

УДК 538.911

Кулик С.П.<sup>1</sup>, к.ф.-м.н.

### Формування тонкої плівки хрому на поверхні Si(001)

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 83000, м. Київ, пр-т. Глушкова 4г,  
e-mail: [skulyk@univ.kiev.ua](mailto:skulyk@univ.kiev.ua)

S.P.Kulyk, Ph.D,

### The thin film of chromium formation on Si (001) surface

<sup>1</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, 83000, Kyiv, Glushkova ave., 4g,  
e-mail: [skulyk@univ.kiev.ua](mailto:skulyk@univ.kiev.ua)

*Методом скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) та спектроскопії досліджено структуру поверхні Si(001), вкритої тонким шаром хрому. Показано, що при кімнатній температурі плівка хрому на поверхні кремнію має острівцеву структуру. Провідність острівців має металевий характер, на відміну від вільних ділянок, де поверхня має напівпровідникові властивості з шириною забороненої зони 0,65eV. Прогрів поверхні до 400°C призводить до зростання розмірів острівців в 2-3 рази, при цьому поверхня набуває властивостей напівпровідника з шириною забороненої зони 0,35eV, що відповідає параметрам силіциду CrSi<sub>2</sub>.*

*Ключові слова: СТМ, силіциди, структура поверхні.*

*The surface structure of Si(001) covered with a thin layer of chromium have been investigated by the methods of scanning tunneling microscopy (STM) and spectroscopy. Experimental studies were performed in the UHV conditions. The base pressure in the vacuum system was less than 10<sup>-9</sup> torr. Samples of p-type Si (001) (10x10x0,3 mm<sup>3</sup>) was cut from the Si wafer and after chemical treatment installed in a vacuum chamber. Surface contamination was controlled by Auger electron spectroscopy. Cleaning the surface of the sample was carried out by argon ion beam with E<sub>i</sub> ~ 0.6 keV bombardment and subsequent annealing of the sample at about 700°C. It is shown that at room temperature the chromium film on the silicon surface has islet structure. The conductivity of the islands has a metallic character, as opposed to free sites where the surface has semiconducting properties with a band gap of 0,65eV. Annealing the surface to 400°C leads to the growth of the islands size by 2-3 times, while the surface acquires the properties of a semiconductor with a band gap of 0,35eV, corresponding to CrSi<sub>2</sub> stoichiometry.*

*Key Words: STM, silicides, surface structure*

Статтю представив д.ф.-м.н. Скришевський В.А.

Надтонкі шари силіцидів перехідних металів, зокрема силіциду хрому інтенсивно досліджуються завдяки можливості їх використання в технології створення інтегральних схем (ІС) та гібридних напівпровідникових інтегральних схем в якості металізації, буферних шарів тощо. Вони є багатообіцяючою основою для виготовлення елементів пам'яті та оптоелектронних систем наступного покоління [1-3].

Ще одним застосуванням сполук перехідних металів в сучасній кремнієвій технології може стати застосування напівпровідникових силіцидів хрому в якості сенсорів ІЧ-випромінювання, омичних контактів та бар'єрів Шотткі. Раніше в роботах [4] було показано, що наявність субмоношарового покриття хрому на поверхні

кремнію може стимулювати зростання нанометрових плівок оксиду кремнію вже при температурах трохи вище кімнатної, або навіть при кімнатній

Чиста поверхня кремнію виявляє велику реактивну здатність за рахунок наявності на поверхні обірваних зв'язків. На ній має місце нерівномірний розподіл напружень, що забезпечує інкорпорацію адсорбованих атомів Cr в приповерхневі шари підкладки. Початкові етапи процесів утворення силіциду хрому при відпалі тонких плівок хрому нанесених на поверхню кремнію (тобто при наявності надлишку кремнію) показали, що при цьому утворюється стехіометричний CrSi<sub>2</sub>, який являє собою вироджений напівпровідник р- типу з непрямыми зонами та шириною забороненої зони

0,35 eV [1,2]. При нестачі кремнію відносно стехіометричної формули провідність набуває металевого характеру. Силіцид  $\text{CrSi}_2$  вирізняється своєю високою термічною та хімічною стійкістю.

Метою даної роботи було дослідити структуру та електронні властивості надтонких плівок хрому на поверхні  $\text{Si}(001)$  методами скануючої тунельної мікроскопії та спектроскопії.

Експериментальні дослідження виконувались в робочій камері надвисоковакуумної установки. Вакуум в системі був не гірше ніж  $10^{-9}$  мм рт.ст.

Зразки  $\text{Si}(001)$  р-типу, розмірами  $10 \times 10 \times 0,3$  мм<sup>3</sup> вирізали із пластини Si і після хімічної обробки встановлювали у вакуумну камеру. Чистоту поверхні контролювали методом електронної оже-спектроскопії. Очищення поверхні зразка здійснювалось шляхом іонного бомбардування пучком іонів аргону з енергією 0,6 кеВ і подальшим прогрівом зразка при температурі близько 700С. СТМ дослідження отриманої поверхні (рис.1) показало, що вона не ідеальна, має перепади по висоті, масштаб яких не перевищує 2-3 нанометри.

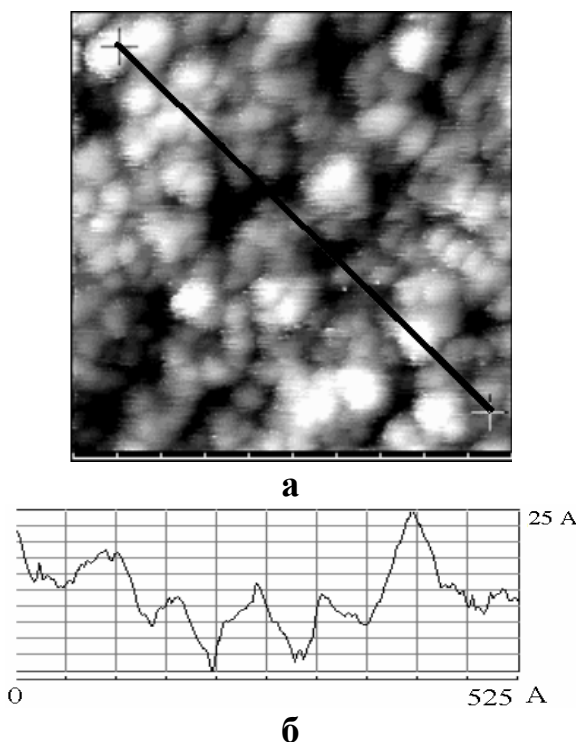


Рис. 1 СТМ зображення  $500 \times 500 \text{Å}^2$  (а), та профіль поверхні кремнію (б) після очистки методом іонного бомбардування.

Електронні властивості даної поверхні, за даними тунельної спектроскопії, відповідають чистій поверхні кремнію з шириною забороненої зони порядку одного електронвольта (рис.2).

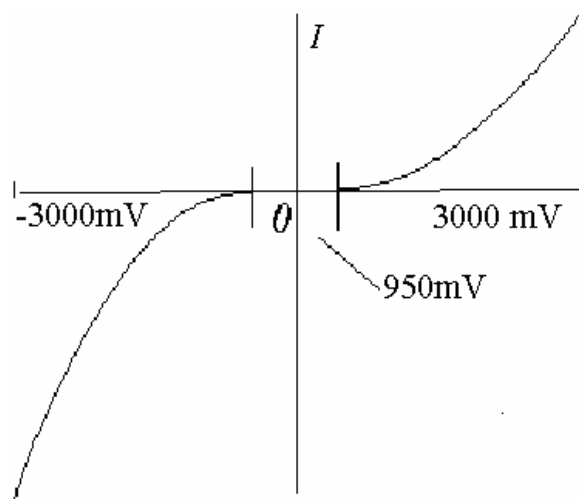


Рис. 2 Вольт-амперна характеристика тунельного проміжку вістря СТМ - поверхня кремнію. Ширина ділянки, де тунельний струм дорівнює нулю, відповідає ширині забороненої зони — 0.95eV.

На отриману поверхню було напилено близько одного моношару хрому. Кількісна оцінка товщини напиленої плівки проведена за даними електронної Оже-спектроскопії (рис.3) з урахуванням коефіцієнтів елементної чутливості та амплітуди модуляції для піків Si та Cr.

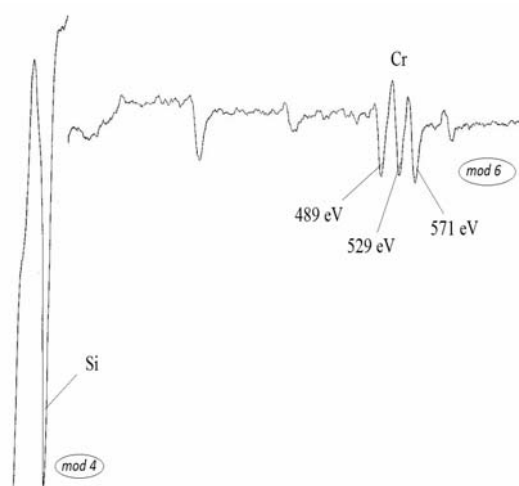
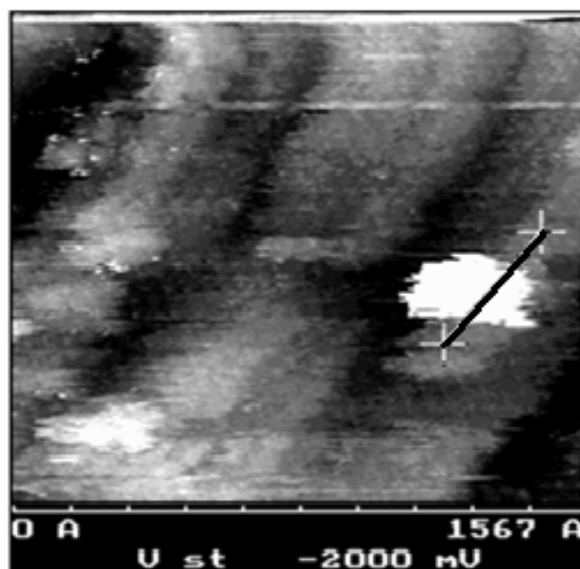
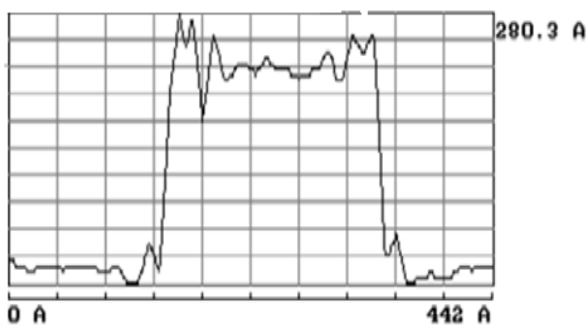


Рис. 3 Оже-спектр поверхні Si, вкритої плівкою Cr.

На поверхні Si в присутності плівки хрому, нанесеній при кімнатній температурі, за даними скануючої тунельної мікроскопії, спостерігаються острівці розмірами 200-300 Å, висотою 300-350 Å. Один з таких типових острівців наведено на рис.4.



а



б

Рис. 4 СТМ зображення  $1600 \times 1600 \text{Å}^2$  поверхні острівцевої плівки хрому на Si(001) (а), і профіль окремого острівця за вказаним напрямком (б)

Острівці виділяються на поверхні не тільки по висоті, а ще й за електронними властивостями – вони мають металевий тип провідності, що видно з вольт-амперної характеристики тунельного проміжку, наведеного на рис 5 (крива 1), отриманої безпосередньо над острівцем. Про металевий характер даної ділянки поверхні свідчить те, що в області нульових напруг похідна відмінна від нуля. Враховуючи малу кількість присутнього на поверхні хрому та висоту острівців, можна припустити, що ми спостерігаємо результат взаємодії хрому з кремнієм. Тобто острівці є наслідком утворення силіциду хрому з дефіцитом кремнію.

За межами вказаних острівців поверхня зберігає властивості напівпровідника з шириною забороненої зони порядку 0.65eV (рис.5, крива 2).

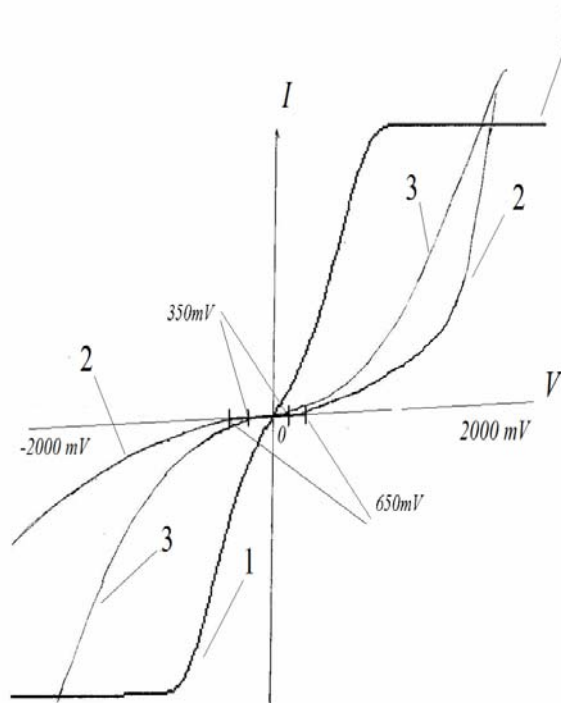


Рис. 5 Вольт-амперні характеристики, отримані в різних ділянках поверхні: 1 – над острівцем, 2 – поза острівцем до прогріву, 3 – після прогріву.

Наступним етапом роботи був прогрів поверхні до  $t 400 \text{°C}$  протягом 10 хв., оскільки при таких температурах в [4] спостерігались зміни адсорбційних властивостей даної поверхні.

Оже-спектр поверхні після прогріву залишився практично без змін, а структура острівців суттєво змінилася: спостерігалось значне збільшення розмірів острівців - по висоті до 500-900 Å, та латерально до 800-1000 Å. Також після прогріву змінилися електронні властивості поверхні: спостерігаємо подальше зменшення ширини забороненої зони до 0.35eV (рис.5, крива3). Дані спектри спостерігаються по всій поверхні.

Таким чином, в роботі показано, що при напорошенні плівки хрому товщиною близько одного моношару на поверхню кремнію утворюються острівці розмірами 200-300 Å і висотою 300-350 Å. Острівці хрому мають металеві властивості. На ділянках вільних від хрому, ширина забороненої зони зменшилася

порівняно з чистою поверхнею кремнію і складала приблизно 0.65eV. Прогрів плівки до температури 400°C призвів до збільшення розмірів острівців, як за висотою так і за площею у 2-3 рази. Тунельні спектри такої поверхні

свідчать про утворення поверхневого шару з шириною забороненої зони 0.35eV, що відповідає силіциду хрому зі стехіометрією CrSi<sub>2</sub>.

#### Список використаних джерел

1. *Galkin N.G.* Properties of CrSi<sub>2</sub> nanocrystallites grown in a silicon matrix / . Galkin N.G., Dozsa L., Turchin T.V., Goroshko D.L., et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – **19**, № 50. – 506204.
2. *Szczecz J.R.* Single-Crystal Semiconducting Chromium Disilicide Nanowires Synthesized via Chemical Vapor Transport/ Szczecz J.R., Schmitt A.L., Biermann M.J., Jin S. // *Chem. Mater:* 2007. – **19**. – P. 3238–3243.
3. *Filonenko O.* Structure of thin CrSi<sub>2</sub> films on Si(001). / Filonenko O., Falke M., Hortenbach H., Henning A., Beddies G., Hinneberg H.-J. // *Applied Surface Science.*– 2004. – **227**, № 1–4. – P.341 – 348.
4. *K. A. Butariev.* Transformations in the submonolayer coatings of chromium and titanium on Si(001) / K. A. Butariev, I. P. Koval, Yu. A. Len, M. G. Nakhodkin.// *Journ. of nano- and electronics physics.* – 2013. – **5**, № 1. – P. 01025.

#### References

1. GALKIN N.G., DOZSA L., TURCHIN T.V., GOROSHKO D.L., ET AL.(2007). Properties of CrSi<sub>2</sub> nanocrystallites grown in a silicon matrix . *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – 19 (50). – p.506204.
2. SZCZECH J.R., SCHMITT A.L., BIERMANN M.J., JIN S. (2007) Single-Crystal Semiconducting Chromium Disilicide Nanowires Synthesized via Chemical Vapor Transport: *Chem. Mater:* 2007. – 19. – p. 3238–3243.
3. FILONENKO O., FALKE M., HORTENBACH H., HENNING A., BEDDIES G., HINNEBERG H.-J. (2004) Structure of thin CrSi<sub>2</sub> films on Si(001). *Applied Surface Science.*– 2004. – 227 (1–4). – p.341 – 348.
4. BUTARIEV K.A., KOVAL I.P., LEN Y. A., NAKHODKIN M. G.. (2013) Transformations in the submonolayer coatings of chromium and titanium on Si(001) *Journ. of nano- and electronics physics.* – 2013. – 5(1). – p. 01025.

Надійшла до редколегії 02.09.14