



UDK 539.216:537.311.322:548.4

З.А. ИСАХАНОВ,

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, Узбекистан

E-mail: za.isakhanov@gmail.com

Б. УМИРЗАКОВ,

Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан

Ёкуб ЭРГАШОВ

Национальный университет Узбекистана имени М.Улугбека, Ташкент, Узбекистан

Р.М. Ёркулов

Каршинский университет экономики и педагогики, Карши, Узбекистан

М.М. Махмудов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, Узбекистан

МЕХАНИЗМЫ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПЕРЕСТРОЙКА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ В СИСТЕМАХ Si(Ge)/Al(111) И Si(Ge)/Cu(111)

Аннотация

В работе проведено комплексное исследование формирования межфазных границ и электронной структуры наногетеросистем Si/Al(111), Si/Cu(111), Ge/Al(111) и Ge/Cu(111). Осаждение тонких пленок кремния и германия осуществлялось в условиях сверхвысокого вакуума с последующей термической обработкой. Анализ состава, структуры и электронных свойств проводился методами оже-электронной спектроскопии, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии.

Ключевые слова: тонкие нанопленки, межфазная диффузия, ионная имплантация, наногетероструктуры, термический отжиг, силицидные фазы, моноатомный слой, фотоэлектронная эмиссия, плазмонные возбуждения.

Si(Ge)/Al(111) va Si(Ge)/Cu(111) TIZIMLARIDA FAZALARARO O'ZARO TA'SIRI VA ELEKTRON TUZILISHINING QAYTATIKLANISHI MEKANIZMLARI

Аннотация

Ushbu ishda Si/Al(111), Si/Cu(111), Ge/Al(111) va Ge/Cu(111) nanogeterosistemalarida fazalararo chegaralarning shakllanishi va elektron tuzilishining kompleks tadqiqi amalga oshirildi. Kremniy va germaniyni yuqqa plyonkalari yuqori vakuum sharoitida o'tqizilib, so'nggi termik ishlov berildi. Tarkib, tuzilish va elektron xossalari tahlili oje-elektron spektroskopiyasi, elektronlarning xarakterlik energiya yo'qotishlari spektroskopiyasi va ultrabinafsha fotoelektron spektroskopiyasi usullari yordamida olib borildi.

Kalit so'zlari: tonkie nanopenki, mejfaznaya difuziya, ionnaya implantatsiya, nanogeterostruktury, termicheskiy otji, silitsidnye fazy, monoatomnyy sloj, fotoelektronnaya emsiya, plazmonnye vozbujeniya.

MECHANISMS OF INTERFACIAL INTERACTION AND RECONSTRUCTION OF THE ELECTRONIC STRUCTURE IN SI(GE)/AL(111) AND SI(GE)/CU(111) SYSTEMS

Annotation

The paper presents a comprehensive study of the formation of interfacial boundaries and the electronic structure in Si/Al(111), Si/Cu(111), Ge/Al(111), and Ge/Cu(111) nanoheterosystems. Thin films of silicon and germanium were deposited under ultra-high vacuum conditions followed by thermal treatment. The analysis of composition, structure, and electronic properties was carried out using Auger electron spectroscopy, electron energy loss spectroscopy, and ultraviolet photoelectron spectroscopy.

Key words: thin nanofilm, interphase diffusion, ion implantation, nanoheterostructure, thermal heating, silicide phase, monoatomic layer, photoelectron emission, plasmonic excitation.

Установлено, что в системе Si/Al(111) даже после отжига не формируются устойчивые интерметаллические соединения; взаимодействие ограничивается взаимной диффузией без образования химически связанной фазы. В противоположность этому, в системе Si/Cu(111) уже при толщине кремния $\theta_{Si} \approx 3-4$ монослоя начинается образование силицидной фазы, а при $\theta_{Si} \approx 12$ монослоев формируется аморфный слой CuSi толщиной порядка 60–65 Å. Оптимальный температурный интервал формирования стабильной наногетероструктуры Si–CuSi–Cu составляет 750–800 К.

Анализ спектров характеристических потерь энергии электронов показал смещение плазмонных максимумов при формировании силицида, что связано с изменением концентрации свободных носителей и модификацией диэлектрической функции системы. Фотоэлектронные исследования выявили р-тип проводимости CuSi и n-тип для толстых пленок кремния. Показано, что адсорбция атомов бария приводит к снижению работы выхода примерно на 1,9 эВ и увеличению вторичной электронной эмиссии, а ионно-имплантированный кремний проявляет свойства эффективного диффузионного барьера.

Введение. Многослойные нанопленочные структуры на основе кремния и германия представляют значительный научный и прикладной интерес в связи с их использованием при создании приборов СВЧ-диапазона, современных транзисторных структур, больших и сверхбольших интегральных схем, дисплейных и запоминающих устройств, а также

оптических и оптоэлектронных систем. В подобных гетеросистемах широко применяются контактные, барьерные и проводящие слои на основе металлов Al, Cu, Au и Ag [1]. Следует отметить, что в ряде случаев барьерный слой одновременно выполняет функции электрического контакта, что предъявляет повышенные требования к его стабильности и физико-химическим характеристикам.

Эксплуатационные свойства межфазных границ в многослойных структурах определяются совокупностью факторов, включая физико-механические параметры материалов, их взаимную растворимость в процессе термообработки, состояние поверхностей раздела, а также технологические режимы формирования пленок. Особое значение имеет минимизация радиационных и дефектных повреждений при нанесении слоев, поскольку они могут существенно повлиять на электронные и оптические свойства формируемых систем.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований закономерностей формирования межфазной границы при осаждении Si и Ge на поверхность монокристаллов Al(111) и Cu(111). Особое внимание уделено выбору оптимальных режимов напыления и последующего отжига для получения устойчивых систем типа полупроводник–металл, а также анализу влияния ионной имплантации и адсорбции атомов барьера на состав, морфологию и электронно-кристаллическую структуру гетеросистем Si(Ge)/Cu(Al). До настоящего времени подобные исследования для указанных металлических подложек практически не проводились. Ранее были изучены особенности формирования тонких слоев Au, Cu и Ag на поверхности монокристаллического кремния [1].

Анализ опубликованных экспериментальных и теоретических работ свидетельствует о том, что в настоящее время достаточно подробно исследованы электронная структура тонких пленок Si и Ge, гетероструктуры на их основе, а также физические свойства наноразмерных силицидов и германидов [2–4]. Для синтеза подобных систем применяются методы сверхвысоковакуумного напыления, молекулярно-лучевой, твердофазной, реактивной и газофазной эпитаксии, ионной имплантации, лазерной абляции и другие технологии [5, 6]. Их структурные и электронные характеристики изучаются с использованием современных методов электронной, ионной, оптической и зондовой спектроскопии и микроскопии.

Интерес к гетеросистемам на основе Si и Ge обусловлен их ключевой ролью в развитии твердотельной электроники, микро- и нанoeлектроники, а также фотонных устройств, включая элементы солнечной энергетики. Материалы Ge-на-Si рассматриваются как перспективная платформа для интеграции оптоэлектронных компонентов благодаря совместимости с технологией комплементарных структур металл–оксид–полупроводник. Ограничения, возникающие при использовании напряженного кремния в качестве канального материала полупроводниковых транзисторов, стимулируют поиск альтернативных систем с повышенной подвижностью носителей заряда [7–9]. В этом контексте разработка Si-совместимых активных фотонных устройств и использование Ge как эффективного светоизлучающего материала приобретают особую актуальность. Эпитаксиальные многослойные структуры типа GaAs/Ge/Si(100) рассматриваются как технологически перспективная альтернатива монокристаллическим подложкам GaAs при создании солнечных элементов, фотоприемников, светодиодов и лазерных источников излучения [12].

Следует подчеркнуть, что большинство ранее выполненных исследований касались роста наноразмерных пленок Si и Ge на поверхности элементарных и бинарных полупроводников либо диэлектрических слоев [10–12]. В то же время формирование нанопленочных гетероструктур на основе Si и Ge непосредственно на поверхности массивных металлических подложек, в частности Al и Cu, практически не изучалось. Недостаточно исследованы их состав, структура, электронные и оптические характеристики, а также процессы взаимной диффузии атомов в системах типа Si/Me, SiO₂/Si/Me, Ge/Me, Ba–Ge/Me, силицид/Si/металл и германид/Ge/металл.

Выяснение закономерностей формирования и эволюции межфазных границ в указанных структурах имеет принципиальное значение как для развития представлений о квантоворазмерных эффектах в системах различной природы, так и для практического создания функциональных многослойных структур опто- и нанoeлектроники.

Ранее авторами были детально исследованы физические свойства наноразмерных структур, синтезированных на поверхности металлов [13], полупроводников [14–16] и диэлектрических пленок [17] методами ионной имплантации и вакуумного напыления. В частности, в работе [14] приведены результаты комплексного анализа состава и структуры межфазных границ Si/Al(111) и Si/Cu(111), влияния адсорбции атомов Ba и имплантации ионов Ba⁺ на электронную структуру монокристаллических Si и Ge, а также морфологии поверхности Si(111) с оксидной пленкой различной толщины при различных температурных режимах.

2. Методика исследования

Экспериментальные исследования проводились с использованием универсального малоуглового электронного спектрометра, разработанного в лаборатории авторов и изготовленного на производственной базе Института. Конструкция установки обеспечивает проведение комплекса измерений в идентичных вакуумных и температурных условиях, включая регистрацию оже-электронных спектров (ОЭС), спектров характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), а также выполнение ионной бомбардировки образцов. Система подготовки поверхности предусматривала электронно- и ионно-стимулированную очистку с последующим термическим прогревом мишени. Анализ энергетических распределений осуществлялся с применением электростатического анализатора типа Юза–Рожанского с относительной разрешающей способностью $\Delta E/E \approx 0,18\%$ [18].

Для формирования нанопленочных систем была разработана оригинальная методика получения пленок Si на поверхности свободно висящих металлических слоев Al, Cu и Ag [19]. Процесс синтеза включал несколько последовательных этапов. На предварительно нагретую до $T \approx 450$ К поверхность монокристалла NaCl методом термического испарения осаждалась пленка меди толщиной 10–50 нм. После завершения осаждения подложка с нанесенной пленкой помещалась в дистиллированную воду, в результате чего металлический слой отделялся от кристалла соли и формировалась свободная пленка. Полученная пленка улавливалась мелкоструктурной медной сеткой и переносилась в отдельную сверхвысоковакуумную камеру, где подвергалась отжигу при температуре 700–800 К для стабилизации структуры.

Осаждение кремния осуществлялось в условиях вакуума порядка 10^{-5} Па методом локального электронно-лучевого расплавления острия высокочистого (99,9999 %) поликристаллического стержня Si диаметром 7–8 мм и длиной

3–4 см. Для повышения стабильности испарения на одном конце стержня формировалось конусообразное острие высотой около 1,2 см. Напыление проводилось в непрерывном режиме при открытой заслонке, что обеспечивало контролируемое формирование как силицидного промежуточного слоя, так и кремниевой пленки различной толщины. В результате синтезировалась наногетеросистема типа Si–MeSi₂–Me.

Толщина, состав и структурное состояние полученных пленок контролировались методами ОЭС и дифракции медленных электронов (ДМЭ) в сочетании с послыйным ионным травлением. Использование высоковакуумных условий позволило минимизировать примесное загрязнение, обеспечить высокую однородность слоев и варьировать параметры кристаллизации в широких пределах, что дало возможность получать гетероструктуры с заданными структурными и физическими характеристиками.

Разработанная технология позволила впервые реализовать свободные многослойные системы типа Si–CuSi₂–Cu. Дополнительная экспозиция такой структуры в контролируемой кислородной атмосфере приводила к формированию четырехслойной конфигурации SiO₂–Si–CuSi₂–Cu. Толщина оксидного слоя регулировалась температурой подложки и временем выдержки. Предложенный подход обеспечивает создание периодически повторяющихся многослойных структур, представляющих интерес для применения в ультрабольшом интегральных схемах. Металлическая медная пленка в данной системе выполняет не только функцию токопроводящего контакта, но и играет роль механического армирующего элемента свободной гетероструктуры.

Элементный и химический состав поверхности определялся преимущественно методами оже-электронной спектроскопии (ОЭС) и вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Анализ электронной структуры проводился с использованием методов упругого отражения электронов (УОЭ), спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС). Кристаллическое состояние, топография и шероховатость поверхности исследовались методами дифракции быстрых электронов (ДБЭ), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Экспериментальные результаты

3. Состав и структура межфазной границы Si/Al(111) и Si/Cu(111)

В качестве подложек использовались высокочистые монокристаллические образцы Al(111) и Cu(111). Предварительная подготовка поверхности включала термическое обезгаживание при температурах 850 К для Al и 900 К для Cu в условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 10^{-7}$ Па) в течение 3–4 часов с одновременной ионной очисткой поверхности ионами Ar⁺. Заключительная стадия подготовки состояла в травлении поверхности ионами Ar⁺ с энергией 1 кэВ с последующим кратковременным отжигом до 950 К (Al) и 1000 К (Cu). После проведения процедуры очистки остаточная поверхностная концентрация кислорода не превышала ~ 1 ат.%, а углерода — $\sim 0,5$ ат.%.

Осаждение кремния проводилось в вакууме порядка 10^{-6} Па при варьировании толщины пленки в диапазоне 1–20 монослоев. Контроль изменения элементного состава и электронной структуры поверхностного слоя Al(111) и Cu(111) в процессе напыления Si осуществлялся методами оже-электронной и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии при остаточном давлении $\sim 10^{-7}$ Па.

На рис. 1 представлены оже-спектры, зарегистрированные при последовательном осаждении Si на поверхности Al(111) (рис. 1а) и Cu(111) (рис. 1б). Толщина кремниевой пленки θ указана на соответствующих кривых в монослоях.

Для системы Si/Al(111) уже при $\theta_{Si} \approx 2$ монослоя фиксируется появление оже-пика Si L_{2,3}VV с энергией ~ 92 эВ, сопровождаемое снижением интенсивности пика Al L_{2,3}VV ($E \approx 68$ эВ) [20]. При дальнейшем увеличении толщины слоя наблюдается преимущественно изменение интенсивностей сигналов, тогда как энергетическое положение и форма пиков остаются практически неизменными. Это свидетельствует об отсутствии существенных изменений химического состояния атомов.

При толщине $\theta_{Si} \approx 3$ –4 монослоя интенсивность алюминиевого сигнала резко уменьшается, что указывает на формирование сплошного кремниевого покрытия. Полное подавление оже-пика Al регистрируется при $\theta_{Si} \geq 10$ монослоев. В сформированном поверхностном слое концентрация кремния достигает 35–40 ат.%. Анализ эволюции интенсивностей оже-линий показывает, что в интервале $\theta_{Si} \leq 8$ –10 монослоя происходит взаимная диффузия атомов Si и Al. Однако изменения формы и положения спектральных линий не свидетельствуют о формировании интерметаллических соединений; наблюдаемая структура соответствует механической смеси типа [Al + Si] с эффективной толщиной порядка 14–16 монослоя (35–40 Å).

При дальнейшем увеличении толщины пленки ($\theta \geq 12$ –15 монослоя) интенсивность пика Si L_{2,3}VV стабилизируется, что указывает на формирование квазистационарного кремниевого слоя с минимальным влиянием подложки.

Иной характер эволюции спектральных характеристик наблюдается для системы Si/Cu(111) (рис. 1б). Уже при толщине кремниевого слоя $\theta_{Si} \approx 2$ монослоя в оже-спектре фиксируется появление линии Si L_{2,3}VV, что свидетельствует о начале формирования поверхностного кремниевого покрытия. Одновременно регистрируется уменьшение интенсивности медного пика Cu MVV ($E \approx 61$ эВ), сопровождаемое его незначительным уширением. Последнее указывает на изменение локального электронного окружения атомов меди и может быть связано с началом межфазного взаимодействия между осажденным кремнием и подложкой Cu(111).

Для системы Si/Cu(111) начиная с $\theta_{Si} \approx 3$ –4 монослоя наблюдается принципиально иная спектральная картина по сравнению с Si/Al(111). Пик Si L_{2,3}VV с энергией ~ 92 эВ расщепляется на два компонента с максимумами при ~ 90 и ~ 94 эВ. Одновременно исходный пик меди Cu MVV ($E \approx 61$ эВ) трансформируется в два сигнала при ~ 59 и ~ 63 эВ, а также регистрируются дополнительные малоинтенсивные линии. Подобная перестройка спектра

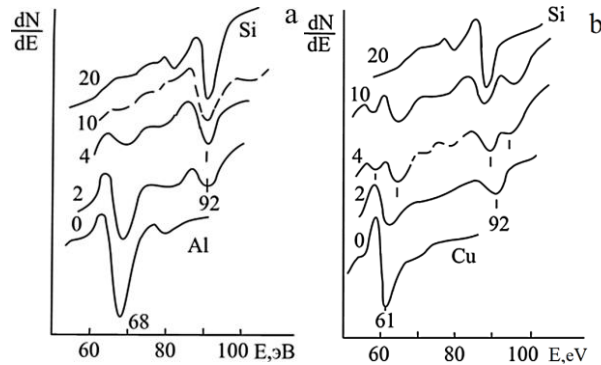


Рис. 1. Оже-спектры кремния, осажденного на поверхности: а) Al(111); б) Cu(111). Числа у кривых соответствуют толщине пленки Si в монослоях.

свидетельствует о существенном изменении химического окружения атомов и указывает на образование интерметаллической фазы типа Cu–Si.

Количественный анализ проводился по изменению интенсивностей высокоэнергетических оже-линий Cu ($E_{LMM} \approx 922$ эВ) и Si ($E_{LMM} \approx 1620$ эВ) с использованием расчетной зависимости $C_x = \alpha C_{\text{табл}}$. Полученные данные показывают, что при $\theta_{\text{Si}} \approx 12$ монослоев формируется аморфный слой силицида меди эффективной толщиной порядка 24–26 монослоев (60–65 Å) с близким к стехиометрическому составом CuSi. При дальнейшем увеличении толщины осажденного кремния ($\theta_{\text{Si}} \geq 12$ –15 монослоев) на поверхности начинает формироваться слой практически «чистого» Si, спектральные характеристики которого постепенно доминируют.

Термическая обработка системы Si/Cu(111) существенно влияет на фазовое состояние. Отжиг при $T \approx 810$ К в течение 30–40 минут приводит к образованию поликристаллической пленки CuSi с хорошей стехиометрией. Повышение температуры до ~ 900 К сопровождается переходом к островковой морфологии и формированием участков монокристаллического характера. В случае более толстых пленок ($\theta_{\text{Si}} \geq 15$ –20 монослоев) прогрев при $T \approx 750$ К вызывает увеличение толщины силицидного слоя на 2–3 монослоев, тогда как поверхностный слой кремния приобретает структуру, близкую к монокристаллической. При дальнейшем повышении температуры до 900 К наблюдается изменение морфологии поверхности вследствие развития островкового роста в слое CuSi. Таким образом, температурный интервал 750–800 К является оптимальным для формирования стабильной наногетероструктуры типа Si–CuSi–Cu. При толщине кремниевого покрытия $\theta_{\text{Si}} \geq 25$ –30 монослоев и температуре ~ 900 К формируется монокристаллическая пленка Si(111), свойства которой сопоставимы с объемным материалом.

Спектры характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) для систем Al и Cu с пленками Si толщиной $\theta_{\text{Si}} \approx 8$ и ≈ 20 монослоев соответственно представлены на рис. 2. Измерения проводились при энергии первичных электронов $E_p = 310$ эВ.

В спектре чистого Al(111) фиксируются интенсивные пики при $\Delta E \approx 9,2$; 13; 18 и 23,2 эВ, соответствующие возбуждению поверхностных плазмонов ($\hbar_{\text{ос}}$), их второй гармоники ($2\hbar_{\text{ос}}$), объемных плазмонов ($\hbar_{\text{ов}}$), а также гибридных мод. Осаждение тонкого слоя кремния ($\theta_{\text{Si}} \approx 2$ монослоев) приводит к снижению интенсивности этих пиков без заметного изменения их энергетического положения. При $\theta_{\text{Si}} \approx 4$ монослоев поверхностные плазмонные пики алюминия практически исчезают, а сигнал объемного плазмона существенно уширяется и ослабляется, что связано с экранирующим эффектом кремниевого покрытия и изменением электронной плотности в приповерхностной области. Уже при $\theta_{\text{Si}} \approx 10$ монослоев в спектре доминируют характерные пики коллективных колебаний валентных электронов кремния: $\sim 10,6$ эВ ($\hbar_{\text{ос}}$), $\sim 16,7$ эВ ($\hbar_{\text{ов}}$), ~ 21 эВ ($2\hbar_{\text{ос}}$) и $\sim 28,3$ эВ ($\hbar_{\text{ов}} + \hbar_{\text{ос}}$), что свидетельствует о формировании кремниевого слоя с собственной электронной структурой.

Для системы Si/Cu(111) спектр характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) чистой поверхности Cu(111) демонстрирует выраженные максимумы при $\Delta E \approx 7,2$ эВ (поверхностный плазмон, $\hbar_{\text{ос}}$), 9,8 эВ (объемный плазмон, $\hbar_{\text{ов}}$), 14 эВ (вторая гармоника поверхностного плазмона, $2\hbar_{\text{ос}}$) и 17 эВ (гибридная мода $\hbar_{\text{ос}} + \hbar_{\text{ов}}$). Указанные пики отражают коллективные колебания валентных электронов меди и являются характерными для металлической подложки.

Осаждение кремния толщиной порядка $\theta_{\text{Si}} \approx 2$ монослоев приводит к заметной перестройке спектра: изменяются как энергетические положения максимумов, так и их относительная интенсивность. Это свидетельствует о начальной стадии межфазного взаимодействия и перераспределении электронной плотности в приповерхностной области меди.

При увеличении толщины кремниевого слоя до $\theta_{\text{Si}} \approx 8$ монослоев в спектре регистрируются новые интенсивные пики при $\Delta E \approx 8,8$; 13,8; 18 и 21,8 эВ. Появление этих максимумов указывает на формирование новой электронной подсистемы, отличной от исходной меди, и связано с возникновением силицидной фазы. Смещение энергетических положений плазмонных пиков по сравнению с чистым Cu обусловлено изменением концентрации свободных носителей и модификацией диэлектрической функции вследствие химического взаимодействия Cu и Si. Таким образом, данные ХПЭЭ подтверждают образование интерметаллического соединения в системе Si/Cu(111) уже на ранних стадиях роста пленки. Проведенный анализ и расчет энергетических положений максимумов показали, что наблюдаемые пики соответствуют возбуждению поверхностных, объемных и гибридных плазмонных мод в силициде меди CuSi [20]. Смещение энергий по сравнению с чистой медью отражает изменение концентрации свободных носителей заряда и модификацию диэлектрической функции при формировании интерметаллической фазы.

На рис. 3 представлены кривые энергетического распределения фотоэлектронов (КЭР), полученные при энергии возбуждающего излучения $h\nu = 10,8$ эВ для системы Cu(111) с кремниевым покрытием различной толщины. За нулевую точку отсчета принято положение уровня Ферми E_F чистой меди.

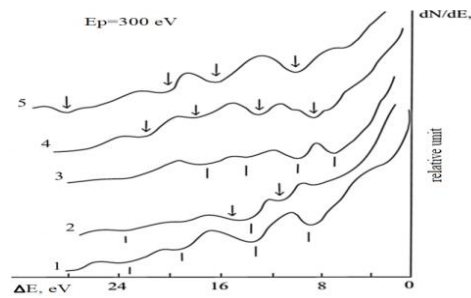


Рис. 2. Спектры характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ): **1** - Al(111); **2** - Al(111) с пленкой Si ($\theta = 4$ монослоя); **3** - Cu(111); **4** - Cu(111) с пленкой Si ($\theta = 8$ монослоя); **5** - Cu(111) с пленкой Si ($\theta = 20$ монослоя).

Известно, что при использовании фотонов с энергией 10–15 эВ метод ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии преимущественно регистрирует распределение плотности состояний валентной зоны. В отличие от рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, вклад не упруго рассеянных электронов в данном случае минимален, что позволяет более корректно интерпретировать структуру спектра без дополнительной процедуры вычитания фона.

Электронная структура переходных и благородных металлов характеризуется сложным взаимодействием двух групп электронов: делокализованных s- и p- состояний и относительно локализованных d-состояний. Несмотря на определенную локализацию, d-электроны в кристалле обладают большей протяженностью по сравнению со свободным атомом. Формирование энергетических зон в таких системах определяется гибридизацией s-, p- и d-состояний, что приводит к появлению резонансных d-зон на фоне более широкой и гладкой s, p-подсистемы.

В спектре чистой поверхности Cu(111) отчетливо выделяются особенности при энергиях связи $E_{св} \approx -0,5; -2,7; -3,3$ и $-4,2$ эВ. Пик вблизи $-0,5$ эВ, вероятно, обусловлен наличием поверхностных состояний, формирующихся вблизи уровня Ферми. Максимум при $-2,7$ эВ может быть связан с возбуждением электронов из 4s-состояний меди. Особенности в области $-3,3$ и $-4,2$ эВ, по-видимому, обусловлены вкладом 3d-зоны и гибридизированных 4s–3d состояний, формирующих валентную структуру Cu.

Особенности при энергиях связи $E_{св} \approx -3,3$ и $-4,2$ эВ, вероятно, обусловлены вкладом возбуждений из 3d- и частично гибридизированных 4s-состояний меди. При адсорбции кремния толщиной порядка $\theta_{Si} \approx 1$ монослоя наблюдается общее снижение интенсивности всех характерных максимумов Cu, что связано с экранированием подложки и начальной стадией межфазного взаимодействия. Одновременно в спектре появляется новая особенность при $E_{св} \approx -1$ эВ, характерная для кремния и обусловленная возбуждением электронов из 3p-состояний.

Дальнейшее увеличение толщины покрытия до $\theta_{Si} \approx 4$ монослоев сопровождается значительным ростом интенсивности пика при -1 эВ (примерно в два раза). Такое усиление может быть интерпретировано как результат гибридизации 4s-состояний Cu с 3p-состояниями Si, что свидетельствует о формировании химически связанной межфазной области. Одновременно в спектре появляются дополнительные особенности, характерные для силицида CuSi, возникающие вследствие гибридизации 4s- и 3d-электронов меди с 3p- и 3s-состояниями кремния. Интенсивность этих максимумов возрастает вплоть до $\theta_{Si} \approx 8-10$ монослоев, что соответствует стадии формирования развитой силицидной фазы.

При дальнейшем увеличении толщины кремниевого слоя в спектре постепенно начинают доминировать особенности, присущие собственному кремнию. Уже при $\theta_{Si} \approx 15$ монослоев устанавливается спектральная картина, соответствующая аморфной пленке Si, что свидетельствует о переходе к режиму роста, при котором вклад подложки и промежуточной силицидной фазы становится второстепенным [21].

Анализ фотоэлектронных спектров позволяет определить ключевые зонные параметры, включая фотоэлектронную работу выхода (Ф), термоэлектронную работу выхода (ϕ), положение верхнего края валентной зоны (E_v) и уровня Ферми (E_F), тип проводимости и оценить квантовый выход (Y). Для чистой поверхности Cu(111) значение работы выхода определяется как $\phi = h\nu - \Delta E$ и составляет приблизительно 4,4 эВ. Силицид CuSi характеризуется p-типом проводимости, что проявляется в отсутствии заметного смещения начала спектра относительно уровня Ферми металлической подложки. В случае достаточно толстой пленки кремния начало спектра смещается примерно на 1 эВ в сторону меньших энергий связи, что указывает на n-тип проводимости Si. Ширина запрещенной зоны для Si и CuSi определялась методом оптической спектроскопии поглощения; соответствующие значения приведены в табл. 1.

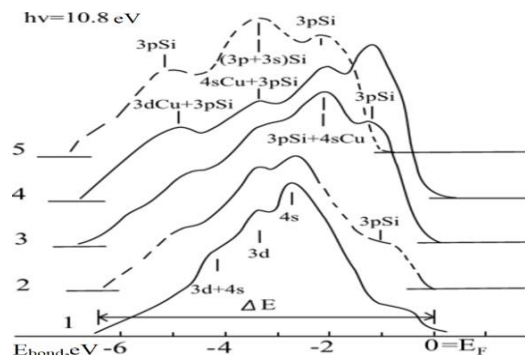


Рис. 3. Спектры фотоэлектронов, записанных при $h\nu=10,8$ эВ для Cu(111) с пленкой Si толщиной d, в монослоях: **1**- чистый Cu; **2-1; 3-4; 4-10; 5-20**.

Таблица 1

Параметры энергетических зон

Образец	E_V , эВ	E_F , эВ	E_g , эВ	Y (при $h\nu=10,8$ эВ)
Cu	4,4	4,4	0	$2 \cdot 10^{-5}$
CuSi	4,2	4,2	0,4	$8 \cdot 10^{-5}$
Si	4,8	3,8	1,1	$2 \cdot 10^{-4}$

Сходные закономерности формирования межфазной структуры были выявлены и при осаждении германия на поверхности Al(111) и Cu(111). Поскольку характер эволюции спектров и фазовых превращений в системах с Ge качественно повторяет поведение, наблюдаемое для Si, детальное изложение результатов для пленок Ge в данной работе не приводится. Отметим, что при толщине покрытия $\theta \geq 20-25$ монослоев последующий отжиг при температуре около 950 К приводит к формированию кристаллических пленок Si(111) и Ge(111) с близким к стехиометрическому составом и структурными параметрами, сопоставимыми с объемными материалами.

Комплексный анализ данных оже-электронной спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов позволил установить принципиальные различия в характере межфазного взаимодействия. Показано, что при осаждении Si на поверхность Al и последующей термообработке интерметаллические соединения не формируются, а взаимодействие ограничивается взаимной диффузией без образования устойчивой химической связи [20].

В противоположность этому, в системах Cu-Si и Cu-Ge наблюдается образование химически связанных фаз типа CuSi и CuGe. Для силицида меди определены основные параметры электронной зонной структуры, включая положение уровня Ферми, ширину запрещенной зоны и характер коллективных электронных возбуждений, что подтверждает формирование интерметаллического соединения с собственной электронной подсистемой.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о принципиально различном механизме межфазного взаимодействия в системах Si/Al(111) и Si/Cu(111). Установленные различия обусловлены термодинамическими параметрами систем, характером химической связи и особенностями электронной структуры металлических подложек.

Заключение.

Установлено, что в системе Si/Al(111) при осаждении кремния и последующем отжиге не происходит образования устойчивых интерметаллических соединений. А в системе Si/Cu(111) уже при толщине покрытия $\theta_{Si} \approx 3-4$ монослоя начинается образование силицидной фазы, а при $\theta_{Si} \approx 12$ монослоев формируется аморфный слой CuSi толщиной порядка 60–65 Å с близким к стехиометрическому составом. Показано, что оптимальный температурный интервал формирования стабильной наногетероструктуры типа Si-CuSi-Cu составляет 750–800 К.

Анализ спектров ХПЭЭ выявил смещение плазменных максимумов при формировании силицида, что обусловлено изменением концентрации свободных носителей и модификацией электронной подсистемы. Фотоэлектронные исследования показали, что CuSi характеризуется р-типом проводимости, тогда как толстые пленки кремния демонстрируют n-тип проводимости.

Установлено, что адсорбция атомов бария приводит к существенному снижению работы выхода (порядка 1,9 эВ) и увеличению коэффициента вторичной электронной эмиссии, что связано с донорным эффектом и смещением уровня Ферми. Показано также, что ионно-имплантированный кремний может выполнять функцию эффективного диффузионного барьера.

Полученные результаты расширяют представления о механизмах формирования межфазных границ в системах металл-полупроводник и могут быть использованы при разработке функциональных наногетероструктур для микро-, нано- и оптоэлектронных устройств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адамчук В.К., Пусенков В.М., Шикин А.М., Поверхность 6 С.66-72 (1991).
2. Hara K.O., Hoshi Y., Usami N., Shiraki Y., Nakamura K., Toko K., Suemasu T., Thin Solid Films 557 С. 90-93 (2014).
3. Takabe R., Hara K. O., Baba M., Du W., Shimada N., Toko K., Suemasu T Journal of applied physics 115 19 pp. 193510 (2014).
4. Rachid A., Mohamed S., Andreas K., International Journal of Thin Film Science and Technology 4 3 pp. 211-213 (2015).
5. Ye H., Yu J., Science and Technology of Advanced Materials 15 pp. 1-9 (2014)
6. Cai F., Dong Y., Tan Y.H., Tan C.S., Xia G.M Semiconductor Science and Technology 30 10 pp. 105008 (2015).
7. Buljan M., Grenzer J., Holý V., Radić N., Mišić-Radić T., Levichev S., Capan I., Applied physics letters 97 16 pp. 163117 (2010).
8. Colinge J.P., Lee C.W., Afzalian A., Akhavan N.D., Yan R., Ferain I., Murphy R., Nature nanotechnology 5 3 pp. 225-229 (2010).
9. Heinzig A., Slesazek S., Kreupl F., Mikolajick T., Weber W.M., Nano letters. 12 1 pp. 119-124 (2012).
10. Li Y.S., Nguyen J., Scientific Reports 8 1 pp. 1-6 (2018).
11. Chen C., Li C., Huang S., Zheng Y., Lai H., Chen S., International Journal of Photoenergy 2012 pp. 1-8 (2012).
12. Buzynin Y., Shengurov V., Zvonkov B., Buzynin A., Denisov S., Baidus N., Yunin P., AIP Advances 7 1 pp. 015304(1)-015304(6) (2017).
13. Isakhanov Z.A., Mukhtarov Z.E., Umirzakov B.E., Ruzibaeva M.K., Technical physics 56 4 pp. 546-549 (2011). DOI 10.1134/S1063784211040177.
14. Isakhanov Z.A., Kosimov I.O., Umirzakov B.E., Erkulov R.M., Technical Physics, 65 1 pp. 114–117 (2020).
15. Donaev S.B., Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Technical physics 60 10 pp. 1563-1566 (2015), DOI 10.1134/S1063784215100138.
16. Umirzakov B.E., Pugacheva T.S., Tashatov A.T., Tashmukhamedova D.A., Nuclear instruments & methods in physics research section b-beam interactions with materials and atoms 166 pp. 572-576 (2000). DOI 10.1016/S0168-583X(99)01151-9.
17. Kutliev U.O., Otabaev M.U., Karimov M.K., Masharipov F.K., Woiciechowski I Physics and Chemistry of Solid State 24 3 pp. 542–548 (2023). <https://doi.org/10.15330/pcss.24.3.542-548>.
18. Isakhanov Z.A., Umirzakov B.E., Nasriddinov S.S., Muhtarov Z.E., Yorkulov R.M., Technical Physics Letters 47 pp.11-13 (2021).
19. Исаханов З.А., Умирзаков Б.Е., Кодиров Т., Халматов А.С., Эргашов Ё.С., 23.11.2018 №18145, IAP 20150434
20. Ёркулов Р.М., Исаханов З.А., Умирзаков Б.Е. Вестник КаРГУ 3 С.51 (2022).
21. Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е., Эргашов Ё.С., Юсупжанова М.Б., Ёркулов Р.М. Журнал технической физики 92 4 С.638-642 (2022).