

Перетворення в субмоношарових покриттях хрому та титану на поверхні Si (001)

К.О. Бутарев*, І.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г. Находкін

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, 01601 Київ, Україна

(Одержано 15.11.2012, опубліковано online 28.03.2013)

В даній роботі проведено дослідження перетворень в покриттях Ti та Cr (~ 1-3 нм) на поверхні Si (001) при кімнатній температурі до та після відпалу при 450 °С. Виявлено, що після відпалу формуються острівцеві плівки. Встановлено, що стехіометрія отриманих острівців відповідає дисиліцидній структурі.

Ключові слова: Перехідний метал, Силіцид, Окислення, Кремній.

PACS numbers: 68.55. – a, 71.20.Be, 82.80.Pv, 81.16.Pr

1. ВСТУП

Використання перехідних металів та їх силіцидів має велике значення для розвитку кремнієвої технології. Однією з найважливіших переваг силіцидів перехідних металів є співмірність їх кристалічної ґратки з кремнієвою, що забезпечує термічну і структурну стабільність з'єднання. Перехідні метали, що відрізняються незаповненою d-оболонкою, є каталізаторами деяких хімічних реакцій. Таким чином, застосування перехідних металів може бути пов'язано не тільки зі створенням функціональних силіцидних та оксидних елементів, а й з каталізом в таких процесах, наприклад, як окислення кремнію.

Так силіцид хрому має ширину забороненої зони порядку 0.35eV, що дозволяє використовувати його в якості фотодетектора або фотодіода в інфрачервоному діапазоні, в той час як силіцид титану цікавий тим, що має низький питомий опір і може бути використаний як провідник у надвеликих інтегральних схемах.

Інше з'єднання, що має металевий характер провідності, - дисиліцид титану може існувати в декількох структурних модифікаціях. В тонких плівках найбільш часто зустрічаються фази C49 та C54 [1]. C54 має гранецентровану ромбічну ґратку і є стабільною, тоді як C49 – об'ємноцентровану ромбічну ґратку і є метастабільною. Фазовий перехід C49 – C54 спостерігається при прогріві зразка при температурі ~ 600 °С, причому ця температура залежить від товщини плівки [1]. Однак при товщинах порядку моношару провідну роль у формуванні силіциду відіграють не об'ємні, а поверхневі процеси і тому питання щодо температур формування різних фаз дисиліциду титану у субмоношарових покриттях залишається відкритим.

Експозиція тонкої плівки Ti в атмосфері кисню призводить до формування оксидів титану. TiO₂ є одним з найбільш перспективних напівпровідників для застосування в мікроелектронних пристроях, датчиках, фотокаталізі, оптичних покриттях, сонячних батареях. Через свою хімічну і термічну стабільності діоксид титану може бути використаний в якості захисного покриття. Завдяки своїм унікальним характеристикам титан, наприклад, використовується

для створення ізольованих нанониток з серцевинною з TiSi₂ кристалічної фази C54 (питомий опір ~ 16 мкОм·см) і захисного шару з діоксиду титану [2].

Метою даної роботи було дослідження структур, що утворюються при відпалі субмоношарових плівок перехідних металів на поверхні Si(001) при температурах близьких до температур силіцидоутворення та порівняння каталітичних властивостей субмоношарових плівок Cr та Ti.

2. ОПИС ОБ'ЄКТУ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Дослідження проводились за допомогою методик електронної оже-спектроскопії та растрового електронного мікроскопу (РЕМ) Jeol JSM-6490LV з можливістю енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу (РМА).

Експериментальні дослідження виконувались у робочій камері надвисоковакуумної установки з безмасляною відкачкою, яка виготовлена на базі серійного оже-спектрометра 09ИОС-2, з базовим тиском 2×10^{-9} Торр. При проведенні досліджень в якості підкладки використовувався зразок кремній р-типу, легованого бором, з питомим опором 10 Ом·см і розмірами $5 \times 30 \times 0.3$ мм. Зразки Si (001) вирізали із пластини Si і після хімічної обробки встановлювали у вакуумну камеру. Температура зразка контролювалася за допомогою мікропірометра ВИМП-015.

Хром та титан наносився на поверхню Si (001) методом термічного напилення із прямонакального джерела. Аналіз складу поверхні зразків та контроль кількості напиленого хрому та титану здійснювались методом електронної оже-спектроскопії.

3. ОПИС ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

Дослідження впливу температури відпалу субмоношарових плівок хрому проводилось за допомогою оже-спектроскопії. Залежність відношення інтенсивності оже-ліній хрому та кремнію нормоване на значення для невідпаленого зразка від температури відпалу наведено на рис. 1. При температурі більше 350 °С спостерігається суттєве зменшення даного співвідношення.

* kosbut@gmail.com

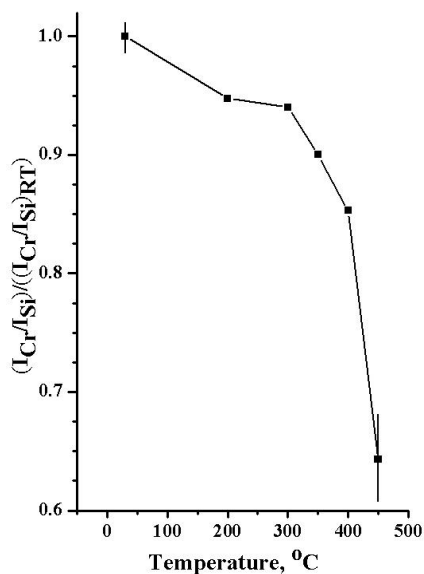


Рис. 1 – Залежність нормованого відношення інтенсивностей оже-ліній хрому та кремнію на відповідне значення при кімнатній температурі від температури відпалу

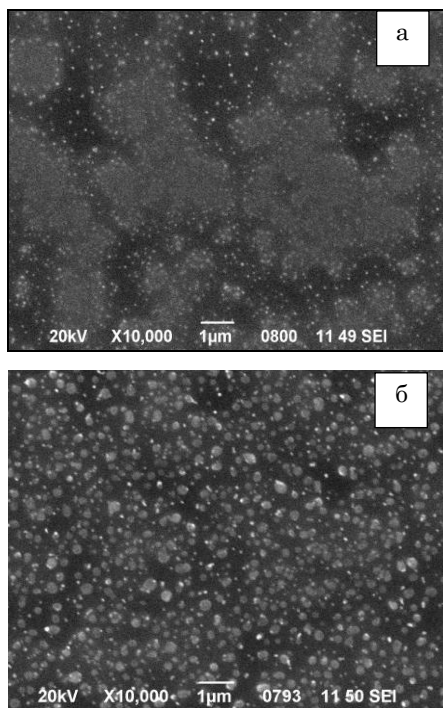


Рис. 2 – Зображення з растрового електронного мікроскопу поверхні Si (001) вкритою субмоношаровим покриттям хрому: а) при кімнатній температурі, б) відпаленої при 450 °С протягом 3 хв

Цей факт можна пояснити як дифузією хрому в глибину зразка, що спричиняє зменшення кількості хрому, так і збіганням хрому в островці та утворенням силіциду. Наші оцінки за результатами оже-спектроскопії показали, що коефіцієнт дифузії хрому в глибину зразка є незначним ($D \leq 7 \times 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$).

Для перевірки іншої можливої причини зменшення інтенсивності оже-ліній при відпалі, було проведено дослідження поверхні кремнію вкритою субмоношаровим покриттям хрому при

кімнатній температурі та відпаленої при 450 °С за допомогою растрового електронного мікроскопу (рис. 2).

Як видно з рисунка, при відпалі зразка відбувається утворення островцевої плівки за рахунок дифузії хрому на поверхні. Так, на рис. 2а ми бачимо зображення невідпаленого зразка, вкритого моношаровою суцільною плівкою хрому (поява неоднорідності та дрібноостровцевої структури в покритті може бути пов'язана з дією зовнішнього середовища, адже дослідження в РЕМ проводились ex situ). Після відпалу зразка (рис. 2б) спостерігається утворення островцевої плівки з характерним розміром островців $\sim 200 \text{ нм}$. За допомогою іонізаційної спектроскопії нами раніше було показано [3], що біля $L_{2,3}$ ліній кремнію після відпалу з'являються високоенергетичні сателіти, які свідчать про утворення силіциду хрому. Отже, скоріш за все, островці, що утворюються при відпалі субмоношарового покриття хрому при $T = 450 \text{ °С}$ є островцями силіциду. Спроба ж визначити стехіометричний склад островців методом енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу виявилась невдалою через низьку поверхневу чутливість метода РМА. Тенденція до утворення островців силіциду зберігається і у випадку відпалу більш товстих ($\sim 3 \text{ нм}$) плівок Cr на поверхні Si(001) (рис. 3б).

Стехіометрія островців згідно даних енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу близька до CrSi_2 . З гістограми розподілу островців за розмірами (рис. 4б) видно, що центр цього розподілу знаходиться між 1.1 та 1.5 мкм. Крім того, між островцями на підкладці спостерігаються варіації контрасту, пов'язані, на наш погляд, з хромом, який залишився поза островцями. При відпалі плівки Ti тієї ж товщини ($\sim 3 \text{ нм}$) на поверхні Si (001) (рис. 3б)

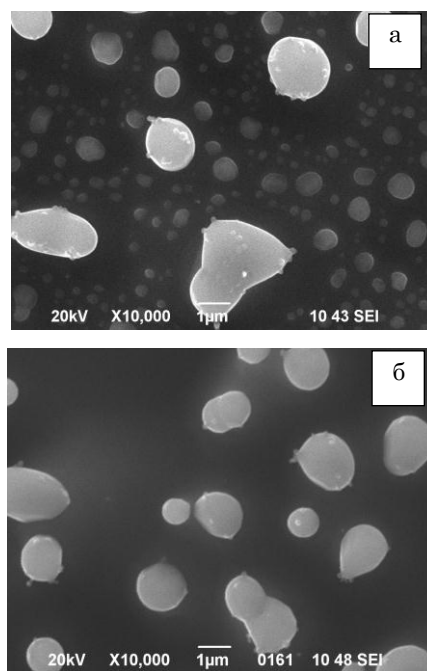


Рис. 3 – Зображення з растрового електронного мікроскопу поверхні кремнію (001) вкритою товстою ($\sim 3 \text{ нм}$) плівкою (а) – титану, (б) – хрому відпалену протягом 3 хв

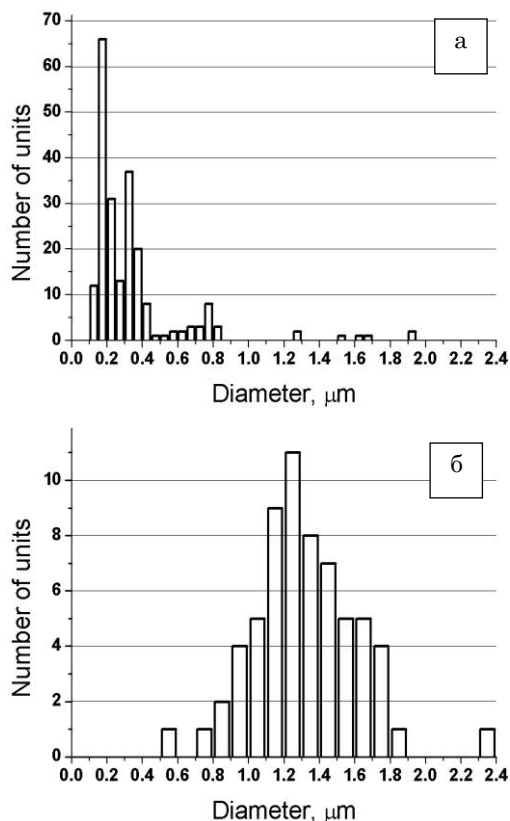


Рис. 4 – Гістограми залежності кількості острівців від їх діаметру для (а) товстої плівки титану (~ 3 нм) відпаленої при 450 °С та (б) товстої плівки хрому (~ 3 нм) відпаленої при 550 °С

також утворюється острівцева плівка зі стехіометрією острівців близькою до $TiSi_2$. Однак, на відміну від попереднього випадку, розподіл острівців за розмірами виявився суттєво іншим. На рис. 4а наведена гістограма залежності кількості острівців від їх діаметру. На відміну від плівки Cr в розподілі для відпаленої товстої плівки титану характерним є наявність декількох груп острівців, а саме острівці діаметрами ~ 150 нм, ~ 350 нм, а також ~ 800 нм. Причиною такої відмінності може бути той факт, що дисиліцид титану існує в двох кристалічних фазах – орторомбичній об'ємцентрованої (C49) та орторомбичній гранецентрованої (C54).

Наприклад в [4] було показано, що для C49 характерні острівці з діаметром ~ 100-150 нм і менше, в той час як для фази C54 характерними є більші розміри острівців. Отже, можна припустити, що при відпалі плівки Ti при 450 °С утворюються острівці дисиліциду титану різної кристалічної структури C49 та C54. Однак, наявність тієї чи іншої кристалічної структури не була визначена напевно, що потребує подальшого дослідження.

Для аналізу каталітичних властивостей субмоношарових плівок Cr та Ti проводилось експонування відповідних зразків у атмосфері молекулярного кисню. Співвідношення оже-ліній кисню та кремнію в залежності від експозиції для чистої поверхні кремнію та вкритих плівками Cr та Ti показано на рис. 5. Окислення поверхні з субмоношаровим покриттям перехідного металу

відбувається при значно менших експозиціях в порівнянні з чистою поверхнею кремнію.

Більш того, каталітичні властивості плівок Cr кращі порівняно з плівки Ti. Так, при однакових експозиціях відношення ліній кисню до кремнію для плівок, Cr в середньому в 2 рази перевищує відповідне значення для плівок Ti і в 50 разів - для чистої поверхні кремнію. Така значна відмінність каталітичних властивостей плівок перехідних металів може бути пояснена різною енергетикою (висоти енергетичних бар'єрів та різниці ентальпій) проміжних хімічних реакцій за участю каталізатора та потребує подальшого детального дослідження з метою визначення найбільш ефективного каталізатора окислення поверхні кремнію.

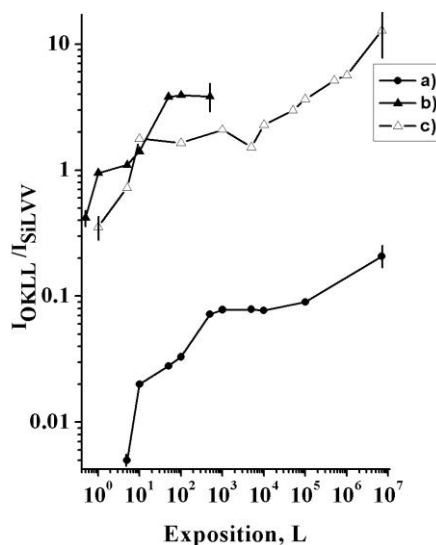


Рис. 5 – Залежність відношення інтенсивностей оже-ліній кисню та кремнію (I_{OKLL} / I_{SiLVV}) від експозиції в молекулярному кисні: а) – чиста поверхня Si (001), б) – субмоношарове покриття Cr на Si (001), в) – субмоношарове покриття Ti на Si (001)

4. ВИСНОВКИ

Показано, що при відпалі підкладки кремнію вкритої субмоношаровим покриттям титану чи хрому, утворюються острівцеві плівки. Визначено, що острівці в отриманих плівках складаються з дисиліцидів титану та хрому відповідно. Після відпалу субмоношарового покриття Ti при 450 °С на поверхні утворюються острівці з характерними розмірами ~ 150 нм та ~ 350 нм.

Встановлено, що субмоношарові плівки Cr та Ti виявляють каталітичні властивості щодо окислення підкладки Si (001). За однакових умов окислення поверхні кремнію в присутності Cr проходить в ~ 2 рази швидше порівняно з поверхнею Si (001) вкритою плівкою Ti.

ПОДЯКА

Автори висловлюють подяку представництву Токіо Воекі в Україні за надану можливість проведення досліджень на растровому електронному мікроскопі Jeol JSM-6490LV.

Transformations in Submonolayer Coverages of Chromium and Titanium on Si (001) Surface

K.O. Butariev, I.F. Koval, Yu.A. Len, M.G. Nakhodkin

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64, Volodymyrs'ka Str., 01601 Kyiv, Ukraine

In this article the structure Si (001) surface covered by the pre-adsorbed (~ 1-3 nm) of Ti and Cr at room temperature after annealing at 450 °C was studied. It was found that after annealing on silicon surface formed island coverage. The investigation of stoichiometry shows that island's composed of disilicide structure.

Keywords: Transition metal, Silicide, Oxidation, Silicon.

Преобразования в субмонослоевых покрытиях хрома и титана на поверхности Si(001)

К.О. Бутарев, И.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г. Находкин

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64, 01601 Киев, Украина

В данной работе проведено исследования превращения в покрытиях Ti и Cr (~ 1-3 нм) на Si (001) при комнатной температуре до и после отжига при 450 °C. Выявлено, что после отжига формируются островковые пленки. Стехиометрия полученных островков отвечает дисилицидной структуре.

Ключевые слова: Переходной металл, Силицид, Окисление, Кремний.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. H. Jeon, G. Yoon, R. Nemanich, *Thin Solid Films* **299**, 178 (1997).
2. Ch. Zou, X. Zhang, G. Jing, J. Zhanget, Zh. Liao, D. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 253102 (2008).
3. І.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г. Находкін, *Вісник Київського університету. Сер. фіз.-мат. наук* **4**, 255 (2007).
4. M. Toramaru, T. Iida, K Sato, S. Ohno, K. Shudo, Y. Morikawa, M. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 485006 (2008).