



Жасур ЖУМАЕВ,

Базовий докторант ТашиГТУ

E-mail:jumayevjasur9999@gmail.com

Балтаходжа УМИРЗАКОВ,

Профессор Ташкентского государственного технического университета

Екуб ЭРГАШОВ,

Проректор по научной работе и инновациям НУУз

Илхом ТУРАПОВ,

Доцент образовательный университета Ренессанс

На основании рецензии доктор физико-математических наук А.Абдуваайшова

**SI YUZASIDA MN₄Si₇, COSI₂, FESI SILISIDLARINING YUPQA QATLAMALARINI CHANGLATISH USULLARI
BILAN OLİSH VA ULARNING FİZIK XUSUSIYATLARINI O'RGANISH**

Annatatsiya

Ushbu maqolada Mn₄Si₇, CoSi₂ va FeSi yupqa silitsid plynokalarini qattiq fazali changlatish va termik qizdirish orqali hosil qilish ketma-ketligi keltirilgan. Ushbu metall silisidlarini hosil qilishning asosiy mexanizmlari yoritilgan. Ularning elektron va kristall tuzilishi, shu jumladan valentlik elektronlarning holat zichligi va energetik zona parametrlari o'rganilgan.

**ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СИЛИЦИДОВ MN₄Si₇, COSI₂, FESI НА ПОВЕРХНОСТИ SI МЕТОДАМИ
ОСАЖДЕНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Аннотация

В статье представлены закономерности формирования тонких пленок силицидов Mn₄Si₇, CoSi₂ и FeSi при твердофазном осаждении в сочетании с отжигом. Выяснены основные механизмы образования, силицидов этих металлов. Изучены их электронная и кристаллическая структура, в частности определены распределения плотности состояния валентных электронов и параметры энергетических зон.

**OBTAINING THIN FILMS OF SILICIDES MN₄Si₇, COSI₂, FESI ON THE SURFACE OF SI BY DEPOSITION
METHODS AND STUDYING THEIR PHYSICAL PROPERTIES**

Annotation

This article presents the formation patterns of thin films of Mn₄Si₇, CoSi₂, and FeSi silicides by solid-phase deposition combined with annealing. The main mechanisms of formation of these metal silicides are elucidated. Their electronic and crystal structures are studied, including the valence electron density of state distributions and energy band parameters.

Введение. Силициды переходных металлов CoSi₂ [1], FeSi [2], MnSi [3, 4] и FeSi₂ [5], демонстрируют множество интересных электрических и магнитных свойств. Структурные свойства и характер образования силицида кобальта (CoSi₂) представляют значительный практический интерес для приложений наноэлектроники [6, 7]. CoSi₂ также использовался для различных приложений на основе Si, таких как заглубленные проводящие структуры CoSi₂ и диффузионный барьер, а также в качестве термостойкого материала для металлизации наночастиц и нанопроводов, а также составных полупроводников [8].

Силициды высшего марганца (BCM) в последние годы привлекают большое внимание в связи с их потенциальными применениями в оптоэлектронике, термоэлектрике, спинтронике, магнитной памяти и в магнитных сенсорах [9-11]. В литературе сообщается о четырех BCM-фазах - Mn₄Si₇ [12], Mn₁₁Si₁₉, Mn₁₅Si₂₆ и Mn₂₇Si₄₇ [13]. Все они имеют тетрагональную кристаллическую структуру с почти одинаковыми параметрами решетки а и с [12, 13]. BCM обычно демонстрируют вырожденное полупроводниковое [14, 15] поведение.

В настоящее время для получения тонких слоев силицидов на поверхности Si и других материалов используется методы молекулярно - лучевой эпитаксии [16], магнетронное напыление [17] и низкоэнергетическая ионная имплантация [18].

Однако, такие исследования для системы Mn – Si, Fe – Si, Co – Si являются малоизученными, что касается изучения влияния адсорбции тонких слоев Fe на электронную структуру Si - практически не проводилось.

В данной работе изучены основные закономерности формирования тонких пленок силицидов металлов на поверхности Si (III) в процессе осаждение Mn, Fe и Co в сочетании с отжигом, изучены их состав, электронные и кристаллические структуры.

Методика эксперимента. Прогрев образцов, напыление атомов металла, бомбардировка ионами Ar⁺, травление поверхности и исследования состава, структуры с использованием методов Оже – электронной и фотоэлектронной спектроскопии (ОЭС, УФЭС) спектроскоопии характеристические потери энергии электронов (СХПЭЭ) и упруго отраженных электронов (УОЭ) проводились в одном и том же приборе (типа УСУ – 2) в вакууме Р ≤ 10⁻⁷ Па.

Осаждение Me (Me - Fe, Mn и Co) проводилось электронно - лучевым испарением чистого Me. Перед напылением подложка обезгаживалась сначала при $T \approx 1000$ К в течении 4 - 6 часов и кратковременно (≤ 10 мин.) при $T \approx 1400$ К. Зависимость концентрации Me от глубины измерялись методом ОЭС в сочетании с травлением поверхности Si ионами Ar^+ с $E_0 \approx 1,5$ кэВ под углом $10 - 15^\circ$ относительно поверхности. Морфология и кристаллическая структура поверхности изучались методом сканирующий электронной микроскопии (Hitachi SU8230 Regulus) и рентгеновским дифрактометром (XRD-6100). Зависимость коэффициента проходящего света T от $h\nu$ снималась на спектрофотометре UV-1280.

Результаты и обсуждения. На рис. 1 приведены начальная часть оже спектров Si (111) с пленкой Fe разной толщины Θ (Θ изменяется в монослоях-мс). Видно, что уже при $\Theta = 3$ мс интенсивность Оже пика Si с 92 эВ ($L_{23}VV$) уменьшается \sim в 3 раза, появляется Оже-пик Fe ($M_{23}VV$) с энергией 47 эВ. При $\Theta = 8$ мс амплитуда этого пика увеличивается, а положение смещается до 49 эВ. Кроме того появляется новый пик Fe при 74 эВ. При этом вместе пика Si с $E = 92$ эВ формируется пик с 96 эВ, характерный для соединения Fe+Si. При $\Theta = 15$ мс в спектре все пики Fe+Si и Si полностью исчезают и содержится только пики Fe с энергиями 47 и 88 эВ. Можно полагать, что до $\Theta \approx 7 - 8$ мс вследственные интенсивной диффузии Fe в Si и Si в пленку Fe на границе Fe/Si образуется соединение типа Fe_xSi_y . При $\Theta > 8$ мс не наблюдается диффузии атомов Si до поверхности Fe. По-видимому при комнатной температуре глубина диффузии Si в Fe составляет $\sim 7 - 8$ монослоев (14 - 16 Å).

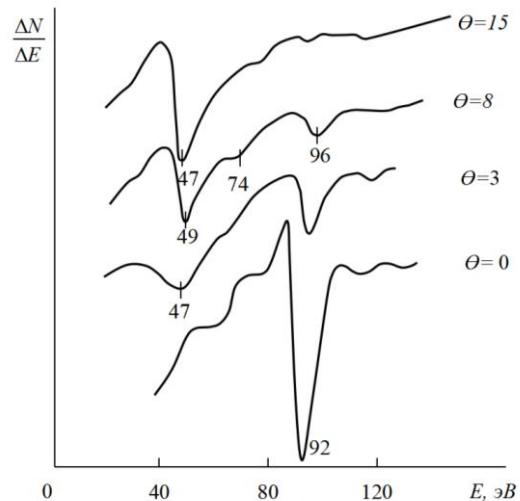


Рисунок 1. Начиления част Оже спектров Si с пленкой Fe разной толщины Θ , в мс: 1-0; 2-3; 3-8; 4-15.

На рис. 2 приведены концентрационные профили распределения атомов Fe по глубине h для Si с пленкой Fe толщиной $d \approx 400$ Å, измеренные после прогрева с различной температурой в течении 40 мин. Видно, что уже при комнатной температуре происходит взаимодиффузия атомов на границе системы Si - Fe. При $T \approx 450$ К глубина проникновения Fe в Si доходит до ~ 350 Å, а атомы Si частично диффундируют в пленки Fe до поверхности. При 550 К концентрация Si на поверхности увеличивается до $35 \div 40$ ат. %, а кривая $C_{\text{Fe}}(h)$ проходит через небольшой максимум в области $h \approx 150 \div 200$ Å. Во всех случаях наблюдалось частичное образование химической связи между атомами Fe и Si. При 750 К поверхностная концентрация Si составляет $\sim 45 \div 50$ ат. % и она заметно не меняется до глубины 800 - 850 Å. При этом формируется однородная пленка типа FeSi , которая имеет монокристаллическую структуру.

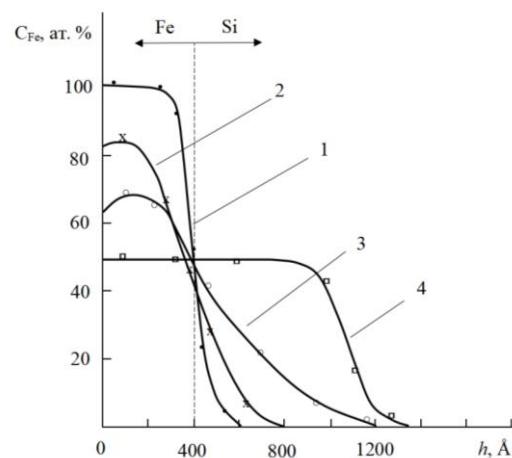


Рис. 2. Зависимости концентрации Fe от глубины для системы Fe - Si ($d = 400$ Å), подвергнутой прогреву при T , К; 1 - 300; 2 - 450; 3 - 500; 4 - 750. Время прогрева при каждой температуре 120 мин.

Аналогичные исследования проводились и в случае напыления атомов Mn и Co на Si. При этом наиболее устойчивые пленки типа Mn_4Si_7 получены при $T = 1100$ К, а в случае Co получена монокристаллическая пленка типа CoSi_2 при $T = 900$ К. В качестве примера на рис. 3 приведены оже - спектры чистого Si, Si с пленкой Mn при $\Theta = 400$ Å до и после прогрева при $T = 1100$ К.

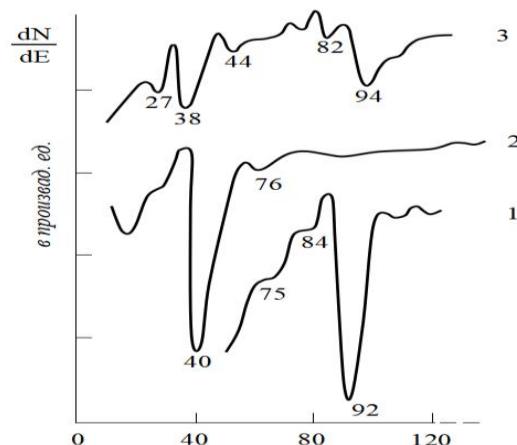


Рисунок 3. Оже-спектры: 1- Si (111); 2- пленки Mn на Si при $\Theta \approx 400 \text{ \AA}$; 3- после прогрева при $T = 1100 \text{ K}$.

Анализ полного спектра оже – электронов системы Mn-Si показал, что при 1100 K наблюдается образование однородной пленки Mn_4Si_7 толщиной $d \approx 1100 \text{ \AA}$.

На рис. 8 приведены спектры проходящего света T от энергии $h\nu$ для Si (111) и Si (111) с пленками исследуемых силицидов с толщиной 80 Å. Видно, что все спектры имеют двух участков: на первом зависимости $T(h\nu)$ до определенной $h\nu$ не меняется (не происходит поглощение). На втором наблюдается резкое уменьшение T до нуля экстраполяция этой части кривой к оси $h\nu$ дает \sim значение ширины запрещенной зоны. Для чистого Si (111) в интервале $h\nu \approx 0.2 - 0.9 \text{ eV}$ значение T не меняется и составляет ≈ 0.8 , а коэффициент отражения $R \approx 1 - T \approx 0.2$; для пленки Mn_4Si_7 в интервале $h\nu \approx 0.2 - 0.55 \text{ eV} - T \approx 0.7$, а $R \approx 0.3$. Из второй части кривых видно что E_g для Si (111) равна $\sim 1.1 \text{ eV}$, для $\text{Mn}_4\text{Si}_7 - 0.72 \text{ eV}$, для $\text{CoSi}_2 - 0.6 \text{ eV}$, а для $\text{FeSi} \sim 0.15 \text{ eV}$.

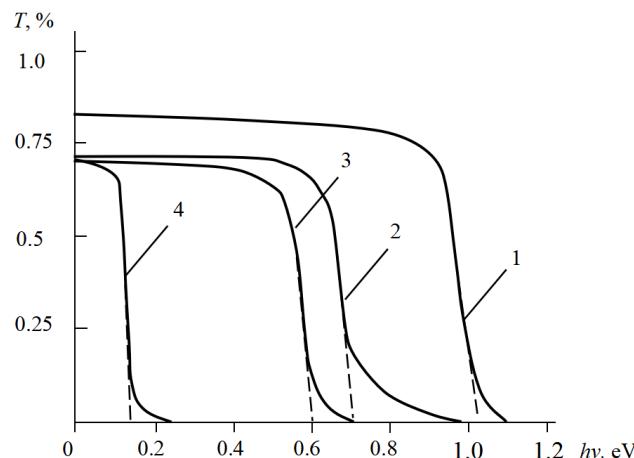


Рисунок 8. Спектры прохождения света для: 1 – чистого Si (111), 2 – Mn₄Si₇/Si (111), 3-CoSi₂, 4-FeSi.

На рис. 9 приведены УФЭС для n – типа Si (111) и пленки Mn₄Si₇/Si (111) с $\Theta \approx 80 \text{ \AA}$. Структура кривой энергетического распределения (КЭР) фотоэлектронов хорошо отражает распределение плотности состояния валентных электронов. В случае Si особенности КЭР могут быть обусловлены с возбуждением электронов из поверхностных, $3p$ и $3p + 3s$ состояний а в случае Mn₄Si₇ с возбуждением электронов из гибридизированных состояний Si и Mn ($3p$ и $3s$ – состояния Si и $4s$ и $3d$ – состояния Mn), а также из $3s$ состояний Si и $4s$ состояний Mn. Видно, что на структуре КЭР фотоэлектронов наблюдаются три условных участка: на первый участке ($E_{ce} \approx 0; -1 \text{ eV}$) – наблюдается особенность характерная для $4s$ – состояния Mn; на втором участке ($E_{ce} \approx (1 - 5) \text{ eV}$) – особенности характерные для гибридизированных состояний Si и Mn; на третьем участке особенность характерная для Si.

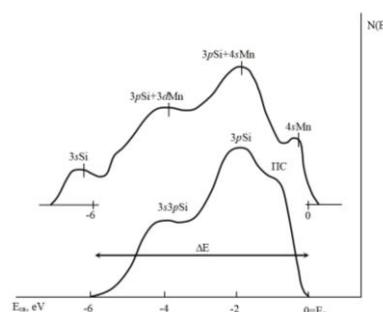


Рисунок 9. УФЭС для Si (111) и пленки Mn₄Si₇/Si (111).

На основе анализа спектров ХПЭЭ, УОЭ, УФЭС и поглощения света нами определены параметры энергетических зон Si и Mn₄Si₇ (таблица 2).

Таблица 2.

Параметры энергетических зон для силицидов

Объект исследования	Параметры зон, эВ			
	E _V	E _F	E _g	γ
Si (111), n-тип	5.1	4.2	1.1	4.0
Mn ₄ Si ₇	3.72	3.7	0.72	3.0
FeSi	4.7	4.65	0.15	4.22
CoSi ₂	4.9	4.85	0.6	4.4

Из таблицы 2. видно, что E_g силицида Mn₄Si₇ существенно меньше, чем E_g для Si и уровень Ферми располагается вблизи уровня E_V. По – видимому, Mn₄Si₇ является вырожденным полупроводником с дырочной проводимостью. Анализ результатов, полученных для CoSi₂ и FeSi, также показали, что они являются вырожденными полупроводниками p – типа.

Заключение. Показано, что при осаждении тонких пленок Fe, Mn, Co ($\Theta = 1 \div 20$ монослоев) на поверхность Si (111) до $\Theta = 8$ монослоев атомы Si диффундируют в пленку Me, а атомы Me в Si. Следовательно, на границе Me – Si формируется переходной слой силицида типа Me_xSi_y с большим избытком несвязанных атомов Si и Me. Силицид типа Mn₄Si₇ формируется после прогрева при T ≈ 1050 K, FeSi после прогрева при T ≈ 750 K, а CoSi₂ после прогрева при T ≈ 900 K.

Впервые изучены плотность состояния валентных электронов указанных силицидов. В частности, показано, что в спектре электронов валентной зоны Mn₄Si₇ имеются четыре максимума, обусловленные возбуждением электронов из 4s Mn, 3s Si и гибридизированных 3s Si + 3d Mn, 3s Si + 4s Mn – состояний электронов.

Показано, что силициды Mn, Co, Fe являются вырожденными полупроводниками с дырочной проводимостью.

1. Umirzakov Baltokhodja Ermatovich (ORCID: 0000-0002-9815-2111),
2. J.M. Jumaev (ORCID: 0009-0005-1352-5345), jumayevjasurbek9999@gmail.com
3. I.R. Bekpulatov (ORCID0000-0001-6311-6631),
4. Ilkhom Kh. Turapov (ORCID: 0000-0001-8946-4079), ilhomjonturapov1986@gmail.com
5. Askarov Abror Davlatmirzayevich (ORCID: 0000-0002-8374-8262), a.askarov@renessans-edu.uz.
6. G.T. Imanova (ORCID: 0000-0003-3275-300X), gunel_imanova55@mail.ru

ЛИТЕРАТУРА

1. Schmitt, A. L.; Zhu, L.; Schmeisser, D.; Himpel, F. J.; Jin, S., "Metallic single-crystal CoSi nanowires via chemical vapor deposition of single-source precursor", Journal of Physical Chemistry B 110 (37), 18142-18146 (2006).
2. Szczech J.R. and Jin S., Epitaxially-hyperbranched FeSi nanowires exhibiting merohedral twinning, J. Mater. Chem., 2010, 20, p.1375-1382.
3. Higgins J.M., Schmitt A.L., Guzei I.A. and Jin S., Higher Manganese Silicide Nanowires of Nowotny Chimney Ladder Phase, J. Am. Chem.Soc., 2008, 130, p. 16086-16094.
4. Higgins J.M., Ding R.H., DeGrave J.P. and Jin S., Signature of Helimagnetic Ordering in Single-Crystal MnSi Nanowires, Nano Lett., 2010, 10, p. 1605-1610.
5. In J., Varadwaj K.S.K., Seo K., Lee S., Jo Y., Jung M.H., Kim J. and Kim B., Single-Crystalline Ferromagnetic Fe_{1-x}Co_xSi Nanowires, J. Phys. Chem. C, 2008, 112, p. 4748-4752.
6. Yongquan Qu, Jingwei Bai, Lei Liao, Rui Cheng, Yung-Chen Lin, Yu Huang, Ting Guo and Xiangfeng Duan., Synthesis and electric properties of dicobalt silicide nanobelts, Chem. Commun., 2011, 47, p. 1255–1257.
7. Mayer J.W. and Lau S.S., Electronic Materials Science for integrated circuits in Si and GaAs, Macmillan, New York (1990). p. 284
8. Kim H.S., Yun J.H., Moon K.J., Sohn W.H., Jung S.W., Jung E.J., Kim S.H., Bae N.J., Choi G.H., Kim S.T., Kim U.I., Chung U.I., Moon J.T., and Rye B.I., Investigation of Chemical Vapor Deposition (CVD)Derived Cobalt Silicidation for the Improvement of Contact Resistance, Jpn. J. Appl. Phys.(2005).44, p. 3828-3831.
9. Pokhrel A., Degregorio Z. P., Higgins J. M., Girard S. N., and Jin S., Vapor Phase Conversion Synthesis of Higher Manganese Silicide (MnSi_{1.75}) Nanowire Arrays for Thermoelectric Applications, Chem. Mater. 2013, 25, 4, p. 632–638.
10. Naito, Nakanishi M., Machida R., Shigematsu N., Ishimaru T., Valdez M., Sickafus J. A., Nucl K. E., Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact., with Mater. Atoms 2012, 272, 446–449.
11. S. Caprara, E. Kulatov, and V. V. Tugushev, Erratum to: Half-metallic spin polarized electron states in the chimney-ladder higher manganese silicides MnSi_{1-x} ($x = 1.75-1.73$) with silicon vacancies, J. Eur. Phys. (2012).B 85, 149.
12. U. Gottlieb, A. Sulpice, B. Lambert-Andron, and O. Laborde, J. Alloys Compd., (2003). 361, p.13 – 18.
13. G. Zwilling, and H. Nowotny, Monatsch. Chem., 61, 8 (1986).
14. C. Krontiras, K. Pomoni, and M. Roilos, J. Phys. D 21, 509 (1998).
15. D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, A. B. Filonov, and V. E. Borisenko, Phys. Rev. B 77, 075205(2008).
16. С. Н. Варнаков, И. А. Яковлев, С. А. Лященко, С. Г. Овчинников, Г. В. Бондаренко. Сравнение силицидов железа, полученных методами молекулярно-лучевой и твердофазной эпитаксии. Сибирский аэрокосмический журнал, Том 11, № 4 (2010), с. 45-51.
17. I.R. Bekpulatov, V.V. Loboda, M.T. Normuradov, B.D. Donaev, I.Kh. Turapov. Formation of Mn₄Si₇ films by magnetron sputtering and a wide range of their thermoelectric properties. St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 2023. Vol. 16. No. 2. PP.78-88. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16207>.
18. Isakhanov Z. A., Mukhtarov Z. E., Umirzakov B. E., Ruzibaeva M. K. / Technical physics. V.56, №4, P.546-549.DOI:10.1134/S1063784211040177. 2011.