^p}{N_{\alpha}^s} = \frac{I_{\alpha}^p}{I_{\alpha}^s} \frac{\lambda^s}{\lambda^p} \left(\frac{1 + R_B^s}{1 + R_B^p} \right) \quad (1.3)$$

Важным преимуществом такого метода является то, что не нужно знать сечение ионизации и выход оже – электронов, т.е. все сводится к относительным измерениям. Если состав исследуемого образца близок к составу эталона, то глубина выхода и коэффициент обратного рассеяния выпадают из формулы (1.3), и все сводится к измерению отношения токов. Очевидно, что сказанное справедливо, если измерения с исследуемым и эталонным образцами проводятся в одинаковых условиях.

Если образец и эталон различаются по составу, то нужно по возможности более точно учесть влияние матрицы на коэффициент обратного рассеяния и на глубину выхода. Кроме того, если из-за различий в матрице изменится форма оже – пика, то высота оже – пика в дифференцированном оже – спектре не может служить точной относительной мерой оже – тока.

Коэффициент обратного рассеяния можно оценить, сравнив кривые зависимости выхода оже – электронов от E_p с теоретическими зависимостями сечения ионизации от E_p или с данными, характеризующими выход оже – электронов в зависимости от E_p для газов, ибо в случае газов коэффициент обратного рассеяния пренебрежимо мал. Коэффициент обратного рассеяния увеличивается с ростом плотности матрицы и энергии первичных электронов. При наличии данных о коэффициенте обратного рассеяния в форме $R_B(E_p, E_{in}, D)$, где D – массовая плотность матрицы, можно обеспечить достаточную точность для количественного анализа.

2) Метод коэффициентов элементной чувствительности.

Менее точным, но весьма ценным методом количественного анализа является метод, основанный на введении коэффициентов элементной чувствительности. Концентрация C_i атомов, входящих в

состав пленки и подложки, обычно определяется по относительному изменению интенсивности оже-пиков. В расчетах используется метод коэффициентов (факторов) элементной оже-чувствительности с матричными поправками [2, 3].

$$C_i(\text{am.}\%) = \frac{\frac{I_i}{S_i}}{\sum \frac{I_j}{S_j}}, \quad (1.4)$$

где I_i и S_i - высота оже-пика и фактор элементной оже-чувствительности i -го элемента, соответственно: $\sum \frac{I_j}{S_j}$ - сумма отношений I/S всех элементов, присутствующих в образце. Использование табличных значений S по данным [4] может привести к большой погрешности. Поэтому величина элементной оже-чувствительности S_i определяется с учетом матричных поправок

$$S_i = S_{\text{табл}} \cdot \alpha, \quad (1.5)$$

здесь

$$\alpha = \frac{\lambda_i^j N_i^j (1 + r_i^j)}{\lambda_i^i N_i^i (1 + r_i^i)}, \quad (1.6)$$

где λ_i^j - глубина выхода оже-электронов i -го элемента, входящего в матрицу, состоящую из элемента j ;

λ_i^i - глубина выхода оже-электронов i -го элемента;

N - атомная плотность;

r - фактор обратного рассеяния электронов;

Параметры N , λ , r , можно рассчитать по формулам, предложенным в работах [2, 3].

Для определения концентрационных профилей распределения атомов по глубине применяется метод ОЭС в сочетании с ионным травлением. Послойный оже-анализ осуществляется распылением поверхности образца пучком ионов Ag^+ . Энергия ионов изменяется в пределах 1÷3 кэВ. Угол падения ионов на образец можно менять, изменяя наклон держателя образца. Максимальное давление аргона в ионном источнике составляло $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ Па. При этом плотность ионного тока достигала 100 мкА·см⁻², а скорость распыления доходила до 5 Å/мин. Диаметр ионного пучка на мишени был равен ~ 3 мм.

В зависимости от энергии оже-электронов измеряемый сигнал несет в себе усредненную по большей или меньшей глубине

информацию о количественном составе каждого компонента в образце, причем область усреднения может доходить до 3 - 5 монослоев. Особенно заметным влияние усреднения может стать в тех случаях, когда вследствие образования химической связи валентные оболочки исходных атомов сильно деформируются и применение низкоэнергетических групп электронов для оже-анализа оказывается затруднительным.

Для устранения этого недостатка может быть использована дифференциальная методика обработки экспериментальных данных, полученных при послонном травлении. Предположим, что исследуемый образец состоит из большого количества атомных слоев толщиной d каждый. Пусть X_j^n - концентрация j - го элемента в n - ом слое (первым считается поверхностный монослой). Сделаем также упрощающее предположение, что длина пробега оже-электронов и фактор обратного рассеяния первичных электронов остаются приблизительно постоянными при изменении количественного состава образца с глубиной. Ток оже-электронов атомов j - го элемента, находящихся в поверхностном слое, толщиной d , равен

$$i_j^1 = \frac{I_0 S_j k}{\lambda_j} \int_0^d X_j^1 \exp\left(-\frac{kZ}{\lambda_j}\right) dZ = I_0 \cdot S_j X_j^1 k \left[1 - \exp\left(-\frac{kd}{\lambda_j}\right)\right] \quad (1.7)$$

Здесь использовано то, что в модели слоистого кристалла концентрация каждого элемента внутри одного слоя считается постоянной и равной X_j^1 . При вычислении вклада более глубоких монослоев следует учитывать ослабление потока электронов в процессе движения их к поверхности. Отсюда для тока n - го монослоя i_j^n - получаем

$$i_j^n = I_0 \cdot S_j \left[1 - \exp\left(-\frac{kd}{\lambda_j}\right)\right] X_j^n \exp\left[-(n-1)\frac{kd}{\lambda_j}\right] \quad (1.8)$$

Перейдем к вычислению суммарного тока оже-электронов. В случае исходного образца (до травления) вклад в ток I_j^0 будут давать атомы j - го элемента, лежащие как на поверхности, так и на глубине, равной нескольким d . Суммируя вклады всех слоев с учетом ослабления потока, получаем:

$$I_j^0 = \sum_{n=1}^{\infty} i_j^n = I_0 \cdot S_j \left[1 - \exp\left(-\frac{kd}{\lambda_j}\right)\right] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} X_j^n e \exp\left[-(n-1)\frac{kd}{\lambda_j}\right] \quad (1.9)$$

Рассмотрим, как изменится приведенное выражение (1.9) после сравнения m -слоев. Если суммирование по-прежнему начинать с единицы, то вместо X_j^n следует записать X_j^{n+m} , а экспоненциальный множитель сохранить в прежнем виде. В этом случае ток j -го элемента I_j^m будет равен

$$I_j^m = I_0 \cdot S_j \left[1 - \exp\left(-\frac{kd}{\lambda_j}\right) \right] \sum_{n=1}^{\infty} X_j^{n+m} \cdot \exp\left[-(n-1)\frac{kd}{\lambda_j}\right]. \quad (1.10)$$

Сравнивая (1.10) с выражением для I_j^{m-1}

$$I_j^{m-1} = I_0 \cdot S_j \left[1 - \exp\left(-\frac{kd}{\lambda_j}\right) \right] \sum_{n=1}^{\infty} X_j^{n+m} \cdot \exp\left(-\frac{nk d}{\lambda_j}\right), \quad (1.11)$$

нетрудно заметить, что все члены ряда (1.11) отличаются от (1.10) присутствием множителя $\exp(-kd/\lambda_j)$ и, кроме того, в последней сумме имеется дополнительный член $(I_0 S_j \cdot kd/\lambda_j) X_j^m$, соответствующий значению $n=0$. Это позволяет выразить с помощью (1.10) и (1.11) концентрацию элемента j в слое m [5].

$$X_j^m = \frac{\left[I_j^{m-1} - I_j^m \cdot \exp\left(-\frac{kd}{\lambda_j}\right) \right]}{S_j \cdot I_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{kd}{\lambda_j}\right) \right]}. \quad (1.12)$$

Отметим, что хотя входящие в (1.12) величины I_j^{m-1} и I_j^m и являются результатом усреднения по глубине, окончательный ответ для X_j^m усреднения не содержит и соответствует фактической концентрации в заданном монослое.

В случае достаточно больших длин пробега λ_j , когда $d \ll \lambda_j$ концентрацию (1.12) можно приближенно выразить через производную dI_j/dz

$$X_j(Z) = \frac{1}{S_j \cdot I_0} \left[I_j(Z) - \lambda_j \frac{dI_j(Z)}{dZ} \right]. \quad (1.13)$$

В заключение следует подчеркнуть, что применение изложенной выше методики накладывает довольно жесткие ограничения на величину ошибок измерений. Это связано с тем, что корректное вычисление разности сигналов невозможно при наличии погрешностей, сравнимых с величиной самой разности.

На рис. 1.1 приведены концентрационные профили распределения примеси атомов Ва для Si, легированного ионами Ba^{+} с энергией 3,0 кэВ (кривые 1 – 3) при дозе $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, рассчитанные различными методами обработки экспериментальных результатов.

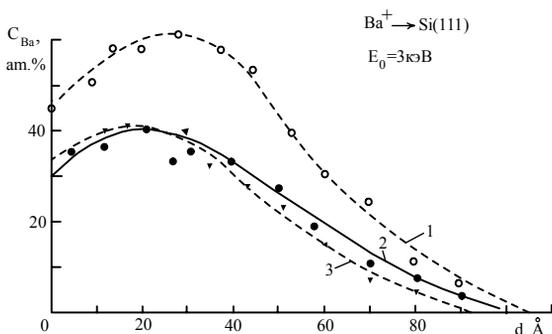


Рис. 1.1. Концентрационный профиль распределения атомов Ва для Si, легированного ионами Ba^{+} с $E_0 = 3,0$ кэВ. Кривая 1 – вычислена по [4], 2 – с учётом матричных поправок, 3 – по формуле (1.12).

Видно, что концентрация примесных атомов, полученная без учета матричных поправок, дает завышенные результаты примерно на 20 – 25 ат.%. Дифференциальная обработка кривых 2 по формуле (1.12) позволяет дополнительно уточнить ход зависимостей концентрации от глубины (кривая 3). Таким образом, введение в расчеты матричных поправок увеличивает точность определения концентрации различных примесных атомов.

1.2. Методы оценки степени ионности связи, величины переносимого заряда и числа валентных электронов по спектрам УОЭ и ХПЭЭ

Спектроскопия основанная на регистрации производных $R(E_p)$ называется спектроскопией упругоотраженных электронов (УОЭ). Спектроскопия УОЭ обладает относительно большей чувствительностью к поверхностной области, чем другие методы ВЭС [6, 7].

Спектроскопия УОЭ несет информацию о положении максимумов плотности электронных состояний поверхностной области твердого тела. Известно [8, 9], что форма регистрируемых спектральных линий $N(E)$ связана с плотностью незанятых состояний выше уровня E_F . Эта связь выражается формулой

$$w(E_p, E_B) \sim \int_0^{E_p} n(E)n(E_p + E_B - \varepsilon)d\varepsilon \quad (1.14)$$

$w(E_p, E_B)$ – вероятность образования одной “дырки” на внутреннем уровне E_B и двух электронов вблизи уровня Ферми (отраженный первичный и вторичный электрон, выбитый с уровня E_B). ε – энергия конечных состояний этих электронов, E_p – энергия первичных электронов. Все энергии отсчитываются относительно уровня Ферми. Применяя вычислительную процедуру обратной свертки согласно формуле (1.14) по форме спектральных линий УОЭ можно восстановить плотность состояний выше уровня Ферми исследуемого образца.

В случае монокристаллических образцов в спектре УОЭ в области $E_p = 100-600$ эВ обнаруживаются интенсивные пики, обусловленные дифракционными явлениями [10 – 13]. Они обнаруживаются и в случае поликристаллических образцов. В области низких $E_p = 100 - 200$ эВ амплитуда дифракционных пиков спектра на 2 – 3 порядка превышает сигнал порогового процесса. С увеличением энергии первичного пучка они затухают из-за эффекта Дебая-Валлера. Многопиковая структура, обусловленная дифракционными явлениями, при прогреве образца или при ионной бомбардировке начинает исчезать.

Неупруго рассеянные электроны, которые потеряли фиксированные порции энергии в ходе взаимодействия с поверхностью твердого тела, служат объектом исследования спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ). Эти потери покрывают очень широкий диапазон энергий от 10^{-3} до 10^4 эВ и могут происходить в результате различных процессов рассеяния, таких как:

- возбуждение глубоких уровней (100 – 10^4 эВ);
- возбуждение плазмонов и электронных межзонных переходов (1–100 эВ);
- возбуждение колебаний атомов поверхности и адсорбата ($10^{-3} - 1$ эВ).

Термин *спектроскопия характеристических потерь энергии электронами* имеет двойное значение. С одной стороны, он используется как общий термин для обозначения всех методик, имеющих дело с потерями энергии электронами (включая спектроскопию ХПЭЭ глубоких уровней и спектроскопию ХПЭЭ высокого разрешения). С другой стороны, он имеет более узкое значение для обозначения методики характеристических потерь, имеющей дело только с потерями в диапазоне от нескольких эВ до нескольких десятков эВ. Потери в этом диапазоне в основном связаны с возбуждением плазмонов и электронных межзонных переходов (рис. 1.2). Следует отметить, что в общем случае интерпретация природы пиков потерь является достаточно сложной задачей [14 – 17].

Возбуждение межзонных электронных переходов.

Возбуждение межзонных электронных переходов в полупроводниках и диэлектриках включает в себя переход электрона из заполненного состояния валентной зоны или заполненных поверхностных состояний в незаполненное состояние зоны проводимости. Таким образом, этот процесс практически аналогичен возбуждению глубоких уровней, используемому в СХПЭЭ глубоких уровней, но энергии потерь в данном случае значительно меньше.

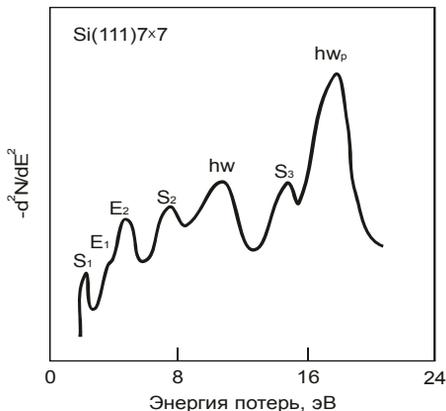


Рис. 1.2. Спектр ХПЭЭ чистой поверхности Si(111) 7x7. Пики потерь на спектре соответствуют возбуждению объемного плазмона ($\hbar\omega_p$), поверхностного плазмона ($\hbar\omega_{ps}$), объемных межзонных переходов (E_1 , E_2) и переходов из заполненных поверхностных состояний (S_1 , S_2 , S_3). Энергия первичного пучка – 100 эВ [18].

Возбуждение плазмонов. Первичный электрон может также потерять энергию на возбуждение колебаний электронной плотности (*плазменных колебаний*) в твердом теле. Квант плазменных колебаний называется *плазмоном*. Классический расчет [19] показывает, что собственная частота объемных колебаний однородного электронного газа по отношению к положительно заряженному ионному остову дается выражением (в единицах СГСЭ):

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi n e^2}{m} \right)^{1/2} \quad (1.15)$$

Это выражение известно как формула Лэнгмюра, где e и m – это заряд и масса электрона, соответственно, а n – плотность электронов. Таким образом,

$$\Delta E = \hbar \omega_p \quad (1.16)$$

энергия *объемного плазмона*.

Формула Лэнгмюра (1.15) выведена для однородного электронного газа, то есть в рамках модельного приближения, которое казалось бы должно быть справедливо только для простых металлов. Однако, оказывается, что эта формула разумно применима для многих металлов и даже для полупроводников (например, Si, Ge, InSb) и диэлектриков (например, SiC, SiO₂). В последних случаях в плазменных колебаниях участвуют все валентные электроны.

Присутствие поверхности отражается в появлении *поверхностного плазмона*. Колебания этого типа локализованы на поверхности, и их амплитуда быстро затухает с глубиной. Для классического случая резкой границы между однородным электронным газом и вакуумом частота поверхностного плазмона связана с частотой объемного плазмона соотношением:

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \quad (1.17)$$

В СХПЭЭ анализе наибольший интерес представляют энергетические положения пиков потерь. Поэтому спектры ХПЭЭ обычно записывают в виде $N(E)$ или $d^2N(E)/dE^2$. В последнем случае, хотя форма пика искажается, он становится более заметным, при том, что его энергетическое положение сохраняется неизменным.

Для определения природы образующихся связей и для оценки степени ионности связи и величины переносимого от металла к кремнию заряда (электронов) очень удобно использовать метод спектроскопии УОЭ остовных уровней [20]. Положение остовных уровней (энергия связи остовных электронов) весьма чувствительно к образованию химических соединений. На рис. 1.3. приведены спектры УОЭ L_{23} кремния для Si, Mn_2Si_3 , $BaSi_2$, Pd_2Si и $NiSi_2$ [21].

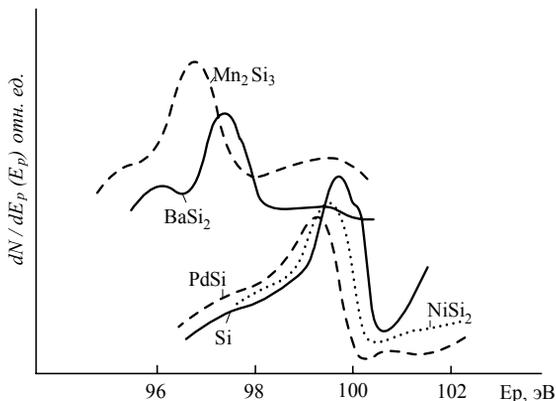


Рис. 1.3. Спектры УОЭ L_{23} –линии кремния в силицидах металлов.

Энергетические положения этих пиков в спектрах определялись относительно уровня Ферми "чистого" Pd. Видно, что образование силицидов Mn_2Si_3 и $BaSi_2$ приводит к значительному ($3 \div 4$ эВ) смещению положения L_{23} линии кремния, а в случае Pd_2Si и $NiSi_2$ смещение пика составляет всего лишь $0,5 \div 1$ эВ. Это обусловлено тем, что в первом случае образуется достаточно сильная химическая связь, а во втором случае связь между атомами металла и Si является преимущественно ковалентной. Образование Mn_2Si_3 сопровождается смещением L_{23} - линии кремния в сторону меньших энергий. Это объясняется тем, что при образовании силицидов Mn электроны переходят от атомов Mn к атомам Si, что приводит к уменьшению энергии связи электронов кремния.

По величине наблюдаемого химического сдвига можно оценить также и количество заряда Δq , передаваемого катионом аниону [5, 22]:

$$\Delta q = \frac{\Delta E}{e^2} \cdot (A(r)/r - \alpha/R), \quad (1.18)$$

где ΔE – величина химического сдвига основного уровня, r – величина, близкая к ионному радиусу катиона, R – расстояние между катионом и анионом, $A(r)$ – геометрический фактор, учитывающий особенности распределения зарядовой электронной плотности, α – постоянная Маделунга. Величина $A(r)$ обычно определяется по формуле:

$$A(r) = \frac{(1 - I^2)}{(1 - I^3)}, \quad (1.19)$$

Оценка величины Γ , проведенная на основании формы распределения электронного заряда в атомах, приводит к значению $\Gamma \approx 0,5$. Расчет величины изменения заряда Δq необходимо проводить, исходя из величины химического сдвига, определенного относительно уровня вакуума. Для этого к значению химического сдвига, измеренному относительно уровня Ферми, необходимо добавить разность работ выхода чистого и ионно-легированного кремния. Максимальный сдвиг L_{23} – линии кремния при образовании силицидов Mn составляет 4 эВ. В таблице 1.1 приведены значения сдвига L_{23} – уровня, разности электроотрицательностей кремния и силицида ($\chi_{Si} - \chi_{cua}$), степени ионности и величины переносимого заряда для Mn_2Si_3 . Значения χ_{Si} и χ_{cua} оценивались по данным УФЭС (за χ принято электронное сродство силицида). Степень ионности I рассчитана по формуле, предложенной Полингом [5]:

$$I = \frac{\chi_{Si} - \chi_{cua}}{|\chi_{Si} - \chi_{cua}|} \left(1 - e^{-0,25(\chi_{Si} - \chi_{cua})^2} \right). \quad (1.20)$$

Таблица 1.1.

Химический сдвиг уровня L_{23} , степень ионности и величина переносимого заряда силицидов [21]

Соединение	Химический сдвиг, эВ	$(\chi_{Si} - \chi_{cua})$, эВ	Степень ионности, %	Δq
Mn_2Si_3	-4	1,1	27	1
BaSi	-4,5	1,05	25	1,1
Pd_2Si	-1	0,4	~10	0,2
$NiSi_2$	-0,5	0,5	~10	0,2

Из таблицы видно, что в случае Mn_2Si_3 и BaSi между атомами кремния и металла образуется ионно-ковалентная связь. Доля ионных связей при этом составляет $\sim 30 \div 35\%$, а усредненная величина

переносимого заряда эквивалентна $\sim 0,8 \div 1,1 e$. В случае NiSi_2 и Pd_2Si , по-видимому, связь имеет преимущественно ковалентный характер. При этом некоторый сдвиг L_{23} – линии кремния может быть обусловленным изменением плотности электронных состояний в валентной зоне.

Образование новых соединений, независимо от природы связи, хорошо отражается на спектрах ХПЭЭ. Это в основном проявляется в изменении положения (и формы) пиков, обусловленных возбужденном поверхностных и объемных плазменных колебаний. Из рис. 1.4, где приведены спектры ХПЭЭ силицидов, полученных при $E_p = 100$ эВ видно, что значения $\hbar\omega_s$ и $\hbar\omega_v$ для всех силицидов металлов меньше, чем значения $\hbar\omega_s$ (~ 11 эВ) и $\hbar\omega_v$ (~ 17 эВ) чистого кремния [21]. По значению энергии плазменных колебаний, используя формулу Лэнгмюра, можно оценить число валентных электронов, участвующих в плазменных колебаниях [23].

$$E_v = h(ne^2/m\varepsilon_0)^{1/2}, \quad \text{откуда}$$

$$n = E_v^2 m \varepsilon_0 / h^2 e^2,$$

где E_v – энергия возбуждения объемного плазмона, m и e – масса и заряд электрона, соответственно.

Расчет показывает, что n в случае $\text{Mn}_2\text{Si}_3 - 3,4$; $\text{NiSi}_2 - 3,6$; $\text{Pd}_2\text{Si} - 3$.

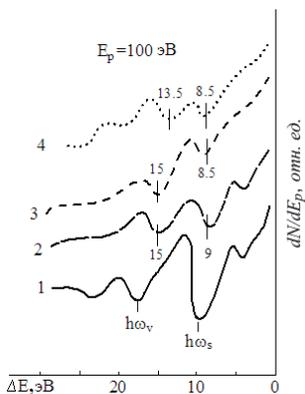


Рис. 1.4. Спектры ХПЭ силицидов, для $E_p = 100$ эВ. 1 – Si (111); 2 – Mn_2Si_3 ; 3 – NiSi_2 ; 4 – Pd_2Si .

Таким образом, по величине переносимого заряда, и форме оже – пика Si L_{2,3}VV можно оценить реальную химическую структуру силицида.

1.3. Методика определения распределения плотности электронных состояний и параметров энергетических зон тонких плёнок

Метод УФЭС используется для определения параметров энергетических зон (Φ , χ , ΔE_g , и δ_s) и для получения качественной информации об энергетическом распределении электронов валентной зоны [24]. Подобные данные невозможно получить другими методами электронной спектроскопии.

Для определения энергетических параметров зон исследуемого образца требуется использование чистого эталонного металла (Pd, Ag, Au и Pt). При этом уровни Ферми этого металла и пленки находятся на одном уровне.

Значение фотоэлектронной работы выхода Φ определяется по формуле:

$$h\nu = \Phi + \Delta E, \quad (1.21)$$

где $h\nu$ - энергия фотонов, ΔE - ширина кривой энергетического распределения. Определенные таким образом, значения $\Phi_{Pd} = 5,1$ эВ и $\Phi_{Si} = 4,8$ эВ удовлетворительно совпали с величиной порога фотоэмиссии. Известно [25], что при одинаковых условиях все металлические мишени, независимо от их природы, имеют одинаковую энергию задержки E_3 . Согласно [4] значение E_3 для металла и полупроводника определяется по формуле:

$$E_{3M} = h\nu - \varphi_{кол}, \quad (1.22)$$

$$E_{3M} = h\nu - \varphi_{кол} - \delta_s, \quad (1.23)$$

где: $\varphi_{кол}$ - работа выхода коллектора. $\delta_s = E_F - E_V$ для полупроводников p - типа, и $\delta_s = E_F - E_D$ для полупроводников n - типа, E_F - значение уровня Ферми на поверхности, E_V - уровень, соответствующий верхнему краю (потолку) валентной зоны, E_D - уровень донорных электронных состояний. Сравнивая уравнения (1.22) и (1.23) получим, что

$$\delta_s = E_{3M} - E_{3M}. \quad (1.24)$$

Положения уровня Ферми в объеме δ_v исходных полупроводников определялись предварительно до начала экспериментов. По известным данным δ_v и δ_s оценивались значения загиба зон V_s :

$$V_s = \delta_s - \delta_v \quad (1.25)$$

По известной величине работы выхода коллектора $\varphi_{\text{кол}}$, можно определить термоэлектронную работу выхода образцов φ_M :

$$\varphi_M = \varphi_K + eV_{\text{КРП}}, \quad (1.26)$$

где $V_{\text{КРП}}$ - контактная разность потенциалов между мишенью и коллектором.

В случае полупроводников и диэлектриков определение величин ширины запрещенной зоны ΔE_g и сродства к электрону требует знания значения положения уровня дна зоны проводимости E_C :

$$\Delta E_g = E_C - E_v; \quad \chi = E_B - E_C. \quad (1.27)$$

Здесь E_B - положение уровня вакуума. Однако, по кривым ФЭС невозможно непосредственно определить положения уровня E_C . Для нахождения E_C применяется два способа [26]:

1. Полупроводник легируют донорной примесью до высокой дозы. При этом предполагается, что положения E_F и E_C совпадают;

2. Полупроводник определенного типа проводимости (например, p - типа) постепенно легируется примесью с другим типом проводимости (n - типа) до полной компенсации уровней. При этом E_F располагается в середине запрещенной зоны, т.е., $E_F = \Delta E_g / 2$. Малейшее увеличение дозы, после компенсации уровней приводит к резкому смещению положения уровня Ферми.

Положение E_C непосредственно может быть определено из анализа особенностей тонкой структуры кривой $dR/dE_p(E_p)$. Однако в этом случае полученные результаты для узкозонных полупроводников имеют оценочный характер, потому что точность определения энергетических положений пиков в спектроскопии УОЭ составляет 0,2 – 0,3 эВ. Энергетические положения максимумов на спектре УОЭ (кривой $-dR/dE_p(E_p)$) совпадают с энергетическими интервалами максимумов между валентной зоной и свободными состояниями. По спектрам УОЭ также можно определить максимумы плотности состояний валентных электронов, которые не были охвачены УФЭС, положения остовных уровней и максимумы свободных состояний

выше уровня Ферми. При нахождении этих параметров в качестве опорных точек могут быть взяты положения максимумов плотности электронных состояний спектра фотоэлектронов.

Примерная зонная структура и энергетическая диаграмма электронных состояний для кремния, построенные на основе спектров фотоэлектронов (рис. 1.5) и УОЭ (рис. 1.6) представлены на рис. 1.7 [27, 28].

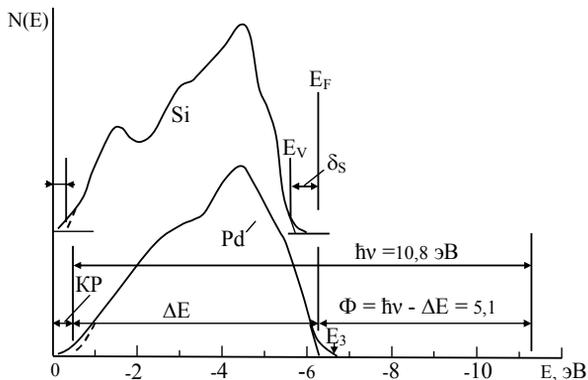


Рис. 1.5. Фотоэлектронные спектры поликристаллического Pd и монокристаллического Si.

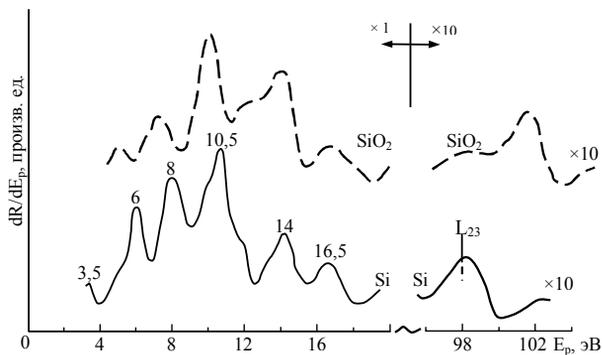


Рис. 1.6. Спектры УОЭ для кремния и окиси кремния.

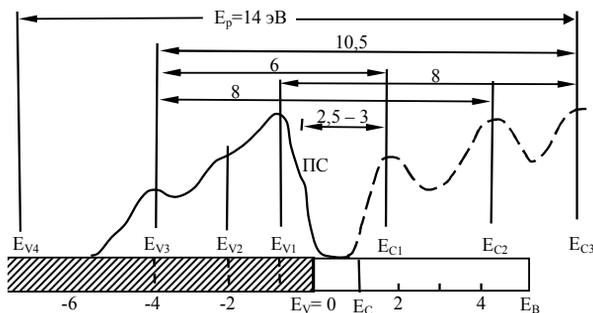


Рис. 1.7. Энергетическая диаграмма поверхности Si, построенная по данным спектров фото- и упругоотраженных электронов.

На этом рисунке положения максимумов плотности электронных состояний в валентной зоне обозначены через $E_{V_1}, E_{V_2}, E_{V_3}, E_{V_4}$, а положения максимумов плотности свободных состояний – $E_{C_1}, E_{C_2}, E_{C_3}$. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с известными литературными данными [29, 30].

1.4. Оценка поведения размеров нанокластерных фаз по РЭМ картинам и спектрам ОЭС

Для получения информации о размерах нанокристаллов и степени покрытия поверхности обычно используется метод растровой электронной микроскопии (РЭМ). РЭМ хорошо известный [31] метод топографического и морфологического визуального анализа микрообъектов для реального изучения морфологии и размеров растущих слоев и микрорельефа на различных стадиях роста. В качестве примера на рис. 1.8 приведены электронно-микроскопические изображения медных кластеров субмикронного размера на поверхностях Al, Mo, Si и фторопластовой пленки [32].

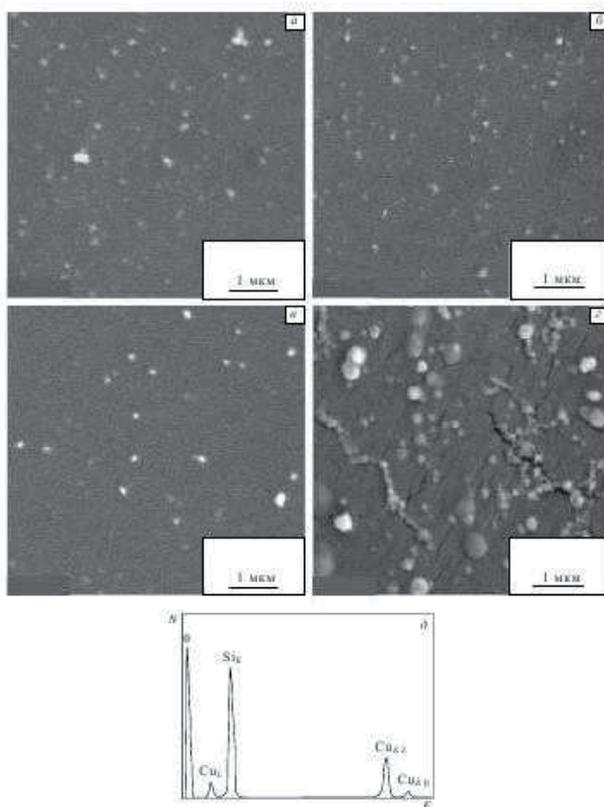


Рис. 1.8. (а) - (г) РЭМ-изображения медных нанокластеров на поверхности (а) Al, (б) Mo, (в) Si и (г) тефлоновой пленки; (д) рентгеновский спектр медного кластера на поверхности Si.

Однако все это требует транспортировку образцов через воздух. Необходимо отметить, что получение наноструктур и изучение их свойств при одинаковых вакуумных условиях имеет очень большой практический и научный интерес. В данной работе состав определяется оже – электронной спектроскопией, степень кристалличности нанокристаллов и нанопленок методом спектроскопии УОЭ, электронная структура методом СУОЭ, УФЭС и СХПЭЭ, параметры решетки – методом ДБЭ. Все эти методы комбинированы в одном и том же экспериментальном приборе, где также производится ионная имплантация, напыление и отжиг.

Известно, что степень покрытия можно оценивать и при помощи оже – электронной спектроскопии в том же приборе, где осуществлялась ионная имплантация и отжиг. По изменению низкоэнергетических пиков (формы и интенсивности) кремния (91 эВ) и кобальта (53 эВ) мы определили химический состав нанокристаллов и нанопленок, а по изменению интенсивности высокоэнергетических оже – пиков степень покрытия поверхности Si нанокристаллами CoSi₂. При этом принималось, что интенсивность оже–сигнала кобальта (765 эВ) прямо противоположно степени покрытия поверхности силицида.

$$\theta = \frac{I_{Co(HK)}}{I_{Co(HП)}} \quad (1.28)$$

где $I_{Co(HП)}$ - интенсивность пика Co (765 эВ) для сплошной пленки, $I_{Co(HK)}$ - интенсивность пика для нанокристалла. $\theta = 1$ соответствует образованию сплошной пленки. Отметим, что в случае образования CoSi₂ положение пика кремния при 91 эВ практически не меняется, а изменяется лишь его интенсивность. Это объясняется тем, что соединение Si с Co в основном имеет ковалентный характер. Поэтому значение θ' для пленок CoSi₂ полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) можно определить по формуле, предложенной Алтуховым [33]:

$$\theta' = 3 \left(1 - \frac{I_{Si}}{I_{Si_n}} \right) \cdot \frac{I_{Si_n}}{I_{Co}} \quad (1.29)$$

где: I_{Co} - интенсивность оже – сигнала Co в CoSi₂ (765 эВ);

I_{Si} - интенсивность оже – сигнала Si в CoSi₂ (91 эВ);

I_{Si_n} - интенсивность оже – сигнала Si в подложке (91 эВ).

В таблице 1.2 приведена степень покрытия поверхности Si нанокристаллами CoSi₂ для Si, имплантированного ионами Co с $E_0 = 1$ кэВ, разными дозами [34].

Таблица 1.2

Степень покрытия поверхности Si нанокристаллами CoSi₂

D, см ⁻²	W, Дж·см ⁻² +T, К	Толщина НК и НП	θ	θ' [33]
$5 \cdot 10^{14}$	1,4; 800	30 – 40 Å	0,26	0,32
10^{15}	850		0,43	0,48
$2 \cdot 10^{16}$	900		0,9	0,8
$6 \cdot 10^{16}$	900		0,95	0,96

Из таблицы видно, что расчеты по формуле (1.28) и (1.29) для θ дают близкие значения. Формулы (1.28) и (1.29) были получены на основании весьма грубых приближений. В частности не учитывается изменение плотности вещества при изменении состава (переходе от Si в CoSi_2), не учитывается различие в эффективности образования оже – электронов в CoSi_2 и Si. Однако эти результаты дают очень важную информацию о составе и морфологии поверхности Si с нанокристаллами силицида, не используя очень сложные экспериментальные установки. Следует отметить, что эти результаты, определенные на качественном уровне, имели удовлетворительное согласие с расчетами, выполненными по данным РЭМ.

ГЛАВА II. ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК СИЛИЦИДОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМОДИФФУЗИИ

В данной главе приводятся результаты экспериментов по изучению: концентрационных профилей распределения атомов на границе раздела металл-кремний, силицид-кремний; морфологии и стехиометрии, кристаллической и электронной структуры поверхности пленок, полученных методом твердофазного осаждения с последующим высокотемпературным прогревом. Были исследованы силициды Mn, Ba, Ni и Pd, сформированные на поверхности Si p- и n-типа. Особое внимание уделено изучению пленок Mn_2Si_3 и $BaSi_2$. В отдельных случаях пленки $BaSi_2$ были получены методом ионной имплантации.

2.1. Исследование силицидообразования при термодиффузии Mn, Ni, Pd и Ba в кремний

Напыление Mn на поверхность монокристаллического Si (111) проводилось при комнатной температуре подложки в условиях высокого вакуума ($P \approx 10^{-6}$ Па). Толщина пленки варьировалась в пределах ~ 200 – 500 Å. Исследования проводились с использованием метода ЭОС в сочетании с травлением поверхности ионами Ag^+ с энергией 3 – 5 кэВ. Скорость ионного травления пленок составляла 3–5 Å·мин⁻¹. Перед измерением проводилось обезгаживание подложки (кремния), источников Mn и Ag^+ при вакууме не хуже $P \approx 5 \cdot 10^{-6}$ Па. Образцы кремния сначала подвергались длительному прогреву (10 – 15 ч) при $T \approx 1200$ К и кратковременному прогреву (10 – 15 мин) при $T \approx 1500$ К. После такой обработки на поверхности Si общая концентрация примесных атомов (O, C) не превышала 1–2 ат.%, а в приповерхностной области толщиной 15–20 Å и более, их концентрация была ниже предельной чувствительности оже-спектрометра по концентрации ($\sim 0,1$ ат.%).

Проведён анализ спектров ОЭС атомов Si и Mn. Концентрация атомов в приграничной области силицидных пленок определялась по реперным высокоэнергетическим оже-пикам Mn (590 эВ) и Si (1619 эВ). В расчетах использован метод коэффициентов оже-чувствительности с матричными поправками [2, 3].

На рис. 2.1. приведены оже-электронные спектры кремния, толстой пленки ($\theta \approx 500$ Å) марганца, а также силицида Mn_2Si_3 [26]. Спектры Si и Mn хорошо согласуются с известными данными [35], полученными для "чистых" образцов. Видно, что спектр Mn_2Si_3

существенно отличается от спектров Mn и Si. В частности, интенсивность всех пиков Mn и Si в силициде значительно в (2 ÷ 3 раза) меньше, чем в спектрах Mn и Si. В случае пиков типа XVV отличие спектров оже-электронов выявляются не только в изменениях интенсивностей пиков, но и в существенном изменении их положений и формы.

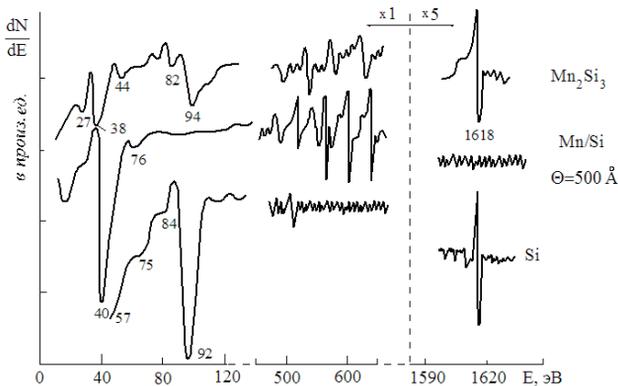


Рис. 2.1. Оже-спектры Si, плёнки Mn/Si и плёнки силицида Mn₂Si₃.

Известно, что изменение интенсивности высокоэнергетических пиков обусловлены изменением концентрации элементов, а изменение формы низкоэнергетических пиков – образованием новых соединений. Поэтому образование химических связей и типы образующихся соединений здесь оценивались по изменению положения и формы пиков: Si L₂₃VV – 92 эВ; Mn M₁M₂V – 40 эВ.

На рис. 2.2. приведены изменения интенсивности высокоэнергетических оже-пиков кремния (1619 эВ) и марганца (590 эВ) по глубине для системы Mn - Si ($d_{Mn} \approx 200 \text{ \AA}$), полученных сразу после напыления пленки. Видно, что в приграничной области системы происходит существенная взаимодиффузия атомов пленки и подложки: глубина диффузии Mn в Si составляет $\sim 150 - 200 \text{ \AA}$, а Si в Mn – 50 - 60 \AA . Одновременно изучено поведение пика Si L₂₃VV (рис. 2.2, б). В процессе ионного травления с ростом глубины слоя наблюдается существенное увеличение интенсивности этого пика, а его форма и положение изменяются незначительно. Поэтому можно полагать, что при комнатной температуре только небольшая часть атомов Mn и Si образует химическую связь.

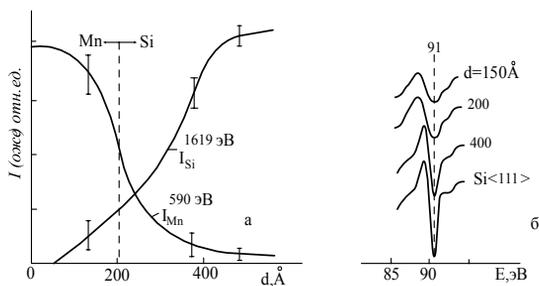
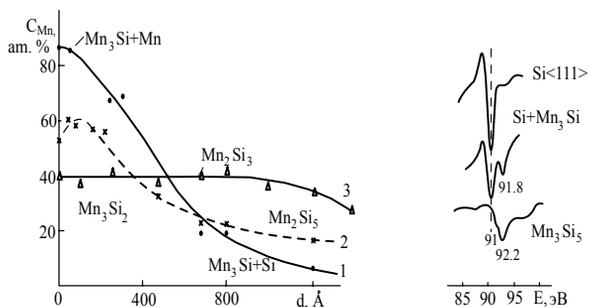


Рис. 2.2. а) Зависимость интенсивности оже-пиков Mn и Si от глубины системы Si (111) с плёнкой Mn толщиной 200 Å;

б) Форма пика $L_{23}VV$ кремния на различных глубинах системы Mn-Si.

Прогрев этой системы при увеличении температуры приводил к увеличению глубины диффундирующих атомов и образованию соединений типа Mn_xSi_y .

При этом наиболее заметное изменение происходило за первые 2 – 3 ч. прогрева, что связано с упорядочением данных структур. На рис. 2.3. приведены концентрационные профили распределения атомов Mn по глубине системы Mn-Si, полученные после прогрева с различной температурой. Время прогрева при каждой температуре составляло 2 ч. Видно, что уже при $T = 800$ К глубина диффундирующих атомов Mn доходит до 800 – 1000 Å, следовательно, его концентрация в приповерхностной области заметно уменьшается и составляет $\sim 75 \div 80$ ат.%. При $T = 1000$ К зависимость $C_{Mn}(d)$ проходит через максимум в области $d \approx 100 - 150$ Å. Это обусловлено интенсивной диффузией Si к поверхности пленки. Прогрев при $T \approx 1300$ К приводит почти к равномерному распределению Mn до глубины 800 – 900 Å [36].



а) б)

Рис. 2.3. а) Профили распределения атомов Mn по глубине системы Mn-Si ($d_{Mn} \approx 200 \text{ \AA}$), подвергнутой прогреву при T, К: 1 – 800, 2 – 1000, 3 – 1300. б) Влияние образования силицидных фаз на положение и форму пика $L_{23}VV$ кремния.

Одновременно оценивались концентрация атомов Mn, химически связанных с атомами Si, и тип образующихся соединений. Такая оценка осуществлялась на основе анализа характеристик пиков типа XVV Si и Mn. Всесторонний анализ показал (рис. 2.3, б): 1) если изменяется только интенсивность пика Si $L_{23}VV$, то химическая связь отсутствует; 2) удвоение пика соответствует частичному образованию химической связи (избыток атомов Si). По относительному изменению площадей этих пиков можно было оценить долю атомов кремния, образующих химическую связь; 3) если все атомы Si входят в химическую связь, то происходит сдвиг положения пика $L_{23}VV$ (от 0,5 до 2 эВ) в сторону больших энергий. Аналогичные результаты получены и для пика M_1M_2V марганца при 40 эВ.

Возможные типы образующихся соединений для разных глубин указаны на соответствующих кривых $C_{Mn}(d)$ (рис. 2.3, а). Видно, что при относительно невысоких температурах происходит частичное образование силицидных фаз. При $T \geq 1100 \text{ K}$ почти все атомы Mn и Si входят в химическую связь. При $T = 1300 \text{ K}$ в области $d = 0 - 1000 \text{ \AA}$ образуется соединение типа Mn_2Si_3 . При $d \geq 1000 - 1200 \text{ \AA}$ происходит резкое уменьшение концентрации Mn. Дальнейшее увеличение температуры приводило к разложению силицидных фаз и интенсивному испарению атомов Mn и Si из поверхностных слоев.

Аналогичным путем получены и силициды Pd и Ni. Известно, что в случае Pd-Si в приграничной области уже при комнатной температуре образуется устойчивое соединение типа Pd_2Si [37]. Образование соединений типа Ni_xSi_y наблюдалось и на границе раздела системы Ni-Si. Прогрев системы приводит к перемешиванию атомов пленки и подложки. На рис. 2.4. представлено изменение концентрации атомов Pd по глубине системы Si при различных температурах подложки.

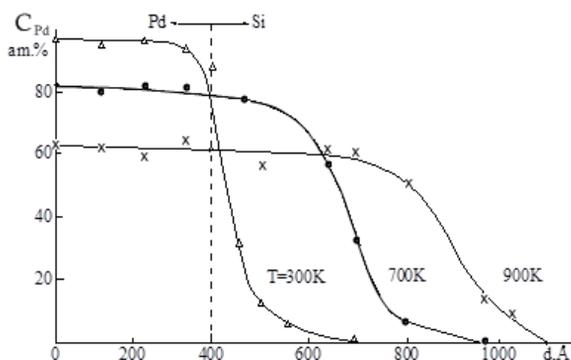


Рис. 2.4. Зависимости C_{Pd} от d при разных T для системы Pd-Si.

Прогрев образцов при каждой T продолжался в течение ~ 2 ч. Видно, что при комнатной температуре ширина эффективного переходного слоя на границе Pd-Si не превышает $\sim 100 - 150 \text{ \AA}$. В этих слоях в основном образуются соединения типа Pd_3Si и Pd_2Si . По-видимому, образование силицидов уменьшает диффузию атомов Pd в Si. Прогрев системы до 600 K не приводит к заметному изменению ширины переходного слоя. Начиная с $T \approx 600 - 650 \text{ K}$ происходит интенсивная диффузия Pd в Si через пленку Pd_2Si . При $T \approx 850 - 900 \text{ K}$ образуется однородная по глубине пленка Pd_2Si . Толщина пленки силицида зависит от толщины напыляемой пленки Pd.

В случае системы Ni-Si однородная по глубине пленка силицида формировалась при $T \approx 1000 \text{ K}$. Состав этой пленки соответствовал $NiSi_2$.

Отметим, что при образовании силицидов Pd и Ni форма и положение пика $L_{23}VV$ кремния заметно не изменяются (рис. 2.5). Это можно объяснить образованием ковалентной связи между атомами металла и кремния.

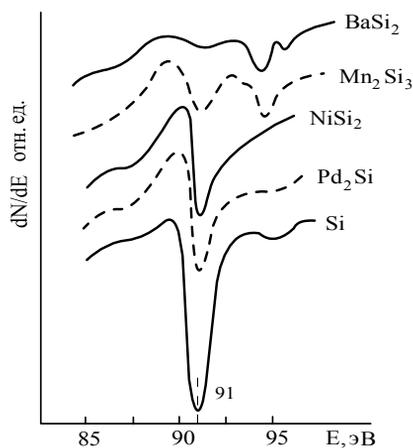


Рис. 2.5. Изменение Оже-пика $L_{23}VV$ кремния при образовании силицидов.

В случае же системы Ba-Si монокристаллические пленки формировались начиная с $T \approx 1000$ К, при этом в основном, образуется силицид типа $BaSi_2$ ($T \approx 1100$ К).

На рис. 2.6 приведены зависимости $C_{Me}(d)$ для области условной границы раздела систем Mn_2Si_3 -Si, Pd_2Si -Si и $NiSi_2$ -Si.

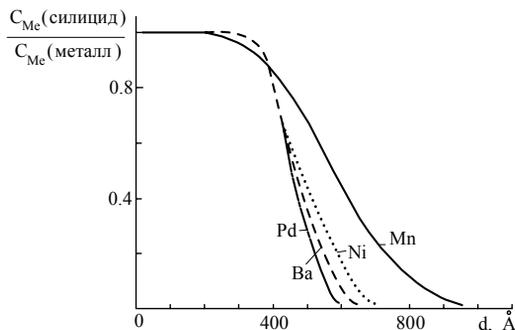


Рис. 2.6. Профили распределения атомов металла на границе раздела системы «металл-кремний».

Видно, что в случае Mn_2Si_3 ширина переходного слоя очень большая и составляет $\sim 800 \div 1000$ Å, а для других силицидов она не превышает $200 \div 250$ Å. Как уже отмечалось выше, Pd и Ni даже при комнатной

температуре образуют устойчивую химическую связь с атомами матрицы. По-видимому, это приводит к существенному уменьшению глубины их диффузии.

При высоковакуумной термодиффузии во многих случаях формируются эпитаксиальные пленки силицидов металлов. Такой процесс называется твердофазной эпитаксией (ТФЭ). Согласно определению, ТФЭ осуществляется, когда аморфная пленка кристаллизуется эпитаксиально на монокристаллической подложке при температурах ниже температуры плавления [38–41].

В настоящее время хорошо изучен ТФЭ рост CoSi_2/Si . Существует два метода ТФЭ CoSi_2/Si (111). Первый метод заключается в осаждении слоя Co на чистую поверхность Si (111) при комнатной температуре и последующем нагреве образца до температуры образования CoSi_2 . При нагреве происходит взаимная диффузия Co и Si с последовательным образованием интерметаллидов Co_2Si , CoSi , CoSi_2 .

С помощью метода ДБЭ в процессе повышения температуры можно наблюдать трансформацию поверхности Co в поликристаллические фазы Co_2Si , а затем – CoSi . При температурах более 850 К имеет место трансформация ДБЭ - картины: поликристаллические кольца Дебая-Шерера сменяются рефлексами в виде тонких стержней, соответствующих образованию монокристаллической пленки CoSi_2 .

Второй метод ТФЭ состоит в последовательном осаждении Co и аморфного Si в равных количествах на поверхности Si (111). Последующий нагрев до $T \approx 700$ К приводит к формированию структуры CoSi_2 . Верхний слой a-Si затрудняет боковую диффузию атомов Co при температуре ТФЭ, подавляя зародышеобразование. В результате ТФЭ – CoSi/Si происходит, в основном, за счет диффузии в направлении нормали к границе раздела (ГР), т.е. за счет нормального движения ГР "пленка-подложка". В результате образуются почти сплошные слои CoSi_2 с низкой концентрацией микроотверстий $N_{\text{ph}} \sim 10^5 \text{ см}^{-2}$.

Поверхность пленки при 2-м методе ТФЭ является атомарно-гладкой, ориентация - чисто В - типа. На ГР образуются ступени, высота которых - три постоянных решетки (111). Как и в случае 1-го метода, CoSi_2 содержит дислокации несоответствия, обусловленные рассогласованием решеток пленки и подложки.

В [37, 42] разработан метод эпитаксиального выращивания в твердой фазе пленок CoSi_2 толщиной 5 – 10 нм на подложках Si (111), включающий соосаждение в вакууме 10^{-9} Па Co и Si из двух

источников, последующего покрытия структуры слоем a-Si толщиной 1 – 2 нм и заключительного отжига при 850 – 900 К в течение 10 мин. Потоки Co и Si выбирались в отношении 1:2. Исследовались условия возникновения в слое CoSi точечных отверстий. Предел чувствительности обнаружения точечных отверстий составляет $\leq 10^3$ см⁻². Установлено, что в пленках CoSi, полученных без заключительного осаждения a-Si толщиной 1 – 2 нм, плотность точечных отверстий составляет $10^7 - 10^8$ см⁻². При использовании заключительного осаждения a-Si плотность этих точечных отверстий становится ниже 10^3 см⁻².

Методы ТФЭ имеют следующие недостатки:

1) В процессе ТФЭ необходимо изменять температуру образца от комнатной до $T = 900$ К, причем это изменение должно быть достаточно медленным;

2) Происходит перемещение ГР "пленка-подложка" за счет участия в реакции атомов Si подложки. В результате очень трудно контролировать толщину слоев при синтезе многослойных систем типа Si – CoSi₂ – Si.

В последние годы очень часто используется метод реактивной эпитаксии (РЭ) CoSi₂. Реактивная эпитаксия – осаждение Co на подложку при температуре формирования CoSi₂. Образование CoSi₂ происходит непосредственно в процессе осаждения за счет реакции осаждаемых атомов Co с кремнием. Температура эпитаксии в случае Si (111) составляет 850 – 1050 К. Реактивная эпитаксия при $T > 950$ К, сопровождается островковым ростом пленок.

В [41] предложена модификация метода РЭ, позволяющая получать сплошные пленки с очень высоким структурным совершенством. Эта модификация является развитием концепции низкотемпературной эпитаксии CoSi₂, основанной, во-первых, на экспериментальных наблюдениях, согласно которым при низких температурах формируются пленки, свободные от микроотверстий, и во-вторых, открытием эффекта эпитаксии CoSi₂ при комнатной температуре. При осаждении на чистую поверхность Si нескольких монослоев Co с очень малыми скоростями осаждения 1 монослой/мин при комнатной температуре происходит реакция с образованием силицидов. При толщинах пленки Co $h_{Co} = 2-3$ монослой образуется CoSi₂, $h_{Co} = 4$ – CoSi, при $h_{Co}=6$ – Co₂Si. Согласно данным рентгеновской дифракции при больших толщинах на поверхности формируется слой Co. При сверхмалых толщинах атомы Si и Co диффундируют при комнатной температуре, образуя на ГР фазу с длиной связи Co–Si, близкой к CoSi₂ (2,79 Å). При больших толщинах

формируется слой почти чистого Co с длиной Co–Co связи, практически идентичной объемному кобальту.

Изучению границы раздела систем металл – полупроводник посвящено большое количество работ [30, 43 – 45]. Наиболее полные данные получены для систем: Au-Si, Gr-Si, Mn-Si, Pd-Si. Были получены важные сведения о составе приграничной области и механизмах образования силицидных фаз. В этих исследованиях основное внимание уделялось возможностям создания совершенных омических контактов на поверхности полупроводников.

Получение и изучение свойств тонких гетероструктурных пленок силицидов металлов имеет важное значение для создания новых приборов микро- и нанoeлектроники, в частности, сверхвысокочастотных транзисторов, работающих на "горячих" электронах со структурой МДП, ПМП, а также многослойных интегральных схем с высокой плотностью функциональных элементов.

2.2. Морфология поверхности и кристаллическая структура силицидов металлов

Одновременно с исследованием состава системы Mn-Si на различных этапах напыления и термического прогрева была исследована морфология поверхности и объема силицида. Для этого подготовлены несколько партий образцов Si с поверхностной пленкой Mn с толщиной $\theta \approx 200 - 500 \text{ \AA}$. Такие же системы, подвергнутые прогреву с температурой 600, 800, 1000, 1200, 1300, 1400 К в течении $t = 30$ мин, были подготовлены для исследований [41].

Для получения информации о морфологии силицида на различных глубинах эти образцы подвергались ионному травлению. Травление осуществлялось ионами Ag^+ с энергией 5 кэВ, падающими под скользящим углом ($\alpha = 5 \div 10^0$) и электрохимическим способом.

На рис. 2.7. приведена микрофотография поверхности исходной системы: Si (111) с поверхностной пленкой марганца толщиной $\theta \approx 200 \text{ \AA}$. Видно, что пленка Mn растет неравномерно в виде трехмерных слегка ограниченных островков. Высота неравномерности составляет $\sim 50 - 100 \text{ \AA}$, что определялось нами методом рентгеновской электронной микроскопии. При этом на дифракционной картине наблюдается большое белое пятно, характерное для аморфных материалов.

Микрофотография шлифованной под углом $\sim 5^0$ к поверхности системы Mn-Si ($\theta_{\text{Mn}} \approx 200 \text{ \AA}$) представлена на рис. 2.8: а –

неотожженная система $T = 300$ К; б – система после прогрева при $T = 600$ К; в – $T = 900$ К, г – $T = 1300$ К. Из рис. 2.8, а, видно, что в случае неотожженной системы между пленкой Mn и подложкой Si имеется достаточно резкая граница. Происходит лишь диффузия Si в пленку Mn, а Mn в Si. Ширина переходного слоя лежит в пределах $150 - 200$ Å. В этих слоях атомы Si и Mn, в основном, образуют простую механическую смесь. Содержание силицидов было очень мало ($5 \div 10$ % от общего число атомов).



Рис. 2.7. Микрофотография поверхности системы Mn-Si (111) с $\theta = 200$ Å.

Прогрев системы при $T \approx 600$ К приводит к заметному изменению морфологии границы раздела. При такой температуре пока еще сохраняется пленка Mn с $\theta \approx 100 - 150$ Å. Ширина явно выраженного переходного слоя увеличивается до $250 - 300$ Å, и в ней проявляются условно три области: вблизи пленки марганца (область 1) образуется слой толщиной $100 - 150$ Å, содержащий некоторое количество высших силицидов Mn_5Si , Mn_3Si и большое количество несвязанных атомов Mn и Si. Ширина второй условной области очень узкая ($\sim 50 - 70$ Å) и в ней содержатся Mn_2Si_3 с избытком атомов Mn. Толщина третьей области $\sim 100 - 150$ Å и в ней имеется силицид с примерным составом $MnSi_2 + Si$.

Увеличение T до 800 К приводит к заметному (в 2-3 раза) увеличению ширины 2^{ой} и 3^{ей} неравновесных областей и, следовательно, ширины переходного слоя в целом.

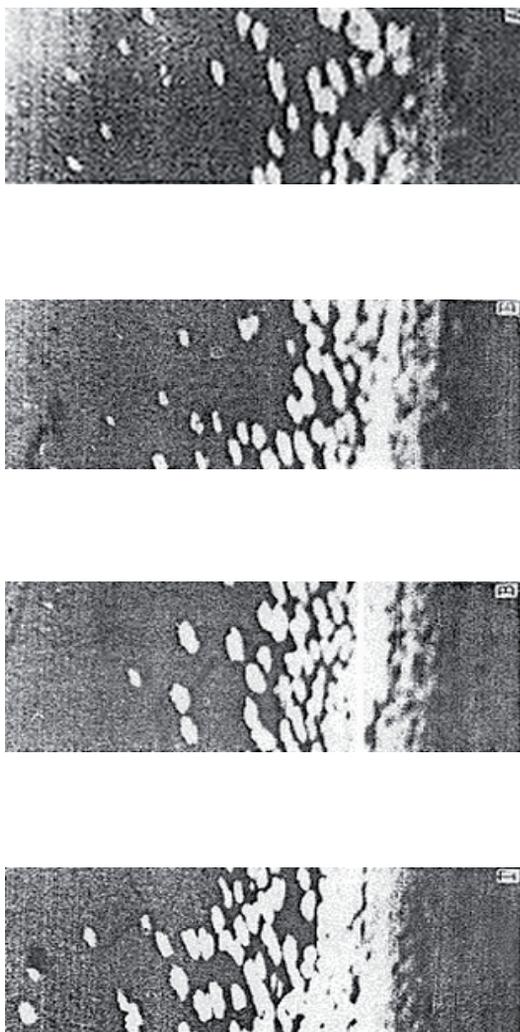


Рис. 2.8. Микрофотографии поверхности системы Mn-Si (111) ($\theta = 200 \text{ \AA}$) отшлифованной под углом 5° после прогрева при Т, К: а – 300, б – 600, в – 900, г – 1300.

Резко увеличивается также концентрация атомов Mn и Si, вступающих в химическую связь. Ширина 1^{001} области практически не изменяется. В этих слоях содержатся Mn_3Si с избытком атомов Mn

(несвязанные атомы Si отсутствуют). Во второй области имеются соединения типа Mn_2Si_3 , а в третьей области – Mn_2Si_3+Si .

При любой температуре за пределами "границы раздела" наблюдается заметное изменение состава и структуры подложки и пленки. Так, например при $T = 800$ К атомы Mn диффундируют вглубь подложки до глубины $800 - 1000 \text{ \AA}$, а атомы Si диффундируют в пленку Mn, достигая поверхности. При $T = 800$ К поверхностная концентрация Si составляет $\sim 15 \div 20$ ат. %.

Увеличение ширины переходного слоя происходит до $T \approx 1200 - 1300$ К. После прогрева при такой T , образуется практический однородный слой, состоящий из силицида типа Mn_2Si_3 толщиной $\sim 1000 - 1200 \text{ \AA}$ (рис. 2.8). Дальнейший рост температуры (до $T \approx 1500$ К) приводит к увеличению интенсивности испарения силицидов с поверхности, а затем (при $T \geq 1500$ К) – к разложению силицида на Si и Mn и их интенсивному испарению.

Таким образом, оптимальной температурой получения стабильного силицида $-Mn_2Si_3$ являлась $T \approx 1200 - 1300$ К. Для получения гетероструктуры Mn_2Si_3-Si сначала при комнатной температуре атомы Mn напыляются на хорошо очищенную поверхность Si до создания слоя определенной толщины θ , затем эта система подвергается прогреву ($t \geq 2 - 3$ часа). Толщина d образующегося силицида, вплоть до толщин $\theta \approx 400 - 500 \text{ \AA}$, сильно зависит от толщины напыляемой пленки марганца. При этом $d_{Mn_2Si_3}$ лежит в пределах $1300 - 1400 \text{ \AA}$. Начиная с $\theta \approx 500 \text{ \AA}$, рост θ уже не приводит к заметному изменению толщины силицида. В частности, в случае $\theta \approx 1000 \text{ \AA}$ толщина образующейся пленки Mn_2Si_3 составляет $\sim 1400 - 1500 \text{ \AA}$. Исходя из этого, можно сделать вывод, что данным способом можно создавать пленки силицида толщиной до $\sim 1500 \text{ \AA}$.

При использовании подложки Si, имеющей дислокации, на поверхности напыленных пленок Mn обнаруживались характерные линии, подобные трещинам (рис. 2.9). Ширина этих трещин доходила до $0,5 - 1$ мкм.

Температурная обработка приводила к существенному улучшению морфологии поверхности и уменьшению ширины трещин. При $T \approx 1000$ К их ширина была меньше, чем $0,1$ мкм. Однако полного сглаживания этих линий и залечивания трещин не наблюдалось вплоть до $T \approx 1300$ К (рис. 2.9).

Такие же исследования проводились и для других систем Me-Si. Изменение морфологии поверхности и приповерхностной области

этих систем в процессе термодиффузии принципиально не отличались от случая Mn-Si.



Рис. 2.9. Микрофотография плёнки Mn, напыленной на поверхность Si, имеющей дислокации; а) $T = 300$ К, б) $T = 1300$ К.

Дальнейшие наши исследования были направлены на изучение структуры поверхности силицидов металлов, а в случае формирования монокристаллических пленок - к определению типа и параметров решетки. Для иллюстрации фазовых изменений, происходящих при прогреве, на рис. 2.10 приведена диаграмма состояний поверхности и характерные картины ДБЭ для системы Mn-Si. Видно, что с точки зрения структурных изменений поверхности диаграмму можно разбить на три области: $T = 300 \div 800$ К – аморфная фаза; $T = 800 \div 1100$ К – поликристаллическая фаза; $T \geq 1200$ К – монокристаллическая фаза.

В случае силицидов Ni монокристаллическая фаза образовывалась при $T = 1000$ К, силицидов Ba – при $T = 1100$ К, а силицидов Pd – при $T = 850 - 900$ К. На рис. 2.11 приведены электронограммы поверхности монокристаллических пленок $BaSi_2$, $NiSi_2$ и Pd_2Si . На основе анализа картин ДБЭ был определен тип

решетки силицидов и оценены параметры их решеток. Результаты проведенного анализа сведены в таблицу 2.1.

Таблица 2.1.

Тип и параметры решетки силицидов

Силициды	В данной работе		Известные данные [35]	
	Тип решетки	Параметры решетки, Å	Тип решетки	Параметры решетки, Å
Mn ₂ Si ₃	тетрагональ	a = 5,7 c = 15,3	тетрагональ.	a= 5,525 c=17,463
Pd ₂ Si	гексогональ	a = 6,5 c = 3,45	гексогональ.	a= 6,528 c= 3,437
BaSi ₂	кубическая	a = 6,2	ромбическая	a= 8,92 b= 6,80 c=11,58
NiSi ₂	кубическая	a = 5,42	кубическая	a=54,066

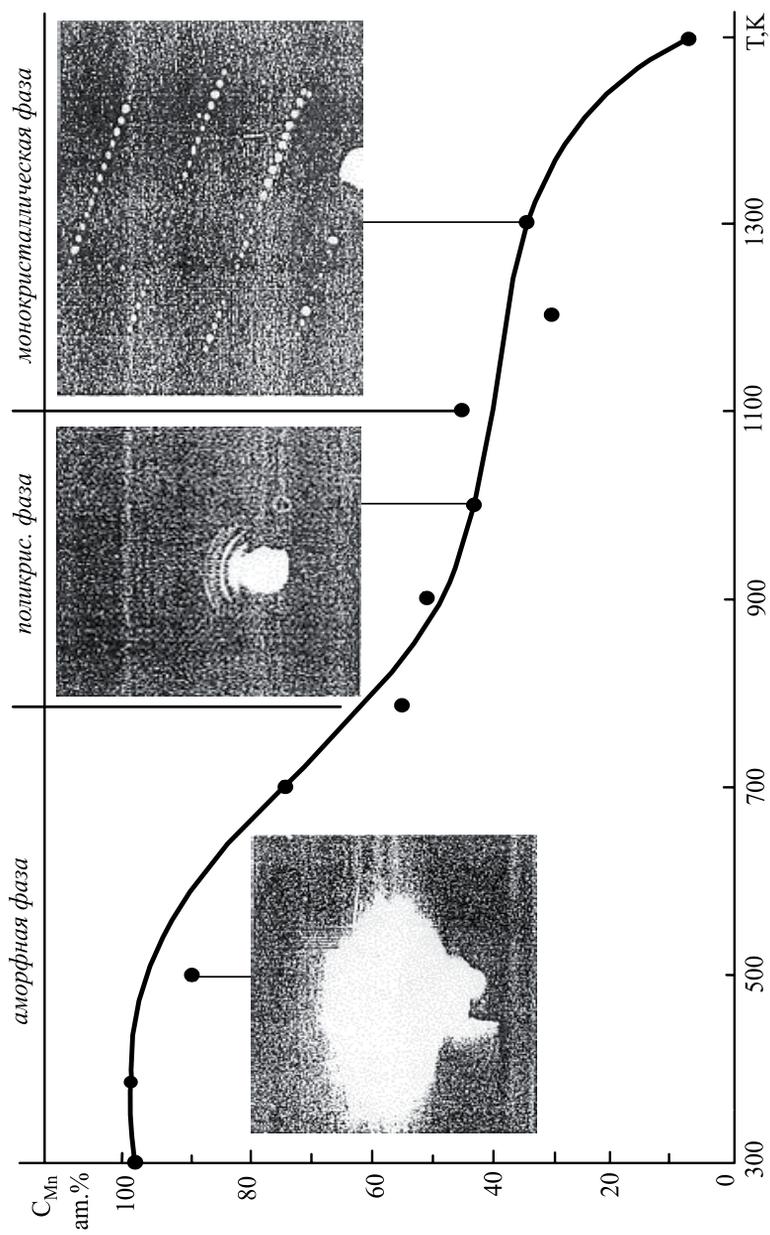


Рис. 2.10. Диаграмма фазового состояния поверхности системы Mn-Si

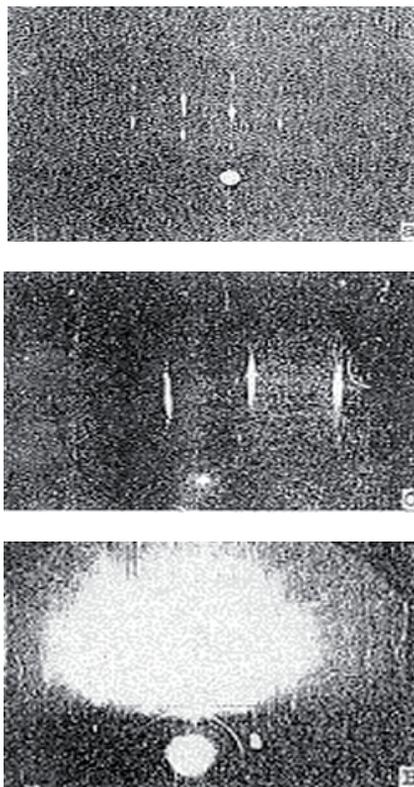


Рис. 2.11. Электроннограммы поверхности монокристаллических плёнок: а – BaSi_2 , б – NiSi_2 , в – Pd_2Si .

Таким образом, пленки силицидов Ва и Ni имеют однотипную с кремнием решетку, а в случае силицидов Mn и Pd формируется другая решетка.

2.3. Электронная структура поверхности силицидных плёнок

Исследование электронной структуры поверхности силицидных пленок (Mn_2Si_3 , NiSi_2 , Pd_2Si , BaSi_2) проводилось с применением методов УФЭС и СУОЭ. К настоящему времени имеются достоверные сведения об электронной структуре тонких пленок только для силицидов Ва [20, 46] и Pd [47], а для пленок силицидов Mn и Ni такие сведения практически отсутствуют.

На рис. 2.12. приведены фотоэлектронные спектры тонких пленок Mn_2Si_3 , $NiSi_2$, Pd_2Si , и $BaSi_2$, полученных для энергии фотонов $h\nu \approx 10,2$ эВ [48]. По оси абсцисс отложена энергия связи E_{CB} электронов.

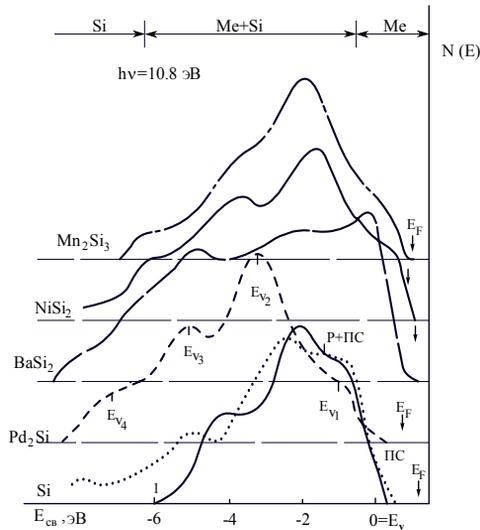


Рис. 2.12. ФЭС для Si и силицидов металлов. Кривая 1 относится к спектру, снятому при $h\nu = 21$ эВ [46].

При отсчете энергии за "нуль" принималось положение "потолка" валентной зоны Si (111). На всех кривых УФЭС использован один и тот же масштаб по вертикали, выбранный таким образом, что площадь под кривой была пропорциональна величине квантового выхода электронов из образцов. Из рис. 2.12. видно, что все кривые, которые приблизительно отражают ход распределения плотности состояний валентных электронов в образцах, обладают явно выраженной структурой. Энергетические положения основных особенностей на ФЭС, полученных для Si (111), $BaSi_2$ и Pd_2Si , удовлетворительно согласуются с данными других авторов. Возникновение тонкой структуры на кривых энергетического распределения фотоэлектронов, главным образом, объясняется интенсивной эмиссией электронов из максимумов плотности состояний валентных электронов.

В случае чистого Si можно полагать, что в формировании основного максимума ($E_{CB} \approx -1,5$ эВ) участвуют как $3p$ (M_3) электроны, так и электроны с поверхностных состояний [49]. Другие особенности могут быть обусловлены возбуждением электронов из

3p ($E_{CB} \approx -3$ эВ) и 3p + 3s ($E_{CB} \approx -4,5$ эВ) состояний кремния. В случае силицидов металлов структура кривых распределения фотоэлектронов (форма спектра ФЭС и положение пиков) существенно отличается от структуры кривых, как чистого кремния, так и соответствующих металлов. Т.е. на ФЭС появляются особенности, характерные для указанного стехиометрического состава данного силицида.

Для всех силицидов структуру спектров можно разделить на три условные полосы. Первая полоса лежит в интервале от -12 эВ до -6 эВ. Эта полоса соответствует несвязанным s - состояниям Si. Вторая полоса ($E_{CB} \approx$ от -6 до -1 эВ) относится к связанным гибридизированным состояниям кремния и металла (p - состояния Si и d - состояния в случае Mn, Pd, Ni и s - состояния, в случае бария). Третья полоса, которая лежит в интервале -1:0 эВ, соответствует несвязанным d - состояниям (в случае бария s -состояния) металла.

На основе анализа спектров УФЭС нами были определены основные параметры энергетических зон исследуемых силицидов: положение уровня Ферми E_F (соответствует термоэлектронной работе выхода ϕ) и "потолок" валентной зоны E_V (соответствует фотоэлектронной работе выхода), ширина запрещенной зоны E_g и величина сродства к электрону χ . Эти экспериментальные данные для исследованных образцов сведены в таблицу 2.2.

Таблица 2.2.

Параметры энергетических зон для силицидов [48]

Объект исследования	Параметры зон, эВ			
	E_V	E_F	E_g	χ
Si (111), n-тип	5,1	4,2	1,1	4,0
Mn ₂ Si ₃	3,7	3,2	0,7	3,0
NiSi ₂	3,9	3,9	0,4	3,5
BaSi ₂	4,0	3,9	0,7	3,3
Pd ₂ Si	4,1	3,9	0,3	3,8

Из таблицы 2.2 видно, что образование силицидов металлов во всех случаях сопровождается резким сужением ширины запрещенной зоны и некоторым уменьшением величины сродства к электрону. Все эти пленки являются относительно кремния гетероструктурными. При этом ширина запрещенной зоны этих силицидов существенно не отличается друг от друга. Однако уровень Ферми в случае BaSi₂ локализован вблизи валентной зоны, в случае Pd₂Si и Mn₂Si₃ – вблизи дна зоны проводимости, а в случае NiSi₂ уровень Ферми

располагается на уровне потолка валентной зоны. Из последнего следует, что NiSi_2 является вырожденным полупроводником с дырочной проводимостью и обладает очень низким удельным сопротивлением. Эти силициды имеют большую перспективу при создании высокочастотных транзисторов с металлической и проницаемой базой.

На рис. 2.13 приведены спектры УОЭ (зависимости $-dR/dE_p$ от E_p) для исследуемых силицидов, полученные в области энергий $E_p \approx 1 - 25$ эВ. При анализе спектров УОЭ отсчет энергии первичных электронов проводился относительно уровня Ферми [21]. Из рисунка 2.13 видно, что в спектре УОЭ как для чистого Si, так и для силицидов металлов имеется ряд максимумов и минимумов. В области малых энергии ($E_p \leq 20 - 25$ эВ) положение некоторых минимумов примерно совпадает с пороговой энергией возбуждения коллективных (плазменных) колебаний, а положения максимумов совпадают с пороговой энергией возбуждения переходов между максимумами плотности состояний валентной и свободной зон [20, 50].

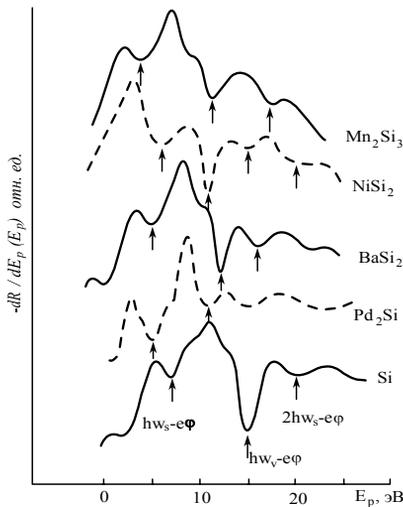


Рис. 2.13. Спектры УОЭ (зависимости $-dR/dE_p(E_p)$) для энергий $E_p = 0 - 30$ эВ.

Анализ структуры кривых $-dR/dE_p(E_p)$ показывает, что значение энергии поверхностных ($\hbar\omega_s$) и объемных ($\hbar\omega_v$) плазменных колебаний силицидов металлов меньше, чем для кремния. Положения

особенностей наблюдаемых на спектрах фотоэлектронов и кривых $-dR/dE_p(E_p)$, а также интерпретация для Si и силицидов металлов приведены в таблице 2.3 [21].

На основе анализа тонкой структуры кривых фото- и упругоотраженных электронов можно построить качественную энергетическую диаграмму поверхности исследуемых материалов. Для построения диаграммы были приняты следующие условия:

Таблица 2.3.

Энергетические положения особенностей в спектрах фото- и упругоотраженных электронов для Si и силицидов $BaSi_2$, Mn_2Si_3 , Pd_2Si , $NiSi_2$

Исследуемая система	УФЭС		Спектр УОЭ ($-dR/dE_p(E_p)$)			
	Макс. $E_{св}$, эВ	Интерпретация	Макс. E_p , эВ	Интерпретация	Мин. $E+\epsilon_f$, эВ	Интерпретация
Si(111), p – тип	-1,1 -2,3 -3,0 -5,0 -7,5	$E_{V1} \rightarrow ПС$ $E_{V2} \rightarrow 3p$ $E_{V3} \rightarrow 3S+3p$ $E_{V4} \rightarrow 3S$ $E_{V5} \rightarrow 3S$	2,5 5,5 8 10,5 15,5	$E_{V1} \rightarrow E_c$ $E_{V1} \rightarrow E_{c1}$ $E_{V3} \rightarrow E_{c2}$ $E_{V3} \rightarrow E^*$ $E_{V4} \rightarrow E_{c2}$ $E_{V5} \rightarrow E^*$	11,2 17,6 22,7	$\hbar\omega_s$ $\hbar\omega_v$ $2 \hbar\omega_s$
$BaSi_2$	-0,2 -0,95 -2,3 -4,8 -6,0 -7,2	- Ba $E_{V1} \rightarrow Ba+Si$ $E_{V2} \rightarrow Ba+Si$ $E_{V3} \rightarrow Ba+Si$ $E_{V4} \rightarrow Ba+Si$ $E_{V5} \rightarrow Si$	1,5 3 6,5 9 14 19	$E_v \rightarrow E_{c1}$ $E_{V1} \rightarrow E_{c1}$ $E_{V1} \rightarrow E^{**}$ $E_{V2} \rightarrow E^*$ $E_{V4} \rightarrow E^*$ $E_{V5} \rightarrow E^*$ $E_{V5} \rightarrow E^{**}$	9 15,9 19,2	$\hbar\omega_s$ $\hbar\omega_v$ $2 \hbar\omega_s$
Pd_2Si	-0,5 -1,2 -3,1 -4,9 -6,6	- Pd $E_{V1} \rightarrow Pd+Si$ $E_{V2} \rightarrow Pd+Si$ $E_{V3} \rightarrow Pd+Si$ $E_{V4} \rightarrow Si$	4 7,3 8,1 12,5 18	$E_v \rightarrow E_{c1}$ $E_{V2} \rightarrow E_{c1}$ $E_{V2} \rightarrow E^*$ $E_{V3} \rightarrow E^*$ $E_{V5} \rightarrow E^{**}$	8,5 14,8 19	$\hbar\omega_s$ $\hbar\omega_v$ $2 \hbar\omega_s$
$NiSi_2$	-0,3 -1,5 -3,8 -6,1 -7,0	- Ni $E_{V1} \rightarrow Ni+Si$ $E_{V2} \rightarrow Ni+Si$ $E_{V3} \rightarrow Ni+Si$ $E_{V4} \rightarrow Si$	3 8 13 17,5	$E_{V1} \rightarrow E_{c1}$ $E_{V2} \rightarrow E^*$ $E_{V4} \rightarrow E^*$ $E_{V4} \rightarrow E^{**}$	9,5 14 18,5 24	$\hbar\omega_s$ $\hbar\omega_v$ $2 \hbar\omega_s$ $\hbar\omega_v + \hbar\omega_s$

Mn ₂ Si ₃	-0,9	- Mn	2,5	Ev ₁ →Ec ₁	7,8	ħω _s
	-1,7	Ev ₁ →Mn+Si	7,5	Ev ₂ →Ec	14	ħω _v
	-3,5	Ev ₂ →Mn+Si	9	Ev→Ec ₂	23	2 ħω _s
	-5,4	Ev ₃ →Mn+Si	15	Ev ₃ →E _B		ħω _v + ħω _s
	-6,8	Ev ₄ →Mn+Si	21	Ev ₄ →E _B		
		Ev ₅ →Si		Ev ₅ →E _B *		
			Ev ₅ →Ec**			

-распределение кривой энергетического распределения (КЭР) фотоэлектронов полностью характеризует распределение плотности состояний валентных электронов;

-значение энергий максимумов кривой $-dR/dE_p(E_p)$ в области малых E_p соответствует энергетическому расстоянию между максимумами заполненных и свободных состояний в зонах;

-по форме пиков основных уровней, используя обратную свертку, можно построить модельную форму плотности свободных состояний.

В качестве примера на рис. 2.14. представлены энергетические диаграммы Si, Mn₂Si₃ и NiSi₂.

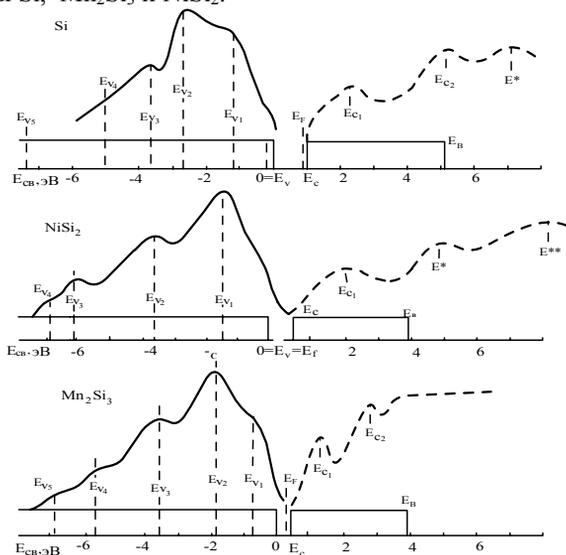


Рис. 2.14. Качественная энергетическая диаграмма поверхностей Si, NiSi₂ и Mn₂Si₃.

Видно, что в валентной зоне силицидов имеется три явно выраженных максимума, а в зоне проводимости два пика. Такая диаграмма для силицидов Mn и Ni получена впервые.

2.4. Эмиссионные свойства силицидных плёнок

Образование силицидов, при диффузии металлов в кремний широко изучается. Обычно в них поверхностный слой сошлифовывается, а исследуемые силициды располагаются в объеме кристаллов в виде кластеров. Сами же металлы одновременно играют роль легирующих (компенсирующих) примесей [51, 52].

Исследованиями установлено, что атомы, например, Mn в Si находятся в различных кристаллографических положениях и зарядовых состояниях Mn^{++} , Mn^+ , Mn^0 , Mn^- , Mn^{--} или в иных, в зависимости от параметров исходного материала и технологических режимов [53, 54]. Марганец в кремнии создает донорные уровни с глубиной залегания $E_C - 0,13$ эВ; $E_C - 0,42$ эВ и $E_C - 0,54$ эВ. Их концентрация на поверхности достигает до 10^{18} см⁻³, а в объеме порядка $(1 - 3) \cdot 10^{15}$ см⁻³ [52].

Однако, до начала настоящей работы сведения о получении тонких (≤ 1 мкм) монокристаллических пленок силицидов марганца и о свойствах гетеропереходов на его основе в научной литературе отсутствовали. Поэтому представляло интерес исследование эмиссионных и электрофизических свойств силицидных пленок и гетеропереходов силицид-кремний.

В качестве эмиссионных свойств пленок силицидов нами исследованы работа выхода - $e\phi$ поверхности и коэффициент вторично-электронной эмиссии - σ . Отметим, что в настоящее время подробно изучены эмиссионные свойства материалов (в том числе Si) с поверхностной пленкой активного металла толщиной $\theta \leq 1 \div 2$ монослоя [55, 56], а также материалов, имплантированных ионами активных металлов [20, 46, 50, 57]. В первом случае значение коэффициента σ увеличивалась в $1,5 \div 2$ раза, что главным образом обусловлено уменьшением работы выхода. Во втором случае увеличение σ происходило в $2,5 \div 3$ раза. Такой рост σ объяснялся не только уменьшением $e\phi$, но и некоторым уплотнением приповерхностного слоя (увеличением числа рассеивающих центров), а также образованием нового эффективного приповерхностного слоя [20, 46, 50, 57].

Информация о вторично-эмиссионных свойствах тонких пленок силицидов металлов пока еще отсутствует. Для некоторой компенсации этого пробела в данной работе определены значения σ в

области энергии первичных электронов $E_p=100 \div 1500$ эВ для всех исследуемых силицидов. Значение σ при каждой $e\phi$ определялось по формуле $\sigma = I_2/I_1$, где I_1 и I_2 – токи первичных и вторичных электронов, соответственно.

На рис. 2.15 приведены зависимости $\sigma(E_p)$ для чистого Si, Mn и монокристаллической пленки Mn_2Si_3 . Данные для Si и Mn хорошо согласуются с известными ранее данными [58].

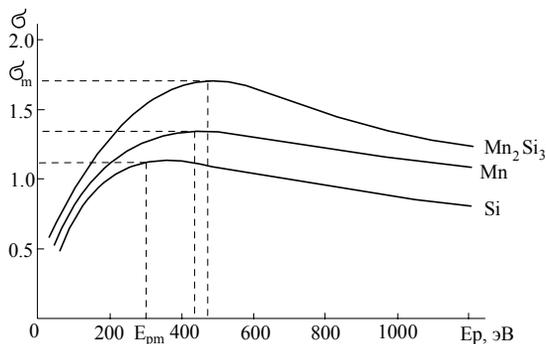


Рис. 2.15. Зависимости максимального значения коэффициента ВЭЭ от энергии первичных электронов для Si, Mn и плёнки Mn_2Si_3 .

Видно, что значение σ для силицида практически во всей исследуемой области E_p немного больше величин, характерных для Si и Mn. При этом не происходит заметного смещения положения максимума коэффициента ВЭЭ σ_m силицида относительно металла. Из этого факта можно в первом приближении предположить, что глубина выхода вторичных электронов Mn и Mn_2Si_3 мало отличаются друг от друга (глубина выхода ВЭ для металлов и элементарных полупроводников находится в пределах $30 - 50 \text{ \AA}$ [58]).

В таблице 2.4 приведены эмиссионные характеристики исследуемых материалов. Значение $e\phi$ в работе определялось методом контактной разности потенциалов (КРП).

Таблица 2.4.

Значения $e\phi$, σ_m и E_{pm} для Si и силицидов металлов

Объекты исследования	$e\phi$, эВ	E_{pm} , эВ	σ_m
Si (n-тип)	4,3	300	1,1
Mn_2Si_3 (Mn)	3,8 (4,5)	450 (450)	1,6 (1,2)

Pd ₂ Si (Pd)	3,9 (5,0)	550 (500)	1,9 (1,7)
BaSi ₂ (Ba)	3,6 (2,3)	500 (400)	2,0 (0,95)
NiSi ₂ (Ni)	4,0 (4,7)	(600)	1,7 (1,3)

* – значения ϵ_f образцов приблизительно совпадают со значениями ϵ_f , полученными методом УФЭС.

Из таблицы видно, что во всех случаях значение ϵ_f силицидов меньше, чем соответствующая величина для Si, и больше, чем для металла (кроме случая Ba). Что касается значения σ силицидов, то оно во всех случаях (независимо от значений ϵ_f) больше, чем величина σ для чистого кремния и металла. Исходя из этих соображений, можно сказать, что силициды металлов обладают большей эмиссионной эффективностью по сравнению с их компонентами.

На рис. 2.16 приведены зависимости $\sigma_m(T)$ и $\epsilon_f(T)$ для системы Mn₂Si₃/Si (кривая 1) и BaSi₂/Si (кривые 2, 2'). Отжиг при каждой температуре проводился в течении 15 мин. Измерения проводились после остывания образцов до комнатной температуры. До T≈900K значения σ и ϵ_f всех образцов практически не изменяются. В интервале T≈600÷900 K на зависимостях $\sigma_m(T)$ появляются некоторые ступеньки, по-видимому, связанные с отжигом определенных дефектов структуры. Основное изменение на кривой зависимости $\sigma_m(T)$ силицида марганца происходит, начиная с температур T ≈ 1000 ÷ 1100 K. При этих T начинается разложение Mn₂Si₃ и обогащение поверхности атомами металла. Это приводит к заметному уменьшению σ_m системы. Дальнейший рост температуры приводит к усилению скорости разложения, а при T ≈ 1300 K начинается интенсивное испарение атомов марганца (а также кремния) с поверхности. Уже при T ≈ 1400 ÷ 1500 K значение σ_m системы Mn₂Si₃/Si мало отличается от значения σ_m для чистого Si.

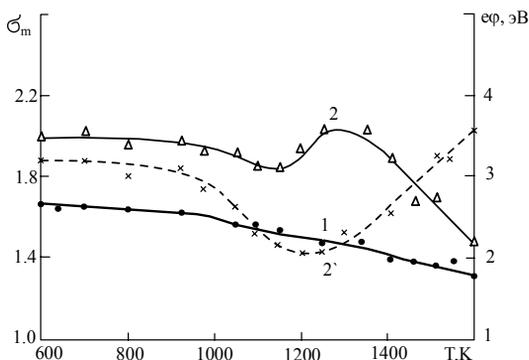


Рис. 2.16. Зависимости σ_m (кривые 1, 2) и ϕ (2') от T для плёнок: 1 – Mn_2Si_3 ; 2, 2' – $BaSi_2$.

Более сложное изменение наблюдается в зависимостях σ_m и ϕ от T для системы $BaSi_2/Si$. Разложение $BaSi_2$ на составляющие компоненты и обогащение поверхности атомами Ва происходит в интервале температур $T \approx 900 \div 1000$ К. Обогащение поверхности барием приводит к существенному уменьшению ϕ .

Однако, так как толщина поверхностной пленки, обогащенной барием, больше (по данным ОЭС более $10 \div 15$ монослоев), то значение σ_m заметно уменьшается.

Уменьшение σ_m естественно связано с малой ВЭ эффективностью пленки "бария". С ростом T , наряду с разложением $BaSi_2$ происходит испарение бария с поверхности и, следовательно, концентрация последнего на поверхности уменьшается. При $T \approx 1200$ К толщина поверхностной пленки Ва составляет $\theta \approx 0,5 \div 1$ монослоя. Это приводит к уменьшению ϕ до минимума и увеличению σ_m до максимума. С ростом T при $T \geq 1400$ К происходит интенсивное испарение компонентов пленки и значения σ_m и ϕ приближаются к соответствующим для чистого Si.

2.5. Электрофизические свойства силицидов металлов

В этом разделе приводятся результаты исследований удельного сопротивления ρ и высоты барьера Шоттки (ВБШ) пленок Mn_2Si_3 , $BaSi_2$, Pd_2Si и $NiSi_2$.

Удельное сопротивление пленок определялось четырехзондовым методом. Измерения показали, что сопротивление силицидных пленок

оказывается более низким по сравнению с поверхностным сопротивлением подложки (кремния).

В таблице 2.5 приведены значения удельного сопротивления ρ для всех исследованных силицидных пленок. Эти данные относятся к монокристаллическим пленкам, полученным при оптимальных условиях.

Таблица 2.5.

Значение ρ тонких пленок ($d \leq 500 \div 1000 \text{ \AA}$) силицидов и высота барьера Шоттки для системы силицид – кремний

Силициды	Mn_2Si_3	BaSi_2	Pd_2Si	NiSi_2
ρ , мкОм·см	$30 \cdot 10^3$	50	220	30
ВБШ, эВ	0,61	0,65	0,67	0,63

Видно, что среди силицидных пленок наибольшим удельным сопротивлением обладает Mn_2Si_3 . Кроме того, необходимо отметить, что значение ρ не всегда сильно зависит от соотношения концентрации атомов Me/Si. По-видимому, оно зависит еще и от типа связи между атомами Me-Si, кристаллической и электронной структуры силицида.

На рис. 2.17 приведена зависимость $\rho(T)$ для пленки $\text{Mn}_2\text{Si}_3/\text{Si}$ толщиной $\sim 500 \text{ \AA}$. На этой зависимости, для которой в области $T = 300 \div 1100 \text{ K}$, несколько растет ρ , обнаруживаются два явных максимума при $T_1 \approx 600$ и $T_2 \approx 750 \text{ K}$, вероятно связанные с истощением примесных уровней. Необходимо отметить, что такие максимумы для толстых образцов силицидов не обнаруживаются.

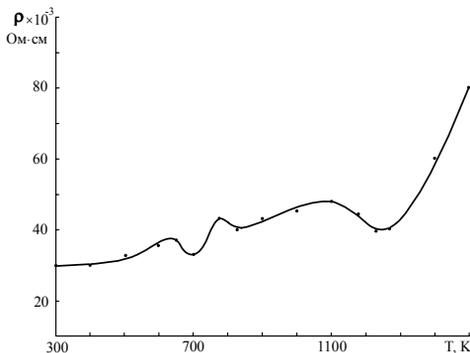


Рис. 2.17. Зависимости $\rho(T)$ для системы $\text{Mn}_2\text{Si}_3/\text{Si}$.

Можно полагать, что в запрещенной зоне Mn_2Si_3 имеется два примесных уровня, расположенных вблизи дна зоны проводимости

($E_g \approx 0,056$, и $0,064$ эВ). В интервале $T \approx 1100 \div 1300$ К происходит небольшое уменьшение ρ . Последнее связано с некоторым разложением Mn_2Si_3 и обогащением поверхности атомами металла. С ростом T , начиная с $T \approx 1300$ К, наблюдается интенсивное разложение Mn_2Si_3 и испарение компонентов силицида с поверхности, что приводит к резкому росту ρ .

По формуле $E_g \approx T \cdot K \cdot \ln(N_C N_V / N_d^2)$ нами оценена ширина запрещенной зоны Mn_2Si_3 . При этом предполагалось, что значения N_C и N_V для силицида заметно не отличаются от таковых для кремния. Концентрация примеси N_d оценивалась по чувствительности метода оптического поглощения. В данном случае $N_d \approx 10^{22} \text{ м}^{-3}$. Расчет показал, что для Mn_2Si_3 значение $E_g \approx 0,6 \div 0,7$ эВ.

Эти экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с результатами, полученными методом УФЭС.

Аналогичные максимумы наблюдались на зависимостях $\rho(T)$ и для других силицидных пленок. Эти примесные уровни могут быть обусловлены высокой дефектностью пленок, недостаточной упорядоченностью их структуры или наличием других фаз силицидов.

Видно (таблица 2.5), что значения ВБШ для всех исследованных систем лежат в пределах $0,6 \div 0,65$ эВ, что существенно не отличается от известных ранее данных, полученных для более толстых пленок.

2.6. Электрические характеристики переходной области силицид-кремний

На рис. 2.18 приведены темновые вольтамперные характеристики в прямом и обратном направлениях приложенного напряжения смещения для образца с базовой областью из n-Si. У этого образца (N_{702}) прямой ток растет с напряжением суперлинейно. При $U = 23$ В ток достигает величины $22,4$ мА. При этом напряжении, так называемом пороговом, происходит резкий вертикальный скачок тока до значения $96,5$ мА. Далее, по мере снижения приложенного напряжения, наблюдается некоторое линейное уменьшение тока, после чего следует суперлинейная зависимость $I(\Delta U)$.

В обратной ветви вольтамперной характеристики (рис. 2.18, кривая 1') при увеличении и последующем снижении приложенного напряжения имеем характерную суперлинейную зависимость. Здесь по сравнению со случаем прямого направления приложения напряжения величина скачка тока (с $18,9$ до $22,7$ мА) меньше. При этом пороговое напряжение тоже имеет меньшее значение, 18 В по

сравнению с 23 В. Ход токовой зависимости в обоих направлениях создает петлю гистерезиса с отрицательным знаком.

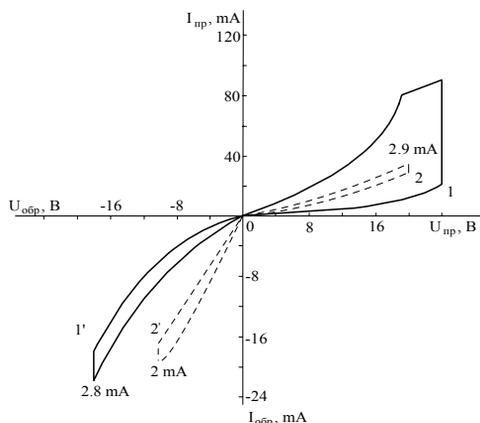


Рис. 2.18. Вольтамперные характеристики $Mn_2Si_3-nSi-Mn_2Si_3$ –структуры в темноте (1, 1') и при подсветке с $\Phi = 4300$ лк (2, 2').

В режиме подсветки структуры (рис. 2.18, кривые 2, 2') с величиной освещенности 2300 лк наблюдается уменьшение порогового поля, как в прямом, так и в обратном направлениях. Омическое сопротивление (на начальном участке) по сравнению с темновым, как в прямом, так и в обратном направлениях, увеличивается. Однако вблизи порога значения токов уменьшаются. Например, в обратном направлении пороговый ток уменьшается от величины 18,9 мА до значения 16,7 мА. При этом характер зависимости тока от напряжения приближается к линейному.

Уменьшение сопротивления омического участка при подсветке можно объяснить увеличением концентрации основных носителей тока за счет фотопроводимости. Скачки тока и изменения величин пороговых напряжений можно прямо связать с термоэмиссионными и фотополевыми эффектами в силицидных структурах [59, 60].

Весьма важным явилось обнаружение гистерезисных явлений на исследованных нами силицидных структурах.

Если обратиться к рис. 2.18, то обнаружим, что характерным для гистерезиса токовых характеристик являются следующее. Как в прямом, так и в обратном направлениях в темноте и при подсветке наблюдается типичный ход зависимости тока от приложенного напряжения. Так, в начале, на кривой появляется омический участок,

затем наблюдается экспоненциальный рост тока и при достижении определенного напряжения – порогового, имеем резкий скачок тока с последующим уменьшением его в обратном порядке.

Для выяснения механизма гистерезисных явлений исследуемые образцы целенаправленно изменялись. В частности, после проведения серии измерений одна из поверхностей образцов сошлифовывалась. Их толщина уменьшалась до 400 мкм. На очищенную, после шлифовки, поверхность в вакууме при 900 К вплавливали алюминий в виде шарика. Результирующая площадь составляла 0,2 см². В итоге получали гетеропереходную структуру Al-nSi-Mn₂Si₃ с асимметричными контактными площадками.

На рис. 2.19 приведены темновые и световые (до 4300 лк) вольтамперные характеристики одной из таких (Mn₂Si₃-Si-Al)-структур. У этого образца прямые и обратные ветви токовой зависимости от U ложатся друг на друга. Подсветка структуры со стороны Al-контакта до освещенностей 4300 лк не оказывает влияния на вид кривых.

Плотность тока, протекающего через образец, определяется площадью алюминиевого контакта и соответствующим сопротивлением образца. По оценкам из вольтамперной характеристики сопротивление структуры составляет 10 кОм, а удельное сопротивление –

$$\rho = \frac{R \cdot S}{d} = \frac{10 \cdot 10^3 \cdot 0,2 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}}{0,04 \text{ см}} = 5 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}.$$

Особенность нашего эксперимента заключается в том, что увеличение интенсивности освещения до 15000 лк, когда поверхность нагревается до 350 К, приводит к преобразованию вольтамперной характеристики, см. рис. 2.20. То есть, возникает петля гистерезиса, как и во всех исследованных образцах с симметричными по размеру контактными площадками. В них также создается различие между прямой и обратной направлениями токовой зависимости.

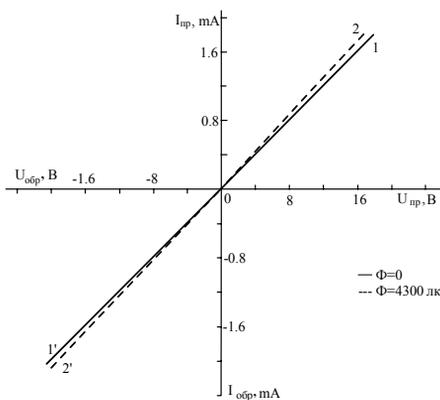


Рис. 2.19. Световая (1) и темновая (2) вольтамперные характеристики Al-nSi-Mn₂Si₃-структуры.

В прямом направлении ток при 0,4 В (9,22 мА) становится больше, чем в обратном направлении (5,14 мА). По сравнению с темновым током в обоих направлениях при подсветке на омическом участке наблюдается увеличение тока.

Таким образом, в данном случае гистерезис вольтамперной характеристики получили за счет нагрева поверхности образца со стороны маленькой контактной площадки – токового зонда. При этом создается температурный градиент по толщине образца, что, в свою очередь, приводит к градиенту концентрации носителей [61]. В результате, на границе с одним из переходов от приложенного напряжения образуется высокоомная область, обедненная основными носителями [59]. При некотором напряжении структура становится тождественной диоду "со смыканием" (проколом), в котором толщина слоя объемного заряда приобретает конечное значение [60].

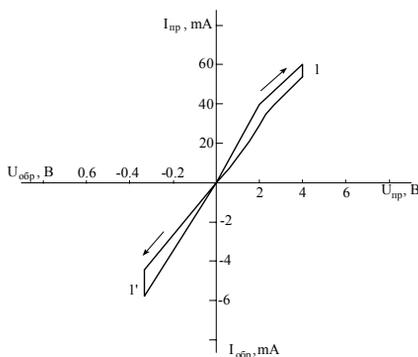


Рис. 2.20. Вольтамперные характеристики Al-nSi-Mn₂Si₃-структуры при освещенности $\Phi = 15000$ лк.

В тоже время градиент концентрации носителей, создаваемый разностью температур по толщине, способствует развитию наблюдаемой фоточувствительности [61]. Если вернуться к исходной вольтамперной характеристике Mn₂Si₃-Si-Al- структуры (рис. 2.19), то совпадение ее прямой и обратной ветвей свидетельствует об идентичности физических параметров образцов в обоих направлениях. В отличие от нее в силицидных гетероструктурах с симметричными контактными площадками петля гистерезиса имеет место, как в темноте, так и при подсветке. В них, можно сказать, изначально заложено физическое различие. Вернее, один из переходных участков (силицид-полупроводник) является более резким и смещен вглубь объема, в частности, с той стороны, на которую в технологическом процессе первым наносили Mn. Это различие подтверждается в эксперименте при измерении фото ЭДС путем поочередного освещения поверхностей, см. табл. 2.6. Из таблицы видно, что в Al-nSi-Mn₂Si₃ структуре с 1-стороны различия нет.

Таблица 2.6.

№	Тип образца	Фото ЭДС – мВ, при 15000 лк	
		1-сторона	2-сторона
70	Mn ₂ Si ₃ (pSi)	12	160
4	Mn ₂ Si ₃	0,1	87
70	Mn ₂ Si ₃ (nSi)	0,1	0,5
2	Mn ₂ Si ₃		
70	Al (nSi)		
5	Mn ₂ Si ₃		

Таким образом, в основе впервые наблюдаемых нами квазигистерезисных явлений лежит градиент концентрации носителей тока, обеспечиваемый электрическим или температурным полем.

В соответствии с энергетической зонной диаграммой (как у перехода металл-полупроводник рис. 2.21), в симметричной гетероструктуре один из переходов-1, смещен в прямом направлении, а второй 2 - в обратном.

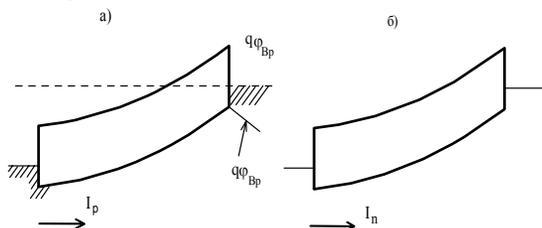


Рис. 2.21. Энергетическая зонная диаграмма перехода металл-полупроводник при приложении напряжения.

В этих условиях полный ток равен сумме обратного тока насыщения запираемого перехода, генерационно-рекомбинационного тока и тока поверхностных утечек. По мере увеличения напряжения в итоге произойдет смыкание обедненных областей обоих контактов. Это напряжение (смыкания или прокола) можно определить по формуле [60]:

$$V_{RT} = \frac{qN_D}{2\epsilon_S} \cdot W^2 - W \left(\frac{2qN_D V_{bi}}{\epsilon_S} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

При дальнейшем увеличении напряжения энергетические зоны на 1-переходе становятся плоскими (рис. 2.21, б). Соответствующее напряжение называется напряжением плоских зон V_{FB} [60]

$$V_{FB} = \frac{qN_D W^2}{2\epsilon_S} \quad (2.2)$$

После смыкания обедненных носителями областей ток определяется одной термоэмиссией.

В заключение отметим, что обнаруженное нами гистерезисное явление связано с локализацией силицидов марганца на поверхности, создающей гетеропереход с исходным кремнием. Подобный гистерезис не наблюдался в объемных кристаллах, специально

легированных марганцем или другими примесями. Отличие полученных результатов состоит в том, что впервые на практике получены тонкие монокристаллические пленки силицидов марганца, создающие гетеропереход с базовой областью. Подсветка гетеропереходных Mn_2Si_3 -Si-структур видимым светом $\lambda = 0,55$ мкм с освещенностью 2300 лк (рис. 2.18 кривые 2, 2') приводит к уменьшению порогового напряжения в прямом и обратном направлениях. Если в прямом направлении оно уменьшилось с 23 В до 19 В, то в обратном направлении - с 18 В до 9 В. Начальные токи по сравнению с темновыми в обоих направлениях увеличиваются. Фототок $I^{\Phi} = I^{cb} - I^T$ (разность светового и темнового) с ростом напряжения также увеличивается. Омическое сопротивление на начальных участках уменьшается. Уменьшение пороговых напряжений при подсветке на величину большую, чем барьерные потенциалы можно объяснить разделением фотогенерированных электронов и дырок у обратно смещенных гетеропереходов (см. рис. 2.21). В результате, толщина слоя объемного заряда, перекрываемого приложенным напряжением, уменьшается и, соответственно, пороговые напряжения тоже уменьшаются.

Уменьшение омического сопротивления связано с увеличением концентрации носителей тока за счет подсветки.

Для заданной концентрации носителей $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ уровень Ферми в соответствии с расчетными данными [60] находится на уровне $E_C - 0,22$ эВ, то есть глубокие донорные уровни $E_C - 0,42$ эВ и $E_C - 0,54$ эВ в кремнии n-типа проводимости оказываются расположенными ниже уровня Ферми (рис. 2.22). При подсветке и обратном смещении эти уровни дают вклад в фотопроводимость, а разделенные в слое объемного заряда перехода силицид-полупроводник дырки будут направляться к контактам, электроны же - вглубь объема n-типа к границе со слоем объемного заряда.

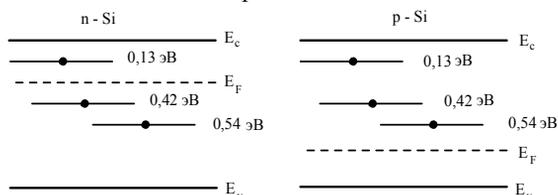


Рис. 2.22. Примесные энергетические уровни Mn в Si n- и p-типа.

В результате наблюдается уменьшение исходной толщины обедненного слоя. На образцах с базовой областью p -типа

проводимости подсветка структуры (рис. 2.23) приводит к уменьшению прямого тока от величины 433 мА до значения 60,5 мА, т.е. более чем в 7 раз. При этом пороговое напряжения увеличивается с 1,5 В до 6,0 В. В точке токового скачка значение тока равно 68,9 мА. В обратном направлении, наоборот, по сравнению с начальным темновым током световой ток увеличивается от 6,98 мА до 7,43 мА. При этом пороговое напряжение уменьшается от 17 В до 10 В. Если в прямом направлении при подсветке омическое сопротивление увеличивается, то в обратном направлении оно несколько уменьшается. В образцах с базовой областью n-типа проводимости (рис. 2.18) имеем положительную фотопроводимость. В случае p – типа проводимости (рис. 2.23) наблюдаем отрицательную фотопроводимость, однако в обратной ветви она подавляется, придавая необычный вид семейству вольтамперных характеристик.

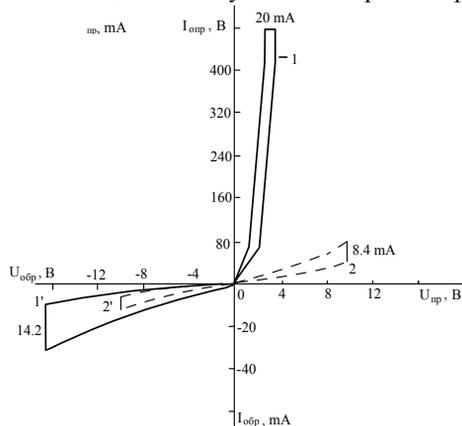


Рис. 2.23. Темновая (1) и световая (2) вольтамперные характеристики Mn_2Si_3 -pSi- Mn_2Si_3 структуры.

Так, световая вольтамперная характеристика располагается внутри петли темнового гистерезиса. Подобное сочетание темновой и световой вольтамперных характеристик наблюдается также в прямой ветви Mn_2Si_3 -nSi- Mn_2Si_3 -структур. Уменьшение пороговых напряжений при подсветке можно объяснить за счет частичного уменьшения исходной толщины, необходимой для перекрытия слоев объемного заряда от приложенного напряжения, так как при подсветке область под контактом все больше и больше будет заполняться зарядом неподвижных носителей. Чем меньше будет толщина области смыкания, тем меньше пороговые напряжения.

Например, в образцах толщиной базовой области 400 мкм пороговое напряжение может быть меньше 1 В, см. рис. 2.20 ($Mn_2Si_3-Si-Al$).

"Световая петля гистерезиса" располагается внутри "темновой петли" с определенной закономерностью. Так, в образцах n – типа она лежит в том направлении, где у порога величина светового тока больше темнового, т.е. в прямом (рис. 2.18). В образцах p – типа она лежит в том направлении, где также имеется тенденция к большим значениям светового тока, т.е. в обратном (рис. 2.23).

2.7. Изменение плотности состояний валентных электронов кремния при образовании силицидов

Для конкретности эту задачу мы рассмотрим на примере монокристаллического кремния, легированного ионами бария, при образовании соединения типа Ba_nSi_m .

Состояние электрона в монокристалле кремния описывается в блоховском представлении функцией Грина $G(W,K)$, где K – квазиимпульс электрона в схеме расширенных зон [62]. В приближении независимых электронов (приближение самосогласованного поля Хартри-Фока) функция Грина определяется простым полюсным выражением:

$$G_0(W,K) = \frac{1}{(W - \epsilon_K + i0)}, \quad (2.3)$$

где ϵ_K – спектр энергии электрона, определяемый путем решения уравнения Шредингера для электрона в кристаллическом поле решетки кремния [63].

При имплантации в кремний ионов бария и последующем лазерном или термическом отжиге образуется новая кристаллическая структура, соответствующая соединению Ba_nSi_m . Существенно, что химическая связь атомов бария и кремния в значительной степени имеет ионный характер и осуществляется путем переноса части электронного заряда с атома бария в атомы кремния, которые являются его ближайшими соседями. Как показывают экспериментальные данные, приведенные в предыдущих главах, реализуются (оказываются устойчивыми) две фазы силицидов бария: $BaSi$ и $BaSi_2$. В обоих случаях число ближайших соседей у атомов бария может быть больше, чем в случае стехиометрического силицида бария, связанного с его максимальной валентностью. Хотя последнее утверждение в принципе несущественно для полученных ниже результатов, оно упрощает рассмотрение и позволяет пренебречь в

первом приближении изменением кристаллической структуры и считать, что атомы бария являются источниками электронов, переходящих к атомам кремния. Изменение кристаллической структуры, происходящее при образовании соединения, разумеется, можно учесть, переходя к новому блоховскому представлению, диагонализующему кристаллический потенциал решетки, соответствующий образовавшемуся соединению.

Для описания химической связи между атомами бария и кремния достаточно рассмотреть две зоны, нумеруемые квазиимпульсами K и K' , где K – описывает валентную зону кремния, а K' – описывает зону, соответствующую валентным электронам бария. Взаимодействие этих зон будем описывать матричным элементом $V_{KK'}$, соответствующим амплитуде вероятности переноса электрона с атома бария к атому кремния, пропорциональной интегралу перекрытия функции.

Состояние электрона в двухзонном приближении описывается матричной функцией Грина $G_{KK'}$, удовлетворяющей интегральному уравнению Шредингера:

$$G_{KK'} = G_0(K)\delta_{KK'} + G_0(K)\sum_{K''} V_{KK''} G_{K''K'}, \quad (2.4)$$

где K – принимает два значения K и K' , соответствующие рассматриваемым зонам. Матричные элементы $V_{KK''}$ и $G_{K''K'}$ можно интерпретировать как вклад самосогласованного поля, обусловленного изменением числа электронов на атомах Si и Ba, происходящим в результате переноса электрона. Другими словами, диагональные матричные элементы $V_{KK''}$ и $G_{K''K'}$ описывают "заряжение" соответственно атомов кремния и бария и определяют степень ионности возникающего соединения. Их удобно включить в зонные энергии ε_k и $\varepsilon_{k'}$, т.е. перейти от ε_k к $\varepsilon_k + V_{KK''}$ и от $\varepsilon_{k'}$ к $\varepsilon_{k'} + V_{K''K'}$. В дальнейшем мы переобозначим ε_K и $\varepsilon_{K'}$ и диагональные матричные элементы в явном виде не выписываем.

Переход к новым значениям ε_k и $\varepsilon_{k'}$ позволяет описать изменения положения смещения любого состояния электрона валентной зоны, т.е. изменяя K мы получаем весь энергетический спектр валентной зоны, который в свою очередь отображается на кривой энергетического распределения УФЭС. Для определенности в дальнейшем мы сосредоточим свое внимание на основных пиках плотности состояний кремния и силицида бария.

Нас интересует матричный элемент функции Грина G_{KK} , определяющий состояние электрона в валентной зоне кремния.

Выражение для этого матричного элемента проще всего может быть получено с помощью диаграммной техники [64, 65]. Обозначим G_{KK} линией с жирной стрелкой, \leftarrow , матричный элемент потенциала $V_{KK^*} = V_{K^*K}$ обозначим пунктирной линией, свободную функцию Грина $G_0(K)$ изобразим линией с простой стрелкой \leftarrow . В результате функция Грина G_{KK} выразится бесконечным рядом диаграмм, представляющих собой геометрическую прогрессию:

$$\overleftarrow{K} = \overleftarrow{K} \leftarrow \dots \quad (2.5)$$

Суммируя эту прогрессию, получим

$$\overleftarrow{K} = \frac{1}{\left(\overleftarrow{K}\right)^{-1} - \overleftarrow{K} \leftarrow} \quad (2.6)$$

Используя выражения (2.6), находим:

$$G_{KK} = \frac{W - \varepsilon_{k'}}{(W - \varepsilon_k) \cdot (W - \varepsilon_{k'})}, \quad (2.7)$$

где

$$\varepsilon_k = \frac{\varepsilon_k + \varepsilon_{k'}}{2} - \left(\frac{\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}}{2}\right)^2 + |V_{KK^*}|^2 \quad (2.8)$$

$$\varepsilon_{k'} = \frac{\varepsilon_k + \varepsilon_{k'}}{2} + \left(\frac{\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}}{2}\right)^2 + |V_{KK^*}|^2 \quad (2.9)$$

Новое значение энергии ε_k , найденное в результате решения уравнения (2.4), учитывает изменение энергетического спектра электронов валентной зоны кремния. Согласно Харрисону [66], степень ковалентности образовавшейся связи определяется выражением:

$$\alpha_c = \frac{V_{KK^*}}{\sqrt{\left(\frac{\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}}{2}\right)^2 + |V_{KK^*}|^2}} \quad (2.10)$$

и степень ионности связи

$$\alpha_{II} = \frac{\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k}{\sqrt{\left(\frac{\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}}{2}\right)^2 + |V_{KK^*}|^2}} \quad (2.11)$$

Степень ковалентности связи α_c пропорциональна V_{KK^*} - амплитуде вероятности перехода электрона с атома бария на атом кремния, а степень ионности связи α_{II} пропорциональна разности

энергии $\varepsilon_{K'} - \varepsilon_K$ и содержит вклад $V_{KK} - V_{K'K}$, описывающий самосогласованное поле электронов.

Плотность состояния электронов валентной зоны кремния:

$$\rho_V(\varepsilon) = \sum \delta(\varepsilon - \bar{\varepsilon}_K) \quad (2.12)$$

где ε_K дается формулой (2.8).

Смещение пика плотности состояний соединения BaSi относительно соответствующего пика плотности состояний кремния определяется разностью $\varepsilon_{K'} - \varepsilon_K$. Считая матричные элементы $V_{KK'}$, малыми по сравнению с $|\varepsilon_{K'} - \varepsilon_K|$ и разлагая формулу (2.8) в ряд, ограничиваясь двумя его первыми членами, и учитывая матричные элементы $V_{KK'}$, находим, что сдвиг пика за счет образования химической связи составляет

$$\Delta E = V_{KK} - \left(\frac{|V_{KK'}|^2}{|\varepsilon_{K'} - \varepsilon_K|} \right) \quad (2.13)$$

Первый член в (2.13) положителен, он учитывает кулоновское отталкивание электронов на атоме кремния и приводит к повышению энергии электронов, т.е. к уменьшению энергии связи электрона. Этот член связан с ионностью соединения и превалирует над вторым членом, определяющим ковалентность связи. Величину $V_{KK'}$ можно оценить по формуле

$$V_{KK'} \sim \frac{1}{\varepsilon} \int \frac{e^2}{|x|} \delta_{II}(\bar{x}) dx, \quad (2.14)$$

где $e^2/|x|$ - энергия кулоновского взаимодействия электронов, $\delta_{II}(\bar{x})$ - распределение электронов, перешедших с атома Ba на атом Si, ε - диэлектрическая проницаемость кристалла. Интегрирование в (2.14) проводится по объему атома Si. Таким образом, находим

$$V_{KK'} \sim \frac{e^2}{\varepsilon a} \delta_{II}, \quad (2.15)$$

где a - радиус атома, $\delta_{II} \cdot e$ - средняя величина добавочного заряда, приходящего на один атом кремния ($e^2/a \approx 13,6$ эВ). Расчетная величина V_{KK} составляет $0,8 \div 1$ эВ, что согласуется с величиной наблюдаемого сдвига пика. Оценка интеграла перекрытия $V_{KK'}$, может быть проведена аналогично, однако, содержащий его второй член в (2.13) дает малый вклад.

При повышении температуры от 900 К до 1100 К наблюдается фазовый переход от кристаллической BaSi к кристаллическому BaSi₂. Разница между энергиями пиков, соответствующих этим фазам, составляет 0,25 эВ. Эту разницу можно объяснить различием степени ионности этих соединений. В соединениях BaSi усредненное значение переносимого заряда эквивалентно на 1,1 электрона, а в случае BaSi₂ – 0,45 [67]. Степень ионности n пропорциональна разности матричных элементов потенциалов $V_{KK} - V_{KK'}$, описывающих самосогласованное поле электронов. Уменьшение этой разности означает уменьшение кулоновского взаимодействия электронов и сдвиг пика при переходе системы от BaSi к BaSi₂ в сторону увеличения энергии связи. Приведенные теоретические соображения полностью согласуются с полученными экспериментальными данными.

Согласно оценке (2.15) имеем

$$V_{KK'}(BaSi) - V_{KK'}(BaSi_2) = (e^2/\epsilon \cdot a) [\delta_{n_1} - \delta_{n_2}] \quad (2.16)$$

где $\delta_{n_1} - \delta_{n_2}$ - разница в количестве заряда, перешедшего на атом Si в обоих соединениях. Поскольку $\delta_{n_1} - \delta_{n_2} = 1,1e - 0,45e = 0,65e$, то $V_{KK}(BaSi) - V_{KK}(BaSi_2)$ составляет 0,6 эВ, что приблизительно согласуется с экспериментальными данными.

ГЛАВА III. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР CoSi_2/Si , $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ СОЗДАНЫХ МЕТОДОМ МЛЭ

3.1. Электронная структура поверхности гетероэпитаксиальных слоев CoSi_2/Si (100)

При МЛЭ молекулярные потоки Co и Si одновременно осаждаются на чистую поверхность монокристаллического Si в сверхвысоковакуумных условиях. Соотношение интенсивности потоков $\text{Si} \div \text{Co}$ во всех случаях составляет 2:1. Постоянство потоков Si и Co в процессе роста пленок обеспечивается путем контроля количества осажденного вещества с помощью кварцевых датчиков. Скорость роста наносимого покрытия можно измерять в интервале $R_d = 5 - 2 \text{ \AA}/\text{с}$, а температуру роста пленок в диапазоне $T_p \approx 800 - 1000 \text{ К}$. На рис. 3.1 приведены графики изменения интенсивности оже – пика Co ($L_{23}VV - 765 \text{ эВ}$) по поверхности пленки CoSi_2/Si (100), для толщин $\theta = 16 \text{ \AA}$ и 42 \AA . Эти пленки осаждались при $T = 850 \text{ К}$ [21].

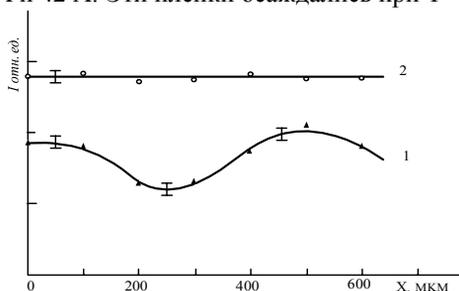


Рис. 3.1. Изменение интенсивности оже– пиков Co ($L_{23}VV - 765 \text{ эВ}$) по поверхности плёнки CoSi_2 толщиной: 1 – 16 \AA ; 2 – 42 \AA .

Видно, что при малой толщине $\theta = 16 \text{ \AA}$ рост пленки CoSi_2 имеет преимущественно островковый характер. Это явно обнаруживается до толщин $\theta \approx 20 - 25 \text{ \AA}$. С ростом θ тонкая структура кривой $J_{\text{Co}}(x)$ начинает сглаживаться, а при $\theta \geq 25 - 30 \text{ \AA}$ образуется практически сплошная пленка (рис.3.1, кривая 2). Аналогичная картина наблюдается до 1000 К . При высоких температурах ($T \geq 1050 - 1100 \text{ К}$) либо не происходил эпитаксиальный рост пленки, либо формировалась островковая пленка CoSi_2 [68]. При $T \geq 800 - 850 \text{ К}$ для $\theta < 20 - 25 \text{ \AA}$ на некоторых участках поверхности наблюдалось образование, помимо CoSi_2 , также и соединения типа моносилцида

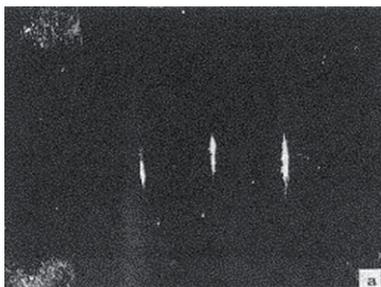
кремния CoSi , а в отдельных участках содержались избыточные атомы Co . Морфология поверхности и кристаллическое совершенство пленок CoSi_2 зависят от скорости осаждения вещества, температуры роста и толщины выращиваемой пленки, т.е. определяются режимами их получения.

Для примера на рис. 3.2. приведены электронно-микроскопическое изображение и электронограмма (картина ДБЭ) поверхности наиболее совершенной пленки $\text{CoSi}_2(100)$ [69]. Из этих микрофотографий видно, что поверхность пленки является гладкой и на ней не обнаруживаются неровности, характерные для повышенной концентрации дислокаций или других дефектов и нарушений, связанных с возникновением напряжений. На границе подложка-пленка на картине ДБЭ для этих пленок обнаруживаются яркие, тонкие параллельные тяжи и также Кикучи-линии.

Подобные исследования проводились для пленок, полученных при других режимах МЛЭ - роста. Результаты контроля технологии получения пленок сведены в таблицу 3.1. Из таблицы 3.1 видно, что для МЛЭ технологии пленок $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ характерны следующие закономерности [70]:

1. Независимо от температуры подложки T_p и скорости выращивания V_p рост пленки $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ до толщин $\theta \leq 25-30 \text{ \AA}$ происходит неравномерно, и имеет место фасетирование. При сравнительно высоких температурах ($T_p = 900 \div 1000 \text{ K}$) фасетирование существенно меньше.

2. На поверхности пленок с толщиной $\theta \leq (100 \div 120) \text{ \AA}$, выращенных при сравнительно больших скоростях ($V_p > 1 \text{ \AA/c}$) наблюдалось образование сверхструктурных перестроек типа $(2 \times n)$.



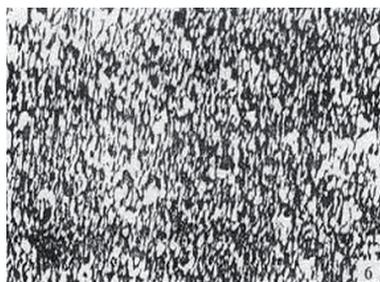


Рис. 3.2. Электронограмма (а) и топография поверхности (б) плёнки CoSi_2/Si (100).

3. Пленки CoSi_2 с толщинами $\theta > 30 \text{ \AA}$, выращенные с меньшими скоростями ($V_p < 1 \text{ \AA}/\text{с}$) не имели поверхностной реконструкции (нет сверхструктуры) при любых температурах роста.

4. Все пленки CoSi_2 (100) с $\theta > 50\text{--}60 \text{ \AA}$, полученные при $T_p > 900 \text{ K}$, обладали совершенной кристаллической структурой, гладкой поверхностью и однородным составом.

Таким образом, оптимальным технологическим режимом получения совершенных пленок CoSi_2 с ($\theta > 50 \text{ \AA}$) является режим относительно медленного их нанесения ($V_p < 1 \text{ \AA}/\text{с}$) на подложку при $T_p > 900 \text{ K}$.

Таблица 3.1

Характеристики МЛЭ – пленок CoSi_2 на поверхности Si (100)

Подложка	$d \text{ CoSi}_2, \text{ \AA}$	$V_p, \text{ \AA}/\text{с}$	$T_p, \text{ K}$	ДБЭ, РЭМ	ОЭС
КЭФ-4,5	30	2	850 – 900	с.фас., нер. п.	ос, н.с.
КЭФ-4,5	60	2	850 – 900	с.фас., нер. п	ос, н.с.
КЭФ-4,5	120	2	850 – 900	фас., сс., гл. п	о.п.
КЭФ-4,5	200	2	850 – 900	н.фас., н.сс., гл.п	о.п.
КЭФ-4,5	60	0,5 – 1	850 – 900	фас., н.сс.	о.п.
КЭФ-4,5	100	0,5	850 – 900	н.фас., н.сс., гл.п	о.п.
КЭФ-4,5	20	1	900 – 1000	фас.	о.п.
КЭФ -4,5	100	0,5 – 1	900 – 1000	н.ф., н. сс.	о.п.

где: *с.фас.* – сильное фасетирование, *нер.п.* – неровная поверхность, *гл.п.* – гладкая поверхность, *сс.* – сверхструктура, *н.сс.* – нет сверхструктуры, *ос.* – островковая структура, *н.с.* – неоднородный состав, *о.п.* – однородная поверхность, *н.ф.* – нет фасетирования.

На рис. 3.3 приведены концентрационные профили распределения атомов Co и Si по глубине пленки CoSi_2/Si (100) с $\theta \approx 150 \text{ \AA}$. Видно, что концентрации этих атомов практически не изменяются до глубин 120 – 130 \AA . В интервале глубин $d = 120 - 180 \text{ \AA}$ концентрация Co уменьшается до нуля (в пределах чувствительности оже – спектрометра), а концентрация Si – возрастает до 100 ат.%. Исходя из этого можно полагать, что даже при оптимальной технологии МЛЭ - роста пленок имеет место некоторая взаимодиффузия атомов Co и Si в приграничной области структур $\text{CoSi}_2 - \text{Si}$.

Анализ полученных результатов показывает, что на поверхности Si (100) можно создавать качественные эпитаксиальные пленки CoSi_2 методом МЛЭ. Однако такие пленки имеют гладкую поверхность, совершенную структуру и строгую стехиометрию только при толщинах $\theta \geq 50 \text{ \AA}$. Оптимальные режимы получения пленок CoSi_2/Si (100): $P \leq 10^{-6} \text{ Па}$, $T_p \approx 900 - 950 \text{ К}$, $V_p \leq 2 \text{ \AA/с}$.

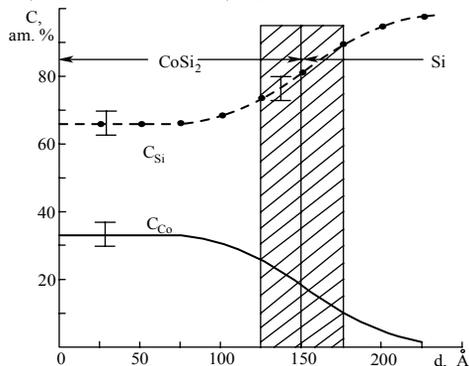


Рис. 3.3. Зависимости концентраций C_{Co} и C_{Si} от d для $\text{CoSi}_2/\text{Si} \langle 100 \rangle$.

Подробно изучены также пленки CoSi_2/Si (111). Эти пленки выращивались по известным способам. При прямой эпитаксии CoSi_2 на поверхности Si (111) оптимальная температура роста $T_p = 850 \text{ К}$ и оптимальное соотношение потоков Si:Co – 2:1. При этом пленки с необходимым кристаллическим совершенством и гладкой поверхностью образовывались, начиная с толщин $\theta \approx 20 - 25 \text{ \AA}$, т.е. в 2 раза меньших, чем для поверхности Si (100).

Таким образом, очень тонкие ($\theta \approx 25 \text{ \AA}$) эпитаксиальные пленки CoSi_2 целесообразно получать на монокристаллических подложках Si (111).

Распределение плотности электронных состояний и параметров энергетических зон пленок CoSi_2 определены на основе анализа спектров фото- и упругоотраженных электронов [46]. Для определения природы максимумов плотности электронных состояний, а также для выяснения механизмов, приводящих к изменению плотности электронных состояний при изменении толщины, температуры формирования, и скорости осаждения пленок одновременно изучены состав и кристаллическая структура их поверхности.

Для выяснения образования химических соединений между различными атомами использован метод ОЭС. Образование химических соединений приводит к изменению формы и положения пиков типа XVV . Однако этот подход в случае CoSi_2 не дал желаемого результата, т.е. при образовании силицидов кобальта не наблюдались заметные энергетические сдвиги и изменения формы пиков L_{23}VV кремния. По-видимому, сходство формы пиков Si и силицидов кобальта обусловлено в большей степени ковалентностью связи соединения кобальта с кремнием. Поэтому для контроля стехиометрического состава этих пленок, наряду с ОЭС, использован и метод ВИМС.

На рис. 3.4 приведены фотоэлектронные спектры Si (100), CoSi_2/Si (100) разной толщины и поликристаллического Si, полученные при $h\nu = 10,8$ эВ.

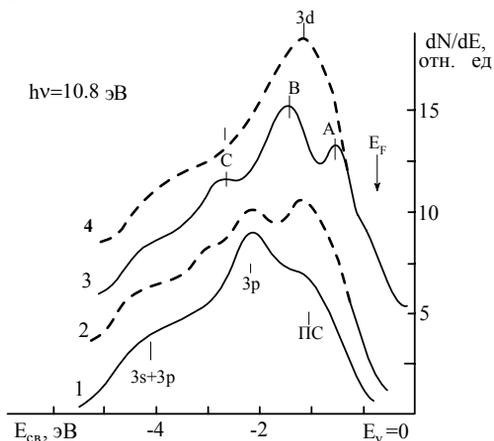


Рис. 3.4. Нормированное распределение фотоэлектронов по энергиям:
 1 – Si (100), n – тип; 2 – CoSi_2/Si (100), $\theta \approx 30 \text{ \AA}$; 3 –
 CoSi_2/Si (100), $\theta \approx 120 \text{ \AA}$; 4 – толстая поликристаллическая плёнка Co.

По оси абсцисс отложена энергия связи E_{cb} электронов, отсчитанная относительно уровня Ферми E_F . Видно, что все кривые обладают явно выраженной тонкой структурой. Форма и положения основных пиков достаточно "толстой" пленки ($\theta \approx 120 \text{ \AA}$) CoSi_2 существенно отличаются от полученных для Si и Co. В УФЭС чистого кремния обнаружены 3 явно выраженных максимума.

Для выяснения природы этих максимумов нами проведены дополнительные эксперименты. Например, при адсорбции атомов Co на Si при комнатной температуре не обнаруживалось образование новых соединений. При малых толщинах Co ($\theta < 1 - 2$ монослоя) положения пиков Si с $E_{cb} \approx -2,4$ и $-4,5$ эВ практически не изменялись. Происходило лишь уменьшение их интенсивностей. Исходя из этого и, учитывая энергетические положения p и s состояний атомов Si, предполагаем, что в формировании пика с энергией $E_{cb} \approx -2,4$ эВ участвуют 3p (M_{23}) электроны, а при формировании пика $E_{cb} \approx -4,5$ эВ - как 3p, так и 3s (M_1) электронные состояния. Форма пика при $E_{cb} \approx -1,5$ эВ сильно "реагирует" на адсорбцию инородных атомов. При формировании этого пика, по-видимому, главную роль играют поверхностные состояния.

В случае совершенной пленки CoSi_2 с $\theta \approx 120 \text{ \AA}$ (рис. 3.4, кривая 3), также обнаруживаются три пика с энергиями $E_{cb} = -0,4$; $-1,2$; $-3,5$ эВ, соответственно. Анализ этого спектра и сравнение его со спектрами Si и Co даёт возможность предполагать, что пик А формируется вследствие гибридизации M_3 состояния кремния и M_5 состояния кобальта, а пик В - вследствие гибридизации M_2 состояния кремния и M_3 состояния кобальта, в то время как пик С образуется вследствие гибридизации M_1 - состояния кремния и M_4 - состояния кобальта.

Наиболее сложная тонкая структура наблюдается в спектре пленки CoSi_2 с $\theta \approx 30 \text{ \AA}$. При этом на картинах ДБЭ наблюдаются рефлексы, указывающие на сверхструктуры типа (2×1) . Как показано выше, эта структура относится к кремнию. Поэтому можно полагать, что в этом случае сформированная пленка CoSi_2 имеет островковый характер. Это подтверждалось данными ВИМС и ОЭС, полученными на различных участках поверхности пленки. Поэтому в спектре фотоэлектронов CoSi_2 с $\theta \approx 30 \text{ \AA}$ обнаруживаются особенности, характерные как для Si, так и для Co. В спектре CoSi_2 отсутствуют особенности, характерные для поверхностных состояний.

С помощью спектров фотоэлектронов можно определить основные параметры энергетических зон пленочных структур: фотоэлектронную Φ и термоэлектронную ϕ работы выхода, сродство

к электрону χ , ширину запрещенной зоны E_g и величины изгиба зон V_s . Параметры энергетических зон и интерпретация основных пиков, наблюдаемых на УФЭС (рис. 3.4) для образцов Si и $CoSi_2$, представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2.

Энергетические зонные параметры образцов Si и $CoSi_2$

Объект	Параметры зон, эВ					Интерпретация пиков: E_{cb} , эВ					
	ϕ	φ	E_g	χ	V_s	-0,4	-1,2	-1,5	-2,4	-3,5	-4,5
Si	5,1	4,7	1,1	4,0	0,3	-	-	ПС*	3p	-	3s+3p
$CoSi_2$	4,9	4,9	0,5	4,4	-	3p(Si) 3d(Co)	3p(Si) 3d(Co)	-	-	3s+(Si) +3d(Co)	-

ПС* - поверхностные состояния.

Из таблицы видно, что при переходе от Si к $CoSi_2$ происходит уменьшение (в 2 раза) ширины запрещенной зоны и выпрямление изгиба зон. Для $CoSi_2$ значение $\varphi \approx \phi$. Из этого можно полагать, что $CoSi_2$ является вырожденным полупроводником с дырочной проводимостью. (Такое утверждение подтверждается данными, полученными и методом Холла). Этим может обуславливаться высокая электрическая проводимость силицида кобальта.

На рис. 3.5 приведен спектр УОЭ (зависимость $-dR/dE_p$ от E_p) для пленки $CoSi_2/Si$ (100) с $\theta = 120^\circ$ [71]. Видно, что в спектре УОЭ имеется ряд максимумов и минимумов. Известно [72], что максимумы возникают, когда происходит наибольшее поглощение энергии первичного пучка, а минимумы – когда происходит максимальное отражение электронов. Поэтому в области $E_p \leq 25 - 30$ эВ положения некоторых минимумов примерно совпадают с пороговой энергией возбуждения поверхностных $\hbar\omega_s$, объемных $\hbar\omega_v$ и кратных им ($\hbar\omega_s$, $\hbar\omega_v$) плазменных колебаний, а положения максимумов – с пороговой энергией межзонных переходов [20, 72]. В случае пленки $CoSi_2$ максимумы обнаруживаются при энергиях $E_p \approx 1,6; 5,5; 8; 10; 15,5; 20,5$ эВ. Положение двух минимумов, с учетом работы выхода пленки, примерно совпадает с пороговой энергией возбуждения коллективных колебаний ($\hbar\omega_s$, $\hbar\omega_v$) валентных электронов $CoSi_2$.

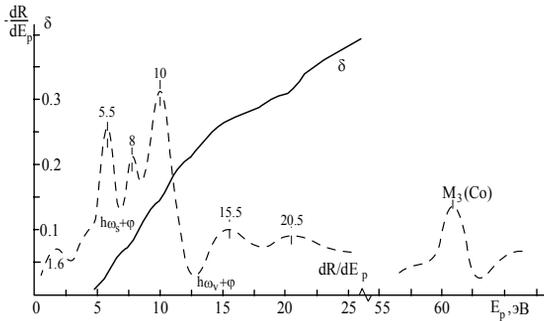


Рис. 3.5. Спектр УОЭ и зависимость $\delta(E_p)$ в области малых E_p для плёнки $\text{CoSi}_2/\text{Si} \langle 100 \rangle$ с $\theta = 120 \text{ \AA}$.

Значения $\hbar\omega_s$ и $\hbar\omega_v$ предварительно определены методом спектроскопии ХПЭЭ. Тонкая структура кривой $-dR/dE_p$ от E_p в области $E_p \geq 25-30$ эВ может быть обусловлена либо возбуждением электронов с остовных уровней, либо дифракцией электронов на упорядоченной структуре монокристалла. Так, например, в случае CoSi максимум при $E_p \approx 60$ эВ может быть связан с возбуждением электронов из M_3 (3p) состояний атомов Co.

Как показано в работе [46], на основе совместного анализа тонкой структуры УФЭС и СУОЭ можно построить качественное распределение плотности электронных состояний в валентной зоне и зоне проводимости поверхностной области материалов. Положения максимумов, наблюдаемых на спектре фото- и упругоотраженных электронов (рис. 3.4 и 3.5) для Si (100) и пленки CoSi_2 ($\theta = 120 \text{ \AA}$) и предполагаемые виды межзонных переходов приведены в таблице 3.3 [71].

Таблица 3.3.

Энергетические положения максимумов в спектрах ФЭ и УОЭ для Si и пленки CoSi_2

Объект	УФЭС		СУОЭ	
	$E_{св}$, эВ	Интерпретация пиков	E_m , эВ	Электронные переходы
CoSi_2/Si (100) $\theta = 120 \text{ \AA}$	-0,4	$M_3(\text{Si})+M_5(\text{Co})$ E_{v1}	1,6	$E_{v1} \rightarrow E_{c1}$
	-1,2	$M_2(\text{Si})+M_4(\text{Co})$ E_{v2}	5,5	$E_{v1} \rightarrow E_B$
	-3,5	$M_1(\text{Si})+M_4(\text{Co})$ E_{v3}	8	$E_{v2} \rightarrow E^*$
			10	$E_{v3} \rightarrow E^*$
			15,5	2 x ($E_{v2} \rightarrow E^*$)

				20,5	2 x (E _{V3} →E*)
Si (100)	-1,5	ПС	E _{V1}	2,5	E _{V1} →E _{C1}
	-2,4	3p(M ₂₃)	E _{V2}	5,5	E _{V2} →E _{C1}
	-4,5	3s+3p	E _{V3}	8	E _{V3} →E _{C2}
	-7,5	3s(M ₁)	E _{V4}	10	E _{V3} →E*
				14	E _{V4} →E*

В таблице 3.3 положения максимумов плотности заполненных электронных состояний (валентной зоны) обозначены через E_{V1}, E_{V2}, E_{V3} и E_{V4}, а положения максимумов плотности свободных состояний через E_{C1}, E_{C2} (в кристалле), E* и E** (в вакууме).

При определении формы пиков свободных состояний (E_{C1}, E_{C2}, E* и др.) было использовано допущение, о том, что форма регистрируемых спектральных линий УОЭ (пики, наблюдаемые в спектре УОЭ, за счет возбуждения электронов из остовных уровней) связана с плотностью незанятых состояний выше уровня Ферми E_F. Эту связь можно оценить в рамках простой одноэлектронной модели. В этой модели предполагается, что возбужденный электрон и первичный электрон, отраженный с потерей энергий, выше уровня E_F, имеют одинаковую плотность состояний. Вероятность образования состояний с одной "дыркой" на внутреннем уровне и двумя электронами вблизи уровня Ферми определяется выражением [7, 8, 73 – 75]:

$$W_i(E_p, E_B) = W(E_p \rightarrow \varepsilon_{1i}) \sigma(E_p, E_B) W(E_B \rightarrow \varepsilon_{2i}) \quad (3.1)$$

где, W(E_p, ε_{1i}) – вероятность перехода первичного электрона с энергией E_p на уровень ε_{1i}; W(E_B→ε_{1i}) – вероятность перехода электрона с внутреннего уровня E_B на незанятый уровень ε_{2i}; σ(E_B, E_{2p}) – сечение ионизации внутреннего уровня с энергией E_B электроном, обладающим энергией E_p, индекс i указывает на то обстоятельство, что при E_p ≥ E_B возможны различные варианты расположения конечных состояний ε₁ и ε₂. Ограничение здесь накладывается только законом сохранения энергии

$$E_p - \varepsilon_{1i} = E_B - \varepsilon_{2i}, \quad (3.2)$$

Для анализа экспериментальных результатов обычно используется упрощенная формула [7]:

$$W(E_p, E_B) \sim \int_0^{E_p} n(E) n(E_p + E_B - \varepsilon) d\varepsilon \quad (3.3)$$

где $W(E_p, E)$ – вероятность образования одной "дырки" на внутреннем уровне E_B и двух электронов вблизи уровня Ферми (отраженный первичный и вторичный электрон, выбитый с уровня E_B). ε – энергия конечных состояний этих электронов, E_p – энергия первичных электронов. Все энергии отсчитываются относительно уровня Ферми. Применяя вычислительную процедуру обратной свертки, согласно формуле (3.1), по форме спектральных линий УОЭ можно восстановить плотность электронных состояний выше уровня Ферми для исследуемого образца.

Энергетическая диаграмма поверхности CoSi_2 приведена на рис. 3.6. Из рис. 3.6 видно, что в валентной зоне пленки CoSi_2 имеются три основных максимума плотности электронных состояний, а в зоне свободных состояний – два максимума. Положения максимумов E_C и E^* определены путем добавления в E_{V1} , E_{V2} и E_{V3} значений энергии максимумов, наблюдаемых в спектре УОЭ. Форма пика E_C определялась с помощью ЭВМ, проводя обратную свертку пика УОЭ кобальта, формируемого при $E_p \approx 62$ эВ. Данная энергетическая зонная диаграмма для пленки CoSi_2 получена впервые; она отражает реальную электронную структуру эпитаксиальных пленок, основные энергетические характеристики которых получены электронно-спектроскопическими методами.

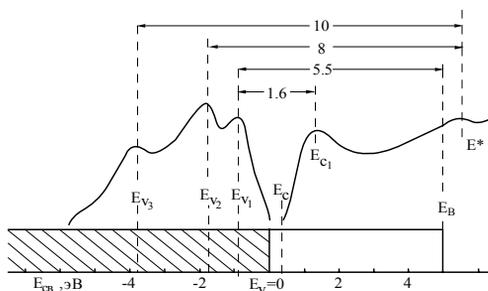


Рис. 3.6. Примерная энергетическая диаграмма поверхности плёнки CoSi_2 . E_V – уровень потолка валентной зоны; E_C – уровень дна зоны проводимости; E_B – уровень вакуума.

Эта диаграмма может служить базовой для определения основных энергетических свойств пленок CoSi_2 , полученных разными технологиями.

3.2. Кристаллическая структура и электронные свойства многослойной системы $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$

Как уже отмечалось, система $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ (100) перспективна для создания на её основе новых приборов микроэлектроники, в частности, в создании транзисторов с металлической и проницаемой базой. Это, в основном, связано с тем, что поверхность $\text{Si}(100)$ имеет минимальную плотность поверхностных состояний на границе раздела CoSi_2/Si . Поэтому, несомненно, важно изучать структуру и свойства эпитаксиальных слоев Si , формируемых на поверхности монокристаллических пленок CoSi_2 .

При этом совершенство (сплошность, степень кристалличности, стехиометрия) эпислоев Si во многом зависит от совершенства пленки CoSi_2 и стабильности ее параметров к различным внешним воздействиям (прогреву, лазерному и электронному облучению и др.).

В данном разделе приводятся результаты экспериментальных исследований основных закономерностей роста пленок Si (100), оптимальные условия получения совершенных пленок, а также создания контактов к этим структурам.

На практике, в основном, используются эпитаксиальные пленки Si , созданные на поверхности пленок CoSi_2 . В качестве подложек были использованы достаточно толстые ($\theta \approx 200 \text{ \AA}$) пленки CoSi_2 с высоким совершенством. Для установления общих закономерностей МЛЭ - роста и для сопоставления с известными и эталонными данными нами в необходимых случаях исследованы процессы формирования эпитаксиальных пленок на массивных подложках CoSi_2 (100). Установить такие закономерности для пленочных подложек очень трудно. Так, например, совершенные эпитаксиальные пленки Si (100) могут создаваться при $T \geq 1100 \text{ K}$. При такой температуре на пленках CoSi_2 происходит образование островков или зародышей. Этот процесс, в свою очередь, влияет на морфологию и кристалличность пленки Si , создаваемой над пленками CoSi_2 . Эпислой кремния n – типа был выращен на подложках CoSi_2 , имеющих p – тип проводимости (тип проводимости определялся по знаку термо-э.д.с.). Перед МЛЭ - ростом подложка очищалась высокотемпературным прогревом (до 950 K) в условиях сверхвысокого вакуума ($P = 10^{-7} \text{ Па}$). Состав поверхности и концентрационные профили распределения

атомов в переходной области Si/CoSi₂ (100) определялись методом ОЭС в сочетании с ионным травлением. Структура эпитаксиальных пленок исследовалась методами ДБЭ и репликационной электронной микроскопией.

После термической обработки пленки CoSi₂ имели гладкую поверхность со структурой (1x1). Формирование пленок кремния осуществлялось в температурном интервале 900 – 1100 К. Исследования образцов ОЭС показали [69, 76], что адсорбция пленок Si при T ≈ 900 К на CoSi₂ толщиной θ ≈ 3 Å приводит к уменьшению почти в 2 раза интенсивности пика Co с энергией 51 эВ, а при толщине пленки 10 Å – этот пик полностью исчезает (рис. 3.7). Исходя из этого, можно полагать, что при T ≈ 900 К и малых толщинах пленки Si еще не происходит заметной диффузии в нее атомов Co.

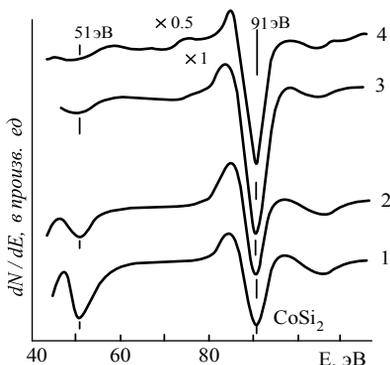


Рис. 3.7. Оже – спектры системы Si/CoSi₂ (100), θ в Å: 1 – 0 (подложка); 2– 3; 3– 10; 4– 50. Плёнка выращивалась при T = 950К.

При температурах подложки T ≈ 950 К начинает расти сплошная пленка Si, которая имеет поликристаллическую структуру (рис. 3.8). Увеличение температуры нагрева образцов до 1000 К способствует формированию монокристаллических слоев Si, при этом на электронных микрофотографиях появляются характерные дендритные структуры, имеющие многогранную форму Co с размерами 10 – 15 мкм (рис. 3.9, а); а на картинах ДБЭ на фоне поликристаллических колец появляются точечные рефлексы.



Рис. 3.8. Картина РЭМ (а) и ДБЭ (б) для МЛЭ плёнки $\text{Si}/\text{CoSi}_2 \langle 100 \rangle$, выращенной при $T = 950 \text{ K}$.

Ярко выраженные точечные рефлексы, характерные для монокристаллов, на электронограммах устанавливаются при $T \approx 1100 \text{ K}$. Однако, при $T \approx 1050 \text{ K}$ формируются островковые образования, нарушающие сплошность осажденной пленки (рис. 3.9). При такой температуре островки начинают появляться в самой подложке-пленке CoSi_2 . В случае роста пленки Si на поверхности массивного кристалла CoSi_2 островки образуются при $T > 1100 - 1150 \text{ K}$. При $T_p \geq 1000 \text{ K}$ в приграничной области $\text{Si}/\text{CoSi}_2 (100)$ происходит диффузия Si в CoSi_2 и Co в Si, вследствие чего появляется некий переходный слой (рис. 3.10). С ростом T_p ширина переходного слоя увеличивается. Как видно из рис. 3.10, заметная диффузия Co и Si наблюдается только при $T \approx 1100 \text{ K}$, что может быть связано с частичным разложением CoSi_2 на составляющие.

Таким образом, при $T_p \leq 950 \text{ K}$ на поверхности CoSi_2 образуется сплошная поликристаллическая пленка Si. Монокристаллическая пленка кремния образуется только при $T \geq 1050 \text{ K}$. Однако, при этом начинает увеличиваться интенсивность взаимодиффузии атомов в приграничной области Si/CoSi_2 , а при более высоких температурах роста ($T \geq 1100 \text{ K}$) формируется островковая пленка. Исходя из этого, можно полагать, что в случае $\text{Si}/\text{CoSi}_2 (100)$ непосредственно в процессе формирования невозможно получить пленки с высоким совершенством (сплошные, с гладкой поверхностью, хорошей морфологией и высокой степенью кристалличности).

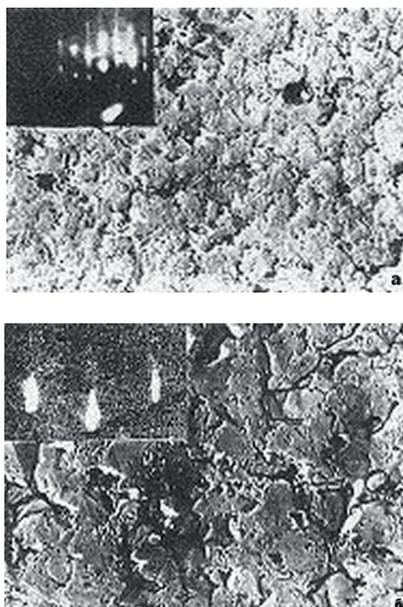


Рис. 3.9. Картина РЭМ и ДБЭ для плёнки Si/CoSi₂ (100), полученной методом МЛЭ при Т, К: а – 1000, б – 1100.

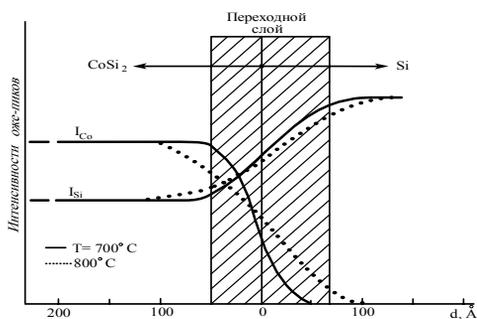


Рис. 3.10. Изменение интенсивностей оже – пиков Si ($E_2 = 1621$ эВ) и Co ($E_2 = 776$ эВ) в приграничной области системы Si/CoSi₂ <100>; $\theta_{Si} = 300 \text{ \AA}$.

Для получения более совершенной МЛЭ пленки сначала формировались относительно "толстые" слои ($\theta \geq 200 \text{ \AA}$) кремния при

$T \approx 950$ К, а затем проводился послеростовой температурный или лазерный отжиг полученных структур.

3.3. Влияние послеростового отжига на состав и структуру плёнок Si/CoSi₂/ Si (100)

Послеростовой отжиг пленки Si проводился в интервале температур $T_p \approx 900 - 1200$ К. Начиная с $T=1000$ К, на электронограммах на фоне "поликристаллических" колец появляются точечные рефлексы. Совершенная монокристаллическая структура, характерная для пленки Si (100), устанавливалась при $T \approx 1100$ К. При этом, в отличие от МЛЭ пленки Si (100), выращенной при $T_p = 1100$ К, происходило образование островковой структуры [69, 76]. По-видимому, образование островков в пленке CoSi₂, при наличии на её поверхности пленки Si, происходит при более высоких температурах, чем без этой пленки. Отметим, что послеростовой отжиг способствовал существенному уменьшению (в 2 раза) диффузии Co в толщу пленки кремния. Однако при $T_p \approx 1100$ К глубина диффузии Si в CoSi₂ составляет $150 - 200$ Å, что влияет на характеристики (в частности, резко увеличивает ρ) пленки CoSi₂. Это становится серьезной помехой при использовании тонких пленок ($\theta \leq 500$ Å).

Таким образом, послеростовой высокотемпературный отжиг способствует некоторому улучшению совершенства пленки Si/CoSi₂ (100). Однако достичь высокой степени совершенства, особенно, в случае тонких пленок невозможно. Для получения более совершенных пленок Si/CoSi₂, по-видимому, можно использовать послеростовой лазерный отжиг. Это, главным образом, связано с тем, что лазерные лучи сильно поглощаются в тонком приповерхностном слое глубиной от ~ 100 Å до ~ 1000 Å. При этом очень высокие температуры развиваются в основном вблизи поверхности, т.е. в тонкой пленке Si с глубиной пленки температура уменьшается по закону, близкому к экспоненциальному. Поэтому за время действия лазерного импульса заметное изменение структуры подложки (CoSi₂), а также интенсивная диффузия атомов на границе раздела Si-CoSi₂ не происходят. Из-за быстрого охлаждения нагретой области, испарение атомов с поверхности уменьшается до минимума. Все это способствует рекристаллизации тонкого приповерхностного слоя и отжигу дефектов.

Рекристаллизация поликристаллических слоев кремния осуществлялась под действием лазерного излучения с длиной волны 0,53 мкм и длительностью импульсов 10 нс. Плотность энергии

варьировались в диапазоне $W = 0,1 - 5,0 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ с точностью $\pm 10\%$. Лазерную обработку производили в том же сверхвысоковакуумном приборе, где выращивали пленку. Лазерные лучи направлялись на образец через специальное окошко, вмонтированное в прибор [69].

Перекристаллизация слоев кремния происходила, начиная с плотности энергии $W \approx 2,3 - 2,5 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$. При этом на микрофотографиях появляются картины, характерные для крупноячейистой дендритной структуры (рис. 3.11, а). С повышением W до $\sim 3 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ они трансформируются в мелкоячейистую структуру (рис. 3.11, б и в). Аналогичная картина ранее наблюдалась при перекристаллизации поликристаллического кремния на монокристаллических кремниевых подложках

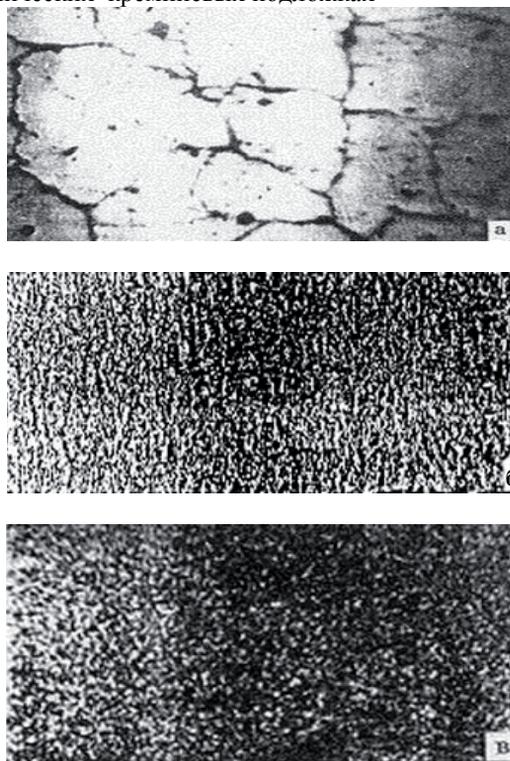


Рис. 3.11. Картина РЭМ для плёнки $\text{Si}/\text{CoSi}_2 \langle 100 \rangle$, с $\theta = 200 \text{ \AA}$ подвергнутой лазерному отжигу с W , $\text{Дж}\cdot\text{см}^{-2}$: а – 2,5; б – 3,0; в – 3,2 [69].

[151], однако, в этой работе лазерный отжиг проводился на воздухе. Гладкая зеркальная поверхность формировалась, начиная с $W \approx 3 \div 3,2 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$.

Параллельно были получены картины ДБЭ. На электронограммах исходной пленки и пленки, облученной лазерным излучением с плотностью энергии $W \leq 2 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$, наблюдались неярко выраженные кольца с широкими пятнами, характерные для текстурированных поверхностей (рис. 3.12, а).

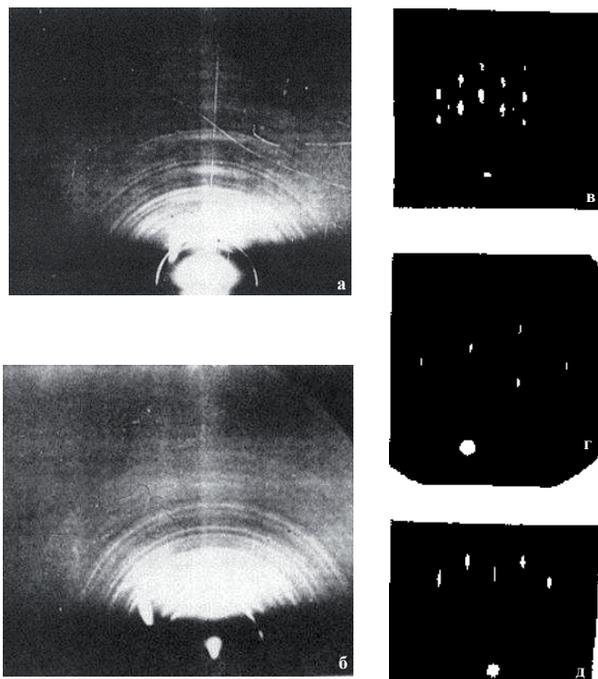


Рис. 3.12. Картины ДБЭ для плёнки Si/CoSi_2 (100); подвергнутой лазерному отжигу с W , $\text{Дж}\cdot\text{см}^{-2}$: а – 2; б – 2,5; в – 3; г – 4; д – 4, $T = 1000 \text{ К}$.

При отжиге пленки лазерным излучением с $W \approx 2,5 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ на картинах ДБЭ появляются яркие концентрические кольца, характерные для мелких кристаллических структур (рис. 3.12, б), а при $W \approx 3 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ – интенсивные двойниковые рефлексы,

соответствующие дендритному росту (рис. 3.12, в). Сплошная монокристаллическая структура образуется при $W \approx 3,5 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$. При этом на электронограммах присутствуют размытые рефлексы, обусловленные большой плотностью дефектов кристаллической структуры (рис. 3.12, г). Увеличение W до $\sim 4 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ несколько улучшает совершенство пленки. Однако дальнейший рост W из-за сильного нагрева отдельных участков приводит к деградации поверхности. Результаты исследований по оже – профилированию пленок показали, что в процессе лазерного отжига заметное увеличение диффузии Si в CoSi_2 и Co в Si не происходит. Так, например, при лазерном облучении с плотностью энергии $W \approx 4 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ эпитаксиальной пленки Si/ CoSi_2 (100) ширина переходного слоя составила всего лишь $100 - 120 \text{ \AA}$, что почти в 2 раза меньше, чем в случае высокотемпературного отжига. При этом пока еще не наблюдается заметное обогащение приграничной области атомами Co. По-видимому, при такой W лазерные лучи, проникающие через пленку Si в CoSi_2 , не могут нагревать её до высоких температур, достаточных для разложения данного силицида. Увеличение W до $5 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ приводит к разложению CoSi_2 и диффузии Co в Si. В случае тонких пленок Si ($\theta \leq 200 \text{ \AA}$) атомы Co быстро диффундируют к поверхности и частично испаряются. Исходя из проведенного анализа этих данных, можно полагать, что оптимальная перекристаллизация пленок кремния происходит при $W \approx 3,8 \div 4 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$.

После лазерного облучения систему Si/ CoSi_2 вновь подвергали температурному прогреву при $T \approx 1000 - 1050 \text{ K}$, что приводило к существенному улучшению структурного совершенства пленки, без заметного изменения состава и ширины переходного слоя (рис. 3.12, д). По-видимому, после лазерного отжига с оптимальной плотностью энергии $W \approx 4 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$, хотя пленки Si из поликристаллической структуры переходят в монокристаллическую и в них отжигаются различные крупномасштабные дефекты и дислокации, в пленках Si и CoSi_2 остаются или появляются дополнительно большое количество точечных дефектов.

Такие дефекты могут инициировать сами лазерные лучи. При плотностях энергии излучения, превышающих оптимальную, происходит появление тонкого ($\leq 0,5 - 1 \text{ мкм}$) приповерхностного слоя, формирование которого сопровождается распадом CoSi_2 , перераспределением компонентов в подложке (CoSi_2) и пленке Si, а также изменением морфологии поверхности. Поэтому для отжига точечных дефектов, имеющихся в системе Si/ CoSi_2 (100) после

лазерного облучения, наиболее эффективным является температурный прогрев этой системы.

Таким образом, проведенные исследования позволяют утверждать, что импульсное лазерное облучение в сочетании с термическим прогревом позволяет достичь повышения структурного совершенства эпитаксиальных пленок Si, выращенных на поверхности CoSi₂.

3.4. Исследование влияния технологических режимов выращивания на электрическую проводимость и отражательные свойства пленок CoSi₂/Si (100)

В качестве электрофизических свойств исследованы высота барьера Шоттки (ВБШ) и удельное сопротивление ρ пленки. ВБШ измерялась вольтамперным (В-А) и вольт-фарадным (В-Ф) методами. Для измерения В - А и В - Ф характеристик на поверхность CoSi₂ напылялся слой Al толщиной 0,5 мкм. Напряжение подавалось между Al-контактом и подложкой.

Значение ВБШ зависит от условий роста: температуры, метода выращивания, морфологии, толщины пленки, вакуумных условий. В случае совершенных пленок с $\theta \geq 50 \text{ \AA}$ ВБШ для структуры CoSi₂/Si (100) было в пределах 0,62 – 0,67 эВ, что заметно не отличается от ВБШ для системы CoSi/Si (111) [77, 78]. Известно [79], что удельное сопротивление объемного CoSi₂ (или толстых пленок с $\theta > 1000 \text{ \AA}$) минимальное из всех известных силицидов: $\rho_{300\text{K}} = 12,5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и $\rho_{4,2\text{K}} \approx 0,47 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$. В случае тонких эпитаксиальных пленок CoSi₂/Si (111) их сопротивление, в зависимости от толщины пленок, лежит в пределах $(20 \div 100) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [80]. Наиболее сильная зависимость ρ от толщины пленки наблюдается при $\theta \leq 35 \div 40 \text{ \AA}$. Электрическое сопротивление пленок CoSi₂ нами определялось четырехзондовым методом. Основные результаты измерений электрических свойств приведены в таблице 3.4 [21].

Таблица 3.4.

Значения ρ для исследованных пленок CoSi₂/Si (100)

Метод получения	Толщина пленки, \AA	T роста, К	ρ , мкОм·см	$\Phi_{\text{В}}$, эВ	Морфология и кристалличность
-----------------	------------------------------	------------	------------------	------------------------	------------------------------

МЛЭ	30	750	90	0,51	поликристалл
	30	900	45	-	н.ф., сс., 2хп
	30	1150	150	0,45	остров.
	120	860	32	0,62	ф., сс., 2хп
	120	900	20	0,67	н.ф., хс, нсс.
	200	1200	120	-	остров.
ТФЭ	120	900	22	0,67	н.ф., нсс.
	120	750	80	-	пол., н.стех.
	200	950	120	-	н.ф., сс.

ф. – фасетирование, *н.ф.* – нет ф., *сс.* – сверхструктура, *нсс.* – нет сс., *н.стех.* – нарушение стехиометрии.

Видно, что в случае совершенных пленок с $\theta \geq 100 \text{ \AA}$, независимо от метода их выращивания, значение ρ минимально и составляет 20 – 25 мкОм·см. Изменение стехиометрического состава, наличие фасетирования и сверхструктуры, нарушение морфологии и кристалличности пленки $\text{CoSi}_2(100)$ приводит к резкому росту величины удельного сопротивления. Зависимость ρ от температуры роста T_p для МЛЭ – пленок $\text{CoSi}_2(100)$ разной толщины приведена на рис. 3.13. Аналогичная зависимость получена и для ТФЭ - пленок. Из этого рисунка видно, что в интервале $T_p = 850 - 1000 \text{ K}$ значение удельного сопротивления наименьшее и находится в пределах 20 – 30 мкОм·см. Пленки, сформированные при $T_p \leq 800 \text{ K}$, обладают сравнительно высоким сопротивлением: $\rho = 60 - 70 \text{ мкОм·см}$. В случае МЛЭ – роста это объясняется недостаточной упорядоченностью структуры пленок и высокой плотностью дефектов в них. Высокое сопротивление пленок, полученных методом ТФЭ, помимо указанных выше причин, обусловлено также наличием низкотемпературных фаз силицида Co_2Si и CoSi_2 .

Резкое увеличение ρ для пленок CoSi_2 , сформированных при $T \geq 1100 \text{ K}$, можно объяснить образованием зародышей (ТФЭ - рост) или островков (МЛЭ - рост), а также обогащением поверхности кремнием, в результате диффузии кремния через пленки. По-видимому, образование островковой пленки при малых толщинах происходит сравнительно более легко, чем толстых.

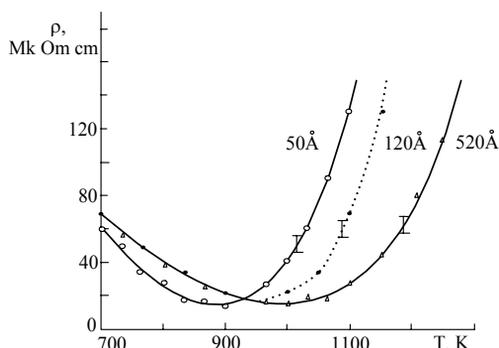


Рис. 3.13. Зависимость удельного сопротивления CoSi_2/Si (100) от температуры МЛЭ - роста.

Вследствие этого, для тонких пленок уже при $T \approx 1150 \text{ K}$ значение $\rho \leq 100 \text{ мкОм}\cdot\text{см}^2$. В случае толстых пленок ($\theta \geq 400 - 500 \text{ \AA}$) низкое удельное сопротивление $\rho \leq 40 - 50 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ сохраняется вплоть до температуры 1200 K. Для этих пленок резкое увеличение ρ наблюдается, начиная с $T \approx 1250 \text{ K}$. Анализ результатов картин ДБЭ и спектров оже – электронов показал, что рост при высоких T обусловлен не только образованием островков, но и частичным разложением CoSi_2 и испарением его компонентов с поверхности.

Оптические свойства пленок CoSi_2 исследованы с помощью ИК - спектрометра в диапазоне длин волн 1 – 4 мкм. На рис. 3.14 приведена зависимость коэффициента отражения K света от длины волны λ для МЛЭ – пленки CoSi_2 толщиной $\theta \approx 200 \text{ \AA}$. Из рисунка видно, что во всей исследуемой области длин волн света с ростом λ значение K увеличивается. Однако, в области $\lambda = 1 - 2 \text{ мкм}$ этот рост незначителен и его значение не превышает 10 – 15 %. Резкий рост K происходит, начиная с $\lambda \approx 2-2,5 \text{ мкм}$, что примерно совпадает с краем фундаментального поглощения света пленкой CoSi_2 . При $\lambda \geq 2,5 \text{ мкм}$ энергия фотона $E = h(c/\lambda)$ становится меньше, чем ширина запрещенной зоны CoSi_2 ($E_g \approx 0,5 \text{ эВ}$), следовательно, коэффициент отражения пленки увеличивается.

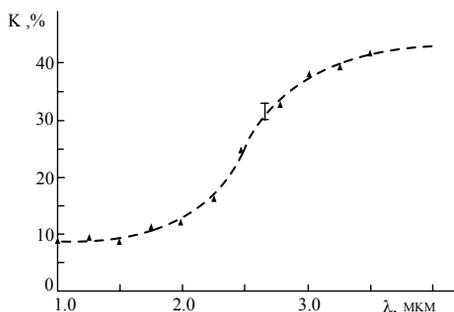


Рис. 3.14. Зависимость коэффициента отражения (K) от длины волны света (λ) для CoSi_2 с $\theta \approx 200 \text{ \AA}$.

Нами также измерялось оптическое пропускание γ структур CoSi_2/Si (100) разной толщины, сформированных методом МЛЭ при $T \approx 860 - 900 \text{ K}$ (рис. 3.15). Из рис. 3.15 видно, что с увеличением θ в интервале от $40 \div 50 \text{ \AA}$ до $150 \div 180 \text{ \AA}$, коэффициент оптического пропускания практически монотонно уменьшается.

Основной причиной уменьшения γ при переходе от Si к CoSi_2 является наличие у дисилицида свойств, характерных для металлов. При малых толщинах ($\theta \leq 30 - 40 \text{ \AA}$), из-за плохой сплошности пленки и сильного влияния подложки, линейность зависимости $\gamma(\theta)$ нарушается. При сравнительно больших толщинах пленки ($\theta \geq 150 - 200 \text{ \AA}$) значение γ приближается к γ , характерному для толстых ($\theta \geq 500 \text{ \AA}$) пленок.

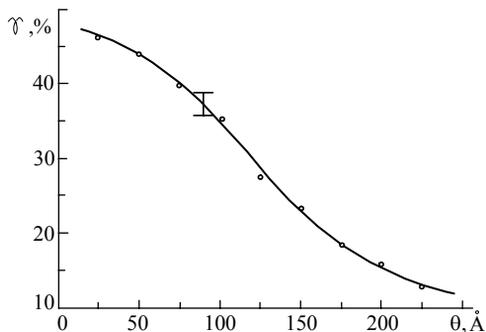


Рис. 3.15. Зависимость коэффициента оптического пропускания (γ) от толщины (θ) плёнки CoSi_2 на длине волны 1 мкм.

ГЛАВА IV. ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОК СИЛИЦИДОВ МЕТАЛЛОВ И НАНОКОНТАКТОВ К НИМ МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОТЖИГА

4.1. Исследование процесса формирования гетероструктурных плёнок $\text{Me}_x\text{Si}_y/\text{Si}$ при ионной имплантации

В работе [46] показано, что в приповерхностной области массивных кристаллов Si и GaAs можно получить тонкие многокомпонентные пленки типа BaSi, BaSi₂, NaSi₂ и Ga_xBa_{1-x}As методом низкоэнергетической ионной имплантации в сочетании с отжигом. Эти пленки имели преимущественно кристаллическую решетку подобную матрице, однако, параметры их решеток существенно (до 10 – 15 %) отличались друг от друга.

В работе [81, 82] методом ионной имплантации получены гетероструктурные пленки на поверхности монокристаллических автоэпитаксиальных пленок кремния (p - тип, $N_B=10^{18}$ см⁻³; n - тип, $N_P=10^{16}$ см⁻³). Толщина этих пленок составляет 500 – 1000 Å. Имплантация производилась ионами Ba⁺, Sr⁺, Na⁺ с энергией $E_0 = 0,5 - 5$ кэВ и дозой облучения $D = 10^{14} - 10^{17}$ см⁻². Отжиг осуществлялся высокотемпературным прогревом, импульсным лазерным излучением ($\lambda = 0,53$ мкм, длительность импульса 10 нс). Однородные по толщине многокомпонентные пленки получены при проведении ионной имплантации в сочетании с лазерным отжигом. При этом для улучшения совершенства кристаллической решетки требовалось проведение после лазерного облучения кратковременного высокотемпературного отжига. Эти пленки имели определенный состав, который зависел от типа легирующих ионов. Так, например, в случае имплантации ионов Ba наиболее устойчивые и однородные эпитаксиальные пленки имели следующий состав BaSi₂ (кратковременный отжиг проводился 10 – 15 раз при допустимой высокой температуре T_{\max} в течение 30 – 40 сек). Между гетероструктурной и исходной пленкой образовывался переходной слой.

В таблице 4.1 приводятся оптимальные режимы получения гетероструктурных пленок, для пленок Si, легированных ионами Ba. При низких энергиях ионов получены очень тонкие ($d = 30 - 40$ Å) пленки. При высоких энергиях ($E_0 \geq 3$ кэВ) ионов однородность пленок заметно ухудшалась. Поэтому для получения сравнительно "толстых" и однородных пленок энергия ионов изменялась от 5 кэВ до

1 кэВ. Доза ионов во всех случаях была близка к дозе насыщения, которая лежала в пределах $(1-6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Увеличение энергии ионов $E_0 > 5$ кэВ приводило к уменьшению концентрации легирующих ионов в области максимума распределения и увеличению коэффициента распыления поверхности.

Таблица 4.1.

Оптимальные режимы ионной имплантации и отжига для получения гетероструктурных пленок на основе Si

Исход. пленка	Ионная имплантация		Отжиг		Состав пленки	Толщина плёнок, Å	Толщ. переход. слоя, Å
	E_0 , кэВ	D , см^{-2}	W , Дж· см^{-2}	T_{max} , К			
Si	0,5	$2 \cdot 10^{16}$	1,5	1100	BaSi ₂	30 – 40	40 – 50
Si	1	$4 \cdot 10^{16}$	1,5	1400	BaSi ₂	40 – 50	40 – 50
Si	5 – 1	$6 \cdot 10^{16}$	1,8	1500	BaSi ₂	80 – 100	60 – 80

Аналогичным образом были получены эпитаксиальные пленки SrSi₂, NaSi. В таблице 4.2 приведены значения постоянной решетки многокомпонентных пленок, полученных ионной имплантацией в сочетании с отжигом (лазер.+ T_{max}).

Таблица 4.2.

Значения постоянных решеток для систем Me_xSi_y

В настоящей работе		В литературе	
Структура плёнки	a , Å	a , Å	Литература
Si	5,4	5,43	[83]
BaSi ₂	$6,45 \pm 0,1$	6,715	[83]
		6,54	[46]
NaSi	6,85	8,9	[83]
		6,545	[83]
SrSi ₂	5,9	-	-

Из этой таблицы видно, что постоянные решетки силицидных пленок существенно отличаются от постоянной решетки чистой кремниевой пленки. Это, в свою очередь, может привести к появлению значительных механических напряжений на границе раздела силицид/кремний. Однако, как показано ниже из-за наличия переходного слоя на этой границе резко уменьшаются напряжения между слоями.

Для получения информации об электронной структуре поверхности созданных пленок использован метод УФЭС. На основе анализа спектров фотоэлектронов нами определены основные

макроскопические параметры энергетических зон исследуемых пленок (таблица 4.3).

Таблица 4.3.

Параметры энергетических зон для исследуемых систем					
Исследуемая структура	Основные энергетические параметры, эВ				
	E_V	E_F	E_g	χ	V_S
Si (100)	5,1	4,7	1,1	4,0	0,3
BaSi ₂	4,0	3,9	0,7	3,3	-

Из таблицы видно, что положения потолка валентной зоны E_V и уровня Ферми E_F в случае чистого кремния существенно отличаются ($\sim 0,4$ эВ), что не характерно для полупроводников p – типа. Это отличие обусловлено возникновением на поверхности значительного изгиба зоны V_S . В случае BaSi₂ поверхностный изгиб зон практически (в пределах чувствительности фотоэлектронного спектрометра ~ 1 %) не наблюдается. При переходе от Si к BaSi₂ ширина запрещенной зоны E_g резко уменьшается. Частичная замена Si атомами металла и образование силицидов металла всегда приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны [31].

4.2. Основы технологии ультратонкого полупроводникового материаловедения

Для достижения высоких частотных характеристик транзисторов с проницаемой и металлической базой необходимо применение слоев субмикронной толщины, к которым предъявляются гораздо более высокие требования, чем к материалам для обычных низкочастотных приборов [80, 84 – 88]. Применение алюминия и его сплавов в качестве контакта невозможно в силу ограничений, связанных с характером физико-химического взаимодействия в системе алюминий-кремний.

Таким образом, возникла необходимость разработки и получения высокостабильных материалов, пригодных для создания тонкопленочных элементов СВЧ приборов и контактов к ним.

К таким материалам предъявляются специфические требования, основными из которых являются:

- малая толщина переходного слоя в системах "материал контакта – кремниевая подложка";
- неизменность, изотропность фазового состава, а следовательно, и электрофизических свойств пленки на всей площади контакта;

- морфологическое совершенство поверхности пленки;
- стабильность свойств контактов в процессе изготовления и эксплуатации, сохранение барьерных свойств по отношению к Si в широком диапазоне температур и при высоких токовых нагрузках;
- возможность контролируемого локального удаления материала с использованием прогрессивных методов "сухой" технологии травления при формировании элементов конструкции транзистора с микронными или субмикронными размерами.

В этой связи наиболее подходящим материалом для создания невыпрямляющих контактов, а также контактов с барьером Шоттки являются силициды переходных металлов.

Существуют различные методы получения совершенных контактов к тонким пленкам. Кратко остановимся на некоторых из них.

1. Метод фазового расслоения

Согласно анализу, проведенному в [89, 90], одним из способов снижения глубины взаимопроникновения атомов металла и кремния во время процесса формирования переходного слоя силицида на поверхности полупроводниковой подложки является использование в качестве исходного материала при формировании контакта к мелкозалегающему р-п - переходу пленки сплава А-В. В этом способе компонент А, взаимодействуя с кремнием, образует барьер Шоттки необходимой высоты или хороший невыпрямляющий контакт, а компонент В не вступает при этом в реакцию силицидообразования с Si подложкой. При выборе компонента В должны выполняться следующие основные требования: он должен образовывать твердый раствор с компонентом А и в определенном диапазоне температур не должен образовывать силициды.

Если в качестве компонента А использовать металл платиновой группы, то в качестве компонента В можно использовать тугоплавкий металл, так как тугоплавкие металлы, хотя и образуют силициды, но при гораздо более высоких температурах. В этом случае можно реализовать необходимый эффект "фазового расслоения" в первоначально гомогенном по составу и структуре сплаве АВ.

Образующийся в процессе отжига сплава слой силицида формирует либо барьер Шоттки, либо невыпрямляющий контакт, а слой, образованный фазой обедненной компонентой А твердого раствора, может служить эффективным диффузионным барьером. Таким образом, проблема создания надежного диффузионного

барьера может быть решена путем интегрированного во времени и по месту технологического процесса нанесения и последующего отжига. Процесс "фазового расслоения", происходящий в сплавах тугоплавких и благородных металлов сопровождается, также, существенным снижением температуры силицидообразования тугоплавких металлов и ее ростом для металлов платиновой группы.

В работе [80] получены результаты, которые позволили более детально оценить возможности использования эффекта "фазового расслоения" (ФР) для решения проблемы одновременного создания и термостабильных "мелких" контактов, и эффективных барьерных слоев.

Авторы работ [80, 91] изучили процессы силицидообразования в сплавах Pd-W и Pt-W с различной концентрацией входящих в сплавы компонентов и отметили существенное ухудшение морфологии поверхности пленок, в случае формирования в процессе ФР вольфрама WSi_2 или окиси WO в верхних слоях пленки дисилицида. Морфологическое совершенство отожженных пленок может быть улучшено при осаждении пленок на подложки, нагретые до 600 – 800 К. Наличие даже небольших следов естественного окисла кремния, присутствующих на поверхности подложки, оказывает очень сильное влияние на свойства контактного переходного силицидного слоя.

Введенные в состав наносимого сплава химическим и поверхностно-активным легированием добавки из числа металлов IV группы (Ti) способствуют восстановлению этого естественного окисла, что улучшает адгезию пленки к подложке и способствует образованию однородного по фазовому составу и электрофизическим свойствам контактного слоя силицида. Причем, электрофизические свойства невыпрямляющих контактов, полученных с использованием пленок сплава Pd-W-Ti, зависят от типа проводимости и степени легирования подложки, а также от концентрации радиационных дефектов в пленке сплава.

2. Метод осаждения многослойных композиций

Исследованию свойств субмикронных слоев силицида кобальта, полученных взаимодействием чередующихся слоев Co с химически активными металлами IV группы - Ti и Ta, посвящены работы [92, 93].

В обоих случаях промежуточные слои играли двойную роль. Они участвовали в восстановлении слоя природного окисла Si, а также в регулировании взаимной диффузии атомов Co и Si. Таким образом, образовывался равномерный граничный слой дисилицида Co [94].

В другой работе для получения "мелкого" контакта с равномерной толщиной слоя выращивался эпитаксиальный слой CoSi_2 с помощью двухслойной структуры Co/Ta . Так как равновесная растворимость в твердой фазе Ta и Co значительно меньше, чем для Ti , то имеющееся количество атомов Co , достигающих подложки через Ta -слой также ограничено, а поэтому CoSi_2 при дефиците Co может являться самой стабильной фазой.

3. Метод низкоэнергетического ионного легирования

В слоистых системах, особенно в МДП структурах, имеют место деградационные флуктационно-релаксационные термоэлектронические явления, что приводит к появлению отрицательных шумов в системе [95, 96]. Одной из причин возникновения этих явлений является образование неоднородных (метастабильные фазы) микродефектов, фаз на границе "контактирующий металл-матрица". Для уменьшения этих шумов используются различные способы создания совершенных контактов на субмикронном уровне.

По сравнению с другими технологическими приемами изготовления сверхмелких (субмикронных) p-n-переходов, ионная имплантация обеспечивает получение наилучшей воспроизводимости и однородности характеристик структур, что вполне удовлетворяет требованиям технологии создания сверхмелких контактов.

В работе [97] образцы изготавливались обычным способом с помощью окисления, фотолитографии, но для имплантации ионов B^+ часть образцов предварительно аморфизировалась ионами Ge^+ с энергией 15 кэВ и дозой $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ с целью устранения эффекта каналирования при последующей имплантации бором. Образцы после проведения имплантации быстро термически отжигались при $T = 1050, 1250$ и 1350 К в течение 10 сек в среде Ag . Металлизация осуществлялась слоями Ti (160 нм) и Al (800 нм). Послеметаллизационный отжиг производили в течение 30 сек при $T = 625 \text{ К}$ в среде Ag . Толщина аморфизированного слоя выбиралась таким образом, чтобы граница раздела "аморфный Si – кристаллический Si " в подложке находилась в области "хвоста" каналирования бора. При этом 90 % дозы введенной примеси находится в аморфизированном слое. Оптимальная толщина аморфного слоя, измеренного методом Резерфордского обратного рассеяния, равнялась 24 нм.

При использовании имплантации Co сверхнизкими энергиями переаморфизация не уменьшает глубину p-n - переходов, если используется отжиг при 1250 К, однако она увеличивает долю активируемой в процессе отжига примеси с 50 до 80 %. Наиболее

вероятно, что аморфизация повышает вероятность вхождения бора в узлы решетки. Вольтамперные характеристики диодов на кристаллических и аморфизированных образцах различаются незначительно.

В последние годы появилась серия работ [98, 99], посвященных созданию контактов на субмикронном уровне с использованием ионно-плазменной технологии и низкоэнергетической имплантации ионов активных металлов. В частности, в [46] показано, что при имплантации ионов Ba^+ в Si с $E < 1 - 2$ кэВ в приповерхностном слое кристалла образуется эффективный диффузионный барьер.

Образование диффузионного барьера весьма важно для получения хороших контактов на поверхности полупроводниковых приборов. Высококачественный контакт будет в том случае, когда нанесенный на поверхность полупроводника металл не оказывает влияния на характеристики прибора и является стабильным при различных внешних воздействиях (прогрев, лазерная обработка и др.). Контакт будет тем лучше, чем меньше высота потенциального барьера "металл-полупроводник". Как показывают эксперименты, с целью получения оптимального барьера перед нанесением контактирующего металла необходимо вводить атомы активного элемента в приповерхностные слои полупроводника ионной имплантацией. При этом протекание тока обеспечивается обычным туннелированием электронов сквозь барьер, а на поверхности образуется почти омический контакт.

Таким образом, метод низкоэнергетической ионной имплантации может иметь большие перспективы для получения надежных омических контактов к эпитаксиальным структурам.

4.3. Эмиссионные свойства и глубина зоны выхода истинно-вторичных электронов нанопленок силицидов

Определение зоны выхода истинно-вторичных электронов (ИВЭ) имеет очень большое значение не только для объяснения закономерностей вторичной электронной эмиссии из тонких пленок, но и для получения информации о длине свободного пробега медленных электронов ($E \leq 50$ эВ) в исследуемых материалах. Глубина выхода ИВЭ обычно аналитически выражается формулой [58]:

для металлов и полупроводников

$$\lambda = \frac{1,9 \cdot 10^{-7} A}{\rho \cdot z^{0,6}}$$

для диэлектриков

$$\lambda = \frac{5,2 \cdot 10^{-6} A(z_{\text{эфф}})}{\rho \cdot z_{\text{эфф}}} E_{\text{pm}}^{1,4}$$

где λ - глубина выхода ИВЭ, в см; A - атомный вес; ρ - плотность вещества, в г/см³; E_{pm} - энергия первичных электронов, соответствующая максимуму на кривой $\sigma(E_p)$.

Экспериментально λ можно определить двумя способами: а) метод эквивалентной подложки и б) метод диаграмм $\delta - \eta$ (δ - коэффициент ИВЭ, η - коэффициент неупругоотраженных первичных электронов, σ - полный коэффициент ВЭЭ). Первый метод используется, когда зависимости $\eta(E_p)$ для пленки и подложки достаточно близки друг к другу, а зависимость $\sigma(E_p)$ - существенно различается. Второй метод используется, когда значения η подложки и пленки существенно отличаются.

В нашем случае максимальное значение: $\eta_{\text{CoSi}_2} \approx \eta_{\text{Si}} \approx 0,27$; $\sigma_{\text{mCoSi}_2} = 1,8$; $\sigma_{\text{mSi}} = 1,1$. Поэтому для определения максимального значения λ использован метод эквивалентной подложки. Согласно этому методу будут сняты зависимости $\sigma(E_p)$ (или $\delta(E_p)$) для пленок разной толщины d . Начиная с определенной толщины изменения зависимости $\sigma(E_p)$ прекращаются. Эту толщину можно принять за глубину выхода ИВЭ. Отметим, что эта толщина при $E_p \leq E_{\text{pm}}$ зависит от энергии первичных электронов, т.е. в этой области с ростом E_p значение λ монотонно увеличивается. При $E_p \geq E_{\text{pm}}$ значение λ практически не меняется. Последнее является максимальной глубиной выхода и называется глубиной зоны выхода ИВЭ - λ' . Поэтому глубину зоны выхода ИВЭ можно определить из зависимости $\sigma_m(d)$. На рис. 4.1 приведены зависимости $\sigma_m(d)$ и $e\varphi(d)$ для пленки CoSi₂/Si разной толщины [100]. Видно, что в интервале $d = 50 - 100 \text{ \AA}$ с ростом d значение σ_m монотонно увеличивается. В этой области значение $e\varphi$ практически не изменяется, т.е. свойства пленок с увеличением толщины не изменяются и этот рост в основном обусловлен увеличением толщины пленки (Как будет показано в главе 6 при $d \leq 50 - 60 \text{ \AA}$ свойства пленки существенно зависят от d).

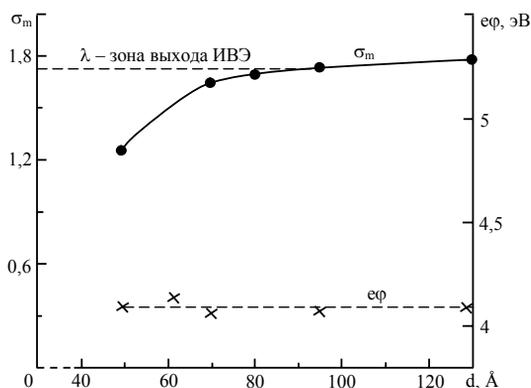


Рис. 4.1. Зависимость $\sigma_m(d)$ и $\epsilon\phi(d)$ для МЛЭ пленок CoSi_2/Si (111).

Начиная с $d = 80 - 100 \text{ \AA}$ значение σ_m существенно не меняется. Исходя из этого, можно полагать, что глубина зоны выхода ИВЭ для CoSi_2 составляет $80 - 90 \text{ \AA}$. Аналогичным образом определены λ' для МЛЭ пленки Si: $\lambda_{\text{Si}} = 100 - 120 \text{ \AA}$. Значение λ' для Si, значительно выше чем, расчетное значение $\lambda' (\lambda'_{\text{рас}} = 50 - 60 \text{ \AA})$. Это обусловлено тем, что расчетные формулы даны для поликристаллических веществ.

В таблице 4.4 приведены эмиссионные и некоторые электрофизические параметры для системы силицид/кремний ($d_{\text{пленка}} = 150 \text{ \AA}$). Из этой таблицы видно, что глубина зоны выхода ИВЭ кремния и силицидов мало отличаются друг от друга и лежат в пределах $80 - 100 \text{ \AA}$, однако значение ρ – резко отличается. Для тонких пленок силицидов ($d = 150 \text{ \AA}$) $\rho = 25 - 50 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$.

Таблица 4.4.

Эмиссионные и электрофизические параметры силицидных пленок

Силицид	$\epsilon\phi$, эВ	σ_m	Υ	λ , Å	ρ , мкОм·см	ВБШ
Si (111), n-типа	4,5	1,1	$2 \cdot 10^{-4}$	100–120	$5 \cdot 10^6$	–
CoSi_2/Si (111)	4,1	1,8	–	80 – 100	25	0,67
BaSi_2/Si (111)	3,6	2,0	$4 \cdot 10^{-4}$	80 – 100	50	0,65

Зависимость ρ от температуры для CoSi_2/Si (111) приведена на рис. 4.2. Из этого рисунка видно, что в интервале $T = 300\text{--}900$ К значение ρ практически не меняется.

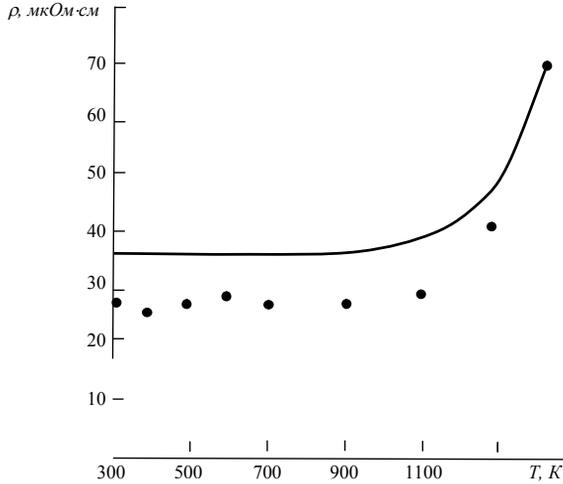


Рис. 4.2. Зависимость ρ от температуры для CoSi_2/Si (прогрев при каждой температуре 30 мин.)

Начиная с $T = 900\text{--}1000$ К наблюдается резкое увеличение ρ , что объясняется образованием островков, а также разложением CoSi_2 и испарением его компонентов с поверхности. Аналогичные данные получены и для других силицидов металлов.

ГЛАВА V. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ СИЛИЦИДНЫХ ПЛЕНОК, СОЗДАНЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

5.1. Сравнение параметров гетероэпитаксиальных структур, полученных различными методами и возможные области их практического применения

Авторами работ [28, 81, 82, 101 – 104] всесторонне изучена структура и свойства гетероэпитаксиальных и многослойных тонкопленочных систем, полученных методами термодиффузии, МЛЭ и ионной имплантации, созданы: пленки силицидов $MnSi$, $NiSi$, $PdSi$, $BaSi$, $CoSi_2$ на поверхности $Si(111)$ и $Si(100)$, двухслойные системы $CoSi_2/Si(111)$, $CoSi_2/Si(100)$, Me_xSi_y/Si , трехслойные системы $Si/CoSi_2/Si(100)$.

Сравнительный анализ характеристик приборных структур, полученных различными методами, с учетом их практического использования в приборах микроэлектроники показал следующее:

1. Метод термодиффузии, главным образом, используется для создания примесных уровней, за счет введения определенного количества примесей (обычно несколько процентов) в объем кристалла. При этом приповерхностная область кристалла оказывается очень обогащенной примесными атомами. Раньше эта область считалась пассивной и поэтому удалялась путем травливания. Однако в последние годы ряд исследователей, в том числе и автор данной работы, показали, что методом термодиффузии в приповерхностной области подложки можно создавать новые материалы. В случае Si в процессе термодиффузии в приповерхностном тонком слое формируются силициды легирующей примеси. Метод термодиффузии, заключающийся в реакционной диффузии примесных элементов в подложку в высоком вакууме, имеет следующие преимущества:

- а) простота оборудования и технологического процесса;
- б) возможность получения силицидных пленок и двухслойных систем в широком диапазоне толщин;
- в) сравнительно небольшая температура $900 \div 1300$ К процесса.

Полученные данным методом силицидные пленки могут быть использованы в качестве термо-, фоточувствительных элементов оптоэлектроники, запоминающих устройств, резонаторов различных частот.

К недостаткам данного метода получения тонких пленок и многослойных систем следует отнести:

а) невозможность контролируемого изменения фазового состава образующейся пленки;

б) невозможность создания резкой границы между пленкой и подложкой, и между слоями многослойных структур;

в) сильная диффузия и перемешивание атомов, которые могут привести к нежелательным эффектам, например к изменению свойств подложки.

В связи с этим, метод термодиффузии не всегда можно использовать для создания нанопленочных многослойных МДП, ПДП, МОП – структур.

2. Метод молекулярно–лучевой эпитаксии в настоящее время является наиболее эффективным способом создания многослойных систем.

Метод молекулярно-лучевой эпитаксии атомов пленки на подложку, осуществляющийся в специальном приборе в условиях сверхвысокого вакуума, имеет следующие преимущества:

а) возможность создания пленок с резкой границей “пленка - подложка”;

б) высокая однородность пленки, начиная с толщин $\theta = 50 \pm 100 \text{ \AA}$;

в) возможность выращивания эпитаксиальных пленок;

г) возможность реализации любого набора элементов пленки в соответствии с поставленными задачами;

д) отсутствие перемешивания атомов подложки за счет сегрегации;

К недостаткам следует отнести:

а) сложность оборудования;

б) во многих случаях необходимость создания переходных слоев из-за различия кристаллических параметров подложки и пленки и, как следствие, возникновение напряжений.

в) невозможность получения однородных ультратонких пленок толщиной $\theta < 20 \text{ \AA}$.

Несмотря на большие возможности МЛЭ, в нашем случае при его использовании возникли некоторые сложности. В частности, с использованием МЛЭ на поверхности монокристаллов Si не удалось получить однородные пленки GaAs. Для согласования параметров пленки и подложки нами создавались переходные слои методом ионной имплантации. В случае МЛЭ роста на поверхности Si пленки с близкой постоянной решетки – CaF_2 , также не удавалось создать однородную пленку с $\theta < 35 \text{ \AA}$.

3. Метод низкоэнергетической ионной имплантации

заключается в создании пленок путем имплантации положительных ионов с энергией $E_0 = 0,5 \div 5$ кэВ, с большой дозой облучения $\sim 10^{16} \div 10^{17}$ см⁻² в условиях сверхвысокого вакуума. При создании тонкопленочных структур метод ионной имплантации используется в сочетании с термическим прогревом, что позволяет получать однородные пленки толщиной $\theta = 10 \div 50$ Å. При этом между пленкой и матрицей непосредственно в процессе имплантации формируется переходной согласующийся слой толщиной $10 \div 50$ Å. В частности, при создании силицида бария BaSi методом ионной имплантации в переходном слое образуется BaSi₂. Метод ионной имплантации является эффективным способом создания тонких пленок, согласующихся слоев, ультратонких контактов. Метод имеет следующие преимущества:

- а) высокая чистота процесса;
- б) возможность контролируемого изменения элементного и фазового состава пленки;
- в) возможность реализации любого набора пленка – подложка;
- г) возможность получения тонких и ультратонких пленок;
- д) возможность изменения толщины пленки и толщины переходного слоя;
- е) возможность создания ультратонких контактов;
- ж) высокая стойкость полученных пленок к различным воздействиям.

К недостаткам следует отнести:

- а) нарушение кристаллической структуры поверхности подложки вплоть до полного разупорядочения и, соответственно, необходимость проведения постимплантационного отжига;
- б) ограниченность толщины получаемой пленки из-за трудности в наборе высокой дозы при больших энергиях имплантируемых ионов.

Результаты сравнений возможностей и областей применения различных методов для получения тонких пленок и многослойных структур приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Технологические особенности и области применения методов термодиффузии, МЛЭ и ионной имплантации

Методы	Плёнка/ подложка	Однородность пленки	Толщина пленки, Å	Толщина переходного слоя, Å	Необходимость создания согла- сующегося слоя	Возможность создания многослойных структур
Высоко- вакуумная термодиф- фузия	CoSi ₂ /Si	60%	20 – 1000	≥ 1000	нет	-
МЛЭ	CoSi ₂ /Si CaF ₂ /Si GaAs/Si	90% 90% 90%	50 – 1000 50 – 1000 100 – 500	≤ 100 ~ 100 ~ 100 – 300	нет нет да	да да да
Ионная импланта- ция	CoSi ₂ /Si	80-90%	10 – 50	5 – 20	нет	в сочетании с МЛЭ

На основе проведенного сравнительного анализа возможностей различных методов можно сказать, что наиболее хороших результатов при изготовлении приборных структур микроэлектроники, можно достичь, совместно используя методы МЛЭ и ионной имплантации.

Особенность электрических характеристик гетероструктур, в которых базовая область из кремния заключена между внешними тонкими слоями силицидов марганца (Mn₂Si₃), открывает возможность для их использования в некоторых электронных схемах. Например, связанных с измерением интенсивности освещения или температуры какой-либо среды.

Более конкретно будем исходить из вольтамперной характеристики образца Mn₂Si₃-pSi-Mn₂Si₃ (см. рис. 2.23). При его подсветке омическое сопротивление начинает увеличиваться пропорционально интенсивности освещения, в частности, в прямом направлении при освещенности 2300 лк с 5 Ом до 160 Ом [21]. Наблюдаемая зависимость дает основание изготавливать на основе таких структур датчики для измерения освещенности. Для этого структура питается от источника с ограниченным током, например, 10 мА. В таком режиме с увеличением интенсивности освещения

падение напряжения на образце будет увеличиваться с 0,05 В до 1,6 В при изменении освещенности от нуля до 2300 лк (рис. 5.1) и т.д.

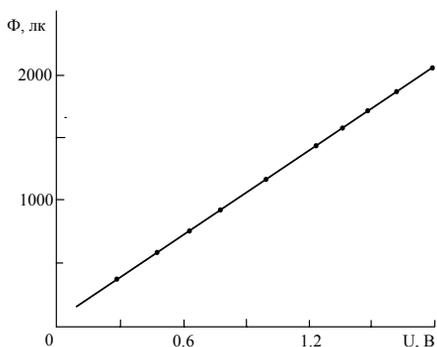


Рис. 5.1. Вольт-люксовые зависимости гетеропереходной структуры.

Другое применение тонких силицидных структур можно связать с возможностью измерения температуры какого-либо объекта. Для этой цели наиболее подходящей является структура с асимметричными контактными площадками, а именно $Mn_2Si_3/nSi/Al$. В этой структуре, как было рассмотрено выше, Mn_2Si_3 представляет собой сплошную тонкую пленку с площадью 1 см^2 , а контакт из Al имеет площадь – $0,2\text{ см}^2$. Особенность $Mn_2Si_3/nSi/Al$ -структуры заключается в том, что при освещении (до 2300 лк) его сопротивление остается неизменным, равным 10 кОм . Однако после нагрева, например до $50\text{ }^\circ\text{C}$, его величина постепенно уменьшается до $0,1\text{ кОм}$. То есть, при ограниченном напряжении питания образца увеличение тока будет пропорционально росту температуры. Калибровка кривой тока по температуре позволит определять конкретные значения величин тепловых изменений (рис. 5.2).

Несомненно, наряду с рассмотренными выше, могут быть и другие новые применения для подобных структур.

Отметим некоторые перспективные области применения тонких силицидных пленок, созданных на поверхности кристаллического Si:

1. Термо- и фоточувствительные датчики, а также приборные структуры, для изменения температуры, длины волны и интенсивности света.

2. Гетероструктурные системы типа ПМП, ПДП. При создании сверхвысокочастотных транзисторов с металлической и проникаемой базой, применяемых в УБИС, особое место имеют силициды $CoSi_2$ и

NiSi_2 . Эти силициды не только обладают металлическими свойствами, но и имеют идентичную с кремнием кристаллическую структуру.

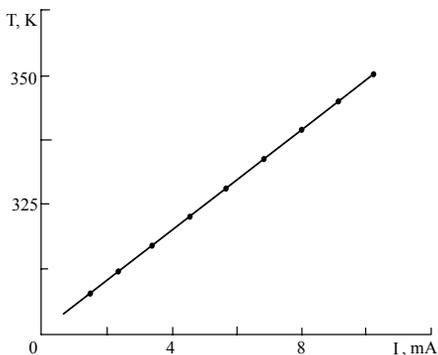


Рис. 5.2. Зависимость тока от температуры внешней среды.

3. Низкоомные контакты на поверхности кремния. Силициды, обогащенные металлами, обладают очень маленькими удельным сопротивлением ($\rho \leq 100$ мкОм·см).

При изучении электрофизических свойств формируемых тонкопленочных структур, особое внимание было уделено исследованию электропроводности эпитаксиальных слоев кремния. Пленки разной толщины создавались в одинаковых условиях: сначала эпислой Si формировался при $T \approx 950$ K, а затем эти пленки подвергались лазерному облучению с плотностью энергии $4 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ [105].

На рис. 5.3 приведена зависимость ρ от θ для $\text{Si}/\text{CoSi}_2(100)$, измерения этой системы проведены при комнатной температуре.

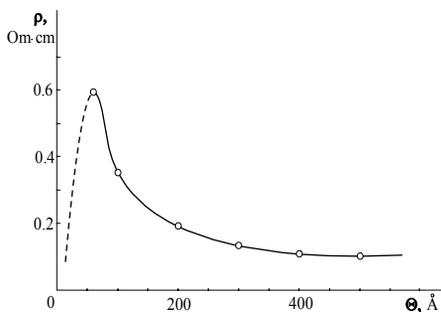


Рис. 5.3. Зависимость величины удельного сопротивления ρ от толщины θ пленки эпислой $\text{Si}/\text{CoSi}_2(100)$.

Сформированные пленки толщиной $\theta \leq 50 \text{ \AA}$ не являлись сплошными. Поэтому свойства подложки (CoSi_2) сильно влияют на свойства пленки. В этой области θ с ростом толщины пленки значение ρ быстро растет от $(15-20) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ до $\sim 0,6-0,7 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

В диапазоне $\theta \approx 50 \div 250 \text{ \AA}$ увеличение θ приводит к монотонному уменьшению ρ . В случае сплошных пленок ($\theta \geq 50 \text{ \AA}$) увеличение ρ с уменьшением θ может быть обусловлено: сильным проявлением рассеяния носителей на границах слоя; влиянием квантово-размерных эффектов (дискретизация собственных значений момента импульса в направлении нормали к поверхности), вытекающих из классической теории Фукса-Зондхаймера [106]; высокой концентрацией точечных дефектов. При этом, по-видимому, не последнюю роль играет диффузия поверхностных атомов Co в Si , которые создают электрически активные центры.

При $\theta \geq 200 \text{ \AA}$ эти факторы мало влияют на ρ , поэтому его значение с ростом θ заметно не меняется. Как видно из рис. 5.4, в случае "толстых" пленок с ростом T в интервале $T \approx 600 - 1000 \text{ К}$ значение ρ медленно, почти монотонно уменьшается, в интервале $T \approx 1000 - 1100 \text{ К}$ происходит резкое снижение ρ (в 100 - 200 раз), в интервале $T \approx 1100 - 1150 \text{ К}$ снижение ρ замедляется, а затем с дальнейшим ростом T происходит резкий рост ρ .

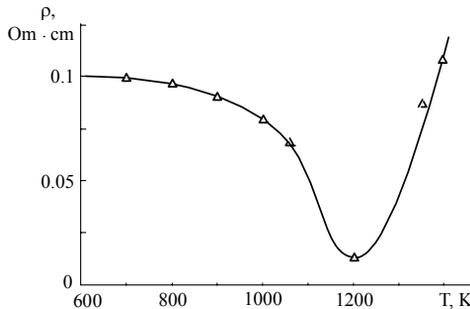


Рис. 5.4. Влияние послеростового отжига на величину удельного сопротивления пленки Si/CoSi_2 толщиной $\theta = 500 \text{ \AA}$.

Аномальное уменьшение ρ в области $T = 1000 - 1150 \text{ К}$, по-видимому, обусловлено частичным разложением CoSi_2 и интенсивной диффузией Co в пленку кремния. Результаты ОЭС показали, что при $T = 1100 \text{ К}$ в приповерхностной области пленки Si концентрация Co

составляет 3 – 4 ат.%. При дальнейшем росте Т как в пленке CoSi_2 , так и в пленке Si, кроме изменения стехиометрического состава, происходит образование островков. Начиная с $T \approx 1250 - 1300$ К наблюдается резкое снижение концентрации Co, что связано с испарением последнего с поверхности. При $T \approx 1300 - 1350$ К значение ρ приближается к характерному для матрицы (массивный монокристалл кремния).

5.2. Влияние длительных внешних воздействий на состав и свойства тонкопленочных структур

С практической точки зрения крайне важно определение оптимальных режимов получения новых многокомпонентных тонких пленок и многослойных МДП, ПДП – структур, а также выяснение стабильности их состава, структуры и свойств к длительным внешним воздействиям (прогрев, электронная бомбардировка, остаточные газы в приборе, выдержка в атмосфере воздуха). В таблицах 5.2 – 5.4 приведены оптимальные режимы создания двух и трехкомпонентных монокристаллических пленок на поверхности и в приповерхностной области пленок Si.

Из таблицы видно, что методом термодиффузии можно получить сплошные пленки силицидов толщиной от 150 – 200 Å до 800 – 1000 Å. При этом кристаллическая структура этих пленок зависит от типа силицида и во всех случаях однородность пленок не превышает более 60 – 70 %, т.е. в пленках содержится большое количество пор. Эти пленки выдерживают, при неизменном составе и структуре, значительные температурные и токовые нагрузки в течение 1,5 – 2 часов.

В случае МЛЭ роста однородность пленки составляла 80 – 90 % (таблица 5.3). Стабильность состава этих пленок к внешним воздействиям немного ниже, чем пленок полученных методом термодиффузии. Так, например, свойства МЛЭ пленки CoSi_2 толщиной 800 Å не изменяются до $T = 900$ К, а ТФЭ пленки CoSi_2 – до $T = 1000$ К. Однако в этом случае наиболее совершенные пленки создаются проведением постимплантационной импульсно-лазерной обработки в сочетании с кратковременным высокотемпературным прогревом.

Таблица 5.2

Оптимальные режимы получения силицидов металлов методом термодиффузии и значения выдерживаемых нагрузок

Пленка/ подложка	Толщина пленок, Å	Оптимальная температура, К	Однородность пленки	Кристалли- ческая структура	Предельные режимы *	
					Т _к , К	I_e^k $m\text{Å} \cdot$ cm^{-2}
CoSi ₂ /Si	50	900	островковая	кубическая	-	-
	200	950	~ 50– 60 %	кубическая	-	-
	800	950–1000	~ 60 %	кубическая	1000	2,0
Mn ₂ Si ₃ / Si ₂	100	1200	островковая	тетрагональ-ная	-	-
	800	1300	~ 70 %		1350	2,5
NiSi ₂ /Si	500	1000	~ 60 %	кубическая	1050	2,0
Pd ₂ Si/Si	500	900	~ 70 %	гексагональ-ная	1000	2,5
BaSi ₂ /Si	50	1000	островковая	кубическая	-	-
	600	1100	~ 60– 70 %	кубическая	1200	2,2

* – предельные значения Т_к и I_e^k , при которых начинается интенсивное разложение силицида.

Таблица 5.3

Оптимальные режимы получения МЛЭ пленок CoSi₂/Si и Si/CoSi₂ и значения выдерживаемых нагрузок

Пленка/ подложка	Толщина пленок, Å	Оптималь- ная тем- пература формиро- вания, К	Однород- ность пленки	Кристал- лическая структура	Предельные режимы	
					Т _к , К	I_e^k , $m\text{Å} \cdot cm^{-2}$
CoSi ₂ /Si	50	850	островковая	кубическая	900	-
	200	900	90 %	кубическая	-	-
	800	900 – 950	80 %	кубическая	1000	2,0
Si/CoSi ₂	200	900	90 %	кубическая	950	2,0

В отличие от ТФЭ и МЛЭ роста, метод ионной имплантации позволяет получить однородные сверхтонкие двух- и трехкомпонентные пленки толщиной $d = 20 - 100 \text{ Å}$ (таблица 5.4).

Таблица 5.4

Оптимальные режимы получения ультратонких пленок MeSi_2/Si методом ионной имплантации в сочетании с отжигом и значения выдерживаемых нагрузок

Пленка/ подложка	Толщина пленок	Оптимальные режимы			Однородность пленки	Кристалли- ческая структура	Предельные режимы	
		E_0 , кэВ	$W_{\text{онт.}}^2$, Дж·см ⁻²	$T_{\text{онт.}}^*$, К			T_K , К	I_e^* , mA·cm ⁻²
BaSi_2/Si	40	1,0	1,5	1100	90 %	Кубическая	1000	2,1
	100	5,0±1,0	1,8	1500	90 %	Кубическая	1100	2,3
CoSi_2/Si	30	0,5	1,7	1100	90 %	Кубическая	1000	2,1

$T_{\text{онт.}}^*$ – кратковременный (импульсный) прогрев.

При эксплуатации различных приборных структур (датчиков, детекторов, транзисторов, ИС и др.) используемые в них тонкие пленки подвергаются различным видам длительных внешних воздействий. Поэтому здесь в качестве примера приведены данные по влиянию длительного прогрева, электронной бомбардировки, выдержки в атмосфере воздуха на состав и свойств системы $\text{Me}_x\text{Si}_y/\text{Si}$.

Известно, что эмиссионные свойства материалов (тонких пленок) очень чувствительны к малейшему изменению состава, структуры и топографии их поверхности. Поэтому для определения стабильности параметров тонкопленочных структур к длительным внешним воздействиям нами в основном изучены изменения величины коэффициента ВЭЭ σ_m при прогреве и электронной бомбардировке исследуемых пленок.

На рис. 5.5 приведены зависимости $e\varphi$ и C_{Ba} от температуры прогрева BaSi_2/Si с $\theta = 40 \text{ \AA}$. Прогрев при каждой температуре продолжался в течении 30 минут. Видно, что концентрация бария и значение работы выхода практически не меняются до $T = 950 - 1000 \text{ K}$, что соответствует температуре формирования пленок BaSi_2/Si . Начиная с температуры $T = 1000 - 1100 \text{ K}$, наблюдается разложение BaSi_2 на составляющие и интенсивная десорбция Ba с поверхностных слоев.

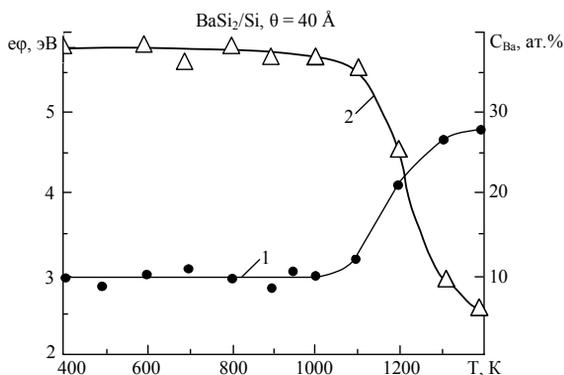


Рис. 5.5. Влияние прогрева на ϕ (1) и концентрацию атомов Ва (2) на поверхности системы BaSi₂/Si, полученной методом ионной имплантации в сочетании с отжигом.

Т.е. с дальнейшим ростом температуры концентрация бария в приповерхностной области резко уменьшается, работа выхода резко увеличивается, приближаясь к работе выхода чистого Si.

Исследования влияния прогрева при различных температурах на значение КВЭЭ показали, что прогрев при $T < T_{оп}$ практически не приводит к заметному изменению σ_m пленок, полученных различными способами в течение 100 и более часов. При прогреве при $T=T_k$ происходит очень медленное монотонное уменьшение σ_m , что объясняется частичным разложением силицида и испарением атомов металла с поверхности.

Зависимость изменения концентрации Ва от времени прогрева при различных $T = const$ показана на рис. 5.6. Видно, что при $T < 900$ К значение C_{Ba} практически не зависит от времени прогрева. При $T > 900$ К прогрев приводит к заметному уменьшению концентрации Ва в приповерхностной области BaSi₂/Si. При этом основные изменения происходят на начальном этапе прогрева (в течение 15 – 20 минут). О влиянии длительной электронной бомбардировки на значение коэффициента ВЭЭ можно судить по данным, приведенным на рис. 5.7. При плотности электронного тока менее 2 mA/cm^2 значение σ_m (следовательно, состав поверхности) практически не меняется. Увеличение j_e до $2,5 \text{ mA/cm}^2$ приводит к частичному разложению BaSi₂ и некоторому обогащению поверхности атомами бария. С дальнейшим ростом плотности электронного потока происходит более интенсивное разложение BaSi₂ на Si и Ва и десорбция Ва с

поверхности. При электронной бомбардировке основные изменения происходят в первые 2 – 4 часа облучения. В области $E_e = 0,5 - 1$ кэВ значение плотности тока j_e^k не зависит от энергии электрона (где j_e^k – плотность тока, при которой начинается разложение силицида). В интервале $E_e = 1 - 5$ кэВ с ростом E_e значения j_e^k монотонно уменьшается (рис. 5.8).

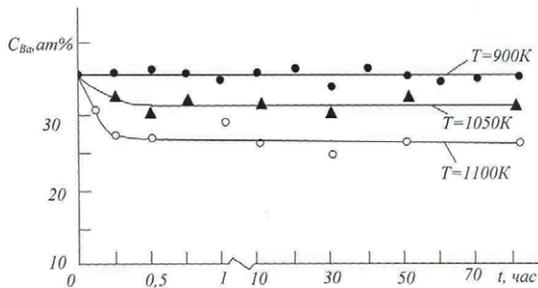


Рис. 5.6. Влияние длительного прогрева на поверхностную концентрацию атомов Ва в системе $BaSi_2/Si$ толщиной $\theta = 40 \text{ \AA}$.

При длительной выдержке силицидных пленок в атмосфере воздуха их эмиссионные свойства существенно изменяются. Это обусловлено адсорбцией атомов и молекул газов, входящих в состав воздуха (более 90 % кислорода). Толщина этих слоев составляет 5 – 6 атомных слоев. Кратковременный высокотемпературный отжиг в условиях сверхвысокого вакуума практически полностью удаляет чужеродные атомы и состав и свойства, характерные для данного силицида, полностью восстанавливаются (таблица 5.5).

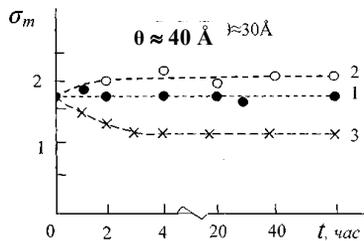


Рис. 5.7. Влияние длительной электронной бомбардировки на КВЭЭ $BaSi_2/Si$, полученного методом ионной имплантации. Плотность электронного тока $j_e, \text{ mA/cm}^2$: 1–2; 2–2,5; 3–3. $E_e=600\text{эВ}$.

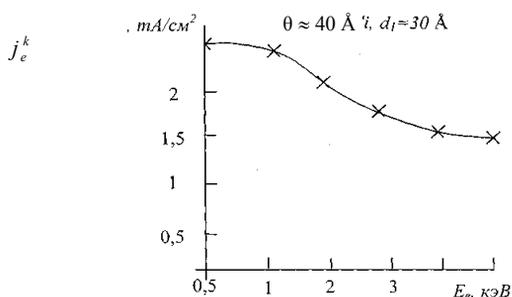


Рис. 5.8. Зависимость значений j_e^k от энергии бомбардирующих электронов.

Таблица 5.5.

Влияние выдержки в атмосфере воздуха на значение σ_m силицидных пленок

Пленка	θ , \AA	До выдержки	После выдержки *	После кратковременного прогрева при $T = 900 \text{ K}$
BaSi ₂ /Si	40	1,9	1,3	2
BaSi ₂ /Si	200	2,1	1,3	2
CoSi ₂ /Si	200	1,6	1,4	1,6

* – время выдержки образцов в атмосфере воздуха составляет более 10 часов.

ГЛАВА VI. ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ СИЛИЦИДОВ МЕТАЛЛОВ

6.1. Образование нанокристаллов и нанопленок силицидов при ионной имплантации и последующем отжиге

На рис. 6.1 приведены электронно-микроскопические снимки хорошо очищенной поверхности Si (111), легированной ионами Ba^+ с энергией $E_0 = 1$ кэВ и разными дозами [107]. Картины сняты из центра ионно-имплантированного участка. Видно, что, начиная с $D = 10^{14}$ см⁻², на поверхности Si появляются отдельные точечные участки сильно нарушенных слоев. При увеличении дозы облучения до $D \approx 2 \cdot 10^{15}$ см⁻² диаметр некоторых участков увеличивается до 10 – 15 нм.

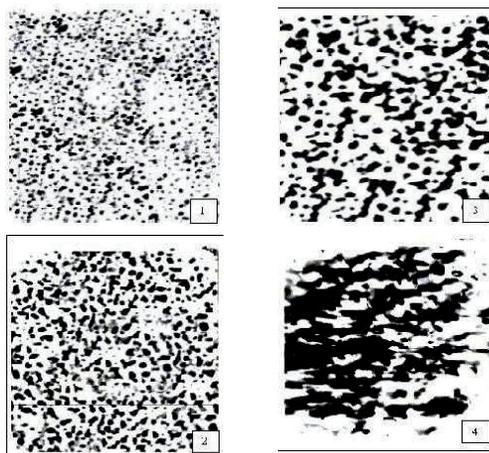


Рис. 6.1. Электронно-микроскопические картины кремния, имплантированного ионами Ba^+ с энергией 1 кэВ при D , см⁻²: 1 – $2 \cdot 10^{14}$, 2 – $6 \cdot 10^{14}$, 3 – $2 \cdot 10^{15}$, 4 – $4 \cdot 10^{16}$.

С дальнейшим ростом дозы облучения размеры и состав этих участков практически не меняются, появляются новые аналогичные предыдущим островковые фазы. При $D = (1 - 4) \cdot 10^{16}$ см⁻² происходит полное перекрытие отдельных островков и дальнейшее увеличение дозы не приводит к заметному изменению топографии поверхности.

Об этом свидетельствуют также результаты, полученные с центра ионно-легированного участка профиломером $\alpha\text{step 200}$ (рис. 6.2).

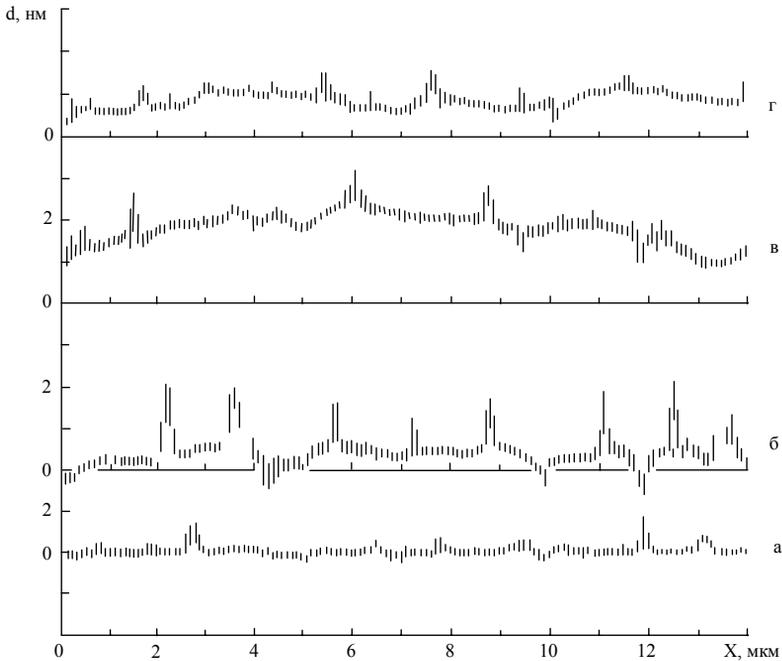


Рис. 6.2. Профилограмма снятого с поверхности Si (111), легированного ионами Ba^+ с $E_0 = 0,5$ кэВ при дозах облучения D , $см^{-2}$: а – 0; б – 10^{15} ; в – 10^{16} ; г – $4 \cdot 10^{16}$.

Видно, что на поверхности чистого кремния не имеются заметные нарушения. При невысоких дозах облучения ($D \leq 10^{15} \text{ см}^{-2}$), как указано выше, наблюдается локальное внедрение примеси, что приводит к образованию отдельных кластеров. При этом вблизи кластерных участков из-за деформации могут возникать различного рода нарушения кристаллической решетки. Все это приводит к значительному изменению рельефа поверхности. Как видно из рис. 6.2, б, диаметр площади основания кластеров может достигать до 15–20 нм (150–200 Å), а их высота составляет 3–4 нм. При дозе $D = 8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, когда уже происходит перекрывание кластерных фаз друг с другом в поверхностной области, количество микроскопических неравномерностей резко уменьшается (рис. 6.2, в). Однако при этом происходит некоторое смещение уровня всей поверхности вверх, что характерно для “разбухания” образца. Величина разбухания в среднем

составляет 2 – 3 нм (5 – 10 монослоев). Анализ полученных результатов и расчеты показывают, что доля примесных атомов, приводящая к разбуханию, составляет 10 – 15% от концентрации вводимых атомов [108]. При увеличении дозы до $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ происходит уменьшение величины разбухания на 1 – 2 нм вследствие более интенсивного распыления поверхности. Из-за неравномерного распыления поверхности вновь возникают отдельные небольшие молекулярные комплексы (рис. 6.2, з). Дальнейшее увеличение дозы не приводит к заметному изменению профилограммы.

С ростом энергии ионов E_0 число и размеры дефектных участков увеличиваются. Это, главным образом, обусловлено возникновением большего количества пор. Относительно равномерный рельеф поверхности получается при больших дозах $D = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. При этом происходит заметное (2 – 3 атомных слоев) распыление поверхностных слоев.

Одновременно методом ОЭС исследовались элементный и химический состав поверхности и профили распределения атомов по глубине ионно-имплантированного кремния. Отметим, что диаметр пучка электронов ($d \geq 100 \text{ мкм}$) на поверхности мишени значительно (в тысячу и более раз) больше, чем размеры отдельных нанокластерных участков, т.е. в этом случае получим усредненную информацию по всей поверхности. На рис. 6.3 приведена поверхностная концентрация V_a для Si, легированного ионами V_a^+ с $E_0 = 0,5 \text{ кэВ}$ разными дозами. Видно, что при $D = (2 - 4) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ концентрация V_a на поверхности Si доходит до 50–55 ат.%. Дальнейшее увеличение дозы не приводит к заметному изменению S_{V_a} на поверхности, т.е. $D = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ является дозой насыщения кремния барием. При $D = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ поверхностная концентрация бария составляет 16 – 18 ат.%. Если учесть, что при этом интегральная сумма площадей поверхности отдельных ионно-легированных участков составляет $\sim 1/4$ часть общей ионно-облученной поверхности, то можно получить, что и на поверхности отдельных кластеров концентрация V_a составляет 50 – 60 ат.%. Аналогичные данные получены при имплантации ионов Na^+ , Cs^+ и Co^+ .

Поверхностная концентрация атомов легирующей примеси зависит от энергии ионов при $D = \text{const}$. На рис. 6.4 приведены профили распределения атомов Co по глубине кремния, для Si (111), имплантированного ионами Co с разными энергиями при дозе насыщения.

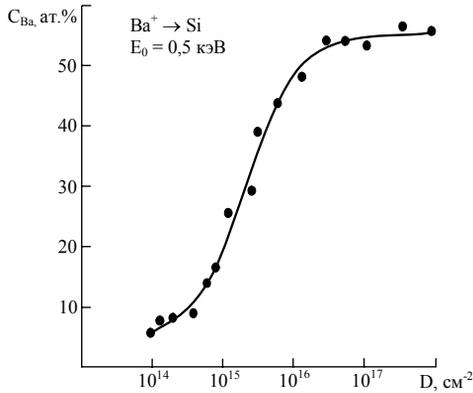


Рис. 6.3. Зависимость поверхностной концентрации Ва от дозы ионов для Si, легированного ионами Ва⁺ с E₀ = 0,5 кэВ.

Видно, что с ростом энергии ионов поверхностная концентрация Co уменьшается, а глубина проникновения ионов увеличивается. При низких энергиях ионов ($E_0 \leq 1$ кэВ) зависимость $C_{Co}(d)$ имеет ступенчатый вид, а при высоких энергиях—представляют собой кривую с максимумом. С ростом энергии ионов уменьшение C_{Co} сопровождается уширением максимума распределения ионов и сдвига его в сторону больших глубин.

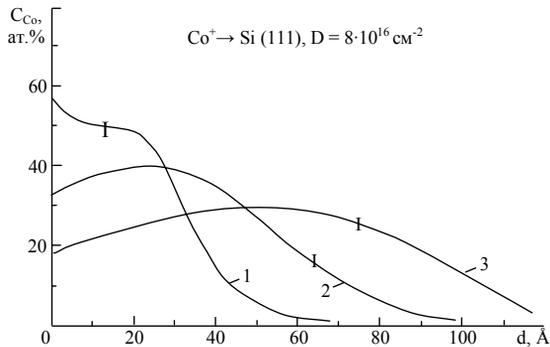


Рис. 6.4. Зависимости C_{Co} от d для Si, легированного ионами Co⁺ с энергиями E₀, кэВ: 1 – 0,5; 2 – 3; 3 – 5.

Величина энергии связи остовных электронов, расположенных вблизи валентной зоны, весьма чувствительна к изменению плотности

состояний валентных электронов. Следовательно, образование любых химических связей между атомами должно приводить к смещению положений этих основных уровней. Из рис. 6.5 видно, что при имплантации ионов бария ($E_0 = 0,5$ кэВ) в Si с ростом дозы ионов линия L_{23} кремния смещается в сторону меньших энергий, а при имплантации ионов O_2^+ - в сторону больших энергий. Это связано с тем, что образование силицидов бария сопровождается переходом электронов от атома бария к атому кремния, что и приводит к уменьшению энергии связи электронов матрицы. В случае же окиси кремния, наоборот, последний отдает свои электроны кислороду и, следовательно, энергия связи электронов кремния увеличивается [109, 110].

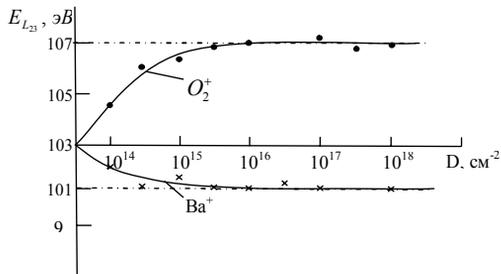


Рис. 6.5. Изменение положения пика УОЭ L_{23} кремния при имплантации ионов Ba^+ и O_2^+ с $E_0 = 0,5$ кэВ разными дозами.

Как с научной, так и практической точки зрения наибольший интерес представляет кремний, легированный с $D = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и с $D = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. В первом случае образуются аморфные нанокластеры, а во втором – сплошная аморфная нанопленка. Для получения монокристаллических нанокристаллов и нанопленок, а также для целенаправленной модификации свойств их поверхности ионно-имплантированные образцы Si подвергались постимплантационному отжигу. Ранее показано [109], что оптимальная температура прогрева Si, имплантированного ионами Ba с высокой дозой ($D \geq 10^{16} \text{ см}^{-2}$), является $T = 1200 \text{ K}$, а при лазерном облучении оптимальной оказалась плотность энергий $W = 1,6 - 2 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ [111].

На рис. 6.6 приведены концентрационные профили распределения атомов Ba по глубине для Si, имплантированного ионами Ba^+ с $E_0 = 0,5$ кэВ при оптимальной дозе $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ до и после отжига. Отжиг проводился двумя способами: длительный высокотемпературный прогрев и импульсная лазерная обработка. Видно, что до отжига концентрация Ba на поверхности доходит до 55 – 60 ат.%.

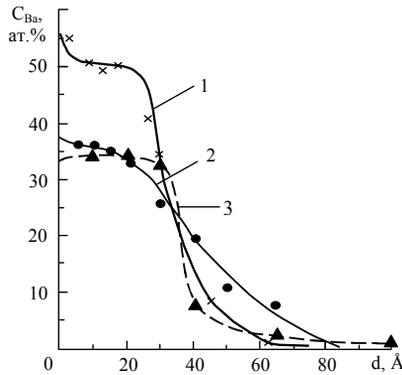


Рис. 6.6. Влияние температурного и лазерного отжига на профили распределения атомов бария по глубине для Si, имплантированного ионами Ba^+ с $E_0 = 0,5$ кэВ и $D = 6 \cdot 10^{16}$ см⁻²: 1 – до отжига; 2 – $T = 1200$ К; 3 – $W = 2$ Дж·см⁻² и кратковременный прогрев при $T = 1000$ К.

Как уже показано выше, при этом происходят аморфизация приповерхностного слоя и частичное образование соединения типа BaSi и BaSi₂. Прогрев при $T = 1200$ К в течение 30 минут приводит к полной кристаллизации приповерхностного слоя и образованию монокристаллической пленки BaSi₂ толщиной $\theta = 20 - 25$ Å. Между силицидом и матрицей формируется переходной слой толщиной $\theta = 60 - 70$ Å, где концентрация Ba монотонно уменьшается от $\sim 30 - 35$ ат.% до нуля [112].

В случае лазерного отжига монокристаллический BaSi₂ образовался при плотности энергии $W = 1,5 - 2$ Дж·см⁻² (для получения наиболее совершенной пленки необходимо было проводить после лазерной обработки кратковременный прогрев при $T = 1000$ К). В этом случае, в отличие от температурного отжига, толщина однородной пленки составляла $35 - 40$ Å, а ширина переходного слоя резко уменьшалась до $10 - 15$ Å, однако, появлялась третья слабо легированная ($C_{Ba} = 2 - 3$ ат.%) область с шириной $\sim 100 - 150$ Å.

Изменяя энергию ионов до 5 кэВ, можно было получать пленки с толщиной до 70 Å.

На рис. 6.7 приведены оже-спектры кремния, имплантированного ионами Ba^+ с $E_0 = 0,5$ кэВ, до и после прогрева. Видно, что уже при $D = 10^{15}$ см⁻² интенсивность оже-пика $L_{23}VV$ кремния ($E = 91$ эВ) резко

уменьшается и появляются новые пики ($E = 93$ и 96 эВ), характерные для силицидов типа Ba_xSi_y [113].

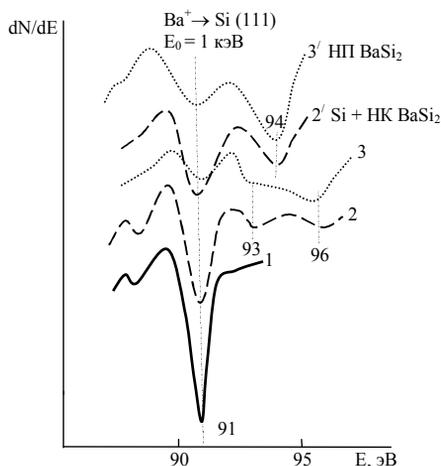


Рис. 6.7. Оже – пик $L_{23}VV$ кремния, имплантированного ионами Ba^+ с $E_0 = 1$ кэВ с разными дозами, до (2, 3) и после (2', 3') прогрева при $T = 1200$ К. 1 – чистый Si (111); 2, 2' – $D = 10^{15}$ $см^{-2}$; 3, 3' – $D = 4 \cdot 10^{16}$ $см^{-2}$.

При дозе $D = 2 \cdot 10^{16}$ $см^{-2}$ пик Si уменьшается до 8 – 10 раз, а интенсивность пиков Ba_xSi_y резко увеличивается. Как видно из рис. 6.7, положение оже – пиков Si, имплантированного с дозами 10^{15} и 10^{16} $см^{-2}$, практически не отличаются друг от друга, т.е. в обоих случаях образуется соединение $BaSi_2$ (пик при $E = 94$ эВ). Однако интенсивность оже – пика $BaSi_2$ для $D = 4 \cdot 10^{16}$ $см^{-2}$ (сплошная пленка) в три раза больше, чем для $D = 10^{15}$ $см^{-2}$, когда $BaSi_2$ формируется в виде отдельных островков. Анализ этих результатов совместно с данными, полученными методом спектроскопии УОЭ (рис. 6.8), позволяет предполагать, что в поверхностной области Si образуются отдельные участки, состоящие из соединения $BaSi_2$, кристаллическая структура и кристаллографическая ориентация которых совпадает со структурой и ориентацией подложки Si (100). Это предположение подтверждается данными, полученными спектроскопией УОЭ (рис. 6.8). Эти участки в перспективе могут использоваться как отдельные элементы ПДП-, МДП- или других структур [114].

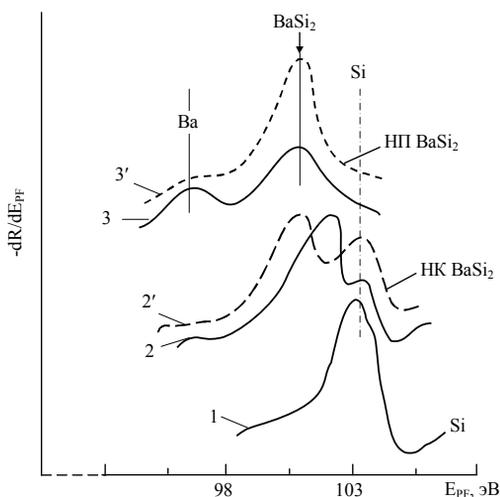


Рис. 6.8. Спектры УОЭ L_{23} – линии Si, имплантированного ионами Ba^+ с $E_0 = 0,5$ кэВ до (кривые 2, 3) и после (2', 3') отжига при $T = 1200$ К. 2, 2' – $D = 10^{15}$ $см^{-2}$; 3, 3' – $D = 4 \cdot 10^{16}$ $см^{-2}$.

Таким образом, постимплантационный отжиг Si, имплантированного ионами Ba^+ с дозами $D = 10^{15}$ $см^{-2}$ и $D = 4 \cdot 10^{16}$ $см^{-2}$, позволяет получить нанокристаллы и нанопленки $BaSi_2$, соответственно.

На рис. 6.9 приведены РЭМ картины отдельной кластерной фазы, сформированной на поверхности Si в результате имплантации ионов Ba^+ с $E_0 = 1,0$ кэВ при $D \approx 10^{15}$ $см^{-2}$, до и после отжига при $T = 1200$ К. На картине РЭМ, снятой до прогрева, обнаруживаются четыре кольцевидные области: 1 – сильно легированная (центральная) область; 2 – область, при которой концентрация Ba уменьшается от 55 ат.% до нуля; 3 – область подложки (кремния), разупорядоченного под действием ионной имплантации; 4 – неразрушенная область подложки.

В сильно легированной области содержится некоторое количество силицидов типа $BaSi$, $BaSi_2$ и избыточные атомы Ba, а в слабо легированной области – в основном несвязанные атомы Ba. После прогрева при $T = 1200$ К поверхность ионно-имплантированного кремния полностью кристаллизуется и на картине РЭМ четко обнаруживаются только две области – область силицида ($BaSi_2$) и подложки (Si). Между этими областями обнаруживается узкая область, по-видимому, обусловленная возникновением

напряжения на границе силицид – кремний из-за несоответствия постоянных решеток кремния ($a = 5,43 \text{ \AA}$) и BaSi_2 ($a = 6,71 \text{ \AA}$).

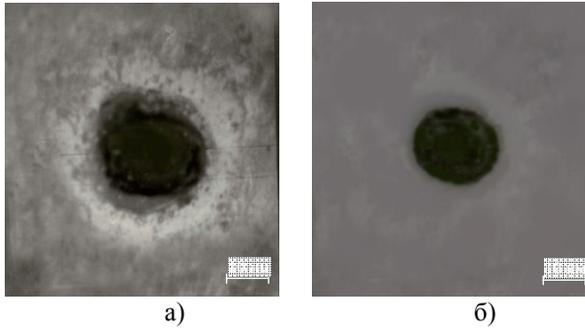


Рис. 6.9. РЭМ картины отдельной кластерной фазы, сформированной на поверхности Si при имплантации ионов Ba^+ с $E_0 = 0,5 \text{ кэВ}$, $D = 10^{15} \text{ см}^{-2}$, до (а) и после (б) прогрева.

На рис. 6.10 приведена схема образования нанокристаллов BaSi_2 на поверхности Si в процессе ионной имплантации (ИИ) и последующего отжига. Имплантация осуществлялась ионами бария с $E_0 = 1 \text{ кэВ}$ дозой $D \approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Постимплантационный отжиг проводился при $T = 1200 \text{ К}$ в течение 30 минут. Видно, что после такой обработки на отдельных участках поверхности Si образуются нанокристаллы BaSi_2 . Анализ картин РЭМ (см. вставку рис. 6.10) показал, что после прогрева форма и размеры нанокластерных участков существенно меняется.

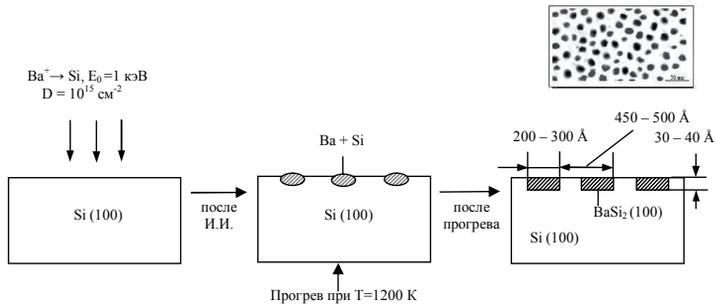
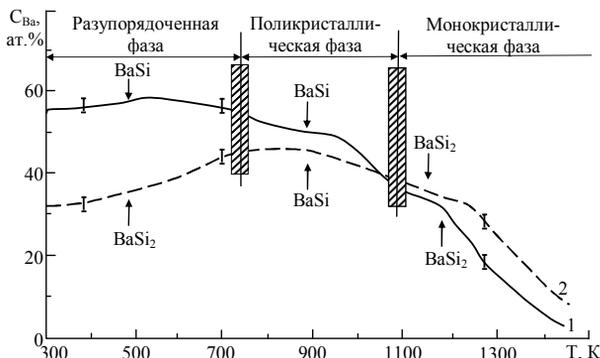


Рис. 6.10. Схема процесса образования нанокристаллов.

В частности, поверхностные размеры нанокластеров немного уменьшаются и поверхностная конфигурация всех отдельных нанокристаллов приобретает форму, близкую к окружности с диаметром $d \sim 200 - 300 \text{ \AA}$ и толщиной $h = 30 - 40 \text{ \AA}$.

Во всех границах системы BaSi – Si (боковая часть и внизу) образуется переходная область размером $\sim 50 - 100 \text{ \AA}$. Расстояние между центрами кластеров BaSi₂ лежит в пределах $400 - 500 \text{ \AA}$.

В зависимости от температуры прогрева или плотности энергии лазерного излучения состояние поверхностной области ионно-легированных образцов меняется. Для иллюстрации фазовых изменений, происходящих при прогреве, на рис. 6.11 приведена диаграмма состояний поверхности кремния, легированного ионами Ba с $E_0 = 0,5$ и 3 кэВ. Видно, что с ростом T ионно-легированные слои этих образцов постепенно переходят от аморфизированной фазы к монокристаллической фазе. При этом для кремния, легированного с $E_0 = 0,5$ кэВ, характерны следующие переходы: BaSi (аморф.) – BaSi (поликр.) – BaSi₂ (монокр.) – Si (монокр.), а для $E_0 = 3$ кэВ: BaSi₂



(аморф.) – BaSi (поликр.) – BaSi₂ (монокр.) – Si (монокр.).

Рис. 6.11. Диаграмма фазового состояния поверхности Si, легированного ионами Ba⁺ с E_0 , кэВ: 1 – 0,5; 2 – 3.

В таблице 6.1 приведены оптимальные режимы создания нанокристаллов типа MeSi₂ методом ионной имплантации и последующего отжига.

Аналогичным образом определены оптимальные режимы формирования сплошных, однородных по глубине, с минимальными дефектами пленки силицидов металлов (табл. 6.2). Отметим, что при энергии ионов $E_0 > 5$ кэВ концентрация Me в приповерхностной области Si даже при дозе насыщения существенно уменьшается и возможность образования однородной сплошной пленки типа MeSi₂

резко снижается, а при низких энергиях ионов ($E_0 < 0,5$ кэВ) результаты имплантации мало отличаются от результатов, полученных для ионного напыления. Поэтому область энергии $E_0 = 0,5 - 5$ кэВ является наиболее оптимальным для получения наноразмерных кристаллов и пленок. В работах [20, 115] для увеличения стабильности эмиссионных параметров кремниевых катодов, имплантация проводилась с вариацией энергии ионов от 5 кэВ до 0,5 кэВ.

Таблица 6.1.

Оптимальные режимы ионной имплантации и отжига для получения нанокристаллов $MeSi_2$

Ионы	E_0 , кэВ	D , см ⁻²	Силицид	Оптимальный температурный и лазерный отжиг		Поверхностный диаметр НК d , нм	Толщина НК h , нм
				T , К	$W(Дж·см^{-2}) + T'(K)$		
Ba	0,5	$8 \cdot 10^{14}$	BaSi ₂	1100	1,8 + 1000	25 – 30 20 – 30 15 – 20	30 – 35
	1,0	10^{15}		1200	1,8 + 1000		40 – 45
	5,0	10^{15}		1200	2 + 1000		50 – 60
Na	0,5	$2 \cdot 10^{14}$	NaSi ₂	1000	1,6 + 900	15 – 20 10 – 15	35 – 40
	5,0	$2 \cdot 10^{15}$		1000	1,8 + 900		60 – 70
Co	0,5	10^{15}	CoSi ₂	1000	1,8 + 900	15 – 20 10 – 15	30 – 40
	5,0	$2 \cdot 10^{15}$		1100	1,8 + 900		60 – 70

T – температура длительного отжига ($t \geq 30$ мин.)

T' – температура кратковременного отжига

Таблица 6.2.

Режимы ионной имплантации и отжига для получения сплошных пленок $MeSi_2/Si$

Ионы	E_0 , кэВ	D , см ⁻²	Оптимальный температурный и лазерный отжиг		Силицид		Топография поверхности	Ширина переходного слоя	
			T , К	$W(Дж·см^{-2}) + T'(K)$	Тип	d , Å			
Ba	0,5	$2 \cdot 10^{16}$	1100	2+1100	BaSi ₂	20-30	спл., н.ф.	30 – 40	
	3	$4 \cdot 10^{16}$	1200	2+1100		40-50		спл., н.ф.	50 – 60
	5	$6 \cdot 10^{16}$	1200	2+1200		50-60		спл., н.ф.	70 – 80
Na	0,5	$4 \cdot 10^{16}$	1000	1,7+900	NaSi ₂	25-30	спл., н.ф.	–	
	1	$4 \cdot 10^{16}$	1000	1,7+900		30-35		–	50 – 60
	3	$6 \cdot 10^{16}$	1100	1,9+1000		50-60		–	60 – 80
Co	1	$2 \cdot 10^{16}$	1000	1,8+1000	CoSi ₂	35-40	спл., н.ф.	50 – 60	

При этом приповерхностный слой максимально обогащается атомами легирующего металла, например, бария. Этот эффект играет положительную роль в случае холодных катодов (или для эмиттеров, работающих при $T \leq 900 - 1000$ К). При высоких T (или W), т.е. в случаях создания монокристаллических силицидов типа $BaSi_2$ постимплантационный отжиг удаляет все избыточные атомы бария. Поэтому в этом случае результаты, полученные при имплантации с $E_0 = 5$ кэВ и с вариацией энергии в пределах $0,5 - 5$ кэВ, практически не отличаются друг от друга.

6.2. Модель формирования нанокристаллов и нанопленок

Как уже показано выше при имплантации ионов металлов в кремний при низких дозах облучения формируются отдельные кластерные фазы, в состав которых входят соединения типа $BaSi_2$, $BaSi$ и несвязанные атомы Ba и Si . Модель расположения атомов на поверхности кластерных фаз, созданных на поверхности $Si(111)$ при $E_0 = 1$ кэВ при $D < 4 \cdot 10^{14}$ см⁻², условно показана на рис. 6.12, а. Кластерные фазы имели форму, близкую к окружности с диаметром $10 - 15$ нм, расстояние между ними $\sim 30 - 35$ нм. Увеличение дозы до $D = 2 \cdot 10^{15}$ см⁻² приводит к уплотнению атомов (молекул) в кластерных фазах и увеличению их поверхностных размеров до $1,5 - 2$ раз (рис. 6.12, б). При этом приповерхностная область полностью аморфизуется. С дальнейшим ростом дозы размеры фаз существенно не меняются. Однако появляются новые фазы. Уже при $D = 10^{16}$ см⁻² наблюдается перекрывание границ отдельных кластерных фаз (рис. 6.12, в). При $D = 4 \cdot 10^{16}$ см⁻² происходит одинаковое легирование всей поверхности и обогащение поверхности атомами Ba (рис. 6.12, г). Дальнейшее увеличение дозы не приводит к заметному изменению состава поверхности.

Теперь попытаемся создать модель поверхности Si с нанокристаллами $BaSi_2$, сформированную постимплантационным отжигом (лазерный + температурный) Si , имплантированного ионами Ba^+ с $E_0 = 1$ кэВ при дозе $2 \cdot 10^{15}$ см⁻², на основе анализа картин РЭМ, приведенных на рис. 6.9. Как видно из рис. 6.13, а, нанокристаллические фазы состоят из трех частей.

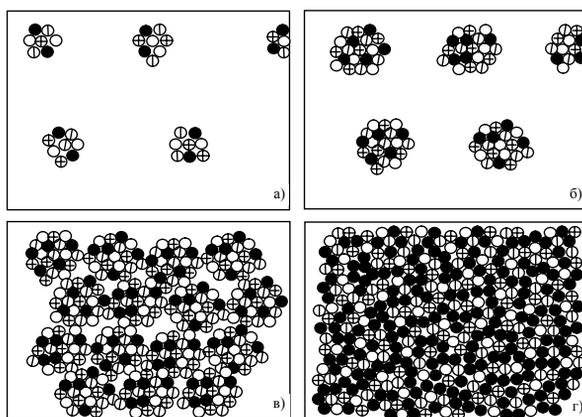


Рис. 6.12. Условная модель расположения атомов на поверхности Si (111) после имплантации ионов Ba^+ с $E_0=1$ кэВ при дозах D , cm^{-2} : а- $4 \cdot 10^{14}$, б- $2 \cdot 10^{15}$, в- 10^{16} , г- $4 \cdot 10^{16}$. -Ba, -Si, -BaSi, -BaSi₂.

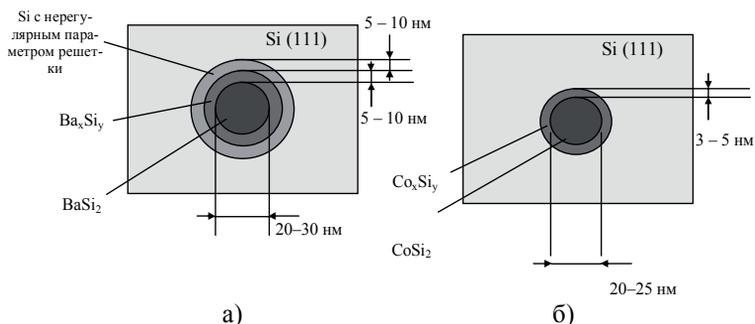


Рис. 6.13. Модель поверхности Si с нанокристаллом BaSi₂ (а) и CoSi₂ (б).

В центре с $d = 20 - 30$ нм формируются монокристаллы BaSi₂, имеющие кубическую решетку, кристаллическая ориентация которой совпадает с ориентацией подложки. Так как постоянная решетки BaSi₂ ($a = 6,54 \text{ \AA}$) резко отличается от постоянной решетки Si ($a = 5,43 \text{ \AA}$), на границе раздела BaSi₂/Si возникает деформация несоответствия. Вследствие чего вокруг этой фазы формируются две кольцевидные области. Ширина первого кольца (примыкающего к BaSi₂) составляет $\sim 5 - 10$ нм. В этой области концентрация Ba резко уменьшается от ~ 30 ат.% до $1 - 2$ ат.%. Следующее кольцо шириной $5 - 10$ нм состоит

из монокристаллов Si с нерегулярным параметром решетки. В случае CoSi_2 и NiSi_2 ширина первого кольца сужается до 3 – 5 нм, а последняя область (второе кольцо) практически отсутствует (рис. 6.13, б).

На рис. 6.14 приведена идеализированная модель расположения атомов на поверхности пленки BaSi_2 . Видно, что на каждый атом Ba приходится два атома Si.

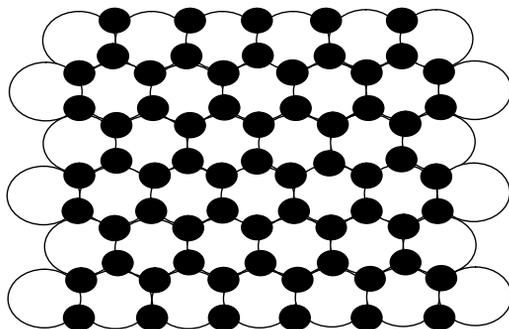


Рис. 6.14. Модель расположения атомов на поверхности пленки BaSi_2 .

Известно, что в случае силицидов по параметрам решетки к Si очень близки CoSi_2 и NiSi_2 . Состав и кристаллическая структура пленки CoSi_2/Si , полученной методом МЛЭ и методом ионной имплантации в сочетании с отжигом, мало отличались друг от друга. Однако в случае пленок CoSi_2 полученных методом высокодозной ионной имплантации ($D \geq 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) концентрация пор (отверстий) было $10^3 - 10^4$ раз ниже, чем в случае пленки полученной методом МЛЭ, т.е. в нашем случае формируются сплошные более однородные пленки CoSi_2 .

В создании модели расположения атомов на поверхности нанопленок CoSi_2/Si , полученных методом ионной имплантации, нами использована модель Алтухова и др. [70], предложенная для МЛЭ пленок. Согласно этой модели поверхность CoSi_2 (111) имеет модификации: обогащенную Co: $\text{CoSi}_2 - \text{C}$; обогащенную Si: $\text{CoSi}_2 - \text{S}$.

Исследования поверхности (111) объемного кристалла CoSi_2 показали, что существуют четыре основные структурные состояния поверхности в зависимости от состава приповерхностной области:

- $\text{CoSi}_2 - \text{C}$: 1. $\text{CoSi}_2\text{C} - 1\text{Co}$; 2. $\text{CoSi}_2\text{C} - 2\text{Si}$
- $\text{CoSi}_2 - \text{S}$: 1. $\text{CoSi}_2\text{S} - 2\text{Si}$; 2. $\text{CoSi}_2\text{S} - 3\text{Si}$

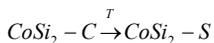
Цифры перед символом элемента означают, что на поверхности находится соответствующее число монослоев данного элемента.

Конкретная поверхностная фаза зависит как от режима роста, так и послеростовых условий. Возможные состояния конфигурации на поверхности CoSi_2 (111) изображены на рис. 6.15.

Фаза $\text{CoSi}_2 - \text{C} - 1\text{Co}$ – самая нестабильная и трудно получаемая. Она наблюдается только на поверхности объемного кристалла. В тонких эпитаксиальных пленках CoSi_2/Si имеют место только две поверхностные фазы из четырех фаз объемного кристалла:

1. $\text{CoSi}_2 - \text{C} - 1\text{Si}$,
2. $\text{CoSi}_2 - \text{S} - 3\text{Si}$

Эпитаксиальные структуры CoSi_2/Si , сформированные при пониженной температуре, имеют поверхности $\text{CoSi}_2 - \text{C} - 1\text{Si}$. При нагреве таких структур до $T = 550 - 600^\circ\text{C}$ происходит фазовый переход:



Так как данный переход связан с изменением стехиометрии, необходим приток Si на поверхность. Такой приток создается за счет открытия в пленке микроотверстий. Система $\text{CoSi}_2 - \text{Si}$: MO термодинамически более стабильна, так как имеет меньшую поверхностную энергию. Ситуация с объемным кристаллом CoSi_2 отличается тем, что отсутствует дополнительный источник Si.

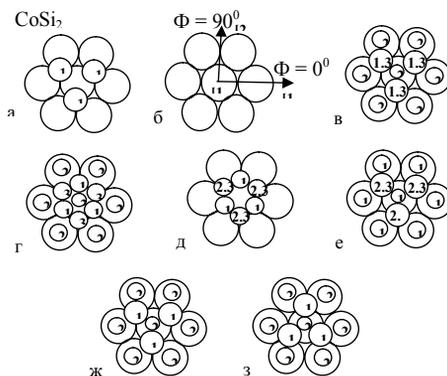


Рис. 6.15. Модели расположения атомов на поверхности: большие окружности – атомы Co, маленькие окружности – атомы Si, 1, 2, 3 – номер атомного слоя, начиная от поверхности.

- а – объемная конфигурация с поверхностным слоем Si;
- б – объемная конфигурация с поверхностным слоем Co;
- в – как в а, но с дополнительным двойным слоем Si, образующим связи со слоем Co;
- г – как в, но двойной слой повернут на 180°;
- д – как а, но с дополнительным двойным слоем Si, образующим связи с Co;
- е – как д, но двойной слой повернут на 180°;
- ж – как б, но с дополнительным слоем Si, образующим связи с Co;
- з – как ж, но двойной слой повернут на 180°.

Отметим, что в случае нанопленок CoSi_2/Si , полученных методом ионной имплантации в сочетании с отжигом, преимущественно формируются пленки с поверхностным слоем Co.

6.3. Оценка изменения параметров кристаллической решетки и энергетических зон при изменении размеров нанокристаллов и нанопленок силицидов, полученных ионной имплантацией

В работах [116, 117] установлено, что силицидные нанопленки и нанокристаллы, созданные на поверхности Si методом низкоэнергетической ионной имплантации в сочетании с отжигом, кристаллизуются в кубическую решетку, тип и кристаллографическая ориентация которых совпадает с таковыми для матрицы. Однако постоянная решетки силицидов в зависимости от типа имплантируемого иона изменялась в широких пределах: 6,54 Å для BaSi_2 и 5,35 Å для NiSi_2 .

Из-за отличия постоянных решетки силицида и кремния на их границах возникают дополнительные напряжения, и ширина переходного слоя резко увеличивается, следовательно, во многих случаях требуется создание согласующегося переходного слоя. Однако такой слой можно получать создавая только для системы пленка – подложка, а в случае нанокристаллов – невозможно. Поэтому в создании нанопленочных и нанокристаллических систем, в основном, используются материалы с близкими (одинаковыми) параметрами решетки, в частности CoSi_2 ($a=5,40$ Å), Si ($a = 5,43$ Å) и CaF_2 ($a = 5,43$ Å). В настоящее время для применения в наноразмерных технологиях среди силицидов наиболее перспективным материалом является CoSi_2 . Это, главным образом, обусловлено практическим совпадением постоянной решетки CoSi_2 с “а” Si, низким удельным сопротивлением (20 – 50 мкОм·см), низким переходным сопротивлением контакта, простотой обработки,

термодинамической стабильностью (до 400 °С), возможностью получения качественных эпитаксиальных слоев. Однако, необходимо отметить, что в наноструктурных системах параметры решетки наноматериалов могут зависеть от их размеров.

В работе [81] низкоэнергетическая ($E_0 \leq 10$ кэВ) ионная имплантация впервые использована для создания нанокристаллов и нанопленок на поверхности твердых тел, в частности на поверхности кремния. Как сказано выше, ионная имплантация, в отличие от МЛЭ и ТФЭ, позволяет получить однородные, сплошные, сверхтонкие пленки силицидов с толщиной $\theta \leq 50\text{--}60 \text{ \AA}$.

В данном разделе мы кратко остановимся на основных особенностях кристаллической и электронной структуры силицидов металлов, созданных методом ионной имплантации в сочетании с отжигом. Учитывая перспективность эпитаксиальной системы CoSi_2/Si , далее будут обсуждаться, в основном, наноструктуры этой системы.

Варьируя энергии ионов ($E_0 = 0,3 - 8$ кэВ) при оптимальной дозе ($D = (4\text{--}8) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), нами получены однородные пленки толщиной θ от 10 – 15 Å ($E_0 = 0,3$ кэВ) до 80 – 100 Å ($E_0 = 8$ кэВ). При $E_0 \leq 0,3$ кэВ структура пленок мало отличалась от структуры пленок, полученных методом твердофазной эпитаксии (поры, неоднородность поверхности). Анализ ДБЭ картин, полученных для разных толщин пленок, показал, что при уменьшении θ от 100 Å до 12–15 Å постоянная решетки CoSi_2 заметно не изменяется (табл. 6.3).

Изменение электронной структуры нанопленок CoSi_2 нами оценивалось по изменению спектров УОЭ в области малых энергий ($E_p = 1\text{--}30$ эВ) и УФЭС. На рис. 6.16 приведены фотоэлектронные спектры для пленок CoSi_2 разной толщины, полученных на поверхности Si (100) методом ионной имплантации в сочетании с отжигом. Видно, что УФЭС для пленки с $\theta > 60 - 70 \text{ \AA}$ мало отличается от спектров толстой пленки ($\theta = 500 \text{ \AA}$), полученных методом МЛЭ. С уменьшением толщины пленки начало спектра (относительно спектра толстой пленки) смещается в сторону $E_v = 0$, т.е. наблюдается увеличение фотоэлектронной работы выхода. Это увеличение при $\theta = 12\text{--}15 \text{ \AA}$ составляет $\sim 0,4 - 0,5$ эВ ($\Phi = 4,9$ для тонкой пленки; 4,5 для толстой пленки). Одновременно происходило изменение структуры кривой энергетического распределения фотоэлектронов (изменение положения и формы максимумов и минимумов), что обусловлено перераспределением валентных электронов. По-видимому, с уменьшением толщины пленок валентные электроны преимущественно концентрируются в

определенных участках валентной зоны, а в других участках – резко уменьшаются. Можно полагать, что энергетическое распределение валентных электронов будет приближаться к дискретному. Аналогичное поведение можно прогнозировать и для электронного состояния зоны проводимости [5, 118].

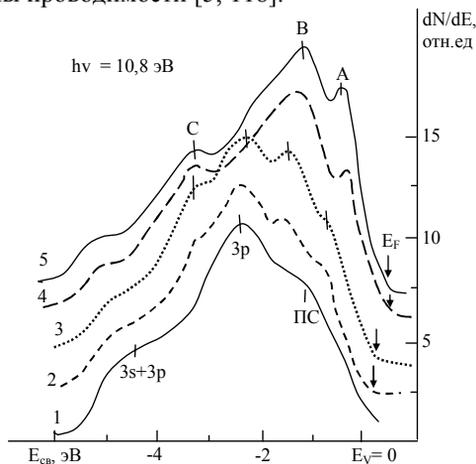


Рис. 6.16. УФЭС пленки CoSi_2/Si (100) с d, Å: 1 – 0 (подложка Si), 2 – 12, 3 – 50, 4 – 80, 5 – 120 (МЛЭ пленка).

Анализ спектров $dR/dE_p(E_p)$ показали, что при уменьшении толщины пленок до 10 – 15 Å ширина запрещенной зоны увеличивается на $\sim 0,1$ эВ, изменяются интенсивности и положения пиков, связанных с возбуждением плазменных колебаний и межзонных переходов. На рис. 6.17 приведены изменения энергии плазменных колебаний $\hbar\omega_s$ и $\hbar\omega_v$ при изменении толщины пленки CoSi_2 . Видно, что с уменьшением толщины пленок CoSi_2 концентрация валентных электронов, участвующих при возбуждении поверхностных плазмонов, увеличивается, а объемных – уменьшается (Здесь не рассматривается изменение $\hbar\omega_s$ и $\hbar\omega_v$ для подложки Si).

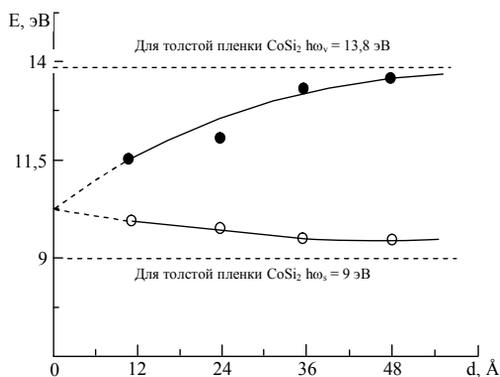


Рис. 6.17. Зависимость энергии поверхностных и объемных плазмонов от толщины

Это еще раз подтверждает, что с уменьшением размеров наноматериалов при протекании физических процессов, увеличивается доля поверхности относительно объема (При $\theta = 150 - 200$ Å относительная концентрация $N_{об}/N_{обл}$ составляет $\sim 0,001\%$, а при $\theta = 15 - 20$ Å – $0,5 - 1\%$). При $\theta \leq 5 - 10$ Å происходит ухудшение однородности пленки и изменение её стехиометрического состава. Следовательно, на энергетических спектрах появляются пики, обусловленные эмиссией электронов из подложки, и увеличивается их интенсивность. Поэтому однозначно определить причины появления отдельных пиков на спектрах УОЭ и ФЭ практически невозможно.

В таблице 6.3 приведены параметры энергетических зон и кристаллической структуры нанопленок CoSi_2/Si (111) разной толщины. Из таблицы видно, что при $\theta \leq 100$ Å параметры энергетических зон и кристаллической решетки зависят от толщины нанопленки CoSi_2 .

Таблица 6.3.

Значения Φ , E_g и “а” для пленок CoSi_2/Si (111) разной толщины

θ , Å параметр	0 (Si)	12	30	50	70	100	Толстая пленка (1000 Å)
Φ , эВ	5,1	3,6	3,6	3,6	4,1	4,5	4,5
E_g , эВ	1,1	0,6	0,6	0,55	0,5	0,5	0,5
а, Å	5,43	5,45	–	5,43	5,40	–	5,40

Более существенные зависимости физических свойств от размера наноматериалов можно ожидать в случае нанокристаллов. Как показано выше, нанокристаллические силицидные фазы нами

получены методом низкоэнергетической ионной имплантации в сочетании с отжигом (лазерный + температурный). Анализ РЭМ и ДБЭ картин позволяют полагать, что нанокристаллы силицидов металлов (BaSi_2 , CoSi_2 , NiSi_2 , NaSi_2) и их пленки кристаллизуются в кубическую решетку. При этом нанокристаллы имеют форму цилиндра (поверхность окружность). Результаты ОЭС и ДБЭ показывают, что хорошо сформированные нанокристаллы появляются, начиная с дозы ионов $D = (3 - 5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Размеры кластерных фаз CoSi_2 и их температура полной кристаллизации зависит от энергии и дозы ионов Co^+ . На рис. 6.18 приведена зависимость температуры кристаллизации приповерхностной области Si от дозы облучения ионов Co при $E_0 = 1,0 \text{ кэВ}$. Результаты экспериментов показали, что независимо от энергии ионов в области $D = 10^{14} - 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ зависимость $T_k(D)$ имеет линейный характер. Затем с ростом дозы, значение T_k экспоненциально растет и начиная с $D = (2 - 5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ практически не меняется (рис. 6.18). При высоких энергиях ионов кристаллизация происходит при высоких температурах.

Наши дальнейшие исследования зависимости $T_k = f(D)$ с использованием ОЭС позволяет предполагать следующее: при низких дозах облучения ($D \leq 10^{14} \text{ см}^{-2}$) на поверхности появляются отдельные кластерные участки и при $D = 10^{14} \text{ см}^{-2}$ их размеры составляют $\sim 3 - 5 \text{ нм}$; с ростом дозы облучения размеры этих участков увеличиваются и при $D = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ диаметр каждого участка доходит до $20 - 25 \text{ нм}$. После высокотемпературного отжига (при полной кристаллизации) поверхностные размеры ионно-легированных участков заметно (до 1,2 - 1,5 раз) уменьшаются.

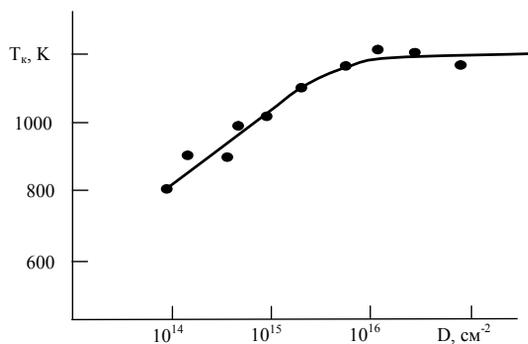


Рис. 6.18. Зависимость T_k от D для Si, имплантированного ионами Co^+ с $E_0 = 1 \text{ кэВ}$.

Наиболее достоверные данные по определению поверхностных размеров нанокристаллов получены методом РЭМ. В таблице 6.4 приведены размеры (d – диаметр поверхности, h – толщина нанокристаллов, v – расстояние между центрами нанокристаллов) и температура полной кристаллизации T_k нанокристаллов CoSi_2 , полученных имплантацией ионов Co^+ в Si с разными энергиями при дозе 10^{15} см^{-2} . Отметим, что при этой дозе ($E_0 = \text{const}$) все нанокристаллы равномерно располагаются по поверхности и имеют почти одинаковые размеры. Можно полагать, что CoSi_2 и Si имели одинаковую кристаллическую решетку, а их постоянные решетки мало отличаются друг от друга.

Используя формулу Г.Пула [119, 120]:

$$N_v = \frac{1}{3}[10n^3 - 15n^2 + 11n - 3]$$

$$N_s = 10n^2 - 20n + 12,$$

нами сделана оценка количества атомов (структурные магические числа) в нанокристалле N_v и на его поверхности N_s . Здесь n – количество слоев, наращенных на элементарной ячейке. Расчеты показали, что $N_v = 78000 - 80000$ и $N_s = 8000$. Из этого очень грубого расчета видно, что количество атомов на поверхности составляет $\sim 10\%$ от общего количества атомов в нанокристалле. Это, в свою очередь, должно привести к существенному изменению электронной структуры CoSi_2 .

Таблица 6.4.

Характерные размеры нанокристаллов CoSi_2 и их температура формирования

E_0 , кэВ	D , см^{-2}	T_k , К	d , нм	h , нм	v , нм
0,5	10^{15}	950	18 – 20	30 – 35	45 – 50
1	10^{15}	1000	15 – 18	30 – 40	45 – 50
3	10^{15}	1100	12 – 15	45 – 50	40 – 45
5	10^{15}	1150	10 – 12	50 – 60	40 – 45

Следует отметить, что эти изменения не очень ярко выражаются на спектрах УФЭ, так как особенности характерные для нанокристаллов CoSi_2 остаются на фоне особенностей, обусловленных эмиссией электронов из Si (с необлученных участков Si). Пока не существует методов, которые позволили бы явно получить информацию об электронной структуре отдельных нанокристаллических фаз, созданных на поверхности твердых тел.

Однако, проводя комплексные исследования в одинаковых условиях с использованием методов УФЭС, СУРЭ, ОЭС и СХПЭЭ высокого разрешения, можно получить ценную информацию не только о элементном и химическом составе, но и электронно-зонной структуре, а также о энергии плазменных колебаний нанокластерных и нанокристаллических фаз, состоящих всего лишь из нескольких тысяч атомов.

В частности, используя зависимости σ , R и δ от E_p в области малых энергий ($E_p = 1 - 15$ эВ) можно оценить значения E_v (потолок валентной зоны), ΔE_g (ширина запрещенной зоны), χ (средство к электрону) наноматериалов. Найдена связь структуры, хода зависимостей $\sigma(E_p)$, $R(E_p)$, $\delta(E_p)$ и соотношением величин коэффициентов с зонным строением диэлектриков и полупроводников [20, 72, 121, 122]. Значение E_v более точно можно определить также по УФЭС. На рис. 6.19 приведена начальная часть зависимости $\delta(E_p)$ для толстой ($\theta = 500 \text{ \AA}$), тонкой ($\theta = 50 \text{ \AA}$) пленки CoSi_2 , а также для нанокристалла CoSi_2 с поверхностными размерами $d = 25 \text{ нм}$.

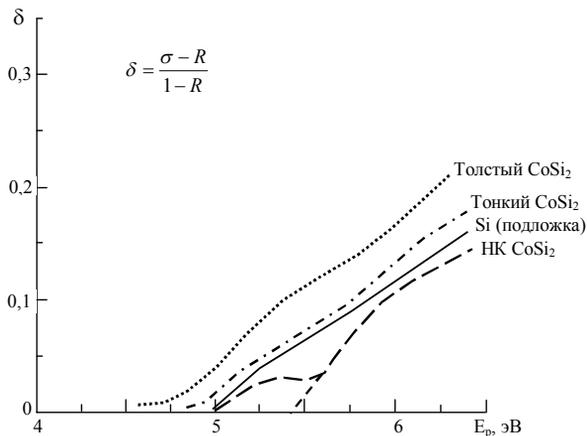


Рис. 6.19. Начальная часть зависимости $\delta(E_p)$ для Si с нанокристаллами и нанопленками CoSi_2 .

Из рис. 6.19 видно, что для толстой пленки CoSi_2 значение $E_v = 4,7$ эВ, для тонкой пленки $E_v \sim 5$ эВ, что хорошо согласуется с данными УФЭС. В случае Si + НК CoSi_2 $E_{v_1} = 5,1$ эВ и $E_{v_2} = 5,4$ эВ. Повидимому, при $E_{v_1} = 5,1$ эВ истинно-вторичные электроны начинают

эмитироваться с участков кремния и с $E_{v_2} = 5,4$ эВ к ним прибавляются электроны, эмитируемые с нанокристаллов CoSi_2 . Этим и объясняется заметный рост δ начиная с $E_{v_2} = 5,4$ эВ. В таблице 6.5 приведены оценочные значения Φ , E_g и χ для нанокристаллов CoSi_2 , полученные на основе сравнительного анализа спектров УФЭС и УОЭ.

Таблица 6.5

Параметры энергетических зон для нанокристаллов и нанопленок CoSi_2/Si

Пленка	Φ , эВ	E_g , эВ	χ , эВ
НК CoSi_2	5,4	0,9	4,5
CoSi_2 ($\theta = 1000 \text{ \AA}$)	4,5	0,5	4,0
CoSi_2 ($\theta = 30 \text{ \AA}$)	3,6	0,6	3,0

На рис. 6.20 приведена примерная энергетическая зонная структура для нанопленок и нанокристаллов CoSi_2/Si .

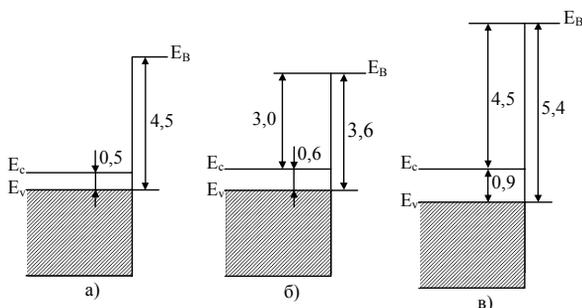


Рис. 6.20. Качественная энергетическая диаграмма CoSi_2/Si : а – пленка с $\theta = 500 \text{ \AA}$; б – пленка с $\theta = 30 \text{ \AA}$; в – нанокристалл с $d = 25 - 30 \text{ \AA}$.

Таким образом, в данной работе впервые получены сведения о параметрах кристаллической решетки и электронно-зонной структуре нанопленок и нанокристаллов силицидов металлов.

6.4. Оценка размеров нанокристаллов MeSi_2 при которых начинается туннелирование электронов

Как с научной, так и с практической точки зрения очень важно определить (оценить) размеры квантовых точек и барьеров, при которых наблюдается туннелирование электронов. В случае системы

типа Si + НК CoSi₂ туннелирование электронов приводит к резкому снижению удельного сопротивления поверхности этой системы.

Для измерения изменения удельного сопротивления ρ кремния при ионной имплантации и отжиге использована схема, представленная на рис. 6.21. Измерения ρ проводились в вакуумной установке, где производилась ионная имплантация. Диаметр ионного пучка составлял до 1,5 – 2 мм. На исследуемом образце Si предварительно создавались контактные полосы, путем напыления атомов Ni. Расстояние между полосами составляло $\sim 1 - 1,2$ мм. Ионы металлов (Co, Ba, Na) имплантировались на участки, расположенные между полосами никеля. Эта схема использована и при измерении ρ ионно-имплантированных пленок GaAs, CaF₂, SiO₂ и MgO.

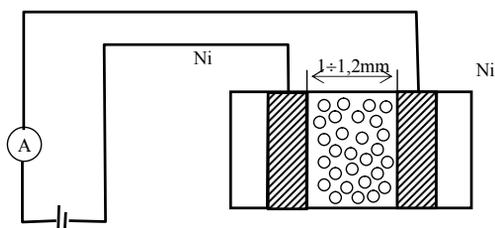


Рис. 6.21. Блок схема измерений удельного сопротивления ионно – имплантированного кремния.

Отметим, что при этом значение ρ даёт очень грубые приближенные значения, особенно при не высоких дозах облучения. Однако оно очень ценно для оценки влияния ионной имплантации на удельное сопротивление материалов и получения предварительных данных о размерах нанокластерных фаз, когда начинается туннелирование электронов.

Имплантация проводилась ионами Ba⁺ с $E_0 = 1$ кэВ разными дозами. После имплантации ионов при фиксированных дозах проводился импульсный лазерный отжиг с $W = 1,6 - 2,0$ Дж·см⁻², что обеспечивало формирование нанокристаллов BaSi₂. Значение ρ для нелегированного Si составляло ~ 10 Ом·см. Формирование отдельных кластерных фаз начиналось с $D = (2 - 4) \cdot 10^{14}$ см⁻². До дозы $D = (6 - 8) \cdot 10^{14}$ см⁻² не наблюдалось заметного изменения значения ρ (показания амперметра) Начиная с $D = 2 \cdot 10^{15}$ см⁻², наблюдалось заметное увеличение тока. Это увеличение грубо можно оценить как начало туннельного перехода электронов. При этом средний диаметр кластерных фаз BaSi₂ (квантовых ям) лежал в пределах 200 – 250 Å, а

расстояние между краями кластеров, т.е. размеры кремниевых фаз, составляло 250 – 300 Å (квантовые барьеры). С дальнейшим ростом дозы размеры кластерных фаз заметно не увеличиваются, однако между ними появляются новые кластерные фазы, что приводит к резкому уменьшению ρ . При $D \geq 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ происходит перекрытие границ кластерных фаз и поверхность полностью покрывается силицидом Ва и ρ достигает своего наименьшего значения (табл. 6.6).

Значение ρ для Si, имплантированного при $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, заметно выше, чем для BaSi₂ ($\rho = 20 - 30 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$). Это объясняется неупорядоченностью и нестехиометричностью состава приповерхностного слоя. Аналогичные результаты получены и при исследовании ρ для ионно-легированного кремния, подвергнутого оптимальному отжигу, т.е. когда образуется монокристаллические нанокристаллы и нанопленки кремния.

Таким образом, можно полагать, что квантовый характер системы кремний+НК силицида начинает проявляться, когда размеры нанокристаллов и расстояние между их краями составляют 20 – 30 нм. Это в определенной степени согласуется с теоретическими расчетами.

Таблица 6.6

Значение ρ для поверхности Si с нанокластерными фазами силицидов бария

№	$E_0 = 1 \text{ кэВ}$	Лазерный отжиг W_2 , Дж·см ⁻²	средний диаметр нанокристаллов BaSi ₂ , нм	расстояние между краями нанокристаллов, нм	S	ρ , Ом·см
1.	$D = 0 \text{ см}^{-2}$	–	–	–	S_0	10
2.	$D = 8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$	1,6	10 – 15	30 – 35	$S_0/10$	5 – 6
3.	$D = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$	1,8	20 – 25	25 – 30	$S_0/3$	10^{-1}
4.	$D = 8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$	2,0	30 – 40	10 – 15	$2S_0/3$	$8 \cdot 10^{-4}$
5.	$D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$	2,0	сплошной ионно-имплантированный слой	0	S_0	$2 \cdot 10^{-5}$

$S_0 = 1 \text{ мм}^2$, общая площадь ионно-имплантированного слоя. S – общая площадь кластерных фаз.

6.5. Оценка критических размеров нанопленок и нанокристаллов по формированию электронно-зонной структуры характерной для твердых тел

Развитие современного электронного приборостроения тесно связано с разработкой различных методов создания наноматериалов с заданными свойствами. Современные СВВ приборы типа ПЭМ, СТМ, АСМ позволяют получить ценные сведения о составе и атомной структуре этих материалов. Однако экспериментального определения электронной структуры нанопленок, нанопроволок и нанокристаллов, а также оценки их критических размеров, где начинают проявляться электронные свойства (формирование электронно-зонной структуры), характерные для макроматериалов, очень трудно решаемая задача. В данной работе мы попытались оценить критические размеры нанокристаллов и нанопленок силицидов, полученных на поверхности Si, методом ионной имплантации и отжига (лазерный отжиг + кратковременный высокотемпературный прогрев). (Методом МЛЭ получить ультратонкие однородные сплошные пленки силицидов с $d \leq 20 - 30 \text{ \AA}$ нам не удалось). Для этого совместно анализировались результаты ОЭС, СХПЭ, СУОЭ, УФЭС, ДБЭ и РЭМ. Следует отметить, что в спектрах фото- и вторичных электронов Si, снятых сразу после имплантации ионов, содержатся ряд особенностей, обусловленных неупорядоченностью структуры, наличием большого количества несвязанных атомов подложки и легирующего элемента, а также нестехиометричностью состава, что затрудняет интерпретацию полученных результатов. Поэтому здесь приведены данные только для монокристаллических нанопленок и нанокристаллов, полученных после имплантационного отжига.

Основные исследования проводились для нанопленок CoSi_2/Si (100) разной толщины: $d = 10-50 \text{ \AA}$. Эти пленки получены высокодозной ($D \geq 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) имплантацией ионов Co^+ в n – тип Si (100) в сочетании с отжигом. Энергия ионов варьировалась в пределах от 0,2 до 5 кэВ. Отжиг осуществлялся сначала лазерным облучением с плотностью энергии $W = 1,6 - 2,0 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, а затем кратковременным прогревом до $T = 1000 - 1100 \text{ К}$. При этом формировались однородные по составу эпитаксиальные пленки CoSi_2 с гладкой поверхностью. Попытки получить однородные пленки с $d \leq 10 \text{ \AA}$ путем уменьшения энергии ионов $E_0 \leq 0,2 \text{ кэВ}$ не дали желаемых результатов, так как совершенство этих пленок практически не отличалось от совершенства пленок, полученных методом

твердофазной эпитаксии (островковый рост, неоднородность, наличие разнообразных микропор и большая плотность дефектов).

Из рис. 6.16, приведенного в разделе 6.4, видно, что на КЭР фотоэлектронов, хотя имеются некоторые изменения формы и положения пиков, все особенности, характерные для “нового материала”, устанавливаются уже при толщине пленки CoSi_2 $d = 12 \text{ \AA}$. О формировании валентной зоны в сверхтонких пленках очень ценную информацию может дать спектроскопия ХПЭЭ. Известно, что чистый монокристаллический кремний представляется в виде гетеросистемы, состоящей из объемной и поверхностной фазы. Концентрация электронов в объеме кремния и в его поверхностной фазе различны из-за присутствия в поверхностном слое электронов торчащих связей. Все это приводит к появлению множества пиков потерь в спектре ХПЭ, связанных с возбуждением различных плазменных (поверхностных, объемных, кратных, гибридации) колебаний и межзонных переходов. Последние подробно изучены в различных работах, в частности в [123]. В данной работе для анализа использованы только основные пики плазменных колебаний Si $\hbar\omega_s = 10,5 \text{ эВ}$ и $\hbar\omega_v = 17 \text{ эВ}$. Присутствие на поверхности кремния тонкой пленки CoSi_2 приводит к уменьшению интенсивности пиков ХПЭЭ Si и появлению новых пиков и особенностей, характерных для CoSi_2 . Можно полагать, что появление в спектре ХПЭЭ пиков, обусловленных возбуждением коллективных (плазменных) колебаний валентных электронов, связано с формированием пленки, имеющей электронные свойства массивного материала. Как видно из рис. 6.22, в спектре ХПЭ CoSi_2/Si с $d = 12 \text{ \AA}$ при $\Delta E \approx 12 \text{ эВ}$ и $9,5 \text{ эВ}$ явно обнаруживаются пики, обусловленные возбуждением плазменных (объемных $\hbar\omega_v$ и поверхностных $\hbar\omega_s$) колебаний валентных электронов из CoSi_2 . С ростом толщины пленки значение $\hbar\omega_s$ уменьшается, а $\hbar\omega_v$ – увеличивается. При этом интенсивность пика ХПЭ кремния, обусловленного возбуждением объемных плазменных колебаний, резко уменьшается, а пик поверхностного плазмона полностью исчезает. Для толстой пленки CoSi_2 : $\hbar\omega_s = 9 \text{ эВ}$, $\hbar\omega_v = 13,8 \text{ эВ}$. Исходя из результатов УФЭС и СХПЭЭ, можно полагать, что электронные свойства, присущие для тонких однородных пленок, в силицидных нанопленках устанавливаются, начиная с $d = 10 - 12 \text{ \AA}$ (3 – 4 монослоя), а для массивных пленок – при $d \geq 50 \text{ \AA}$.

В случае трехмерных нанокристаллов, где кванто-размерные ограничения имеются со всех трех сторон однозначно ответить на вопрос какой критический размер нанокристалла, при котором

устанавливается электронная структура, характерная для макроматериалов, практически невозможно. В нашем случае (с вариацией энергии и дозы ионов) получены нанокристаллы диаметром от 10 – 12 нм до 4 – 5 мкм (островки). Из приведенных выше оже и фотоэлектронных спектров (рис. 6.7 и 6.16) видно, что в нанокристаллах с поверхностью диаметром $\sim 200 - 300 \text{ \AA}$ (толщина 50 – 60 \AA) имеются все особенности, характерные для нанопленок.

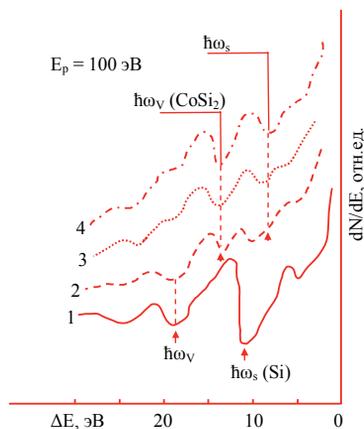


Рис. 6.22. Спектры ХПЭЭ для пленок $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ толщиной $d, \text{ \AA}$: 1 – 0; 2 – 12; 3 – 50; 4 – 120 (толстая пленка).

На рис. 6.23 приведены спектры ХПЭЭ для Si с нанокристаллами и нанопленкой CoSi_2 , полученные после отжига ионно-имплантированного Si. Видно, что в случае нанокристаллов диаметром $\varnothing = 200 - 300 \text{ \AA}$ в спектре обнаруживаются явно выраженные пики плазменных потерь как для Si, так и CoSi_2 . В случае нанокристаллов с $\varnothing = 100 - 150 \text{ \AA}$ в спектре, хотя и происходит некоторое сглаживание, в основном обнаруживаются пики для “чистого” кремния. Если учесть, что расстояние между нанокристаллами равно 500 – 600 \AA , то площадь поверхности с нанокристаллами CoSi_2 составляет всего лишь 10 – 15 % общей площади. Это обстоятельство может играть существенную роль в формировании интенсивных пиков, относящихся к кремнию. Однако, если имело бы место формирование зонно-энергетической структуры CoSi_2 , характерной для макроматериалов, в спектре, наряду с пиками

Si, должны были появляться малоинтенсивные пики данного силицида.

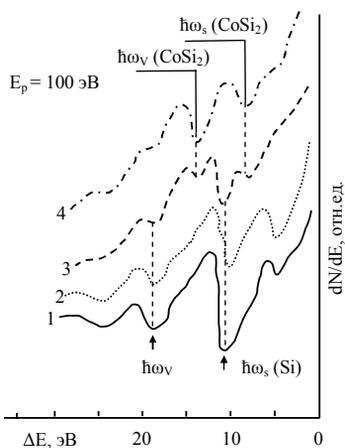


Рис. 6.23. Спектры ХПЭЭ для CoSi_2/Si : 1 – Si (111), 2 – Si + НК CoSi_2 , диаметр НК $\sim 100 - 150 \text{ \AA}$, 3 – Si + НК CoSi_2 , диаметр НК $\sim 250 - 300 \text{ \AA}$, 4 – Si + НП CoSi_2 ; толщина НК и НП во всех случаях $d = 50 - 60 \text{ \AA}$.

Поэтому мы предполагаем, что в нанокристаллах диаметром $\leq 100 - 150 \text{ \AA}$ еще не формируются электронная структура, характерная для макроматериалов.

6.6. Применение низкоэнергетической ионной имплантации для создания наноконтактов на поверхности ультратонких полупроводниковых пленок

Одной из основных проблем современного электронного приборостроения является создание надежных контактов на поверхности нанопленочных многослойных систем. Требования становятся гораздо более жесткими, если контакты создаются для “0” мерных (квантовых точек) и одномерных (квантовых проволок) наноструктур. Основные требования следующие:

- малая толщина переходного слоя металл-полупроводник;
- морфологическое совершенство пленки и неизменность фазового состава на всей площади контакта;
- стабильность свойств контактов в процессе изготовления и эксплуатации.

Удельное сопротивление омического контакта ρ должно быть меньше, чем 10^{-2} Ом·см.

В настоящее время существует несколько способов получения сверхмелких контактов на субмикронных структурах: метод фазового расслоения; метод низкоэнергетического ионного легирования; метод осаждения многослойных композиций.

Независимо от метода создания значение удельного сопротивления контакта ρ_K зависит от уровня легирования полупроводника. В контактах "металл-полупроводник" с низким уровнем легирования преобладает термоэлектронная компонента тока. В контактах "металл-полупроводник" с высоким уровнем легирования преобладает туннельная компонента тока.

Таким образом, для получения хороших омических контактов с малым ρ_K необходимы либо высокая степень легирования, либо малая высота барьера, либо, и то и другое. Основным требованием, предъявляемым к субмикронным контактам, помимо низкого ρ_K , является ограниченная глубина переходного слоя и однородность поверхности.

По сравнению с другими методами создания сверхмелких контактов, ионная имплантация обладает определенными преимуществами и обеспечивает получение хорошо воспроизводимых и однородных структур. В последние годы разработан низкотемпературный метод введения большой концентрации примеси (10^{19} - 10^{20} см⁻³) на небольшую (100 нм) глубину. В этом методе реализуется атермическая кристаллизация ионно-легированного слоя, называемого также "эффектом больших доз имплантации" [96]. Осуществляется имплантация примесей типа P, B, As в кремний с большой плотностью ионного тока (30 - 100 мкА·см⁻²). При малых дозах идет аморфизация приповерхностного слоя, а затем при больших дозах ($D \geq 10^{14}$ см⁻²) происходит ориентационная кристаллизация разупорядоченного слоя [96].

При таких дозах легирования концентрация носителей в максимуме распределения превышает 10^{20} см⁻³. Однако, при этом имплантация проводится ионами сравнительно высоких энергий ($E_0 \geq 15 \div 20$ кэВ). Это резко уменьшает плотность ионного тока затрудняет реализацию эффекта или даже делает его невозможным.

В отличие от других методов создания силицидных контактов с помощью легирования ионами (P, B и Al) нами предлагается способ основанный на имплантации ионов металлов с низкой энергией ($E_0 \leq 2 - 3$ кэВ) и высокой дозой ($D \geq 10^{16}$ см⁻²).

Для напыления контактирующего металла на поверхность Si сначала создаются эпитаксиальные нанопленки силицида с толщиной $\theta \leq 50 - 100 \text{ \AA}$. Для уменьшения ширины переходного слоя силицид – кремний выбирается силицид постоянной решетки “а” которого близка к “а” кремния (CoSi_2 и NiSi_2). Анализ нанопленок CoSi_2/Si и NiSi_2/Si , выращенных различными методами (ионная имплантация, твердофазная эпитаксия (ТФЭ), реактивная эпитаксия (РЭ) и молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ)) показывает, что их морфология, стехиометрия, профили распределения атомов и электрофизические свойства критическим образом зависят от способа и условий роста.

На рис. 6.24 представлен концентрационный профиль распределения Co по глубине кремния имплантированного ионами Co^+ с $E_0 = 1 \text{ кэВ}$ при дозе насыщения $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ до и после отжига. Видно, что лазерный отжиг с $W \approx 2,2 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ приводит к образованию тонкого ($d = 40 - 50 \text{ \AA}$) эпитаксиального слоя силицида. Удельное сопротивление этого слоя составляло $(20 - 30) \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

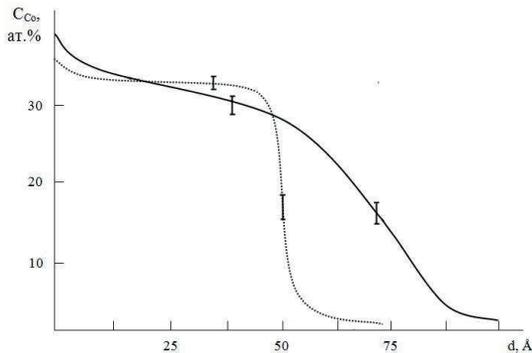


Рис. 6.24. Зависимость C_{Co} от d для Si, легированного ионами с энергией 1 кэВ при $D \approx 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. 1 – до отжига; 2 – после лазерного отжига с $W = 2,2 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$.

Нами в разделе 3.1 (рис. 3.2) показано, что поверхность пленки CoSi_2/Si является гладкой и в ней не обнаруживаются неровности, характерные для повышенной концентрации дислокаций или других дефектов и нарушений, связанных с возникновением напряжений.

Аналогичные исследования проводились и для тонких пленок ($\theta = 100 \text{ \AA}$) CoSi_2/Si полученных другими методами эпитаксии. В случае МЛЭ роста на поверхности эпитаксиальных пленок $\text{CoSi}_2/(100)\text{Si}$ при

сравнительно больших скоростях роста ($\sim 2 \text{ \AA}/\text{сек}$) и не очень высоких температурах осаждения (менее 600°C), наблюдались атомные поверхностные структуры типа $(100)\text{CoSi}_2(2\times n)$, см. рис. 6.25, а. При повышении температуры осаждения наблюдался структурный переход $(100)\text{CoSi}_2(2\times n) \rightarrow (100)\text{CoSi}_2(1\times 1)$, см. рис. 6.25, б [124]. Концентрационные профили распределения атомов Co в пленках CoSi_2 с $\theta = 100 \text{ \AA}$ полученных методом МЛЭ при $T = 900$ и ТФЭ при $T = 950 \text{ K}$ приведены на рис. 6.26. Видно, что в обоих случаях эпитаксии на поверхности пленки CoSi_2 концентрация Co значительно меньше, чем в “объеме”, т.е. поверхность обогащается атомами Si. Это в основном обусловлено тем, что в этих пленках имеется множество микропор и отверстий. Следовательно, в процессе эпитаксиального роста CoSi_2 происходит обогащение ее поверхности атомами кремния диффундирующих из подложки.



Рис. 6.25. а – ДБЭ CoSi_2/Si поверхностные структуры типа $(100)\text{CoSi}_2(2\times n)$.



Рис. 6.25. б – ДБЭ от поверхности CoSi_2/Si структурный переход $(100)\text{CoSi}_2(2\times n) \rightarrow (100)\text{CoSi}_2(1\times 1)$.

Сравнение рис. 6.24 и 6.26 показывает, что в случае ионной имплантации в сочетании с отжигом на поверхности Si формируются сплошные однородные нанопленки CoSi_2 . Вследствие чего не происходит заметной диффузии Si к поверхности. Что касается ширины переходного слоя $\text{CoSi}_2 - \text{Si}$ (подложка) в случае МЛЭ – роста и ионной имплантации значительно меньше, чем в случае ТФЭ

– роста. При $\theta \leq 50 - 100 \text{ \AA}$ ТФЭ и МЛЭ пленки имеют островковый характер.

Исследовалась основная характеристика контакта – удельное сопротивление переходного слоя и его зависимость от температуры. Необходимость знания такой зависимости прежде всего связано с технологическими процессами получения р-п переходов, гетероструктур, контактов и транзисторов в целом.

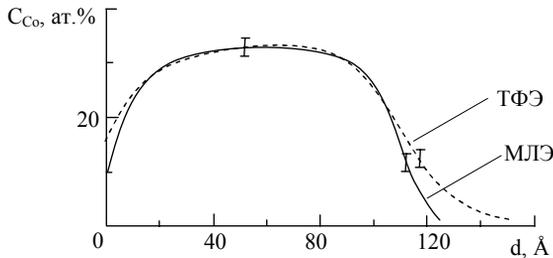


Рис. 6.26. Концентрационные профили распределения атомов Co по глубине системы CoSi_2/Si , полученных методами МЛЭ и ТФЭ. В обоих случаях толщина пленок $\theta = 100 \text{ \AA}$.

Все эти процессы сопровождаются прогревом системы до определенной температуры. На рис. 6.27 приведена зависимость $\rho(T)$ для приповерхностного силицидного слоя, полученного имплантацией ионов Co^+ в кремний в сочетании с лазерным отжигом. Видно, что эта зависимость имеет минимум в области $T \approx 900 - 1000 \text{ K}$ ($\rho_{\min} = 18 - 20 \text{ Ом}\cdot\text{см}$). При низких температурах значение ρ сравнительно высокое. Это в основном связано с адсорбцией на поверхность атомов различных газов и некоторой диффузией их в приповерхностную область. Увеличение ρ при $T \geq 900 \text{ K}$ связано с разложением CoSi_2 и уменьшением Co на поверхности. Малое значение удельного сопротивления системы CoSi_2/Si , полученных методом ионной имплантации обуславливается как высокой степенью легирования приповерхностного слоя, так и малой высотой барьера Шоттки. Таким образом, предварительная имплантация ионов Co^+ в Si позволяет получить достаточно однородные сплошные пленки CoSi_2 и следовательно надежные омические контакты. Толщина пленки CoSi_2 зависит от энергии ионов и можно изменять в пределах от ~ 30 до 100 \AA (Таблица 6.7).

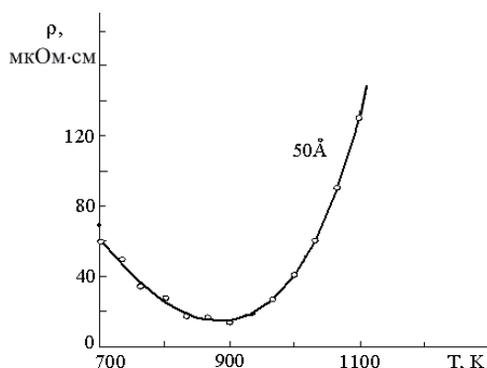


Рис. 6.27. Зависимость удельного сопротивления $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ от температуры МЛЭ-роста.

Таблица 6.7.

Оптимальные режимы получения ультратонких пленок CoSi_2/Si методом ионной имплантации в сочетании с лазерным отжигом

Пленка/п одложка	Оптимальные режимы			$d, \text{ \AA}$	$\rho,$ $\text{мкОм}\cdot\text{см}$	$\theta, \%$	Морфоло-гия, крис- талличность
	$E_0,$ кэВ	$D, \text{ см}^{-2}$	$W,$ $\text{Дж}\cdot\text{см}^{-2}$				
CoSi_2/Si (111)	0,5	$4 \cdot 10^{16}$	2	30–40	30–50	90–95	нет фасет. 1 x 1
	1	$6 \cdot 10^{16}$	2,2	40–50			
	5	$8 \cdot 10^{16}$	2,4	80–90			

На рис. 6.28 приведены темновые и световые (до 4300 лк) вольтамперные характеристики для нанопленочной системы $\text{CoSi}_2 - n\text{Si} - \text{Al}$. Алюминиевые контакты напылялись на поверхность $n\text{Si}$ имплантированного ионами Co^+ с $E_0 = 3 \text{ кэВ}$ при дозе $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ ион}\cdot\text{см}^{-2}$ после лазерного отжига. Подсветка структуры со стороны Al-контакта до освещенностей 4300 лк не оказывает влияния на вид кривых (см. раздел 2.6). Совпадение в ВАХ системы $\text{CoSi}_2 - n\text{Si} - \text{Al}$ прямой и обратной ветви свидетельствует об идентичности физических параметров образцов в обоих направлениях.

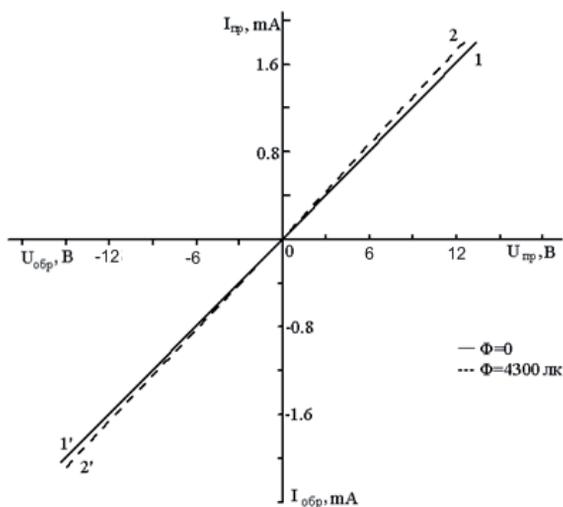


Рис. 6.28. Световая (1) и темновая (2) вольтамперные характеристики Al-nSi-CoSi₂-структуры.

Таким образом, для получения надежных омических контактов на поверхности полупроводниковых нанопленок нами предлагается следующий способ: имплантация ионов активных металлов с низкой энергией в нанопленки (ионы направлены под определенным углом, чтобы исключить каналирование); отжиг (прогрев или лазерная обработка) системы; напыление атомов контактирующего металла.

6.7. О механизме формирования нанопленок CoSi₂/Si в процессе постимплантационного отжига

В настоящее время в создании различных приборов микро-, опто- и нанoeлектроники широко используются тонкие и сверхтонкие многослойные эпитаксиальные пленки типа МП, ПДП, МДП, а также нанокристаллические фазы периодически расположенные на поверхности полупроводниковых или диэлектрических пленок формирующих системы МП, ПД, МД (например, Si с НК CoSi₂, CaF₂ с НК Ca и др.). В создании нанозэпитаксиальных комбинаций большие перспективы имеют материалы с кубической решеткой (Si, Ge, флюорита металла, A^{III}B^V, A^{II}B^{VI} и др.) [124, 125]. В случае создания гетероструктур-ных систем на основе наноразмерных материалов к подложке и выращиваемым пленкам предъявляются особые

требования, в особенности к структурным и энергетическим параметрам.

Наноэпитаксиальные гетероструктуры и сверхрешетки в основном получают методом МЛЭ в сочетании с литографией [37]. Среди используемых в электронике пленочных систем наиболее близкими структурными параметрами обладают Si (полупроводник), CoSi_2 (металл) и CaF_2 (диэлектрик). Рассогласование их параметров кристаллической решетки не превышает 0,6 – 0,7 %. Несмотря на это при МЛЭ росте пленок CoSi_2 на поверхности Si до 50 – 60 Å наблюдается островковый рост, при этом размеры островков во многих случаях резко отличаются друг от друга. Это требует перед эпитаксией создания буферных слоев. При эпитаксиальном росте наноразмерных структур существует проблема подложек, в особенности для соединений с кристаллической структурой цинковой обманки и каменной соли ($\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$). С учетом низкой стоимости, кристаллического совершенства и стабильности к внешним воздействиям в качестве подложек для уникальных соединений можно использовать монокристаллы кремния. При наличии рассогласования постоянных решетки на поверхности кремния создаются буферные слои фторидов щелочноземельных металлов. Для каждого бинарного полупроводника имеется свой оптимальный вариант буферного покрытия.

В последние годы для получения различных приборных наноструктур часто используется метод низкоэнергетической ионной имплантации. В предыдущих разделах данной монографии мы показали, что этот метод в сочетании с отжигом позволяет получить не только барьерные слои и омические контакты, но и является эффективным средством создания нанокристаллических фаз и нанопленок с толщиной $\leq 50 - 100$ Å.

В данном разделе монографии мы попытаемся выявить механизм формирования наноструктур CoSi_2 при отжиге Si имплантированного ионами Co.

На рис. 6.29 приведены профили распределения атомов Co в Si, имплантированного ионами Co^+ с энергией $E_0 = 0,5$ кэВ при дозе облучения $D = 6 \cdot 10^{16}$ см⁻².

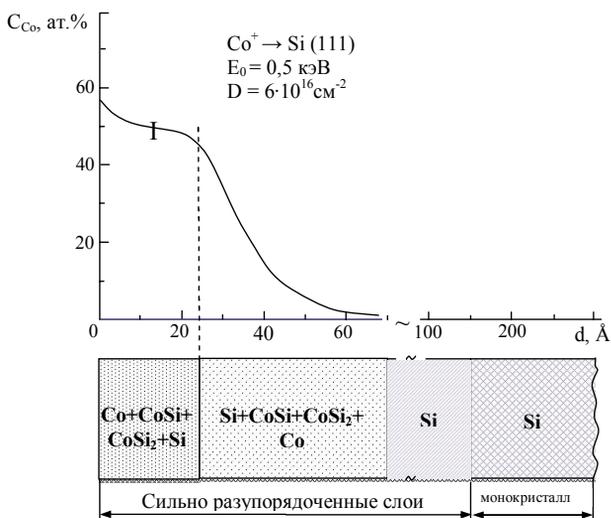


Рис. 6.29. Профили распределения атомов Co в Si, имплантированного ионами Co^+ с энергией $E_0 = 0,5 \text{ кэВ}$ при дозе облучения $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Из рисунка видно, что концентрация Co на поверхности и в приповерхностной области до глубины 25 – 30 Å составляет 50 – 55 ат.%. Начиная с глубин $d = 30 \text{ Å}$ до 60 – 70 Å концентрация Co уменьшается до нуля и эта область Si также является сильно разупорядоченной. Разупорядочение слоев Si простирается до глубин 120 – 150 Å. В сильно легированной области Si содержатся соединения типа CoSi, CoSi_2 (~ 30 – 40 ат.%) и большое число избыточных атомов Co.

Прогрев ионно-имплантированного Si приводит к перераспределению атомов Co в приповерхностной области Si за счет диффузии (рис. 6.30). Прогрев при каждой T продолжался в течении 30 мин. До $T = 800 \text{ К}$ диффузия атомов Co в основном происходит вглубь мишени. При этом одновременно может происходить диффузия Si из разупорядоченных слоев Si к поверхности. Вследствие этого резко увеличивается концентрация силицида типа CoSi (до 40 – 50 ат.%), а концентрация CoSi_2 заметно не меняется.

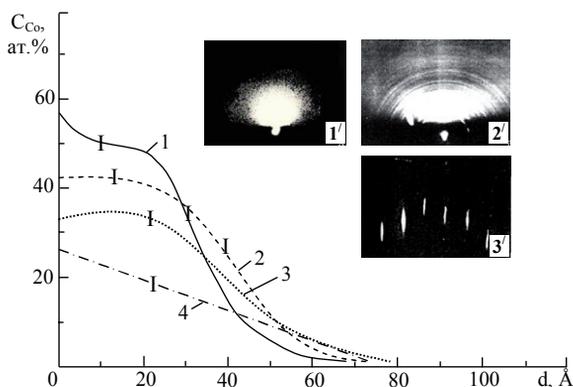


Рис. 6.30. Зависимости $C_{Co}(d)$ полученных после прогрева Si имплантированного ионами Co^+ с $E_0 = 0,5$ кэВ при $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$: 1 – $T=300\text{K}$, 2 – 900 K , 3 – 1100 K , 4 – 1300 K . На вставке ДБЭ картины.

Увеличение T до 900 K приводит к некоторой кристаллизации приповерхностного слоя и увеличению наблюдающихся диффузий Co и Si . По видимому при $T \leq 900\text{ K}$ не происходит заметной десорбции Co с поверхности, т.к. площадь под кривой зависимости $C_{Co}(d)$ пока еще остается постоянной. Начиная с $T = 900\text{ K}$ с ростом T резко увеличивается концентрация соединений типа $CoSi_2$ и наблюдается некоторая кристаллизация разупорядоченных слоев (рис. 6.30, вставка 2'). При $T = 1100\text{ K}$ формируется эпитаксиальная пленка $CoSi_2$ с толщиной $\sim 30 - 35\text{ \AA}$ и переходной слой с $\theta = 40 - 50\text{ \AA}$ (рис. 6.30, вставка 3').

Отметим, что о механизме формирования эпитаксиальных слоев силицидов металла в процессе постимплантационного отжига пока еще не имеются достоверных сведений.

Однако, мы опираясь на наши исследования и результаты других авторов предполагаем, что здесь главную роль играет вакансионный механизм. По-видимому уже при $T = 800\text{ K}$ начинается кристаллизация деформированных слоев Si и переходного слоя. В этих слоях имеется большое число дефектов связанных с наличием вакансий и межузельных атомов кремния. С ростом температуры эти вакансии частично заполняются атомами Co , а межузельные атомы Si диффундируют к поверхности Si , образуя стабильные соединения $CoSi_2$.

Этот процесс продолжается до $T = 1050 - 1100\text{ K}$, когда формируется монокристаллическая пленка $CoSi_2$. Состав пленки

практически не меняется до $T = 1200$ К. Дальнейшее увеличение T приводит к разложению CoSi_2 и испарению Co с поверхности и приповерхностных слоев (рис. 6.30, кривая 4). Наиболее однородные пленки CoSi_2 получены при лазерном отжиге ионно-легированного Si в сочетании с кратковременным высокотемпературным прогревом.

ГЛАВА VII. НАНОПЛЕНКИ И НАНОКРИСТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Идея создания искусственных периодических сверхтонко-плочных периодических структур высказано уже в 60 – 70 годах [126 – 128]. Появление и усовершенствование МЛЭ позволило получать с предельно высоким качеством сами пленки и границы между ними. МЛЭ удовлетворяет основным требованиям, необходимым для создания совершенных полупроводниковых гетероструктур: одиночных гетеропереходов, изолированных потенциальных ям, периодических и многослойных систем [37]. Были разработаны два типа сверхрешеток – с переменным легированием и с переменным составом (рис. 7.1).

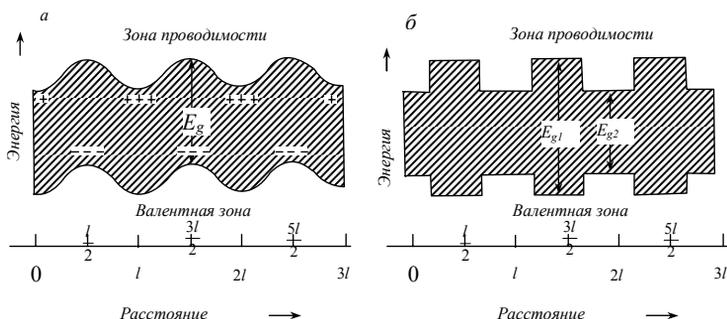


Рис. 7.1. Пространственный ход краев зон в сверхрешетках двух типов: а – легированная сверхрешетка из чередующихся *n*- и *p*-слоев; б – композиционная сверхрешетка с переменным составом полупроводника. Заштрихована запрещенная зона.

Если периоды сверхрешеток и ширины потенциальных ям многослойной с идеальными гетерограницами полупроводниковых наноструктур будут соизмеримы или меньше, чем длина свободного пробега электронов, то электронная система перейдет в квантовый режим с пониженной размерностью [37]. В настоящее время получены и хорошо изучены свойства многослойных гетероструктур на основе Si, Ge и полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$. К примеру наиболее полная информация имеется для гетероструктур GaAs – $Ga_{1-x}Al_xAs$, InAs – GaSb, InAlAs – InGaAs, Ge – GaAs, CdTe – HgTe, PbTe – PbSnTe [129-136]. В коллективной монографии [37] изложены физические и технологические аспекты

проблемы создания полупроводниковых тонкопленочных структур – одиночных гетеропереходов, структур с квантовыми ямами и сверхрешеток (в том числе квантовых) методом МЛЭ. При этом основные исследования проводились для гетеропленок с толщиной ≥ 10 нм. Здесь мы попытались привести результаты экспериментальных исследований, посвященных получению нанопленок, наноструктур и нанопроволок на основе полупроводников сложного состава с толщиной ≤ 10 нм.

7.1. Создание наноструктур методами эпитаксии и ионной бомбардировки

В последние годы наряду с кремнием в твердотельной электронике часто используются многокомпонентные низкотемпературные (например: LTMBE GaAs, $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$, GaP и др.), высокотемпературные сверхпроводники (например: $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.4}$, $T_c = 88\text{K}$), нитриды (GaN , $(\text{AlGaIn})\text{N}$), фуллериты и др. По сравнению с кремнием они обладают такими преимуществами, как более высокая подвижность носителей тока, большая ширина запрещенной зоны и возможность ее регулировать, сверхпроводимость и другие свойства. Процессы взаимодействия атомных и молекулярных пучков с этими материалами, особенно их химические аспекты, едва ли можно признать достаточно изученными. Вместе с тем исследования этих процессов представляются весьма актуальными в связи с переходом современной электроники к наноразмерам элементов приборных структур и усилением роли чистых вакуумных технологий, в которых используются ионные, атомные и молекулярные пучки [137]. Одними из наиболее важных приборных структур являются структуры, состоящие из слоев металла, диэлектрика и полупроводника (МДП) или высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП). В английской аббревиатуре оба типа имеют одно название: MIS – структуры. Традиционный способ их создания, заключающийся в последовательном выращивании слоев, позволяет получать квантово-размерные ямы на структурах GaAs/AlGaAs.

LTMBE-GaAs – это разновидность арсенида галлия, выращиваемого методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) при низкой (~ 200 °C) температуре (например, [138]). Полученный в таких условиях материал содержит до двух процентов избыточного мышьяка, который равномерно распределён по объёму плёнки. Высокое удельное сопротивление и чрезвычайно малое время жизни носителей заряда делают LTMBE-GaAs перспективным для создания

сверхбыстродействующих фотоприёмников, а также для использования в качестве полуизолирующих буферов в интегральных микросхемах и в MIS – структурах. Самым же замечательным в этом процессе оказывается то, что металлический слой с атомно-резкой границей образуется автоматически вследствие сегрегации мышьяка на поверхности LTMBE-GaAs [139].

Электронное строение интерфейса As/LTMBE-GaAs иллюстрируется схемой (рис. 7.2), которая была получена в результате исследования энергий связи основных уровней методом РФЭС [139, 140]. Ключевая характеристика интерфейса – разрыв валентных зон: $\Delta U = E_{Ga3d} - E_{Ga3d-VB} = 0.5 \pm 0.1 \text{ eV}$ где $E_{Ga3d} = 19.3 \text{ eV}$ и $E_{Ga3d-VB} = -18.8 \text{ eV}$ – энергии связи электрона основного уровня Ga3d, отсчитанные соответственно от уровня Ферми и от края валентной зоны. Описанная система может рассматриваться, как возможный элемент с регулируемыми свойствами в структурах на основе GaAs.

В отличие от LTMBE-GaAs, взаимодействие ионов с ВТСП $DuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ носит значительно более сложный характер: сначала происходят химические превращения, в результате которых образуется элементарный диспрозий, а слой ВТСП на толщину проникновения ионов превращается в диэлектрик. Затем диспрозий диффундирует к поверхности, образуя на ней металлический сегрегат в виде пленки или ансамбля металлических кластеров в зависимости от толщины аморфизированного слоя [141, 142].

Формирование MIS – структуры было обнаружено и при бомбардировке ионами Ag^+ поверхности $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ – ВТСП типа 2212 (2323, 2434 и др.), также широко распространенного.

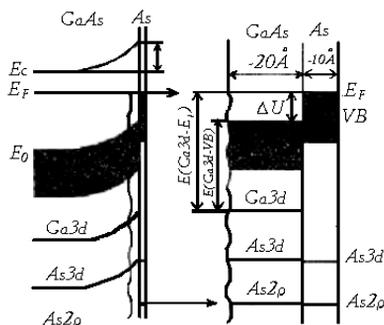


Рис. 7.2. Схема электронных уровней наноструктуры As/GaAs на поверхности LTMBE-GaAs.

Таким образом, в результате электронно-спектроскопического исследования взаимодействия ионов с поверхностью ряда новых материалов были обнаружены эффекты ионно-стимулированного размытия интерфейсов и самоорганизованного формирования MIS – структур с нанометровыми и субнанометровыми слоями и границами их раздела. Оба эффекта могут представлять интерес для нанoeлектроники: первый препятствует, а второй способствует получению уникальных наноструктур [137].

Для создания приборных структур обычно используются периодические многослойные нанопленки: к таким структурам посвящено большое число работ. Что касается наноструктур (наноточки, нанопроводы, нанотрубки), созданных на поверхности слоистых структур, то такие исследования развиваются только в последние годы.

В работе [143] с помощью метода ферромагнитного резонанса (ФМР) на частоте 9,8 ГГц исследованы ультратонкие (9...120 Å) пленки Fe, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках GaAs (100). Ширина линии ФМР пленок толщиной $t = 30...50 \text{ \AA}$ составляет 20..30 Э, что близко к предельно достижимым значениям. Получены зависимости намагниченности насыщения, констант кубической и одноосной плоскостной анизотропии, ширины линии ФМР от толщины пленки и температуры подложки T_p , которая менялась в диапазоне 300...480 К. Исследовано влияние шероховатости подложек GaAs (100) на магнитные свойства пленок, выращенных при скоростях осаждения железа $V_1^{Fe} = 3 \text{ \AA/мин}$ и $V_2^{Fe} = 9 \text{ \AA/мин}$. Для пленок, выращенных на подложках, у которых величина среднеквадратичной амплитуды шероховатости σ равна 10 и 30 Å, обнаружено, что вид спектра ФМР во многом определяется соотношением толщины пленки t и величины σ : при толщинах $t \leq \sigma$ и $t \geq 3\sigma$ в спектре наблюдается одиночная линия поглощения, тогда как при $\sigma \leq t \leq 3\sigma$ – две линии поглощения. Отмеченные особенности спектров ФМР связываются с островковым характером роста пленки и влиянием шероховатости на процесс слияние островков. Для пленок толщиной 9-12 Å обнаружен эффект переключения направления оси “легкого” намагничивания с [100] на [110].

Исследование новых типов катодных контактов, позволяющих получить генерацию на коротких диодах Ганна, с длиной активной области менее 2 мкм, остается по-прежнему актуальным. Одним из путей уменьшения времени начального разогрева электронов до энергии междолинного переноса является создание высокого поля на

катоде с помощью изотипного гетероперехода. Ранее были исследованы диоды с гетеропереходами GaInAs/InP [144] и InPAs/GaAs [145]. Такие диоды имели выходные характеристики несколько лучше, чем диоды с металлическим катодом.

В работе [146] на основе двухтемпературной модели исследовано влияние изотопного запорного гетерокатода на работу коротких GaAs диодов Ганна на основной гармонике при температуре кристаллической решетки 300 К. Были получены энергетические и частотные характеристики диодов в зависимости от длины активной области, разрыва зоны проводимости на гетеропереходе, концентрации доноров в катоде и частоты генерации. Определены механизмы влияния гетерокатода на работу диодов. Показано, что диоды Ганна с $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ катодом могут эффективно работать на частотах вплоть до 190 ГГц.

В последние годы возник интерес к разработке и практическому применению координатных детекторов заряженных частиц и рентгеновского излучения на основе полуизолирующего арсенида галлия (*i*-GaAs) [147], что обусловлено более высокой по сравнению с кремнием радиационной стойкостью *i*-GaAs, его большей чувствительностью к рентгеновскому излучению (вследствие большей атомной массы), а также возможностью создания на подложках из *i*-GaAs монолитноинтегрированных устройств, включающих сам детектор и быстродействующую схему обработки сигналов. Основной проблемой, с которой столкнулись разработчики детекторов на основе *i*-GaAs, является высокий уровень собственных шумов и, прежде всего, уровень избыточных шумов, к которым относится генерационно-рекомбинационный (ГР) шум и шум вида $1/f^2$ (фликкер-шум) [148].

Работа [149] посвящена исследованию электрических шумов в барьерных структурах Al/*i*-GaAs, применяемых при создании координатных детекторов. Основная цель работы состояла в выборе материала для детекторов по критерию обеспечения наименьшего уровня избыточных шумов. Исследования выполнены на двух группах тестовых барьерных структур. Контакт Шоттки образцов обеих групп был получен последовательным осаждением в вакууме слоев ванадия (толщиной $d = 10...20\text{нм}$) и алюминия ($d = 300\text{ нм}$) на поверхность GaAs, предварительно обработанную в кислородной плазме и в 5% водном растворе HCl. На обратной стороне пластины формировался омический контакт из сплава AuGe (88% Au : 12% Ge) толщиной 100...300 нм, поверх которого наносился слой никеля толщиной 30...40 нм.

Установлено, что при обратном напряжении смещения наибольшим уровнем шума обладают структуры, изготовленные на эпитаксиальных слоях GaAs, по сравнению со структурами, изготовленными на пластинах из i-GaAs, выращенного по методу Чохральского. Показано также, что структуры, сформированные на пластинах из i-GaAs, легированные хромом, обладают более высоким уровнем шума по сравнению с образцами, изготовленными на пластинах из нелегированного арсенида галлия.

Резонансно-туннельные диоды (РТД) на основе двухбарьерных гетероструктур, впервые предложенные в работе [150], обладают существенно нелинейной вольтамперной характеристикой (ВАХ), на которой имеются участки отрицательной дифференциальной проводимости (ОДП). В [151] была продемонстрирована работоспособность РТД на частотах выше 2 ТГц, что делает эти приборы перспективными для различных СВЧ – применений. В работах [152, 153] показана возможность модуляции света с помощью РТД в диапазоне СВЧ на основе эффекта Франца-Келдыша [154]. Эффект модуляции света во многом зависит от СВЧ – характеристик (импеданса) РТД, которые пока еще мало исследованы.

В работе [155] в диапазоне частот 45МГц...18ГГц экспериментально исследован импеданс резонансно-туннельных гетеро-структур на основе InGaAlAs, предназначенных для модуляции оптического излучения. Структуры выращены на подложке из n^+ InP методом молекулярно-лучевой эпитаксии (рис. 7.3) и состояли из двух барьерных слоев AlAs толщиной 2 нм, разделенных квантовой ямой из InGaAs толщиной 6 нм.

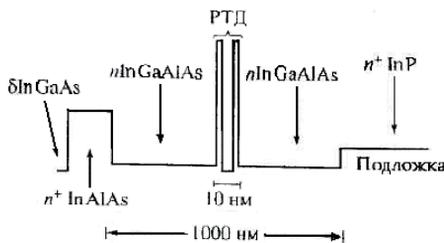


Рис. 7.3. Схема слоев РТД.

Эти слои располагались между слоями легированного ($Si: 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$) $In_{0,53}Ga_{0,42}Al_{0,05}As$ толщиной по 500 нм, представляющими собой ядро световода. Подложка из InP и верхний сильнолегированный ($Si: 2 \times$

10^{18} см^{-3}) InAlAs слой представляют собой оболочку световода, направляющую свет параллельно барьерным слоям. Верхний δ -легированный слой InGaAs служит для формирования Au – Ge – Ni омических контактов.

На рис. 7.4 представлены вольтамперные характеристики двух образцов РТД (1 и 2). С учетом того, что активная площадь РТД составляла 200 мкм^2 , плотность тока в максимуме ВАХ J_p составляла $\sim 50 \text{ кА/см}^2$, отношение $J_p/J_v \approx 3$, разность между напряжениями долины и пика $\Delta U \approx 0,9 \text{ В}$, а разность между плотностями токов пика и долины $\Delta J = J_p - J_v \approx 35 \text{ кА/см}^2$. Построена зависимость величин элементов эквивалентной схемы гетероструктур от напряжения смещения. Рассчитан спектр гармоник тока при резистивном умножении частоты на таких структурах, показывающий перспективность структур данного типа для умножения частоты. Эффект умножения частоты продемонстрирован экспериментально на низких частотах.

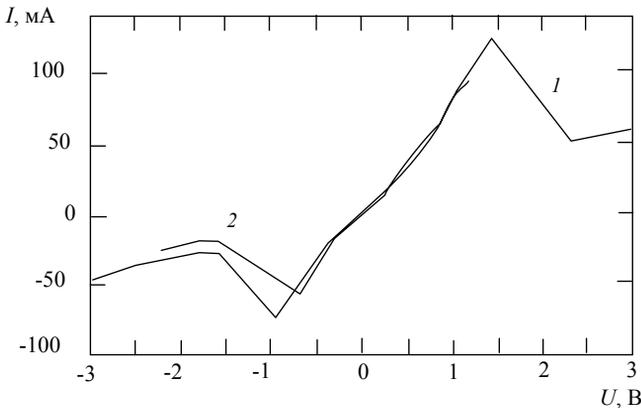


Рис.7.4. Вольтамперные характеристики двух образцов РТД (1 и 2).

Оценена предельная частота ω_r РТД по формуле

$$\omega_r = \frac{1}{C(-R)} \sqrt{\frac{(-R)}{r} - 1} \approx 88 \text{ ГГц}$$

Учитывая, что $2R = -15 \text{ Ом}$, $C = 1,5 \text{ пФ}$ и $r = 3 \text{ Ом}$, получим: $\omega_r = 88 \text{ ГГц}$. Как видно, ω_r слишком мала, чтобы использовать такие диоды в миллиметровом диапазоне длин волн. Это связано с большой

величиной емкости диода, обусловленной его большой площадью (200 мкм^2). Значительная нелинейность ВАХ и потенциально высокие предельные частоты РТД делают их перспективными в качестве резистивных умножителей частоты. Теоретически можно осуществить 100%-ное преобразование основной частоты в n -ю гармонику.

Методами сканирующей зондовой атомно-силовой микроскопии и фотолюминесценции исследован процесс зародивания слоя квантовых точек InAs в гетероструктурах GaAs/InAs, полученных методом газофазной эпитаксии, при нанесении покровного слоя GaAs разной толщины [156]. Показано, что нанесение покровного слоя подавляет процесс коалесценции нанокластеров и приводит к растворению уже образовавшихся крупных дислоцированных нанокластеров в покровном слое, что изменяет его состав в сторону обогащения индием. Мелкие псевдоморфные кластеры (квантовые точки) при этом сохраняются. Предложена модель, объясняющая разный механизм взаимодействия крупных и мелких кластеров с покровным слоем.

Морфология и энергетический спектр гетеронаноструктур GaAs/InGaAs с комбинированными слоями квантовых ям и точек полученных МОС-гидридной эпитаксией исследована методами атомно-силовой микроскопии, фотоэлектрической и фотолюминесцентной спектроскопии [157]. Показано, что при выращивании слоя КТ на поверхности GaAs квантовыми точками являются пирамидальные кластеры InAs с размером основания $\sim 40 \text{ нм}$ и высотой $\sim 6 \text{ нм}$, поверхностная плотность которых $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Наряду с псевдоморфными кластерами, обладающими свойствами КТ, в результате коалесценции нанокластеров образуется и некоторое количество ($\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$) более крупных, содержащих дислокации (релаксированных) и не квантованных кластеров. Установлено [158], что можно существенно подавить процесс коалесценции и повысить однородность псевдоморфных кластеров по размерам, если в процессе осаждения слоя КТ InAs его легировать примесью Bi , изовалентной As. При этом Bi , по-видимому, не входит в заметном количестве в состав КТ, а оттесняется на поверхность структуры. Его роль состоит в основном в ограничении миграционной подвижности атомов In и As при самоорганизации слоя КТ. Установлено, что при покрытии квантовых точек квантовыми ямами (ширина ямы $\sim 5 \text{ нм}$) красное смещение спектров полученной структуры практически не меняется. В квантовых точках и без нанесения внешней квантовой ямы наблюдается фотолюминесценция и фоточувствительность от квантовых точек в области $0,87 \text{ эВ}$ ($1,41 \text{ мкм}$) при комнатной

температуре. Предполагается, что эти особенности структур обусловлены образованием на гетерогранице переходного слоя твердого раствора, играющего роль внешней квантовой ямы. Обнаружено расщепление спектров от квантовой ямы в комбинированных слоях, обусловленное гибридизацией энергетического спектра внешней квантовой ямы и смачивающего слоя.

Для создания контактных структур металл – полупроводник, стойких к экстремальным воздействиям, в работе [159] изучено влияние структурно-фазовых переходов в слоях металлизации на радиационную стойкость диодов Шоттки $\text{NbN}_x\text{-GaAs}$. Нитрид ниобия в качестве барьерного материала был выбран из-за возможности получения его пленок, как в аморфном, так и в кристаллическом состояниях, при помощи вариации условий осаждения и отжига. Установлено, что, изменяя структурно-фазовый состав пленок NbN_x , можно повысить устойчивость контактов $\text{NbN}_x\text{-GaAs}$ к радиационным воздействиям.

В работе [160] представлены результаты исследований влияния соотношения потоков As и Ga на оптические, электрофизические и структурные свойства эпитаксиальных слоев GaAs, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках GaAs с ориентациями (100), (111)A и (111)B с использованием Si в качестве легирующей примеси. Структурное совершенство и вариации формы спектров фотолюминесценции этих пленок изучены методами двухкристальной и трехкристальной рентгеновской дифрактометрии и по измерениям спектров фотолюминесценции. Установлено сильное влияние отношения молекулярных потоков мышьяка и галлия – γ ($\gamma = P_{\text{As}}/P_{\text{Ga}}$, где P_{As} и P_{Ga} давление паров As и Ga в зоне роста эпитаксиальных пленок в установке МЛЭ) на совершенство структуры слоев GaAs в процессе их роста. Определены оптимальные значения параметра γ для каждой из ориентаций подложек (100), (111)A, (111)B.

Авторы [161] при помощи уникальной установки камера МЛЭ на линии со сканирующим туннельным микроскопом в условиях сверхвысокого вакуума исследовали *in situ* эволюцию морфологии и структуры поверхности как функцию отношения концентраций компонент III – V в потоке и толщины эпитаксиального слоя в ходе 2D-роста системы InAs/GaAs. СТМ-изображения заполненных состояний, которые являются типичными для поверхности (4×2), показаны на рис. 7.5. Ниже приведены профили сканирования вдоль линий L1, L2 и L3. СТМ-изображения демонстрируют высокую

степень совершенства этой поверхности, которая состоит из прямых линий, разделенных промежутками 16 \AA , и выступов, равномерно расположенных в направлении $[110]$.

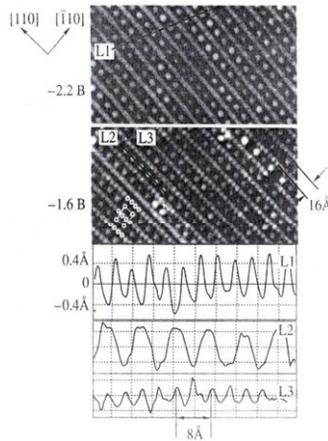


Рис. 7.5. СТМ-изображения обогащенной In поверхности со структурой (4×2) , полученные при напряжениях смещения $V_s = -2,2$ и $-1,6 \text{ В}$, и профили ее сканирования в характерных направлениях; прямоугольников выделена элементарная ячейка размером $16 \times 8 \text{ \AA}$.

На рис. 7.6 [161] приведены СТМ-изображения поверхности с фазой (6×2) . Отметим, что не удавалось отображать структуры при напряжениях смещения $V_s \leq \pm 1,0 \text{ В}$; это означает полупроводниковый, а не металлический характер поверхности. На ней хорошо видны большие плоские террасы шириной $\sim 500 \text{ \AA}$ вдоль направления $[110]$ и двухслойные ступеньки высотой $2,8 \text{ \AA}$. Периодичность 6×2 даже на СТМ-изображении поверхности большой площади (рис. 7.6, а) очевидна: она характеризуется яркими рядами, равномерно расположенными на расстоянии 24 \AA друг от друга вдоль направления $[\bar{1}10]$.

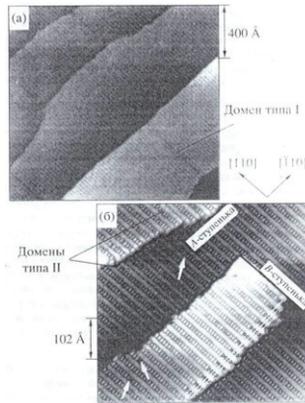


Рис. 7.6. СТМ-изображения заполненных состояний ($V_s = -2,5$ В) поверхности со структурой (6×2) : а – изображение большой площади; б – увеличенное изображение, демонстрирующее структуру ступенек и дефектов. Белыми и черными стрелками показаны два типа дефектов.

СТМ-изображение (рис. 7.6, б) демонстрирует структуру ступенек обоих типов: A (в направлении $[\bar{1}10]$) и B (в направлении $[110]$). Вдоль направления $[\bar{1}10]$ наблюдается два типа доменных стенок, в направлении $[110]$ можно видеть другие два типа дефектов: первый – отсутствие ярких выступов (белые стрелки на рис. 7.6, б), второй – особенности типа изломов, где расстояние между соседними выступами сдвинуто на 4 \AA . Обнаружено, что нанесение субмонослойного покрытия In на обогащенную As поверхность GaAs (001) - (2×4) приводит к образованию новой реконструкции (4×2) и последующему двумерному росту слоев InAs. На начальной стадии роста упругонапряженных слоев InAs впервые наблюдалась фаза (6×2) , образование которой значительно улучшало морфологию и структурное совершенство подложки.

При помощи СТМ, сопряженного с оптической системой [162] исследована локальная фотопроводимость квантовых ям и квантовых точек в гетероструктурах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ в зависимости от глубины залегания квантово-размерной структуры относительно приповерхностной области пространственного заряда [163]. Для структур с квантовыми точками на поверхности образца возможна локализация области зондирования в пределах одной квантовой

точки, что позволяет изучать ее индивидуальный энергетический спектр.

Работа [164] посвящена комплексному изучению металлических слоев Al, нанесенных на слои GaAs в реакторе установки металлоорганической газофазной эпитаксии с газом носителем H_2 без прерывания процесса. В качестве источника Al использовался диметилэтиламинлан. Показано, что при этом формируются слои металлического Al с хорошими проводящими и барьерными свойствами (рис. 7.7). Наблюдается увеличение сопротивления с ростом температуры, причем минимальные значения остаются несколько выше, чем для объемного Al (3 мОм·см), что характерно для тонких слоев и обычно связывается с загрязнением границ зерен и использованием в расчете ρ эффективной толщины слоя, которая превышает толщину сплошного слоя из-за развитого рельефа поверхности. Температурный коэффициент сопротивления, измеренный в интервале от 80 К до 300 К, для слоя Al, выращенного при 200°C, оказался также несколько выше, чем для объемного металла ($\alpha = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ против $3 \cdot 10^{-3}$). На рис. 7.7, б и в показаны экспериментальные зависимости ϕ_b и фактора неидеальности диодов (n) от температуры нанесения слоев Al. Видно, что до температур ~250 °C высота барьера остается на уровне 0,7 эВ, что ниже, чем для напыленных Al-контактов (0,75– 0,8 эВ) [165], и указывает на меньшую плотность граничных состояний в гетеропереходе при нанесении металла на полупроводник *in situ*. Фактор неидеальности также имеет значение $n \approx 1,1$ в этом температурном интервале. Ухудшение барьерных свойств при $T_g > 250 \text{ °C}$ может быть связано с появлением промежуточного слоя AlAs в результате термостимулированной диффузии атомов As из подложки. Широкозонный материал AlAs эквивалентен в данной ситуации изолирующему оксидному слою между металлом и полупроводником, а для такой структуры наблюдался эффект повышения высоты барьера [166] и увеличение фактора неидеальности [167]. Этот результат вместе с данными об увеличении шероховатости дает основания ограничить оптимальный температурный интервал получения слоев $T_g < 250 \text{ °C}$.

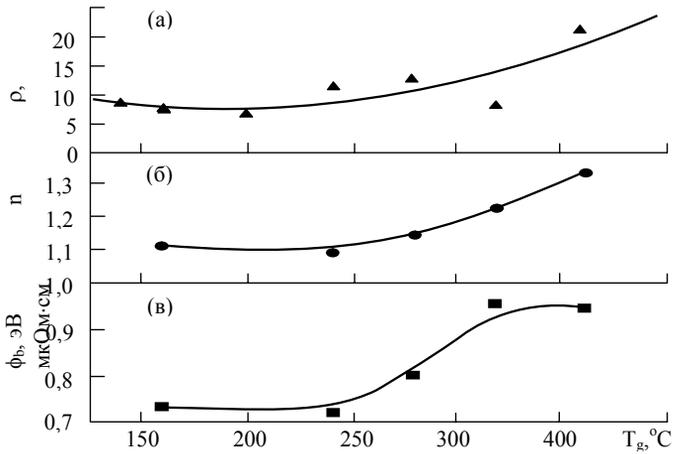


Рис. 7.7. Электрофизические параметры слоев толщиной ~ 200 нм в зависимости от температуры осаждения: а – удельное электросопротивление слоев, усредненное по нескольким мостикам; б – фактор неидеальности диода Шоттки, сформированного барьерным контактом Al – GaAs; в – эффективная высота барьера.

В работе [14] подробно рассмотрены разные возможности управления характеристиками гетероструктур с квантовыми точками на основе InAs. При этом эффективная толщина осажденного слоя изменялась в пределах от $\sim 0,1$ до 6 монослоев (МС). InAs выращен на матрицах GaAs, AlGaAs, InGaAs, InAlAs. Установлено, что переход от двумерного роста к островковой начинается с 1,7 МС. Изучено влияние запрещенной зоны матрицы на характеристики КТ InAs. В случае роста КТ $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ в матрице $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ критическая толщина островкового роста составляла ~ 1 нм и практически не зависела от величины x матрицы. Из рис. 7.8 видно, что увеличение мольной доли AlAs в твердом растворе AlGaAs приводит к коротковолновому сдвигу линии фотолюминесценции (ФЛ).

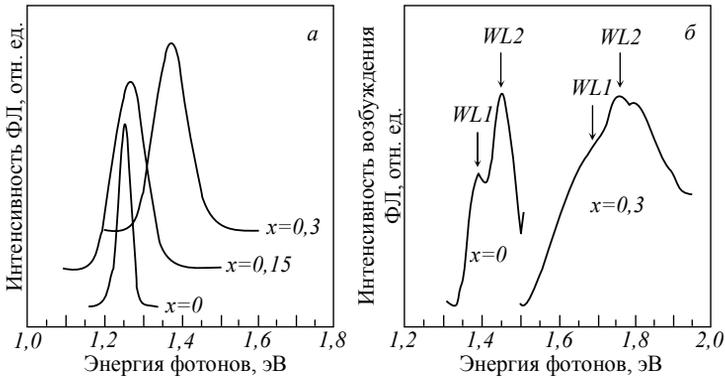


Рис. 7.8. Спектры ФЛ (а) и возбуждения ФЛ (б) для структур, содержащих массивы квантовых точек InGaAs/GaAs. x – мольная доля AlAs в материале матрицы.

Когда ширина запрещенной матрицы увеличивается на 370 мэВ ($x=0,3$), голубой сдвиг линии излучения квантовых точек составляет 120 мэВ, в то время как сдвиг линии излучения смачивающего слоя превышает 300 мэВ. Следовательно, энергетический зазор между состоянием квантовых точек и смачивающего слоя и матрицы возрастает. Данный эффект аналогичен хорошо известному поведению энергетических уровней в квантовых ямах при увеличении высоты барьера. Было обнаружено, что в случае системы InAs/In_{0,53}Ga_{0,47}As/ InP эпитаксиальный слой InAs трансформируется в массив островков по достижении критической толщины ЗМС [168], и это находится в хорошем соответствии с результатом для системы In_{0,5}Ga_{0,5}As/GaAs. Однако островки в этой системе материалов отличаются гораздо большими размерами основания, меньшим отношением высота-основание и меньшей поверхностной концентрацией [169].

Анализ результатов показал [14], что длина волны излучения квантовых точек InAs может управляемо изменяться в диапазоне от 0,88 мкм (матрица AlGaAs) до 1,7 – 1,95 мкм (матрица In_{0,53}Ga_{0,47}As/InP) путем изменения ширины запрещенной зоны матрицы. Известно, что [170] эффективным способом расширения спектрального диапазона излучения КТ является наращивание слоя КТ InAs тонким слоем твердого раствора In_xGa_{1-x}As [170]. Оказалось, что как увеличение эффективной толщины осажденного слоя InAs (Q_{InAs}), так и увеличение x в твердом растворе ведет к постепенному

увеличению длины волны излучения, которая может достигать 1,3 мкм при определенных значениях Q_{InAs} и x . Интересно отметить, что красный сдвиг полосы ФЛ наблюдается также и в случае заравнивания КТ InAs четырехкомпонентным твердым раствором $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{As}$, ширина запрещенной зоны E_G которого примерно равна E_G GaAs [14]. Исследование ПЭМ изображений поперечного сечения структур (рис. 7.9) показало, что причиной увеличения длины волны излучения наряду с уменьшением ширины запрещенной зоны матрицы является увеличение объема квантовых точек.

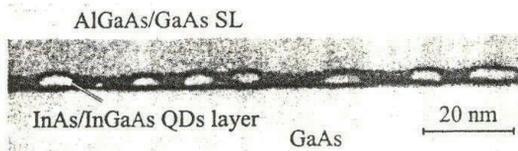


Рис. 7.9. ПЭМ изображение поперечного сечения образца, содержащего слой квантовых точек InAs, помещенных в квантовую яму InGaAs. SL – сверхрешетка.

Этими же авторами было показано, что заравнивание квантовых точек InAs четырехкомпонентным твердым раствором InGaAsN позволяет значительно увеличить длину волны излучения по сравнению с квантовыми точками InAs/InGaAs [171].

В целом в работе делается следующее заключение: показано, что увеличение эффективной толщины осажденного слоя InAs приводит к росту длины волны излучения. Увеличение или уменьшение ширины запрещенной зоны матрицы дает возможность увеличения или уменьшения энергии кванта излучения из квантовых точек соответственно. Последовательное осаждение нескольких рядов квантовых точек приводит к формированию островков друг над другом, **причем использование в качестве первого ряда квантовых точек с повышенной концентрацией увеличивает поверхностную** плотность островков в последующих рядах. Поочередное осаждение слоев InAs и GaAs субмоно-слоистой толщины приводит к образованию новых, “субмонослоистых”, квантовых точек, отличающихся улучшенной однородностью массива. Заравнивание квантовых точек InAs твердыми растворами InGaAs или InGaAsN приводит к увеличению размера островков и, как следствие, к длинноволновому сдвигу спектра излучения. Выращивание квантовых точек InAs на метаморфном буферном слое InGaAs также увеличивает длину волны излучения квантовых точек.

Полученные результаты имеют большое значение при разработке новых оптоэлектронных приборов.

7.2. Применение низкоэнергетической имплантации ионов составных металлов для получения трехкомпонентных наноструктур и нанокрис-галлов на основе GaAs

В качестве объектов исследования были использованы эпитаксиальные пленки GaAs и GaP с толщиной $\theta \approx 800 - 1000 \text{ \AA}$ полученные МЛЭ. Перед ионной имплантацией исследуемые пленки обезгаживались при оптимальной температуре (GaAs при $T \approx 850 \text{ K}$, GaP при $T \approx 900 \text{ K}$) в условиях сверхвысокого вакуума ($P \leq 10^{-7} \text{ Па}$). В таблице 7.1 приведены состав, параметры электронной и кристаллической структуры хорошо обезгаженных (“чистых”) образцов.

Таблица 7.1.
Состав и параметры энергетических зон и кристаллической структуры поверхности чистых пленок

Пленки	Состав, ат.%					e_f , эВ	Φ , эВ	E_g , эВ	χ , эВ	a , \AA
	Ga	As	P	O	C					
GaAs	46	44	–	9	1	5,0	5,1	1,4	3,7	5,65
GaP	45	–	47	8	–	5,2	5,3	2,2	3,1	5,45

Ионная имплантация проводилась ионами Ba^+ , Na^+ , Sr^+ , Mg^+ с энергиями E_0 от 0,5 до 5 кэВ. Доза облучения варьировалась в пределах $10^{14} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Анализ результатов в основном проведен для энергии ионов $E_0 = 1 \text{ кэВ}$. В процессе ионной имплантации отдельные точечные рефлексы появлялись, начиная с $D = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, с ростом дозы их размеры очень быстро увеличивались. Однако до $D \approx (8 - 10) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ не наблюдалось образование новых соединений. При этом в отличие от Si, поверхностные размеры отдельных кластерных фаз доходят до единицы. Анализ результатов ОЭС дает возможность предполагать, что в этих фазах образуется некоторое количество соединения типа $\text{Ba} + \text{As}$ и $\text{Ga} + \text{Ba} + \text{As}$, а также содержится большое количество избыточных атомов As [117, 28]. По-видимому, при ионной имплантации происходит разложение GaAs и преимущественная диффузия As к поверхности. Прогрев этой системы при оптимальной температуре ($T = 900 \text{ K}$), т.е. при температуре, когда поверхность полностью кристаллизуется, в течение 30 мин. приводило к образованию соединения типа

$\text{Ga}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{As}$, а размер кластера уменьшается до 40 – 50 нм. По-видимому, при этой дозе размеры ионно-имплантированных участков составляют всего лишь 50 – 100 нм, но избыточные атомы As из-за диффузии и миграции по поверхности существенно увеличивают площадь кластерной фазы. Дальнейшее увеличение дозы приводит к росту размеров кластерных фаз и появлению новых фаз. При $D \approx (5 - 6) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ происходит перекрывание границ отдельных кластерных фаз, обогащение всей поверхности атомами As и частичное образование соединения типа BaAs и BaGaAs [117]. После прогрева при $T = 900 \text{ К}$ образуются монокристаллические фазы островков $\text{Ga}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{As}$ со средними размерами 2 – 3 мкм. Дальнейшее увеличение дозы приводит к интенсивному испарению (и частичной диффузии в глубь образца) атомов As с поверхности и обогащению поверхности атомами Ga и образованию интерметаллического соединения Ba + Ga. После прогрева при $T = 900 \text{ К}$ образуется сплошная эпитаксиальная пленка $\text{Ga}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{As}$ с толщиной $\theta = 30 - 40 \text{ \AA}$ [117, 28].

Аналогичным образом получены нанопленки и нанокристаллы других щелочных и щелочноземельных металлов. Определены их кристаллическая и электронная структура. В качестве примера на рис. 7.10 приведены фотоэлектронные спектры GaAs и $\text{Ga}_{0,4}\text{Na}_{0,6}\text{As}$, снятые при $h\nu = 10,8 \text{ эВ}$. Видно, что на спектре фотоэлектронов “чистого” GaAs отчетливо проявляются четыре пика. В формировании этих максимумов основной вклад дают *p*-орбитали Ga и As, а также *s*-состояния As [37]. Кроме этих пиков вблизи потолка валентной зоны E_V ($E_{\text{св}} \approx 0 - 1,5 \text{ эВ}$) обнаруживается ряд слабых особенностей, по-видимому обусловленных наличием поверхностных состояний.

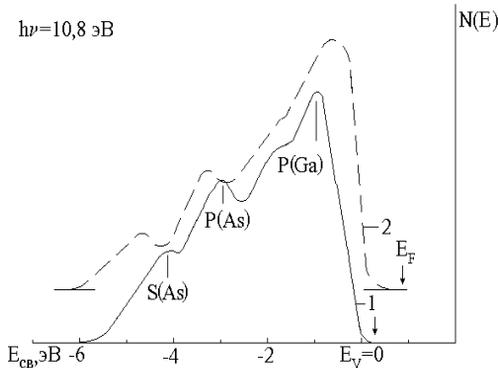


Рис. 7.10. УФЭС для пленок: 1 – GaAs, 2 – $\text{Ga}_{0,4}\text{Na}_{0,6}\text{As}$.

В случае спектра $Ga_{0,4}Na_{0,6}As$ наблюдаемое смещение положения основного пика спектра GaAs связано с частичным разупорядочением приповерхностного слоя. Наряду с изменениями формы и положения основных пиков происходит смещение начала спектра в сторону большей энергии. Это объясняется образованием новых соединений типа Na – As, Ga – Na – As.

На основе анализа спектров фотоэлектронов нами определены основные макроскопические параметры энергетических зон исследуемых пленок (таблица 7.2).

Таблица 7.2.

Параметры энергетических зон для исследуемых систем					
Исследуемая пленка	Параметры, Эв				
	E_V	E_F	E_g	χ	V_s
GaAs, p-тип,	5,2	5,0	1,4	3,8	0,1
$Ga_{0,4}Na_{0,6}As$	5,3	4,0	1,9	3,6	–

Таким образом, ионная имплантация в сочетании с температурным отжигом позволяет получить нанокристаллы (с размерами от 100– 150 нм до несколько мкм) и сплошные нанопленки типа $Ga_{1-x}Me_xAs$.

Такие наноструктуры можно получить, проводя постимплантационный отжиг лазерной обработкой. В качестве примера приводим процесс образования сплошной нанопленки типа Ba – Ga – As [172]. В случае лазерного отжига основные изменения состава приповерхностного слоя ионно-имплантированного GaAs происходили, начиная с плотности энергии лазерного излучения $W = 0,8 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$. При этом наблюдалось некоторое увеличение концентрации мышьяка в приповерхностной области (~25 – 30%) и уменьшение концентрации Ba и Ga. Одновременно происходило, как и в случае прогрева ионно-легированного GaAs, образование трехкомпонентного соединения типа $Ga_{1-x}Ba_xAs$ [173] и рекристаллизация приповерхностного слоя.

Увеличение плотности энергии лазерного облучения до $1,1 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ приводит к росту поверхностной концентрации As до ~50 ат.%, уменьшению концентрации Ba до 20 – 25 ат.% и увеличению концентрации Ga до 30 – 35 ат.% (рис. 7.11). При этом приповерхностная область полностью рекристаллизуется и образуется однородная эпитаксиальная пленка с примерным составом $Ga_{0,6}Ba_{0,4}As$. С дальнейшим ростом W начинается интенсивная десорбция атомов из ионно-легированного слоя. Уже при $W = 1,4$

Дж·см⁻² концентрация Ва и As на поверхности составляла ~ 11 и 18 ат.%, соответственно. При этом происходит “металлизация” приповерхностной области образца, так как она сильно обогащалась галлием.

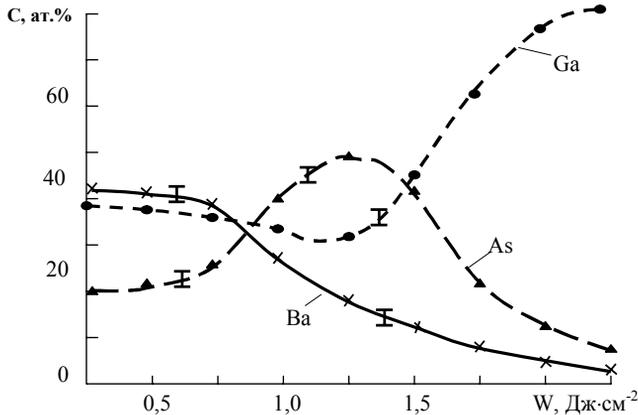


Рис. 7.11. Влияние лазерного отжига на концентрацию атомов легирующего иона и матрицы для GaAs, имплантированного ионами Ва⁺ с $E_0 = 1$ кэВ и $D = 6 \cdot 10^{16}$ см⁻².

Анализ результатов ДБЭ показал, что, хотя в результате отжига при $W = 1,1$ Дж·см⁻² формируется монокристаллическая пленка, в ней содержится большое количество дендритных структур и наблюдается фасетирование (рис. 7.12, а). Для получения регулярной монокристаллической структуры необходимо было проводить лазерный отжиг в сочетании с кратковременным высокотемпературным ($T \sim 1000$ К) прогревом. После такой обработки образовалась трехкомпонентная монокристаллическая пленка, обладающая полупроводниковыми свойствами (рис. 7.12, б).

Аналогичным образом были получены трехкомпонентные соединения $Ga_{0,6}Ba_{0,4}As$, $Ga_{0,4}Na_{0,6}As$, $Ga_{0,5}Sr_{0,5}As$, $Ga_{0,5}Mg_{0,5}As$. Оптимальные режимы получения этих пленок при помощи отжига и параметры их электронной и кристаллической структуры приведены в таблице 7.3.

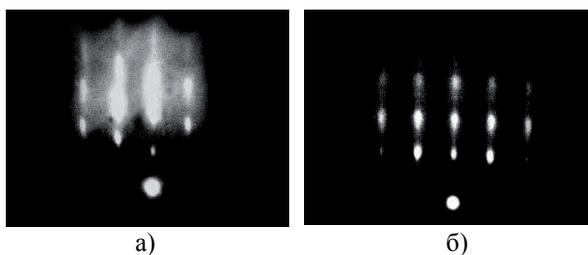


Рис. 7.12. Электронограммы от поверхности GaAs, имплантированной ионами Ba^+ с $E_0 = 1$ кэВ и $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$: а – постимплантационный лазерный отжиг, $W = 1,1 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, б – постимплантационный лазерный отжиг в сочетании с прогревом.

Таблица 7.3.

Параметры энергетических зон и кристаллической решетки эпитаксиальных пленок $\text{Ga}_{1-x}\text{Me}_x\text{As}$, полученных после отжига GaAs, имплантированного ионами Me^+ с $E_0 = 1$ кэВ и $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Оптимальные режимы отжига		Пленка	Постоянная решетки, Å	Параметры энергетических зон, эВ			
T, K	$W(\text{Дж} \cdot \text{см}^{-2}) + T'(\text{K})$			E_V	E_g	χ	E_F
850–900	1,1 1000	$\text{Ga}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{As}$	5,8	5,3	0,9	3,8	-
850–900	1,2 1200	$\text{Ga}_{0,4}\text{Na}_{0,6}\text{As}$	5,6	5,5	1,9	3,6	4,0
800–850	1,2 1000	$\text{Ga}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{As}$	5,75	4,8	1,1	3,7	-
800–850	1 850	$\text{Ga}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{As}$	5,45	4,8	0,8	4	-
		GaAs (110) (p – тип)	5,65	5,2	1,4	3,7	5,0

T' - кратковременный температурный отжиг

Аналогичные результаты получены и в случае имплантации щелочных и щелочноземельных элементов в GaP. При отжиге GaP, имплантированного ионами Ba^+ с $E_0 = 1$ кэВ при $D = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ образуются нанокристаллы и нанопленки $\text{Ga}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{P}$, соответственно.

7.3. Электронная структура наноразмерных структур созданных на поверхности GaAs методом имплантации ионов Al

Во многих электронных приборах имеют перспективы системы типа $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs$. При этом особый интерес представляет получение сверхтонких пленок ($d \leq 50 - 60 \text{ \AA}$) $Ga_{1-x}Al_xAs$. Одним из перспективных методов получения таких пленок является имплантация ионов Al^+ в GaAs сочетании с отжигом.

В [174] в качестве объектов исследования были выбраны пленки n- и p- типа GaAs/Ge (111) с толщиной $d = 500 \text{ нм}$. Бомбардировка проводилась ионами Ag^+ и Al^+ с вариацией энергии в интервале E_0 от 0,5 до 5 кэВ и дозой облучения $D = 10^{14} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

На рис. 7.13 приведены РЭМ-изображения и ДБЭ-картины (вставка) поверхности чистого GaAs (111) и нанопленки $Ga_{1-x}Al_xAs$, полученной после прогрева при $T = 850 \text{ К}$ GaAs, имплантированного ионами Al^+ с $E_0 = 1 \text{ кэВ}$ при $D = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Результаты ОЭС показали, что в данном случае значение x лежит в пределах 0,45 – 0,5. Следовательно, можно полагать, что образуются соединения с примерным составом $Ga_{0,5}Al_{0,5}As$. Увеличивая температуру можно уменьшит содержание Al. Например при $T = 950 \text{ К}$ поверхностная концентрация Al составляла 15 – 20 ат.% и образовалось соединение типа $Ga_{0,7}Al_{0,3}As$. Из рис. 7.13 видно, что поверхность чистого GaAs обладает гладким микрорельефом. Что касается нанопленки $Ga_{0,5}Al_{0,5}As$, то она состоит из отдельных монокристаллических наноблоков с поверхностными размерами 10 – 20 нм. Хотя эти отдельные блоки выращиваются эпитаксиально, на некоторых из них кристаллографические ориентации на границах не совпадают друг с другом, следовательно, на ДБЭ-картине появляются узкие концентрические кольца с точечными рефлексами характерные для текстурированных пленок.

Наши дальнейшие исследования показали, что при отжиге ионно-легированного GaAs с использованием лазерного излучения с плотностью энергии $W = 1,6 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ в сочетании с кратковременным прогревом до $T = 900 - 950 \text{ К}$ формируется однородная эпитаксиальная пленка $Ga_{0,5}Al_{0,5}As/GaAs$. Изучение профиля распределения этой системы показали, что толщина пленки $Ga_{0,5}Al_{0,5}As$ составляет $\sim 35 - 40 \text{ \AA}$, а толщина переходного слоя, где концентрация Al монотонно уменьшается от 25 ат.% до 0 (в пределах чувствительности ОЭС), составляет 50 – 60 \AA (рис. 7.14). В случае отжига (лазерный + температурный) GaAs имплантированного ионами Al с $E_0 = 1 \text{ кэВ}$ при низкой дозе ($D = 8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) образовались эпитаксиальные нанокристаллические фазы трехкомпонентного

соединения $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$ с поверхностным диаметром $d = 15 - 20$ нм. Расстояние между центрами этих фаз составляла $50 - 60$ нм.

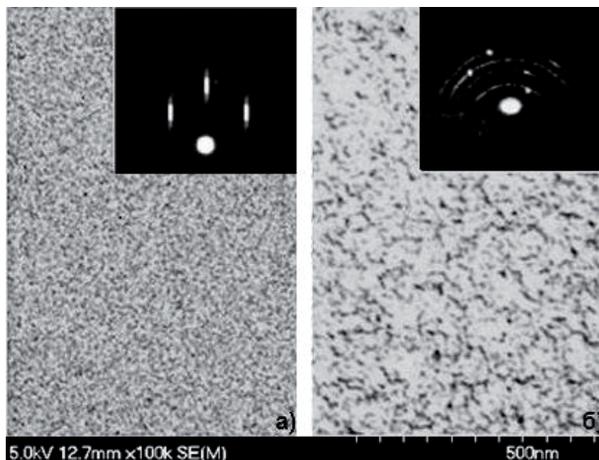


Рис. 7.13. РЭМ и ДБЭ – изображения поверхности: а) $\text{GaAs}(111)$, б) $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$ полученный прогревом GaAs , имплантацией ионов Al^+ с $E_0 = 1$ кэВ при $D = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

На рис. 7.15 приведены фотоэлектронные спектры GaAs , нанопленки $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$ и GaAs с нанокристаллами $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$, снятых при энергии фотонов $h\nu = 10,8$ эВ. На спектре GaAs , отчетливо проявляются четыре пика обусловленные возбуждением электронов из s – состояний As и p – состояний Ga и As, а также обнаруживаются особенности вблизи E_V , обусловленные поверхностными состояниями. Образование нанопленки трехкомпонентного соединения приводило к следующим изменениям:

- 1) Ширина спектра уменьшается на $0,3 - 0,4$ эВ, т.е. положение E_V относительно E_B увеличивается на $0,3 - 0,4$ эВ.
- 2) Положение пика E_1 смещается в сторону больших энергий и его ширина существенно увеличивается. Мы полагаем, что при формировании этого пика участвуют $4p$ – электроны Ga и $3p$ – электроны Al.
- 3) Положение пика E_2 обусловленного расщеплением p – состояний Ga, Al и As смещается направо на $0,1 - 0,2$ эВ и увеличивается его интенсивность.

- 4) Положение пиков мышьяка E_3 и E_4 заметно не изменяется только происходит некоторое изменение их интенсивностей.

Что касается пленки GaAs с нанокристаллами $Ga_{0,5}Al_{0,5}As$, то на ее спектре должны были появляться особенности характерные как для GaAs, так и для $Ga_{0,5}Al_{0,5}As$. Однако, такая закономерность в нашем случае не наблюдается. В нанокристалле максимумы плотности состояния валентных электронов более резко выражены, чем в случае нанопленок. При этом максимум E_1 расщепляется на два максимума E_1 и E'_1 . Предполагаем, что E_1 относится к нанокристаллу $Ga_{0,5}Al_{0,5}As$, а E'_1 – GaAs. Положение E_2 смещается в сторону больших энергий на $\sim 0,2$ эВ, относительно E_2 нанопленки.

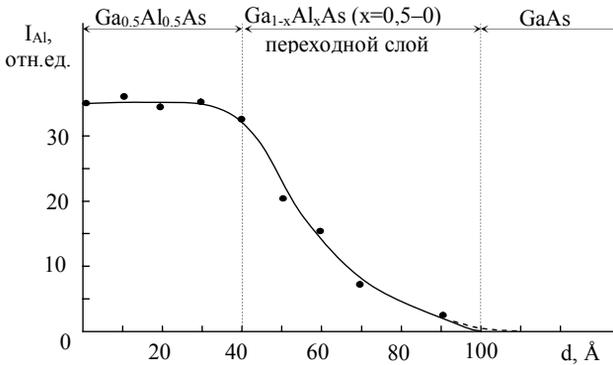


Рис. 7.14. Профили распределения атомов Al по глубине системы $Ga_{0,5}Al_{0,5}As/GaAs$, полученный имплантацией ионов Al в GaAs с $E_0=1$ кэВ при $D=4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в сочетании с отжигом (лазерный + температурный)

Экстрополяция высокоэнергетической части максимума E_1 к оси абсцисс показала, что для нанокристаллов положение E_V смещается на $-(0,3 - 0,4)$ эВ относительно E_V нанопленки. Положение пиков As заметно не меняется. Необходимо отметить, что в нанокристаллах плотности состояний валентных электронов должны состоять из набора дискретных очень узких зон. Однако в нашем случае в спектрах фотоэлектронов это четко не проявлялось. Основной причиной этого является то, что состояния нанокристаллов, созданных в матрице заметно отличаются от состояния свободных наночастиц. Кроме того на спектр фотоэлектронов очень большой

вклад вносят электроны эмитированные из нелегированных участков GaAs.

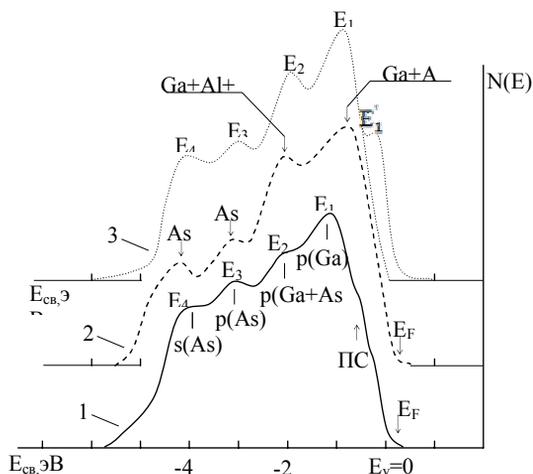


Рис. 7.15. Фотоэлектронные спектры: 1- пленки чистого GaAs/Ge(111); 2 – нанопленок $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}/\text{GaAs}(111)$ с $\theta = 40\text{\AA}$; 3 – пленки GaAs с нанокристаллами $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$ с $D = 15\text{-}20$ нм.

Изменяя энергию ионов Al в интервале 0,5 – 5 кэВ можно было получить нанопленки и нанокристаллы $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$ с толщиной от 20 – 25 \AA до 60 – 70 \AA .

Известно, что имеется определенная связь между структурой кривых зависимостей КВЭЭ, снятых при низких энергиях ($E_p = 1 - 25$ эВ), с зонным строением полупроводников и диэлектриков [175]. На рис. 7.16 приведены зависимости $\sigma(E_p)$, $R(E_p)$ и $\delta(E_p)$ для нанопленок $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}/\text{GaAs}(111)$ с $\theta = 40$ \AA . Из рис. 7.16 видно, что начальное уменьшение R наблюдается при $E_{p\eta} = 2 - 2,1$ эВ, что соответствует началу неупругого отражения электронов без выхода в вакуум, т.е. электроны переходят с потолка валентной зоны на дно зоны проводимости: $E_{p\eta} = E_g$. Второе резкое уменьшение R наблюдается при $E_{p\delta} = 5,4$ эВ, что соответствует началу роста δ , т.е. начинается эмиссия электронов в вакуум: $E_{p\delta} = E_g + \chi$. Откуда $\chi = E_{p\delta} - E_{p\eta} = 3,2$ эВ.

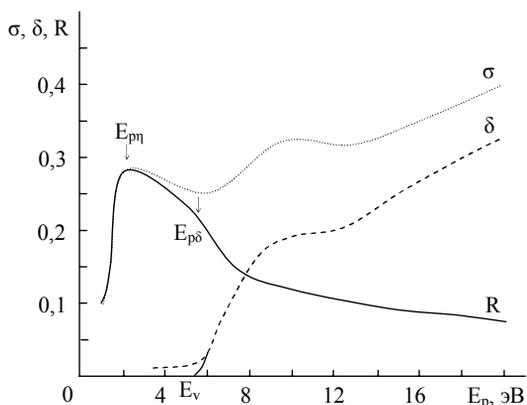


Рис. 7.16. Зависимость $\sigma(E_p)$, $R(E_p)$ и $\delta(E_p)$ для пленки $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$ с $\theta = 40 \text{ \AA}$

На рис. 7.17 приведены зависимости $\delta(E_p)$ для пленки GaAs, нанопленки ($\theta = 40 \text{ \AA}$) $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$ и для GaAs с нанокристаллами $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$ с поверхностными диаметрами 15 – 20 нм. Видно, что для пленки GaAs начальный рост δ , который приблизительно совпадает с E_v , происходит при $E = 5,1 \text{ эВ}$, а в случае нанопленки $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$ – с $5,3 \text{ эВ}$. Эти значения хорошо согласуются с данными полученными методом УФЭС (рис. 7.15). А в случае GaAs с нанокристаллами $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$ начальный резкий рост δ наблюдается при двух значениях E_p : $5,1 \text{ эВ}$ и $5,6 \text{ эВ}$. По-видимому, при $E_{p_1} = 5,1 \text{ эВ}$ истинно-вторичные электроны начинают эмитироваться из участков GaAs, а при $E_{p_2} = 5,6 \text{ эВ}$ к ним прибавляются электроны эмитируемые с нанокристаллов $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$. С использованием методов УФЭС и СУРЭ нами оценены электронно-зонные параметры для GaAs, нанопленок $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$ разной толщины и нанокристалла $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$ (Таблица 7.4).

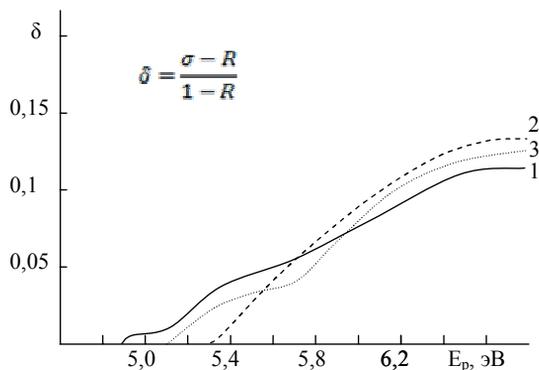


Рис. 7.17. Зависимости $\delta(E_p)$ для: 1-пленки GaAs; 2-нанопленки $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$ с $\theta = 40\text{\AA}$; 3-пленки GaAs с нанокристаллами $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$
Таблица 7.4.

Оценочные значения E_V , E_g , χ для исследуемых объектов

Исследуемый объект	Толщина θ , \AA	E_V , эВ	E_g , эВ	χ , эВ
n – тип GaAs (111) пленка	500	5,1	1,4	3,7
$\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$ нанопленка	20 – 25	5,4	2,3	3,1
	35 – 40	5,3	2,1	3,2
	50 – 60	5,3	2,1	3,2
$\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$ нанокристаллы $d = 15 - 20$ нм	35 – 40	5,6	2,9	2,7

Из таблицы видно, что значение E_g для нанопленок $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$ с $\theta \geq 35 - 40 \text{\AA}$ составляет $\sim 2,1$ эВ, что очень близко к E_g для массивных пленок. При $\theta = 20 - 25 \text{\AA}$ значение E_g увеличивается до 2,3 эВ. Можно полагать, что размерные эффекты для этих пленок начинают проявляться с $\theta = 20 - 25 \text{\AA}$. Более существенное проявление квантовых эффектов наблюдается в нанокристаллических фазах $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$. При этом значение E_g увеличивается до 2,9 эВ. Эти результаты показывают, что ионная имплантация в сочетании с отжигом является эффективным средством получения трехкомпонентных нанопленок и нанокристаллов в поверхностной области GaAs с новыми электронными свойствами.

На основе совместного анализа спектров фото- и упругоотраженных электронов построены примерные зонно-энергетические диаграммы пленки GaAs, нанопленки ($\theta = 40 \text{ \AA}$) и нанокристалла ($d = 15 - 20 \text{ нм}$) $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$. При построении диаграммы предполагалось, что форма спектра фотоэлектронов полностью совпадает с плотностью состояния валентных электронов, а положение особенностей на спектрах упруго-отраженных электронов равно расстоянию между максимумами заполненных и свободных электронных состояний. В качестве примера такая диаграмма для нанопленки $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$ приведена на рис. 7.18. Отметим, что для нанопленок и нанокристаллов $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$ не только параметры энергетических зон, но и плотности состояния электронов существенно отличаются друг от друга.

На рис. 7.19 приведена условная зонно-энергетическая диаграмма поверхности GaAs с нанокристаллами $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$. Эти системы могут быть полезными в создании нанотранзисторов, наноразмерных ИС, опто- и фотоэлектронных устройств.

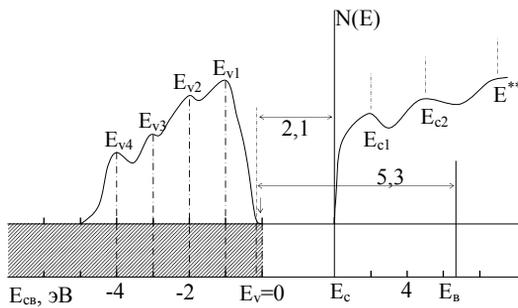


Рис. 7.18. Примерная зонно-энергетическая диаграмма нанопленки $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}/\text{GaAs}$

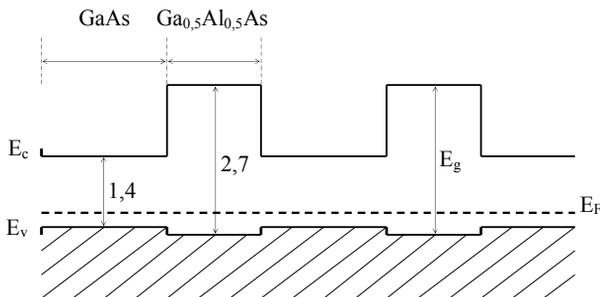


Рис. 7.19. Зонно-энергетическая диаграмма поверхности GaAs с нанокристаллами $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$

Таким образом, установлено, что методом ионной имплантации в сочетании с отжигом можно получить наноструктуры типа $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$. Изменяя температуру прогрева и плотности лазерного отжига можно изменять значение x в пределах $0,1 - 0,6$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Определение концентрации Ge в эпитаксиальных пленках $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ методом Оже-спектроскопии // Сост. Г.А.Максимов, Д.Е.Николичев, М.В.Канышина. – Н.Новгород: изд-во Нижегородского государственного университета, 2002. – 40 с. spm.unn.ru/education/education/Оже-спектроскопия.doc.
2. Shimizu R. Quantitative analysis by Auger electron spectroscopy (invited paper)// Jap. J. of Appl. Phys. 1983, № 11, p.1631-1642.
3. Palmberg P.W. Quantitative Auger electron spectroscopy using elemental sensitivity factors.// J. Vac. Sci. Technol. – 1976, v.13, № 1, p.314-318.
4. Davis L.E., McDonald N.C., Palmberg P.W. et al. Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Phys. Electr. Indust. Inc. Minnesota. 2-nd ed. 1976, 165 p.
5. Зигбан К., Нордлинг К. и др. Электронная спектроскопия / пер. с англ. под ред. И.Б.Боровского. – М.: Мир, 1971. – 330 с.
6. Шульман А.Р., Фридрихов С.А. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела. – М.: Наука, 1977. – 550с.
7. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Мартынюк А.В., Мартынюк В.В. Спектроскопия пороговых потенциалов упруго-отраженных электронов. – Киев: Препр. ИМФ, 1986. – С. 46.
8. Park R.L., Houston I.E. Appearance potential spectroscopy // J. Vac. Sci. and Technol. – New York, 1974. – V. 11. – № 1. – P. 1-17.
9. Применение электронной спектроскопии для анализа поверхности / Под ред. Х.Ибаха. – Рига: Знатьнее, 1980.
10. Кобылянский А.В., Мартынюк А.В., Складар В.К. Определение температуры Дебая поверхности W (110) с помощью потенциалов исчезновения // Поверхность. – Москва, 1984. – № 3. – С. 47-50.
11. Бондарчук А.Б., Гойса С.Н., Коваль И.Ф. и др. Оценка упорядоченности поверхности монокристаллов по спектрам затухания упругоотраженных электронов // Поверхность. – Москва, 1984. – № 2. – С. 71-73.
12. Бронштейн И.М., Хинич И.И. Исследование разупорядоченности поверхности вторично-эмиссионными методами // ФТТ. – Санкт-Петербург, 1982. – т. 24. – № 1. – С. 291-293.
13. Den Boer M.L., Einstein T.L., Elam V.T., Park R.L., Rodofs L.D., Laramore G.E. Extended appearance potential fine structure analysis of oxidized metal surfaces // J. Vac. Sci. and Technol. – New York, 1980. – V. 17. – № 1. – P. 59-62.

14. Устинов В.М. Технология получения и возможности управления характеристиками структур с квантовыми точками // Физика и техника полупроводников. – Санкт-Петербург, 2004. – Т. 38. – вып. 8. – С. 963-970.
15. Нагаев Э. Намагничивает свет. НиТ. Научные журналы. Наука и жизнь. 17 декабря 2002 г. (ранее опубликовано Наука и жизнь. 1988. №9). <http://www.n-t.ru/nj/nz/1988/0901.htm>
16. <http://www.krugosvet.ru/articles/106/1010644/1010644a2.htm#1010644-L-104>
17. <http://gizmod.ru/keyword>
18. Ibach H., Rowe J.E. Electron transition of oxygen adsorbed on clean silicon (111) and (100) surfaces // Phys. Rev. B. – New York, 1974. – V. 9. – № 4. – P. 1951-1957.
19. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. А.А.Гусева и А.В.Пахнеева. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
20. Нормурадов М.Т., Умирзаков Б.Е. Энергетические спектры поверхности твердых тел, имплантированных ионами низких энергий. Ташкент, Фан. 1989, 158 с.
21. Ташатов А.К. Исследование структуры и свойств тонких гетероструктурных пленок, созданных методами эпитаксии и ионной имплантации: Дис. ... док. физ. – мат. наук. – Ташкент: ТашГТУ, 2008. – 260 с.
22. Карлсон Т. Фотоэлектронная и оже-спектроскопия./ Л.: Машинастроение. 1981, 432 с.
23. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. Пер. с англ. М. Мир. 1965, 382 с.
24. Рентгеновские, электронные спектры и химическая связь.// Под ред. Горганова В.В. Межвузовский сборник. Изд-во Дальневосточного университета. - Владивосток. - 1986. - С.222-290.
25. Арсеньева-Гейль А.Н. Внешний фотоэффект с полупроводников и диэлектриков. М.: Техн. -теор. лит. 1957, 224 с.
26. Нормурадов М.Т., Умирзаков Б.Е., Ташатов А.К. Исследование электронной структуры поверхности кремния, легированного ионами кислорода.// Поверхность. – Москва, 1988. - №4. - С. 73-78.
27. Халиков Ю.Д., Умирзаков Б.Е., Ташатов А.К., Нормурадов М.Т. Электронное строение поверхности силицидов марганца и бария // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 1998. - №3. - С. 51-53.
28. Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е., Ташатов А.К.

- Электронные свойства поверхности гетероструктурных пленок $\text{Me}_x\text{Si}_y/\text{Si}$ и $\text{Ga}_{1-x}\text{Me}_x\text{As}/\text{GaAs}$, созданных методом ионной имплантации // Известия Российской Академии Наук. Серия Физическая. – Москва, 2003. – Т. 67. – № 9. – С. 1362-1365.
29. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наукова думка. 1976. 336 с.
 30. Бехштедт Ф., Эндерлайн Р. Поверхности и границы раздела полупроводников. М.: Мир. 1990. 484 с.
 31. Гоулдстейна Дж., Яковица Х. Практическая растровая электронная микроскопия / Пер. под ред. В.И.Петрова. – М.: Мир, 1978. – 656 с.
 32. Реутов В.Ф., Дмитриев С.Н. Ионно-трековая нанотехнология // Российский Химический Журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). – Москва, 2002, – т. XLVI. – № 5. – С. 74-80.
 33. Алтухов А.А., Жирнов В.В. Анализ морфологии и стехиометрии пленки CoSi_2/Si (100), полученных методами ТФЭ и РЭ // Тонкие пленки в электронике: Материалы II-го Всесоюзного межотраслевого совещания. – Москва-Ижевск, 1991. – С. 15-22.
 34. Ташмухамедова Д.А. Электронная спектроскопия нанопленок и нанокристаллов, созданных низкоэнергетической ионной бомбардировкой полупроводниковых и диэлектрических пленок: Дис. ... док. физ. – мат. наук. – Ташкент: ТашГТУ, 2010. – 242 с.
 35. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. М.: "Металлургия", 1979, 271 с.
 36. Рысбаев А.С., Ташатов А.К. Исследование методами низкоэнергетической спектроскопии поверхностей ионно-легированных кристаллов Si и GaAs // Сб. науч. Трудов ТашПИ 1985, с. 78-82.
 37. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Пер. с англ. Под ред. Л.Ченга, К.Плога. - Мир, 1989, 428 с.
 38. Мьюрарка Ш.. Силициды для СБИС. Пер. с англ. Изд-во Наука. М. 1986, 455 с.
 39. Fisher A.E.M.J. et. all. Growth of uniform epitaxial CoSi_2 films on Si(111).// J.Appl.Phys.1988, V.64, № 6, p.3005-3013.
 40. Rademacher K. et al. Temperature and energy dependence of ion-beam syntheses of epitaxial $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ heterostructures.// J.Appl.Phys.1990, V.68, №6, p.3001-3006.
 41. Cheriff N. et al. Heteroepitaxy of metallic and semiconducting silicides on silicon // Surf.Sci.1989, V.41/42, p.241-252.
 42. Haderbache L. et al. Epitaxial growth of CoSi_2 on $\text{Si}\langle 100 \rangle$ // Thin

- Solid Films.1990, v.184, p. 317-327.
43. Технология тонких пленок. Справочник. Под редакцией Л. Майссела, Р. Глэнга. Перевод с англ. под редакцией М.И. Елинсона, Г.Г. Смолько. Москва. "Советское радио" 1977, 4.2. 767 с.
 44. Адамчук В.К., Федосеенко С.И. Исследование процесса формирования контактов полупроводник - металл методом фотоэлектронной спектроскопии. // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1979, Т.43, № 3, с.523-528.
 45. Адамбаев К. Электрофизические свойства кремния, обусловленные фазовыми превращениями при диффузионном легировании марганцем. Дисс. кан. физ.-мат. наук. - Свердловск – 1990, с. 165.
 46. Умирзаков Б.Е. Электронно-спектроскопические исследования и анализ состояния поверхности многокомпонентных систем, созданных ионной имплантацией. Дисс.док.физ.-мат.наук. Ташкент. –1993, 293 с.
 47. Болтакс Б.И., Бахадырханов М.К., Городецкий С.М., Куликов Г.С. Компенсированный кремний. Л. Наука. 1972, 121 с.
 48. Ташатов А.К., Кодиров И.Н., Умирзаков Б.Е. , Нормурадов М.Т. Влияние отжига на кристаллическую структуру поверхности кремния, легированного низкоэнергетическими ионами бария.// Узбекский физический журнал. 1994. №4. с. 46-49.
 49. Зенгуил Э. Физика поверхности. Пер. с англ. М.: Мир, 1990, 536 с.
 50. Нормурадов М. Т. Электронная структура и свойства поверхности твердых тел, имплантированных ионами низких энергий: Дисс. докт. физ.-мат. наук. Ленинград – 1988, 410 с.
 51. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л. Наука, 1972, 456 с.
 52. Адамбаев К., Зайцев В.К., Камиллов Т.С. Исследование приповерхностной области кремния диффузионно-легированного марганцем.// Поверхность. 1988, № 7, с. 66-70.
 53. Murarka S.P. - J.Vac. Sci. Technol., 1980, v.17, p.775.
 54. Rublaff G.W. - Surf. Sci., 1983, v.132. p.268.
 55. Андронов А.Н., Борисов В.Л., Лепешинская В.Н. К вопросу о механизме работы эффективных эмиттеров вторичных электронов.// Изв.АН СССР, сер.физ., 1969, т. 33, № 3, с. 519-525.
 56. Петров Н.Н. Эмиттеры с отрицательным сродством к электрону.// ЖТФ, 1971, т.41, с. 2473-2483.

57. Рысбаев А.С. Модификация электронной структуры и свойств поверхностных слоёв монокристаллов кремния имплантацией ионов больших доз. Дисс. докт. физ. -мат. наук. Ташкент – 2003, 265 с.
58. Бронштейн И.М., Фрайман Б.С. Вторичная электронная эмиссия. М.: Наука. 1969, 305 с.
59. Аут И., Генцов Д., Герман К. Фотоэлектрические явления. Пер. с немец. под. ред. Бонч-Буревича В.Л. М: Мир. 1980, 208с.
60. Левинштейн М.Е., Пожела Ю.К., Шур М.С. Эффект Ганна-М. Сов.радио. 1975, 331 с.
61. Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов. Кн. 2. Пер. с англ. М: Мир. 1984, 456 с.
62. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Статистическая физика. Часть II, Москва: Наука. – 1978, 448 с.
63. Бонч-Буревич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. - М.: Наука. – 1977, 672с.
64. Старостин Н.В., Ганин В.А., Дырочные зоны в кристаллах SrF_2 и BaF_2 // ФТТ, 1974, Т.16, № 2, с. 572-575.
65. Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.М. Методы квантовой теории поля в статической физике. М.: Физмат.-1962, 381 с.
66. Харрисон У.А. Электронная структура и свойства твердых тел. М: Мир. 1983, 376 с.
67. Умирзаков Б.Е. Исследование профилей распределения атомов контактирующего материала по глубине чистого и ионно-легированного кремния // Поверхность, 1992. № 9. С. 119 – 123.
68. http://www.intel.com/technology/itj/2002/volume06issue02/art05_transistorarch/p05_architecture.htm
69. Умирзаков Б.Е., Усманов М., Ташмухамедова Д.А., Ташатов А.К. Влияние послеростового отжига на состав и структуру пленок $\text{Si}/\text{CoSi}_2(100)$ // Известия РАН. Серия физическая. – Москва, 1998. – № 10. – С. 1954-1957.
70. Жирнов В.В., Житковский В.Д., Алтухов А.А. Эпитаксиальные комбинации Si , CaF_2 и CoSi_2 // Тонкие пленки в электронике: Материалы 2-го межрегионального совещания. – Москва-Йошкар-Ола, 1992. –С.6-13.
71. Ташмухамедова Д.А. Исследование состава и электронной структуры границы раздела CoSi_2/Si // Известия Российской Академии Наук. Серия Физическая. – Москва, 2006. – Т. 70. – № 8. – С. 1230-1232.
72. Бажанова Н.П., Фридрихов С.А. Метод спектроскопии

- электронного поглощения для исследования энергетической структуры диэлектриков // Изв. АН СССР. Сер. Физическая. – Москва, 1976. – т. 40. – С. 2575-2580.
73. Park R.L., Surface spacing from the secondary electron yield.// Appl. Surf. Sci., - 1980. - V.4, N 3-4. - P. 250-262.
 74. Киришнер Й. Спектроскопия внутриатомных уровней при электронном возбуждении. – В кн: Применение электронной спектроскопии для анализа поверхности // Под ред. Х. Ибаха. - Рига: Зинатне, 1980. - С.85-152.
 75. Гомоюнова М.В. Электронная спектроскопия поверхности твердого тела.// УФН. - 1982. - Вып 1 (136). - С. 105-148.
 76. Ташатов А.К. Закономерности роста и электронные свойства многослойной структуры Si/CoSi₂/Si // ДАН Респ. Узбекистан. - Ташкент, 2006. - №1. – С. 26-29.
 77. Tung R.T. Epitaxial silicide interfaces: Fabrication and properties // J. Vac. Sci. Technol. - 1989. - V. A7 (3). - P. 598-605.
 78. Rosencher E. et al. Transient capacitance study of epitaxial CoSi₂/Si (111) Schottky barriers // J. Vac. Technol. - 1985. - V. B3, N2. - P. 762-765.
 79. Harrison T.R. et. al. Thin – film CaF₂ inorganic electron resist and optical-read storage medium // Appl. Phys. Lett. 1982. - V. 41 (11). - P. 1102-1104.
 80. Eisenberg M., Tu K.N. Formation of shallow silicide contacts of high Schottky barrier on Si: alloying Pd and Pt with W is alloying Pd and Pt with Si // J.Appl.Phys. – 1982. – V.53, № 3. - P. 1577-1585.
 81. Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е., Балтаев Э.У. Формирование наноразмерных фаз в эпитаксиальных пленках кремния и изучение их физико-химических свойств // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – Москва, 2003. – № 8. – С. 101-104.
 82. Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Boltaev E.U., Dzhurakhalov A.A. Obtaining of epitaxial films of metal silicides by ion implantation and molecular beam epitaxy // Materials Science and Engineering B. – Holland, 2003. – V. 101. – P. 124-127.
 83. Ржанов А.В. Электронные процессы на поверхности полупроводников. – М.: Наука, 1971. - 480 с.
 84. Tu K.N. Shallow and parallel silicide contracts.// J.Vac.Sci. Technol. – 1981. – V.19, № 3. - P. 766-777.
 85. Wittmer M. Silicide contacts for shallow junction devices.// Thin Solid Films. - 1983. - V. 107. - P.99-110.

86. Телеш Е.В. Ионно-лучевое формирование контактов металл-арсенид галлия.// Материалы XI конф. «Взаимодействие ионов с поверхностью». – Москва. - 1993. - Т. 3. -С. 129-131.
87. Конакова Р.В., Миленин В.В., Наумовец А.Г., Нестеренко Б. Об особенностях формирования омических контактов к n-GaAs при радиационно-полевых воздействиях.// Поверхность. – 1993. - №2. - С.89-92.
88. Данильцев В.М., Гусев С.А., Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Харыкин О.Н., Шашкин В.Н., Булычев Б.М. Осаждение пленок алюминия на арсенид галлия в процессе металло-органической газофазной эпитаксии с использованием триметиламиналана.// Поверхность. - 1996. - № 1.-С.36-41.
89. Запороженко В.И., Войтусик С.С., Степанова М.Г. Влияние энергии ионов аргона на преимущественное распыление силицидов переходных металлов.// Поверхность. - 1995. - № 6. - С. 67-71.
90. Mitchell I.V., Williams J.S., Sood D.K., Johnson S., Elliman R.G. Electron and ion beam-enhanced adhesion. // "Thin Films and Interfaces 2: Symp., Boston, Mass., 14-18 Nov, 1983. "New York e.a. – 1984. - P. 189-196.
91. Алтухов А.А., Иванов В.В., Герасименко Н.Н., Васильев С.В. Миграция легирующей примеси в кремнии в процессе формирования силицида платины.// Техника средств связи. - 1987. - № 1. - С.120-125.
92. Hong F., Rozgonyi G.A., Patnik B. Nanochale CoSi_2 contact layer grown from deposited Co/Ti multilayers on Si substrates.// Appl. Phys. Lett. – 1992. – V. 61 (13). - P. 1519-1521.
93. Элементарные атомные процессы и электронная структура дефектов в полупроводниках. Под ред. Хабибуллаева П.К. - Т.: Фан, 1986. - 170 с.
94. Лукьянчикова Н.Б. Флуктуационные явления в полупроводниковых приборах. - М.: Радио и связь, 1990. - 290с.
95. Муминов Р.А., Маллаева В.Т., Подъячев Л.Н., Раджабов С.А., Сирожов У. Флуктуационно-релаксационные термоэлектрические явления в кремниевых слоистых системах // УФЖ. – 1995. - № 3. - С. 47-53.
96. Hong S.H. et all. Characterisation of ultrashallow p n-unction diodes fabricated by 500 eV boron-ion implantation.// EEE Trans. Electron Devices. - 1991. - V. 38, № 1. - P.28-31.
97. Piotrowska A. et al. // Solid of Electronics. – 1983. - P.26.

98. Данилин Б. С. Применение низкотемпературной плазмы для получения тонких пленок. -М.: Энергоатомиздат., 1987. - 276с.
99. Камин В.А., Герасимова С.А., Николаев Л.Е. Ионно-плазменная технология и характеристики контакта металл-полупроводник.// Материалы X Всесоюзной конференции. «Взаимодействие ионов с поверхностью». – Москва. - 1991. - Т.2. - С. 169-171.
100. Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Мурадкабилов Д.М., Данаев С.Б. Эмиссионные свойства и глубина зоны выхода истинно-вторичных электронов нанопленок силицидов // ДАН РУз, 2011, № 4, с. 22 – 25.
101. Нормурадов М.Т., Ташатов А.К., Рысбаев А.С., Хужаниязов Ж.Б., Юлдашев Ю.Ю., Холиков Ю.Д. О новых двумерных структурах, образующихся на поверхности Si (111) и Si (100) при молекулярно-лучевой эпитаксии атомов кобальта.//Uzbek Journal of Physics. - Ташкент, 2007. - Vol.9 (№1). – С. 54-58.
102. Халиков Ю.Д., Ташатов А.К., Умирзаков Б.Е., Нормурадов М.Т. Исследование состава межфазной границы Mn-Si методом оже-электронной спектроскопии.// Известия РАН. Серия физическая. – Москва, 1994. - №10 (58). - С. 90-92.
103. Нормурадов М.Т., Умирзаков Б.Е., Ташатов А.К., Халиков Ю.Д. Электронно-спектроскопические исследования поверхности пленок силицидов марганца и бария.// Узбекский физический журнал. - Ташкент, 1997. - № 2. - С. 38-41.
104. Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Kurbanov Kh.Kh. Estimation of changes in parameters of a crystal lattice and energy bands upon variation in the size of nanocrystals and nanofilms of silicides prepared by ion implantation // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2011. – V. 5, – №. 4, – P. 693-696.
105. Умирзаков Б.Е., Нормурадов М.Т., Раббимов Э.А., Ташатов А.К. Влияние лазерного облучения и температурного прогрева на профили распределения примесных атомов ионно-легированных образцов Si и CaF₂ // Поверхность. – Москва, 1992. - №2. - С. 47-53.
106. Tusa J.E. Di, Parpia J.M. Quantum transport in ultrathin CoSi₂ epitaxial films. // Appl. Phys. Lett. – 1990. - V.57 (5). - P.452-454.
107. Умирзаков Б.Е., Нормурадов М.Т., Ташмухамедова Д.А., Ташатов А.К. Наноматериалы и перспективы их применения. – Ташкент: MERIYUS, 2008. - 256 с.
108. Ибрагимова М.И., Петухов В.Ю., Хайбулин И.Б. Радиационные разбухание и распыление Cd_xHg_{1-x}Te при имплантации ионов в

- больших дозах // ФТП. – Санкт-Петербург, 1993. – т. 27. – вып. 4. – С. 560-566.
109. Умирзаков Б.Е., Нормурадов М.Т., Раббимов Э. Изменение электронной структуры поверхности Si в результате ионной имплантации // Изв. АН России. – Москва, 1992. – № 7. – С. 48-53.
 110. Умирзаков Б.Е., Мирзаев Д.А., Нормурадов М.Т. Исследование поверхностных свойств ионно-легированных слоев методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 1992. – № 2. – С. 25-28.
 111. Умирзаков Б.Е., Кодиров И.Н., Ташатов А.К. Влияние температурного прогрева и лазерного отжига на состав и свойства ионно-легированных кристаллов // Тез. докл. научно-технической конф. профессоров, преподавателей, аспирантов и научных работников 4-7 октября 1994. – Т.: ТашГТУ, 1994. – С. 134.
 112. Умирзаков Б.Е., Ташатов А.К., Нормурадов М.Т., Унаров Э., Ташмухамедова Д.А. Создание эпитаксиальных переходных слоев в приповерхностной области Si и GaAs, методом ионной имплантации и отжига // Инновация-99: Тез. докл. Респ. науч. конф. – Термез. 1999, – С. 176-177.
 113. Умирзаков Б.Е., Нормурадов М.Т. Изменение в оже – спектрах Mo и Si при легировании ионами натрия // Тез. докл. IV Всесоюз. симп. по современным проблемам физики вторичной и фотоэлектронной эмиссии. – Ленинград: ЛГУ, 1981. – С. 43-44.
 114. Ishibashi T., Tarucha S., Okamoto H. Si and Sn Doping in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Grown by MBE // Japan. J. Appl. Phys. – Tokyo, 1982. – V. 21. – P. L476- L478.
 115. Касымов А.Х. Поверхностные свойства твердых тел, легированных ионной бомбардировкой. – Т.: Фан, 1987. –102с.
 116. Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е., Миржалилова М.А. Изучение структуры и свойств нанокристаллов, созданных в приповерхностной области Si, GaAs методом низкоэнергетической ионной имплантации // Известия Российской Академии Наук. Серия Физическая. – Москва, 2004. – Т. 68. – № 3. – С. 424-426.
 117. Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А. Электронная спектроскопия нанопленок и наноструктур, созданных ионной имплантацией. – Ташкент: ТашГТУ, 2004. - 147 с.
 118. Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А. Основы нанозлектроники. Учебное пособие. – М.: Университетская

- книга; Логос; Физматкнига, 2006. – 496 с.
119. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии / Пер. с англ. под ред. Ю.И.Головина. – М.: Техносфера, 2004. – 376 с.
 120. Poole C.P.Jr., Farach H.A. Chemical bonding. //Semiconductor physics. Vol.1, ed. by K.Boer, Wiley, New York, 2001, Chapter 2.
 121. Бажанова Н.П., Кораблев В.В., Кудинов Ю.А. Актуальные вопросы вторично-эмиссионной спектроскопии. Учебное пособие. – Л.: ЛПИ, 1985. – 88 с.
 122. Комолов С.А. Интегральная вторично – электронная спектроскопия поверхности. – Л.: ЛГУ, 1986. – 178 с.
 123. Лифшиц В.Г. Электронная спектроскопия и атомные процессы на поверхности кремния. – М.: Наука, 1985. – 200 с.
 124. Алтухов А.А., Жирнов В.В. Исследование электронно-стимулированной десорбции фтора в эпитаксиальных слоях флюорит-кремний // Техника средств связи, сер. ТПО, научно-техни. сб., 1989, вып.1, стр. 71-76.
 125. Озеров А.Г., Алтухов А.А., Иванов В.В., Митягин А.Ю. Эпитаксиальные структуры кремний-диэлектрик-кремний, полученные методом МЛЭ // Техника средств связи, сер. ТПО, научно-техни. сб., вып.1, 1988, стр. 21-24.
 126. Келдыш Л.В. //ФТТ. 1962. т. 4. с. 2265.
 127. Esaki L., Tsu R. //IBM Research Note RC-2418. 1969.
 128. Esaki L., Tsu R. //IBM J. Res. Dev., 1970. v. 14, p. 61.
 129. People R., Wecht K.W., Alavi K., Cho A.Y. //Appl. Phys. Lett., 1983. v. 43. p. 118.
 130. Petroff P.M., Gossard A.C., Savage A., Wiegmann W. //J. Cryst. Growth, 1979, v. 46, p. 172.
 131. Chang C.-A., Segmüller A., Chang L.L., Esaki L. //Appl. Phys. Lett., 1981. v. 38. p. 912.
 132. Schulman J.N., McGill T.C. //Appl. Phys. Lett., 1979. v. 34. p. 883.
 133. Bastard G. //Phys. Rev. B, 1982. v. 25. p. 7584.
 134. Guldner Y., Bastard G., Vieren J.P., Voos M., Faurie J.P., Million A. //Phys. Rev. Lett., 1983. v. 51. p. 907.
 135. Kinoshita H., Fujiyasu H. //J. Appl. Phys., 1980. v. 51. p. 5845.
 136. Fantner E.F., Bauer G. In: Two-Dimensional Systems, Heterostructures, and Superlattices (Springer Series in Solid-State Science No. 53). /Ed. G. Bauer, F. Kuchar, H. Heinrich. Springer-Verlag. 1984. p. 207.
 137. Микущкин В.М. Создание наноструктур ионной бомбардировкой полупроводников и высокотемпературных сверхпроводников. Материалы пятнадцатой международной конференции

- «Взаимодействие ионов с поверхностью». 2001. т. 2. с. 30.
138. Берт Н.А., Вейнгер А.И., Чалдышев В.В. и др. //ФТТ. 1993. т. 35, с. 2609.
 139. Гордеев Ю.С., Микушкин В.М., Никонов С.Ю. и др. //ФТТ. 1996. т. 38, №11. с. 3299.
 140. Гордеев Ю.С., Микушкин В.М. и др. //Поверхность. 1998. № 8-9. с. 91.
 141. Микушкин В.М. //ЖТФ. 1999. т. 69, Вып. 9. с. 85.
 142. Гордеев Ю.С., Мамутин В.В. и др. //Патент РФ №2156016. 2000. БИ №25.
 143. Высоцкий С.Л., Джумалиев А.С., Казаков Г.Т., Никитов С.А., Филимонов Ю.А. Магнитные свойства ультратонких пленок железа на подложках арсенида галлия (100). //Радиотехника и Электроника. 2002. т.47. №7. с. 773 – 787.
 144. Friscou M.P., Rolland P.A., Pernisec M. //Electron device letters. 1985. V.6. № 10. p. 497.
 145. Аркуша Ю.В., Прохоров Э.Д., Стороженко И.П. //РЭ. 1996. т.41. №2. с. 248.
 146. Аркуша Ю.В., Прохоров Э.Д., Стороженко И.П. Гетерокатод $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ в GaAs диоде Ганна миллиметрового диапазона. //Радиотехника и Электроника. 2000. т. 45. № 4. с. 508 – 510.
 147. Айзенштат Г.И., Воробьев А.П., Корецкая О.Б. и др. //Электронная промышленность. 1998. № 1 – 2. с. 102.
 148. Букингем М. Шумы в электронных приборах и системах. /Пер. с англ. под ред. Губанкова В.Н. М.: Мир. 1986.
 149. Жигальский Г.П., Горбацевич А.А., Люблин В.В., Родин М.С., Шмелев С.С. Избыточные шумы в барьерных структурах Al/i-GaAs, используемых в детекторах заряженных частиц и рентгеновского излучения. //Радиотехника и Электроника. 2002. т. 47. №2. с. 244 – 248.
 150. Tsu R., Esaki L. //Appl. Phys. Lett. 1973. v. 22. p. 562.
 151. Sollner T.C.L.G., Goodhue W.D., Tannenwald P.E. et al. //Appl. Phys. Lett. 1983. v. 43. p.588.
 152. Figueiredo J.M.L., Stanley C.R., Boyd A.R. et al. //Appl. Phys. Lett. 1999. v. 74. p. 1197.
 153. Figueiredo J.M.L., Stanley C.R., Boyd A.R. et al. //Appl. Phys. Lett. 1999. v. 74. p. 2001.
 154. McMeekin S.G., Taylor M.R.S., Vögele B. et al. //Appl. Phys. Lett. 1994. v. 65. p. 1076.
 155. Алкеев Н.В., Любченко В.Е., Айронсайд Ч.Н., Фигуредо Ж.М.Л., Стенли Ч.Р. Сверхвысокочастотные характеристики оптических

- модуляторов на резонансно-туннельных гетеро-структурах InGaAlAs. //Радиотехника и Электроника. 2000. т. 45. №8. с. 1010 – 1013.
156. Байдусь Н.В., Звонков Б.Н., Филатов Д.О., Гущина Ю.Ю., Карпович И.А., Здравейщев А.В. Исследование процесса зарастивания нанокластеров InAs в гетероструктурах с квантовыми точками GaAs/InAs, полученных методом газофазной эпитаксии. //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2000. №7. с. 71 – 75.
157. Карпович И.А., Звонков Б.Н., Филатов Д.О., Левичев С.Б., Байдусь Н.В., Некоркин С.М. Исследование морфологии и фотоэлектронных свойств гетеронаноструктур GaAs/InGaAs с комбинированными слоями квантовых ям и самоорганизованных квантовых точек. //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2000. №11. с. 27 – 31.
158. Звонков Б.Н., Байдусь Н.В., Карпович И.А. и др. //Материалы Всероссийского совещания «Зондовая микроскопия-2000». Н. Новгород. 28 февраля – 4 марта 1999 г. с. 171.
159. Беляев А.А., Конакова Р.В., Миленин В.В., Готовы И., Пьянченски Г. Влияние структурно-фазовых переходов в слоях металлизации на радиационную стойкость контактов NbN_x – GaAs. //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2000. №10. с. 56 – 59.
160. Галиев Г.Б., Мокеров В.Г., Слепнев Ю.В., Волков В.Ю., Шагимурагов Г.И., Хабаров Ю.В., Ломов А.А., Имамов Р.М. Исследование структурных, электрических и оптических свойств эпитаксиальных пленок GaAs, выращенных на подложках с ориентациями (100), (111)A, (111)B методом молекулярно-лучевой эпитаксии. //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2000. №3. с. 66 – 70.
161. Бахтизин Р.З., Щуе К.К., Хасегава Ю., Сакурай Т. Исследование методом сканирующей туннельной микроскопии атомной структуры напряженных эпитаксиальных слоев InAs на поверхности GaAs (001). //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2000. №7. с. 6 – 11.
162. Волгунов Д.Г., Гапонов С.В., Дряхлушин В.Ф. и др. //ПТЭ. 1998. №2. с. 132.
163. Алешкин В.Я., Бирюков А.В., Гапонов С.В., Красильник З.Ф., Миронов В.Л. Локальная спектроскопия фотопроводимости гетероструктур InGaAs/GaAs с квантовыми ямами и точками при помощи сканирующего туннельного микроскопа. //Известия

- академии наук. Серия Физическая. 2000. т. 64. №2. с. 366 – 369.
164. Востоков Н.В., Данильцев В.М., Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Мурель А.В., Хрыкин О.И., Шашкин В.И. Формирование и исследование металлических нанообъектов Al на GaAs. //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2000. №11. с. 84 – 88.
165. Myburg G., Auret F.D., Meyer W.E. et al. //Thin Solid Films. 1998. v. 325. p. 181.
166. Callegari A., Ralph D., Braslau N. //J. Appl. Phys. 1987. v. 62. p. 4812.
167. Saglam M., Ayyildiz E., Gumus A. et al. //Appl. Phys. A. 1996. v. 62. p. 269.
168. Устинов В.М., Жуков А.Е., Цацульников А.Ф. и др. //Физика и техника полупроводников. **31**, 1256 (1997).
169. Ustinov V.M., Weber E.R., Ruvimov S. et al. //Appl. Phys. Lett., **72**, 362 (1998).
170. Ustinov V.M., Maleev N.A. et al. //Appl. Phys. Lett., **74**, 2815 (1999).
171. Одноблюдов В.А., Егоров А.Ю., Крыжановская Н.В. и др. //Письма ЖТФ, **28**, 82 (2002).
172. Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е., Ташатов А.К. Создание многокомпонентных эпитаксиальных пленок на поверхности GaAs методом ионной имплантации и отжига. //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2002. №4. С. 80 – 84.
173. Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А. Влияние отжига на состав и структуру GaAs, имплантированного ионами Ва с низкой энергией. //Узбекский физический журнал. 1999. v.1, №5, с. 384 – 389.
174. Донаев С.Б., Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А. Электронная структура наноразмерных структур $Ga_{1-x}Al_xAs$, созданных на поверхности GaAs методом ионной имплантации. // Журнал технической физики, 2015, том 85, вып. 10. с.148-151.
175. Бажанова Н.П., Кораблев В.В., Кудинов Ю.А. Актуальные вопросы вторично-эмиссионной спектроскопии. Учебное пособие. – Л.: ЛПИ, 1985. – 88 с.

Люблю книги
ljubljuknigi.ru



yes
I want morebooks!

Покупайте Ваши книги быстро и без посредников он-лайн - в одном из самых быстрорастущих книжных он-лайн магазинов!
Мы используем экологически безопасную технологию "Печать-на-Заказ".

Покупайте Ваши книги на
www.ljubljuknigi.ru

Buy your books fast and straightforward online - at one of the world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at
www.ljubljuknigi.ru

OmniScriptum Marketing DEU GmbH
Heinrich-Böcking-Str. 6-8
D - 66121 Saarbrücken
Telefax: +49 681 93 81 567-9

info@omniscrptum.com
www.omniscrptum.com

OMNIScriptum



