

**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 NiSi<sub>2</sub>, СОЗДАНЫХ В ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ Si

Аннотация

В работе имплантацией ионов Ni<sup>+</sup> в Si сочетании с отжигом в приповерхностном слое Si на глубине 15-25 nm получены нанокристаллические фазы и слои NiSi<sub>2</sub>. При D=8·10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup> формировались нанопленочная гетероструктура типа Si/NiSi<sub>2</sub>/Si. Впервые оценены ширины запрещенных зон нанокристаллических фаз и слоев NiSi<sub>2</sub>, созданных в приповерхностной области Si. Показано, что при толщинах h<150 Å формируются островковые пленки NiSi<sub>2</sub>. Ширина запрещенной зоны островков и пленок NiSi<sub>2</sub> практически не отличаются друг от друга и составляла ~ 0,6 эВ, а значения ρ отличаются на несколько порядков.

**Ключевые слова:** нанопленки NiSi<sub>2</sub>, структура поверхности, Оже-электронной спектроскопии, твердофазного осаждения, морфология, сверхвысокого вакуума, гетероструктура, ширина запрещенной зоны, растровой электронной, атомно-силовой микроскопии.

## BAND GAP WIDTH OF HIDDEN NiSi<sub>2</sub> NANOCRYSTALS CREATED IN THE NEAR-SURFACE REGION OF Si

Annotation

In this work, nanocrystalline phases and layers of NiSi<sub>2</sub> were obtained by implantation of Ni<sup>+</sup> ions in Si in combination with annealing in the near-surface Si layer at a depth of 15-25 nm. At D = 8 · 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>, a nanofilm heterostructure of the Si/NiSi<sub>2</sub>/Si type was formed. For the first time, the band gap widths of nanocrystalline phases and NiSi<sub>2</sub> layers formed in the near-surface region of Si have been estimated. It is shown that island films of NiSi<sub>2</sub> are formed at thicknesses h < 150 Å. The band gap of the islands and NiSi<sub>2</sub> 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:** NiSi<sub>2</sub> 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 NiSi<sub>2</sub> NANOKRISTALLINING TAQIQLANGAN SOHA KENGLIGI

Аннотация

Ushbu ishda Ni<sup>+</sup> ionlarini Si yuzasiga implantatsiya qilish va keyingi qizdirish usuli bilan Si ning yuza osti qatlamida 15-25 nm chuqurlikda NiSi<sub>2</sub> ning nanokristall fazalari va qatlami hosil qilingan. Ionlar dozasi D=8 · 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup> bo'lganda Si/NiSi<sub>2</sub>/Si turidagi nanoqatlamli geterostukturasi hosil bo'lgan. Birinchi marta Si ning yuza qatlamida hosil qilingan NiSi<sub>2</sub> nanokristal fazalarining va qatlamlarining zona kengliklari aniqlanadi. Qatlamning qalinligi h<150 Å bo'lganda NiSi<sub>2</sub> ning orolchali o'sishi aniqlandi. NiSi<sub>2</sub> 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:** NiSi<sub>2</sub> 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 NiSi<sub>2</sub>/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 CoSi<sub>2</sub>, BaSi<sub>2</sub> и NaSi<sub>2</sub>, получены методом низкоэнергетической (E<sub>0</sub> ≤ 5 кэВ) ионной бомбардировкой в сочетании с отжигом [4,9-11]. Использование системы CoSi<sub>2</sub>/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 NiSi<sub>2</sub> 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<sup>-7</sup> 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<sup>-7</sup> 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 NiSi<sub>2</sub>/Si(111) очищалась прогревом при T≈900-1000 К в течение 3-4 часа и получена NiSi<sub>2</sub> с гладкой поверхностью со структурой (1x1) [13].

**Анализ и результаты.** Для создания трехслойной системы на поверхности гетероэпитаксиальной структуры NiSi<sub>2</sub>/Si (111) при T=1000 К напылялась пленки Si с толщиной ~50 нм. Толщина NiSi<sub>2</sub> составляла ~20 нм. Испарение кремния осуществлялось электронной бомбардировкой. На рис 1 приведены РЭМ-изображения и ДБЭ-картина (вставка) поверхности Si/NiSi<sub>2</sub>/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 NiSi<sub>2</sub> 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/NiSi<sub>2</sub>/Si(111) с толщина мене 20-30 нм.

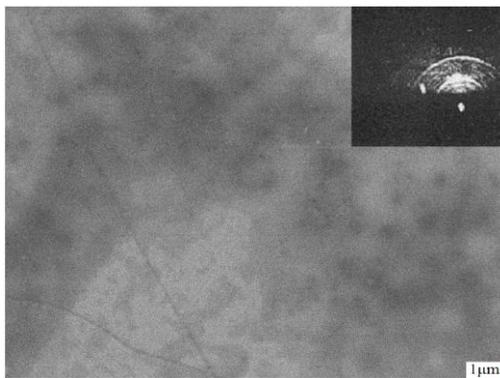


Рис. 1 РЭМ- и ДБЭ (вставка) изображения поверхности системы Si/NiSi<sub>2</sub>/Si(111). Пленки Si напылялось при T≈1000 К с толщиной ~50 нм

На рис 2 приведены зависимости интенсивности проходящего света I от энергии фотонов hv для Si(111) и системы Si/NiSi<sub>2</sub>/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 NiSi<sub>2</sub> ≈ 0,57-0,58 eV.

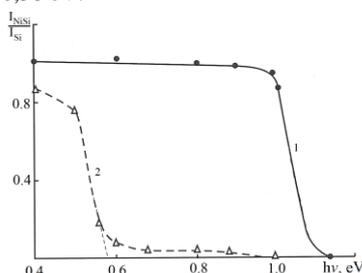


Рис. 2. Зависимость интенсивности проходящего света от энергии фотонов для 1-чистого Si(111); 2-системы Si/NiSi<sub>2</sub>/Si(111).  $d_{NiSi_2} = 20 \text{ нм}$ ,  $d_{Si} = 50 \text{ нм}$ .

На рис. 3 приведены фотоэлектронные спектры n-тип Si(111) и Si с нанопленкой NiSi<sub>2</sub>, снятые при hv = 10,8 эВ. По оси абсцисс отложена энергия связи E<sub>св</sub> электронов, отсчитанная относительно уровня Ферми E<sub>F</sub>. 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 NiSi<sub>2</sub> явно выраженные особенности обнаруживаются при энергиях -1,0, -2,7 и -4,0 эВ [15].

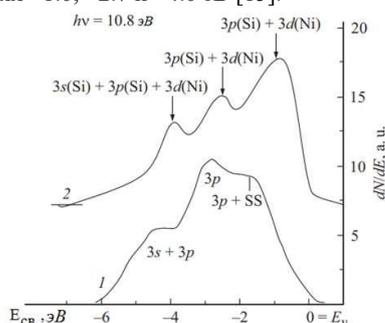


Рис. 3. УФЭС для 1 - Si (111); 2- нанопленки NiSi<sub>2</sub>/Si (111) с d = 3,5-4,0 нм.

Эти особенности, по-видимому, формируются вследствие гибридизации 3d (3d<sub>5/2</sub> и 3d<sub>3/2</sub>) состояния Ni с 3p- и 3s-состояниями Si. Аналогичные исследования проводились и для пленок NiSi<sub>2</sub>/Si, полученных имплантацией ионов Ni<sup>+</sup> с

$E_0 = 3$  и  $5$  кэВ. При этом после прогрева формировались пленки  $\text{NiSi}_2$  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  $\text{NiSi}_2/\text{Si}$  с толщиной  $d = 3.0$  и  $6.0$  nm, где  $\phi$  и  $\phi$  - термо- и фотоэлектронная работа выхода,  $E_g$  - ширина запрещенной зоны,  $\chi$  - сродство к электрону,  $\sigma_m$  - максимальное значение коэффициента ВЭЭ,  $Y$  - квантовый выход фотоэлектронов,  $\rho$  - удельное сопротивление [13,15].

Таблица 1

Образец	d, nm	$\phi$ , эВ	$\Phi$ , эВ	$E_g$ , эВ	$\chi$ , эВ	$\sigma_m$	Y	$\rho$ , $\mu\Omega\cdot\text{cm}$
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  $\text{NiSi}_2$  с толщиной  $50.0$  nm, полученной методом твердофазной эпитаксии. Из таблицы 4.4 видно, что ширина запрещенной зоны  $\text{NiSi}_2$  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  $\sigma_m$  и Y увеличивается до 1.5 и 2 раза. По-видимому, эмиссионная эффективность слоев  $\text{NiSi}_2$  немного больше, чем эффективности слоев Si, что может быть связано с заметным отличием атомной плотности  $\text{NiSi}_2$  ( $\sim 4.5 \text{ g/cm}^3$ ) от плотности Si ( $2.42 \text{ g/cm}^3$ ). Электронные и оптические свойства пленок  $\text{NiSi}_2$  с  $d = 6.0$  nm существенно не отличались от таковых для толстой пленки.

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

Видно, что на границе системы формируется переходной слое толщиной  $2\text{--}3$  nm. Разрыв краев зон проводимости  $\Delta E_c$  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  $\text{NiSi}_2/\text{Si}$  (111)  $\Delta E_c \approx 0,4$  эВ и  $\Delta E_v \approx 1$  эВ.

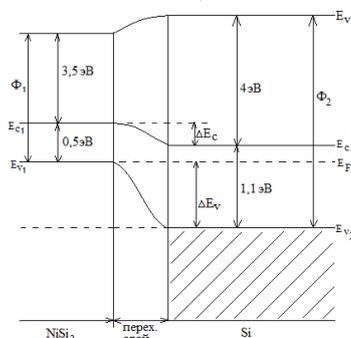


Рис.5. Примерная зонно-энергетическая диаграмма системы  $\text{NiSi}_2/\text{Si}(111)$

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  $\text{NiSi}_2$ . 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». 2012 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 NiSi<sub>2</sub>/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/NiSi<sub>2</sub>/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 NiSi<sub>2</sub>/Si используемых в приборах солнечной энергетики // Фотоэнергетика наноструктураларимўтказгич 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.