

Алланазар ТАШАТОВ,

Профессор, Каршинского государственного университета, д.ф.-м.н.

<https://orcid.org/0009-0006-0164-829X>,

E-mail: atashatov@mail.ru,

Тел: +998906762447

Ёкуб ЭРГАШОВ,

Профессор, Национального университета Узбекистана, д.ф.-м.н.

Нодира МУСТАФОЕВА,

Доцент, Каршинского института ирригации и агротехнологий, PhD,

<https://orcid.org/0000-0003-2693-0751>,

E-mail: mustafoyevan@gmail.com,

ШИРИНА ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ СКРЫТЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ NiSi₂, СОЗДАНЫХ В ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ Si

Аннотация

В работе имплантацией ионов Ni⁺ в Si сочетании с отжигом в приповерхностном слое Si на глубине 15-25 nm получены нанокристаллические фазы и слои NiSi₂. При D=8·10¹⁶ см⁻³ формировались нанопленочная гетероструктура типа Si/NiSi₂/Si. Впервые оценены ширины запрещенных зон нанокристаллических фаз и слоев NiSi₂, созданных в приповерхностной области Si. Показано, что при толщинах h<150 Å формируются островковые пленки NiSi₂. Ширина запрещенной зоны островков и пленок NiSi₂ практически не отличаются друг от друга и составляла ~ 0,6 эВ, а значения ρ отличаются на несколько порядков.

Ключевые слова: нанопленки NiSi₂, структура поверхности, Оже-электронной спектроскопии, твердофазного осаждения, морфология, сверхвысокого вакуума, гетероструктура, ширина запрещенной зоны, растровой электронной, атомно-силовой микроскопии.

BAND GAP WIDTH OF HIDDEN NiSi₂ NANOCRYSTALS CREATED IN THE NEAR-SURFACE REGION OF Si

Annotation

In this work, nanocrystalline phases and layers of NiSi₂ were obtained by implantation of Ni⁺ ions in Si in combination with annealing in the near-surface Si layer at a depth of 15-25 nm. At D = 8 · 10¹⁶ cm⁻³, a nanofilm heterostructure of the Si/NiSi₂/Si type was formed. For the first time, the band gap widths of nanocrystalline phases and NiSi₂ layers formed in the near-surface region of Si have been estimated. It is shown that island films of NiSi₂ are formed at thicknesses h < 150 Å. The band gap of the islands and NiSi₂ films practically do not differ from each other and amounted to ~ 0.6 eV, and the values of differ by several orders of magnitude

Key words: NiSi₂ nanofilms, surface structure, Auger electron spectroscopy, solid-phase deposition, morphology, ultrahigh vacuum, heterostructure, band gap, scanning electron, atomic force microscopy.

Si SIRTGA YAQIN HUDUDIDA YARATILGAN YASHIRIN NiSi₂ NANOKRISTALLINING TAQIQLANGAN SOHA KENGLIGI

Аннотация

Ushbu ishda Ni⁺ ionlarini Si yuzasiga implantatsiya qilish va keyingi qizdirish usuli bilan Si ning yuza osti qatlamida 15-25 nm chuqurlikda NiSi₂ ning nanokristall fazalari va qatlami hosil qilingan. Ionlar dozasi D=8 · 10¹⁶ см⁻³ bo'lganda Si/NiSi₂/Si turidagi nanoqatlamli geterostukturasi hosil bo'lgan. Birinchi marta Si ning yuza qatlamida hosil qilingan NiSi₂ nanokristal fazalarining va qatlamlarining zona kengliklari aniqlanadi. Qatlamning qalinligi h<150 Å bo'lganda NiSi₂ ning orolchali o'sishi aniqlandi. NiSi₂ orolchalarining va plenkalarining taqiqlangan zona kengligi bir-biridan farq qilmasligi va ~ 0,6 эВ ga tengligi aniqlandi ammo ularning ρ bir necha darajada farq qilishi aniqlandi.

Kalit so'zlar: NiSi₂ nanofilmlari, sirt tuzilishi, Oje-elektron spektroskopiyasi, qattiq fazali cho'kma, morfologiya, o'ta yuqori vakuum, geterostruktura, tarmoqli bo'shliq, skanerlovchi yelektron, atom kuchli mikroskopiya.

Введение. Гетероструктуры типа NiSi₂/Si имеют больше перспективы в создание новых приборов функциональной электроники, в частности, в создании СВЧ-транзисторов, детекторов излучения, омических контактов и барьерных структур [1-3]. Большинство силицидных фаз обладают свойствами характерными для металлов [2]. Физико-химические свойства тонких и сверхтонких плёнок хорошо изучены только для силицидов Na, Ba, Pd и Co. В работах [4-8] показано, что при отжиге тонких пленок Co и Pd на кремний происходит наноструктурирование пленок и образование силицидов этих металлов. Наиболее тонкие пленки и нанокристаллические фазы CoSi₂, BaSi₂ и NaSi₂, получены методом низкоэнергетической (E₀ ≤ 5 кэВ) ионной бомбардировкой в сочетании с отжигом [4,9-11]. Использование системы CoSi₂/Si в МДП и ПДП структурах главным образом, обусловлено его уникальными электрофизическими свойствами и малым электрическим сопротивлением (ρ ≈ 20 – 40 мкОм·см) [12].

Данный работа посвящен получению нанокристаллических фаз и слоев NiSi₂ на различных глубинах приповерхностной области Si изучению их электронной и кристаллической структуры и параметров зон.

Методика исследования. Перед осаждением пленок кремниевые образцы Si(111) очищались прогревом в условиях сверхвысокого вакуума (P = 10⁻⁷ Па) при T = 1100 К в течении 2-3 часов и до T = 1400 К в импульсном режиме. При этом поверхность полностью очищается от кислорода (в пределах чувствительности ОЭС).

Перед напылением, проволоки из особо чистого Ni обезгаживались в течении 5-6 часов. Скорость напыления пленок определялась предварительно с использованием метода ОЭС в сочетании с отжигами и она составляла ~0,5 Å/мин. Напыление атомов Ni, прогрев образцов, исследования их состава и параметров энергетических зон с использованием методов оже-электронной и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (ОЭС и УФЭС) и измерением интенсивности проходящего через образец света проводились в одном и том же приборе в условиях сверхвысокого вакуума (P = 10⁻⁷ Па). Морфология поверхности изучалась методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии (РЭМ и АСМ). Напыление Ni различной толщины (от 10 Å до 100 Å) проводилась при комнатной

температуре, при этом образовались сплошные аморфные пленки и на границе раздела Ni/Si не наблюдалось заметной взаимодиффузии Ni в Si и Si в Ni. Перед напылением Si на поверхность NiSi₂/Si(111) очищалась прогревом при T≈900-1000 К в течение 3-4 часа и получена NiSi₂ с гладкой поверхностью со структурой (1x1) [13].

Анализ и результаты. Для создания трехслойной системы на поверхности гетероэпитаксиальной структуры NiSi₂/Si (111) при T=1000 К напылялась пленки Si с толщиной ~50 нм. Толщина NiSi₂ составляла ~20 нм. Испарение кремния осуществлялось электронной бомбардировкой. На рис 1 приведены РЭМ-изображения и ДБЭ-картина (вставка) поверхности Si/NiSi₂/Si(111). Видно, что при T=1000 К растет сплошная поликристаллическая пленки [14].

Увеличение T до 1100-1150 К способствует получению монокристаллической пленки Si. Однако, при этом из-за нарушение сплошности пленки NiSi₂ формируется островковые образования.

Уменьшение толщины напыляемой пленки Si до 10 нм также позволило уменьшить температуру образования монокристаллической пленки до 950-1000 К. Однако при такой температуре не формировалась сплошная однородная пленка Si. Эти исследования показали что методом ТФЭ невозможно получить трехслойной системы Si/NiSi₂/Si(111) с толщина мене 20-30 нм.

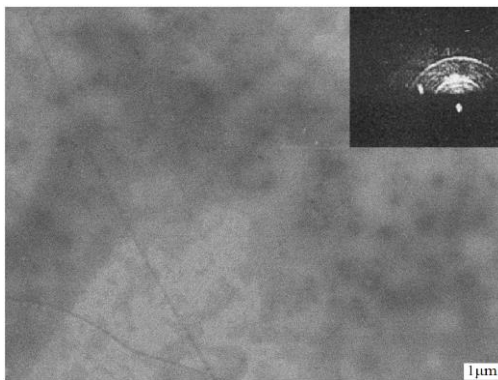


Рис. 1 РЭМ- и ДБЭ (вставка) изображения поверхности системы Si/NiSi₂/Si(111). Пленки Si напылялось при T≈1000 К с толщиной ~50 нм

На рис 2 приведены зависимости интенсивности проходящего света I от энергии фотонов hv для Si(111) и системы Si/NiSi₂/Si(111). $d_{NiSi_2} = 20 \text{ нм}$, $d_{Si} = 50 \text{ нм}$. Где $I = \frac{I_{NiSi_2}}{I_{Si}}$; Принята что $I_{Si} = 1$. Видно, что значение E_g для Si(111) составляет ~1,1 эВ, а для слоя NiSi₂ ≈ 0,57-0,58 eV.

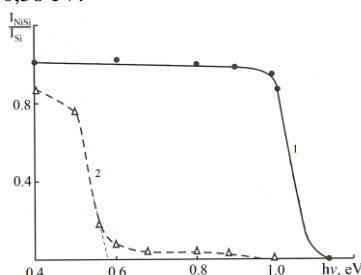


Рис. 2. Зависимость интенсивности проходящего света от энергии фотонов для 1-чистого Si(111); 2-системы Si/NiSi₂/Si(111). $d_{NiSi_2} = 20 \text{ нм}$, $d_{Si} = 50 \text{ нм}$.

На рис. 3 приведены фотоэлектронные спектры n-тип Si(111) и Si с нанопленкой NiSi₂, снятые при hv = 10.8 эВ. По оси абсцисс отложена энергия связи E_{св} электронов, отсчитанная относительно уровня Ферми E_F. Видно, что на кривых энергетического распределения фотоэлектронов 1 и 2 форма и положения пиков резко отличаются друг от друга, т. е. образование силицида приводит к существенному изменению плотности состояния валентных электронов кремния. Основные особенности, наблюдаемые на спектре Si, можно связать с возбуждением электронов из поверхностных состояний (ПС), а также 3p- и 3s-состояниями валентных электронов. В случае пленки NiSi₂ явно выраженные особенности обнаруживаются при энергиях -1.0, -2.7 и -4.0 эВ [15].

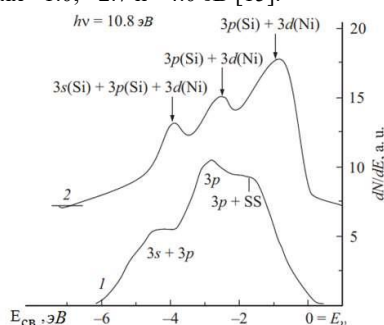


Рис. 3. УФЭС для 1 - Si (111); 2- нанопленки NiSi₂/Si (111) с d = 3.5-4.0 нм.

Эти особенности, по-видимому, формируются вследствие гибридизации 3d (3d_{5/2} и 3d_{3/2}) состояния Ni с 3p- и 3s-состояниями Si. Аналогичные исследования проводились и для пленок NiSi₂/Si, полученных имплантацией ионов Ni⁺ с

$E_0 = 3$ и 5 кэВ. При этом после прогрева формировались пленки NiSi_2 с толщиной $4.5\text{--}5.0$ и $6.0\text{--}6.5$ nm соответственно. В таблице 1 приведены некоторые физические параметры Si и пленки NiSi_2/Si с толщиной $d = 3.0$ и 6.0 nm, где ϕ и ϕ - термо- и фотоэлектронная работа выхода, E_g - ширина запрещенной зоны, χ - сродство к электрону, σ_m - максимальное значение коэффициента ВЭЭ, Y - квантовый выход фотоэлектронов, ρ - удельное сопротивление [13,15].

Таблица 1

Зонно-энергетические, эмиссионные и оптические параметры Si (111) и пленки NiSi_2/Si (111)								
Образец	d, nm	ϕ , эВ	Φ , эВ	E_g , эВ	χ , эВ	σ_m	Y	ρ , $\mu\Omega\cdot\text{cm}$
Si(111)	0	4.7	5.1	1.1	4	1.1	$2\cdot 10^{-4}$	$5\cdot 10^6$
$\text{NiSi}_2/\text{Si}(111)$	3.0	4	4	0.6	3.4	1.5	$4\cdot 10^{-4}$	80
	6.0	-	4	0.5	3.5	1.6	$4\cdot 10^{-4}$	60
	50.0	4	4	0.5	3.5	1.6	-	55

Для сравнения там же приведены параметры для толстой пленки NiSi_2 с толщиной 50.0 nm, полученной методом твердофазной эпитаксии. Из таблицы 4.4 видно, что ширина запрещенной зоны NiSi_2 с $d = 3.0$ nm составляет 0.6 эВ и обладает свойствами, близкими к металлам ($\rho = 80 \mu\Omega \cdot \text{cm}$). При этом значение σ_m и Y увеличивается до 1.5 и 2 раза. По-видимому, эмиссионная эффективность слоев NiSi_2 немного больше, чем эффективности слоев Si, что может быть связано с заметным отличием атомной плотности NiSi_2 ($\sim 4.5 \text{ g/cm}^3$) от плотности Si (2.42 g/cm^3). Электронные и оптические свойства пленок NiSi_2 с $d = 6.0$ nm существенно не отличались от таковых для толстой пленки.

На основе таблицы 1. нами построено энергетическая зонная диаграмма системы NiSi_2/Si ($d_{\text{NiSi}_2} \approx 6$ nm, рис.5).

Видно, что на границе системы формируется переходной слое толщиной $2\text{--}3$ nm. Разрыв краев зон проводимости ΔE_c определялся по формуле

$$\Delta E_c = E_{c_1} - E_{c_2} \quad (1)$$

Разрыв краев валентных зон:

$$\Delta E_v \approx E_{v_1} - E_{v_2} \quad (2)$$

Согласно этим формулам для контакта NiSi_2/Si (111) $\Delta E_c \approx 0,4$ эВ и $\Delta E_v \approx 1$ эВ.

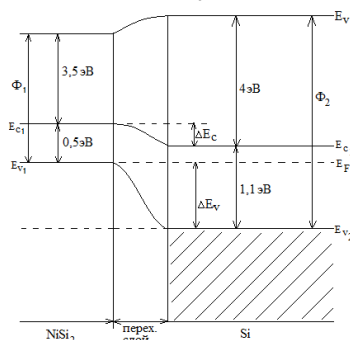


Рис.5. Примерная зонно-энергетическая диаграмма системы $\text{NiSi}_2/\text{Si}(111)$

Для построения этой диаграммы мы пользовались моделью Шюкли-Андерсона [16]. Согласно этой модели, после установления контакта между двумя полупроводниками, происходит выравнивание уровней Ферми E_F путем перемещения электронов из одного материала в другой. Образование слоя пространственного заряда вблизи границы раздела сопровождается изгибом зон.

Выводы. Таким образом, в работе методом ТФЭ-роста получена трехслойная наносистема $\text{Si}/\text{NiSi}_2/\text{Si}(111)$. Показано, что при $T \approx 1000$ K формируется сплошная, однородная поликристаллическая пленка Si. Начиная с $T = 1100$ K наблюдается распад сплошной пленки на монокристаллические островки Si, что объясняется распадом и разложением пленки NiSi_2 . Впервые определены энергетические параметры зон отдельных слоев системы $\text{Si}/\text{NiSi}_2/\text{Si}(111)$

ЛИТЕРАТУРА

- Williams R.S. Low energy Ar ion bombardment of Si, GaAs surfaces //Solid State Commun. 1982. V.41. №2. P. 153-156
- Ионная имплантация в полупроводники и другие материалы (сборник статей под ред. В.С.Вавилова) //Новости физики твердого тела. 1980. 10 С.
- Гусева М.И. Ионная имплантация в металлы //Поверхность 1982. №4 С.27-50
- Greene I.E. and Barnett S.A. Non-surface interactions during vapour, phase crystal growth by sputtering MBE, and plasma-enhanced CVD: Applications of semiconductors // J.Vas. Sci. and Technol. 1982, 21, №2. P.285
- Алешин А.Н., Унишерлова К.Л. и др. Создание внутреннего геттера в кремний путем имплантации ионов углерода и кислорода// Поверхность. 1992. №1. С. 35-40.
- Нормурадов М.Т. Умирзаков Б.Е. Энергетические спектры поверхности твердых тел, имплантированных ионами низких энергий. Тошкент, Фан. 1989, 158 с.
- S.J. Nimatov, D.S. Rumi Submonolayer Films on a Si(111) Surface under Low_Energy Ion Bombardment // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, 2014, Vol. 78, No. 6, pp. 531–534.
- Нормурадов М.Т., Рысбаев А.С., Либенсон В.Н. Особенности плазменных колебаний электронов в приповерхностном слое ионно-легированного кремния //Поверхность. 1989. №5. С.100-103
- И.М.Несмелова, Н.И.Астафьев, Н.А.Кулкова «Оптические свойства монокристаллического кремния в области спектра 3-5 мкм»
- Научно-технический «Оптический журнал». 20212 г
- А.К. Ташатов, Н.М. Мустафоева. Гетероструктуры $\text{Si}/\text{NiSi}_2/\text{Si}$ полученных методом твердофазного осаждения // КарДУ хабарлари. – Карши, 2021.– №4. – Б. 23-26.
- Л.И. Хируненко, Ю.В. Помозов, М.Г. Соснин “ Оптические свойства кремния с высоким содержанием бора” Физика и техника полупроводников, 2013, том 47, вып. 2
- N.J. Shevchik, W. Paul. The structure of amorphous Ge // J. Non-Cryst. Sol., 16, 55 (1974).

14. Tashatov A.K., Mustafоеva N.M. Surface Morphology of NiSi₂/Si Films Obtained by the Method of Solid-Phase Deposition// Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2020, Vol.14, No 1, pp. 81-84.
15. Ташатов А.К., Мустафоева Н.М., Ташмухамедова Д.А., Нормуродов М.Т., Абдувайтов А.А. Получение многослойной наносистемы Si/NiSi₂/Si (111)// XLIX международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. Москва 2019 г с.38
16. А.К. Ташатов, Б.Е. Умирзаков, Н.М. Мустафоева. Изучение морфологии поверхности пленок NiSi₂/Si используемых в приборах солнечной энергетики // Фотоэнергетика наноструктуралари йимўтказгич материаллар, Халқаро илмий анжумани, Тошкент-2020. с.315-317
17. Бехштедт Ф., Эндерлайн Р. Поверхности и границы раздела полупроводников. Пер. с англ.-М.: Мир, 1996, 486 с.