

УДК 66.094.1

https://doi.org/10.33619/2414-2948/65/28

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК Mn_xSi_y НА КРЕМНИИ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕАКЦИЕЙ

©**Якубов К. Р.**, канд. физ.-мат. наук, Ургенчский государственный университет,
г. Ургенч, Узбекистан, ukr2005@rambler.ru

©**Латинова М. А.**, Ургенчский государственный университет,
г. Ургенч, Узбекистан, latipova_1976@list.ru

©**Кадиров А. Х.**, Ургенчский государственный университет,
г. Ургенч, Узбекистан, alibek_qodirov89@mail.ru

FEATURES OF OBTAINING Mn_xSi_y FILMS ON SILICON BY SOLID-PHASE REACTION

©**Yakubov K.**, Ph.D., Urgench State University, Urgench, Uzbekistan, ukr2005@rambler.ru

©**Latipova M.**, Urgench State University, Urgench, Uzbekistan, latipova_1976@list.ru

©**Qodirov A.**, Urgench State University, Urgench, Uzbekistan, alibek_qodirov89@mail.ru

Аннотация. В последнее время при разработке новых приборных структур используются структуры с различными металлами на кремнии. Многочисленными исследованиями показано, что в результате твердофазных реакции Mn и Si можно создавать гетерофазные системы из различных силицидов марганца. Такие пленки обладают уникальным набором термоэлектрических свойств. В настоящее время получение пленки, обеспечивающей максимальную термоэлектрическую надежность пока еще не доступно. В связи с этим возникает необходимость детального исследования структуры и совершенства пленки силицид марганца – кремний, полученной на кремниевой подложке. В работе приводится исследование твердофазной реакции в диффузионной системе Mn–Si и процесса формирования фаз силицида марганца на кремниевой подложке.

Abstract. Recently, in the development of new device structures, structures with various metals on silicon have been used. Numerous studies have shown that as a result of solid-phase reactions of Mn and Si, it is possible to create heterophase systems from various manganese silicide. Such films possessing a unique set of thermoelectric properties. At the present time, obtaining a film with high values of a sufficient thermo-EMF, the maximum thermoelectric figure of merit of these materials of the pack has not yet been achieved. In this regard, there is a need for a detailed study of the structure and perfection of manganese silicide – silicon films obtained on a silicon substrate. In this work, we study the solid-phase reaction in the Mn-Si diffusion system and the process of the formation of manganese silicide phases on a silicon substrate.

Ключевые слова: кремний, силицид, силицид марганца, электропроводность, поликристаллическая пленка, спектр поглощения, спектроскопия, электрофизические свойства, фотоэлектрические свойства, гетероструктура, фаза, твердофазная реакция.

Keywords: silicon, silicide, manganese silicide, electrical conductivity, polycrystalline film, spectrum amplification, spectroscopy, electrophysical properties, photoelectric properties, heterostructure, phase, solid-phase reaction.

Известно, что для изготовления большинства полупроводниковых приборов используются структуры металл–кремний. Поэтому эти структуры достаточно хорошо исследованы [1–3]. Для изготовления различных приборов электронной техники во многих случаях используются структуры, содержащие силициды различных металлов. Структуры силицид марганца – кремний имеют высокую фоточувствительность, обладают большой величиной остаточной фотопроводимости и наблюдается ее инфракрасное и температурное гашения [4–5]. Несмотря на достаточно широкое применение таких структур, процессы диффузии атомов металла и кремния и их дальнейшее поведение в таких системах недостаточно исследованы.

В системе металл–кремний при определенных температурах происходит диффузия атомов металлов в монокристаллический кремний. Для многих металлов данный процесс приводит к ослаблению ковалентных связей в монокристаллическом кремнии, и впоследствии к освобождению от связей атомов кремния, в результате чего создается поток кремниевых атомов в направлении границы металл–кремний, т. е. в сторону поверхности.

Если диффундировавший атомы примеси обладают электроотрицательностью, заметно отличающейся от электроотрицательности Si, может проходить твердофазная реакция, благодаря которой в данной системе возможно образование химической связи атомов металла и кремния, например, образование силицидов марганца.

При формировании пленок силицидов марганца важную роль играет характер реакций между атомами марганца и кремния. Совершенство структуры и свойства пленок при этом в существенной степени зависит от протекания процессов твердофазных реакций.

При исследовании системы полупроводник (Si) с напыленным слоем металла для систем золото-Si, серебро-Si авторами [6] сделан вывод о том, что в системе Au-Si происходит ослабление и разрыв ковалентной связи Si-Si, а в Ag-Si этого не происходит. Значит исходным пунктом для процессов взаимной диффузии является разрыв связи Si-Si, и можно предположить, что это в первую очередь может происходить в таких слабых точках поверхности, как перегибы и ступеньки. В дальнейшем для поступления атомов к месту реакции потребуются высокая температура, чтобы энергия фононов была достаточной для освобождения поверхностных атомов, так как их поступление ограничивается скоростью разрыва связей.

Следовательно, структура и свойства гетерогенной системы Me-Si зависят от свойства компонентов, температуры и длительности ее формирования.

Одной из важных физико-химических характеристик системы Me-Si является диаграмма состояния. Поэтому про анализируем диаграмму состояний Mn-Si по [7]. Диаграмма состояния Mn-Si содержит различные соединения и твердый раствор $Si<Mn>$ (Рисунок).

Наиболее глубокой эвтектикой при $T_k=1145$ °C является состав $MnSi_{1,72-1,75}$ [7–8]. Кроме того, в этой системе существуют фазы силицида, обогащенные металлом — Mn_9Si_2 , Mn_3Si , Mn_5Si_3 .

Отметим, что кристаллические структуры и параметры элементарной ячейки этих соединений различны [7–8], следовательно, может быть различным кристаллическое соответствие кремния и фаз соединений Mn_xSi_y , образуемых в процессе диффузии и реакции, а также диффузионные характеристики элементов внутри фаз и между фазами.

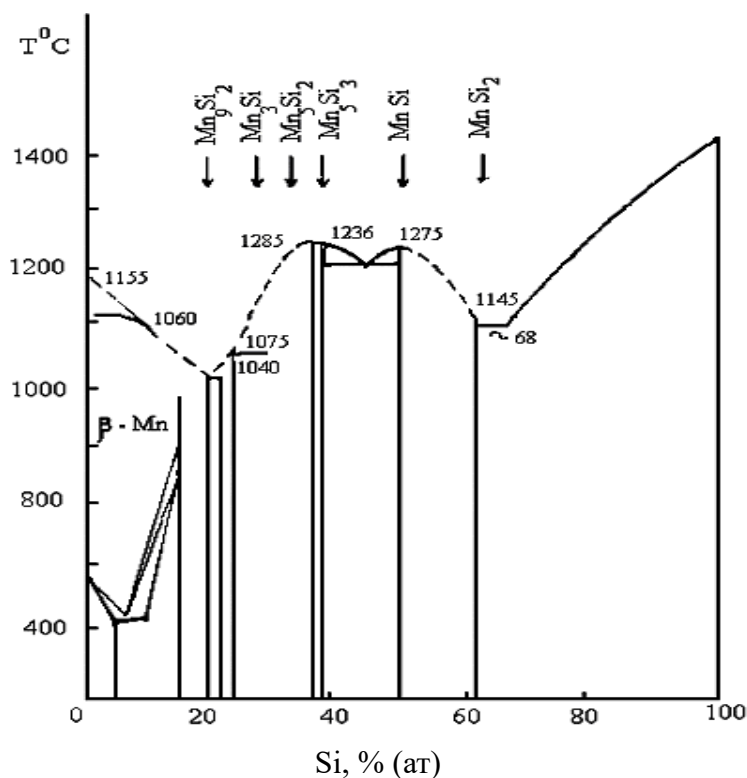


Рисунок. Диаграмма состояния системы Si–Mn

Кратко опишем методику приготовления образцов для исследования структуры и свойств приповерхностной области кремния, в которой происходят диффузия марганца и, как следствие, твердофазная реакция.

Для исследований структур типа силицид марганца — высокоомная компенсированная область в качестве исходного материала выбран монокристаллический Si марки КДБ-10, выращенный в направлении (111). Для изучения влияния типа проводимости и концентрации примеси использовался кремний, выращенный методом зонной плавки p-типа проводимости с удельными сопротивлениями $\rho=(2,7\div 9)10^3 \text{ Ом}\times\text{см}$ ориентацией (111) и образцы кремния, легированные фосфором — КЭФ-5, КЭФ-20, БКЭФ-15, выращенные в направлении (111).

Для изучения роли ориентации кристаллов на процесс диффузии и реакции использовались образцы из кремния n-типа проводимости с удельным сопротивлением $\rho\approx 600 \text{ Ом}\times\text{см}$ и p-типа с $\rho=20\text{--}25 \text{ Ом}\times\text{см}$ фирмы Wacker выращенные в направлении (100). Из этих монокристаллов кремния вырезаны образцы в форме параллелепипеда размерами $10\times 10\times 1 \text{ мм}^3$, $10\times 3\times 1 \text{ мм}^3$, $10\times 5\times 0,4 \text{ мм}^3$ в направлении перпендикулярном оси роста. Для изучения влияния поверхностной обработки на образование силицида марганца на кремнии, подготовлены образцы со следующими видами поверхностной обработки:

Тщательная шлифовка образца с последовательным уменьшением диаметра зерна абразива, обезжиривание, промывка в HNO_3 , HF и деионизованной воде.

После шлифовки — очистка поверхности, травление с применением травителя состава $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH} = 1:3:0,5$ до снятия рельефного слоя и промывка в де ионизованной воде.

Снятие полностью нарушенных рельефного, трещиноватого и напряженного слоев образца Si с применением травителя и промывка в воде. Оценка толщины нарушенного слоя производилась согласно [9].

Полирование физико-химической обработкой поверхности Si.

Диффузионные процессы осуществлялись из поверхностного металлического слоя Mn в образцы Si в вакууме 10^{-4} мм. рт. ст. Термический отжиг системы производился в печи типа СУОЛ-4 с автоматической регулировкой температуры. При отжиге системы марганец — кремний (Mn:Si) выбирался температурный интервал 400–1150 °С. Для получения образцов только с приповерхностным слоем с высокой проводимостью примеси, либо с легированной объемной частью, длительность процесса отжига варьировалась в пределах 3–60 мин.

Во всех случаях охлаждение образцов осуществлялось в вакуумных условиях. После термического отжига системы Mn:Si в приповерхностной области образцов образовались низкоомные слои силицидом марганца, а объемная часть кристаллов Si при этом становилась низкоомной n-типа проводимости или высокоомной n или p-типов проводимости, а также высокоомной, с проводимостью, близкой к собственной в зависимости от режима отжига. Образцы шлифовались с трех или четырех сторон (оставляя силицид марганца на торцах образца и на одной из сторон). Для изучения процессов токопрохождения на торцах образцов созданы контакты нанесением из золота, сурьмы, алюминия или сплава алюминий-галлиевого состава.

Исследования состава тонких слоев с помощью спектроскопии вторичных электронов.

Задача определения концентрации примесей в полупроводниковых материалах, а также в неоднородных структурах является весьма важной. Это связано с сильной зависимостью свойств материалов от концентрации примесей в приповерхностной области [4, 10–11]. Оценку концентрации элемента, содержащегося в составе исследуемого материала можно сделать по спектрам вторичных и электронов [12–15].

Физическая основа ЭОС состоит в ионизации внутренних атомных уровней первичным электронным пучком, безизлучательном оже-переходе и выходе оже-электрона в вакуум, где он регистрируется с помощью электронного спектрометра. Поток электронов с энергией, как правило, не более 5 кэВ падает на поверхность и проникает в приповерхностную область на определенную глубину.

Данный поток электронов может ионизировать атомы вещества, создавая вакансии на внутренних электронных оболочках с вероятностью, определяемой сечением ионизации. Из метастабильного ионизованного состояния атом спонтанно переходит в энергетически более выгодное состояние. Происходит заполнение вакансии на внутренней оболочке (E_1) посредством перехода электрона из внешней оболочки с энергией связи электрона (E_2). Выделяемая при этом избыточная энергия $E_2 - E_1$ может пойти на генерацию кванта излучения ($E = h\nu$), либо может быть передана еще одному электрону из внешней оболочки атома, если передаваемая энергия выше потенциала ионизации для данной оболочки атома, в результате чего электрон покидает атом. Этот электрон эмитируемый из атома в результате безизлучательного перехода называется оже-электроном. Энергию конкретного оже-перехода можно вычислить. Последнее в свою очередь, означает, что каждому регистрируемому оже-электрону в спектре вторичных электронов однозначно можно поставить в соответствие определенный химический элемент; тем самым, обнаружив и идентифицировав его на поверхности исследуемого образца.

Эмпирические методы анализа можно разделить на три группы: метод внутреннего стандарта, метод построения калибровочной кривой, метод сравнения с эталоном.

Важная особенность метода ЭОС заключается в способности давать аналитическую информацию о распределении элементов внутри исследуемого образца. И ними словами, с помощью метода ЭОС можно исследовать профиль распределения химических элементов по

глубине. Данные о распределении химического состава по глубине могут быть найдены тремя способами.

Первый способ основан на исследовании зависимости интенсивности линий оже-электронов от угла падения первичного пучка к поверхности исследуемого объекта. Идея способа заключается в том, что при наклонном падении бомбардирующего электронного пучка вероятность возбуждения поверхностных атомов больше, чем при нормальном падении. Этот способ наиболее эффективен при исследованиях именно поверхностных сегрегаций примесных атомов.

Имеется второй способ, где данные о профиле концентрации элементов по глубине в приповерхностной области материала могут быть найдены при анализе интенсивностей линий спектра вторичных электронов, различных энергий.

Третий способ изучения распределения элементов по глубине образца основан на послойном снятии материала, например, ионным травлением и регистрации состава методом ЭОС.

Чувствительность методов вторичной электронной эмиссии зависит от расположения исследуемых элементов в периодической системе и от интенсивности переходов электронов. В примененной установке для исследований чувствительность составляла $\approx 11\%$.

При диффузии и твердофазной реакции в системе Mn:Si можно формировать пленки силицида марганца на монокристаллическом кремнии.

Используемые в работе экспериментальные методы дают возможность провести комплексное исследование структур силицид марганца – кремний и позволяют получить информацию: О кристаллической структуре пленок, полученных при твердофазной реакции марганца в кремнии. Об элементном и фазовом составе поверхностной области образцов.

Заключение

1. Установлено, что при комнатной температуре первой образуемой структурой в системе Mn–Si является аморфная фаза Mn_5Si_2 .

2. В системе металлическая пленка-кремний твердофазные реакции протекают в диффузионной зоне Mn–Si и обусловлены энергией активации реакции и температурой процесса.

3. Показано, что образование фаз силицида марганца при температурах $T > 400$ °C обусловлено генерацией атомов кремния, их потоком к границе раздела Mn–Si, и твердофазной реакцией между элементами при их диффузии соответственно к границам раздела.

4. Показано, что при существенном различии скорости диффузии марганца и кремния через пленку силицида на границе раздела силицид марганца – кремний возможно образование слоя кремния.

5. Твердофазная реакция в системе Mn–Si при температурах процесса $t > 800$ °C приводит преимущественно к образованию пленки, содержащей BCM и MnSi, а при температурах $T > 1000$ °C к образованию BCM и Mn_5Si_3 , что приведет к образованию гетерофазной структуры силицид марганца I — силицид марганца II- кремний.

Список литературы:

1. Родерик Э. Х. Контакты металл-полупроводник. М.: Мир, 1984. 208 с.
2. Стриха В. И., Бузанова Е. В. Физической основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике. М.: Радио и связь, 1987. 256 с.

3. Зи С. М. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. 456 с.
4. Адамбаев К., Камилов Т. С. О роли силицидных пленок в формировании фотоэлектрических свойств кремния, легированного марганцем // Всесоюзная конференция по фотоэлектрическим явлениям в полупроводниках. Ташкент, 1989. С. 385.
5. Kamilov T. S., Chirva V. P., Kabilov D. K. Photoelectric properties of higher manganese silicide (HMS)-SiMn-M structures // Semiconductor science and technology. 1999. V. 14. №11. P. 1012-1017. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/14/11/312>
6. Адамчук В. К., Любинецкий И. В., Шикин А. М. Особенности взаимодействия кремния с благородными металлами // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. №17. С. 1056-1060.
7. Гельд П. В., Сидоренко Ф. А. Силициды переходных металлов четвертого периода. М.: Металлургия, 1971. 523 с.
8. Самсонов Г. В., Дворкина Л. А., Рудь Б. М. Силициды. М.: Металлургия, 1979. 270 с.
9. Пичугин И. Г., Таиров Ю. М. Технология полупроводниковых приборов. М.: Высшая школа, 1984. 288 с.
10. Адамбаев К., Зайцев В. К. Камилов Т. С. Исследование приповерхностной области кремния, диффузионно-лигированного марганцем // Поверхность. 1988. №7. С. 66-70.
11. Kamilov T. S., Klechkovskaya V. V., Adambaev K. Electron Diffraction Study of Manganese Silicide Films on Silicon // XII Eur. Crystallographic Meet. 1989. V. 1. P. 355.
12. Несмишленник В. В., Алешин В. Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наукова думка, 1976. С. 336.
13. Зигбан К., Нордлинг К. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. 330 с.
14. Карлсон Т. Фотоэлектронная оже-спектроскопия. Л.: Машиностроение, 1981. 565 с.
15. Горчанова В. В. Рентгеновские, электронные спектры и химическая связь // Межвузовский сборник Дальневосточного университета. Владивосток, 1986. С. 222-290.

References:

1. Roderik, E. Kh. (1984). Kontakty metal-poluprovodnik. Moscow.
2. Strikha, V. I., & Buzanova, E. V. (1987). Fizicheskoi osnovy nadezhnosti kontaktov metall-poluprovodnik v integral'noi elektronike. Moscow.
3. Zi, S. M. (1984). Fizika poluprovodnikovyykh priborov. Moscow.
4. Adambaev, K., & Kamilov, T. S. (1989). O roli silitsidnykh plenok v formirovaniy fotoelektricheskikh svoystv kremniya, legirovannogo margantsem. *Vsesoyuznaya konferentsiya po fotoelektricheskim yavleniyam v poluprovodnikakh, Tashkent.*
5. Kamilov, T. S., Chirva, V. P., & Kabilov, D. K. (1999). Photoelectric properties of higher manganese silicide (HMS)-SiMn-M structures. *Semiconductor Science and Technology*, 14(11), 1012-1017. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/14/11/312>
6. Adamchuk, V. K., Lyubinskii, I. V., & Shikin, A. M. (1986). Osobennosti vzaimodeistviya kremniya s blagorodnymi metallami. *Pis'ma v ZhTF*, 12(17), 1056-1060.
7. Geld, P. V., & Sidorenko, F. A. (1971). Silitsidy perekhodnykh metallov chetvertogo perioda. Moscow.
8. Samsonov, G. V., Dvorkina, L. A., & Rud, B. M. (1979). Silitsidy. Moscow.
9. Pichugin, I. G., & Tairov, Yu. M. (1984). Tekhnologiya poluprovodnikovyykh priborov. Moscow.
10. Adambaev, K., Zaitsev, V. K. & Kamilov, T. S. (1988). Issledovanie pripoverkhnostnoi oblasti kremniya, diffuzionno-ligirovannogo margantsem. *Poverkhnost'*, (7), 66-70.

11. Kamilov, T. S., Klechkovskay, V. V., & Adambaev, K. (1989). Electron Diffraction Study of Manganese Silicide Films on Silicon. *XII Eur. Crystallographic Meet*, 1, 355.
12. Nesmishlenik, V. V., & Aleshin, V. G. (1976). *Elektronnoe spektroskopiya kristallov*. Kiev.
13. Zigban, K., & Nordling, K. (1971). *Elektronnaya spektroskopiya*. Moscow.
14. Karlson, T. (1981). *Fotoelektronnaya ozhe-spektroskopiya*. Leningrad.
15. Gorchanova, V. V. (1986). Rentgenovskie, elektronnye spektry i khimicheskaya svyaz'. *Mezhvuzovskii sbornik Dal'nevostochnogo universiteta, Vladivostok*, 222-290.

Работа поступила
в редакцию 12.03.2021 г.

Принята к публикации
19.03.2021 г.

Ссылка для цитирования:

Якубов К. Р., Латипова М. А., Кадиров А. Х. Особенности получения пленок Mn_xSi_y на кремнии твердофазной реакцией // Бюллетень науки и практики. 2021. Т. 7. №4. С. 251-257. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/65/28>

Cite as (APA):

Yakubov, K., Latipova, M., & Qodirov, A. (2021). Features of Obtaining Films Mn_xSi_y on Silicon by Solid-phase Reaction. *Bulletin of Science and Practice*, 7(4), 251-257. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/65/28>