

Российская академия наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН

(ИАПУ ДВО РАН)

и

Министерство образования и науки Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования

ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

(ГОУВПО «ДВФУ»)

На правах рукописи

Безбабный Дмитрий Александрович

**Исследование формирования, электронной структуры
и свойств пленок полупроводниковых силицидов кальция
на Si(111)**

01.04.10 – Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д. ф.-м. н, профессор

Н. Г. Галкин

Владивосток – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Содержание	2
Список сокращений	5
Введение	6
Глава 1. Силициды щелочноземельных металлов: перспективы роста и применений	11
1.1. Зонная энергетическая структура полупроводниковых силицидов щелочноземельных металлов по данным теоретических расчетов из первых принципов	12
1.2. Полупроводниковые силициды магния на кремнии: формирование, структура и свойства	13
1.3. Полупроводниковые силициды кальция на кремнии: формирование, структура и свойства	18
1.4. Формирование и свойства данных гетероструктур со встроенными полупроводниковыми силицидами хрома, железа и магния на кремниевых подложках	26
Глава 2. Методы исследования, аппаратура и методики расчетов	30
2.1. Методы исследования	30
2.1.1. <i>Электронная Ожэ-спектроскопия</i>	30
2.1.2. <i>Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами</i>	32
2.1.3. <i>Метод просвечивающей электронной микроскопии</i>	33
2.1.4. <i>Методы электрофизических измерений</i>	36
2.1.5. <i>Оптическая спектроскопия полупроводников</i>	37
2.1.6. <i>Фотолюминесцентная спектроскопия</i>	39
2.1.7. <i>Атомно-силовая микроскопия</i>	42
2.1.8. <i>Спектроскопия комбинационного рассеяния света</i>	43

2.1.9. Метод дифференциальной отражательной спектроскопии.....	46
2.2. Экспериментальная аппаратура.....	48
2.2.1. Сверхвысоковакуумная установка VARIAN, оснащенная методами ДОС, ЭОС и СХПЭЭ.....	48
2.2.2. Сверхвысоковакуумная установка, оснащенная методами ДМЭ и <i>in situ</i> приставкой для температурных холловских измерений.....	49
2.2.3. Система для низкотемпературных оптических и электрических измерений на базе оптически-электрического криостата и монохроматора MSDD-1000.....	51
2.2.4. Спектральные приборы: HitachiU -3010 и Bruker Vertex 80v.....	52
2.3. Методики экспериментов и расчетов.....	54
2.3.1. Методики очистки образцов, источников, калибровки скорости осаждения.....	54
2.3.2. Методики динамического эталона и восстановленного эталона в методе ДОС.....	55
2.3.3. Методика расчета оптических функций из данных оптической спектроскопии	57
2.3.4. Методика определения параметров кристаллических решеток по данным ПЭМ	60
Глава 3. Определение механизма роста и оптических свойств толстых пленок силицидов кальция Ca_2Si и Ca_3Si_4, выращенных на подложках $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ и $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$.....	66
3.1. Механизм формирования, морфология и электронная структура пленок силицидов кальция, выращенных методом реактивной эпитаксии при температурах 130 °С и 500 °С на модифицированных поверхностях кремния.....	66
3.2. Формирование, состав и морфология пленок Ca_3Si_4 , выращенных методами реактивной и твердофазной эпитаксии на Si (111) 7×7	73

3.3. Определение диапазона температурной стабильности пленки Ca_3Si_4 на Si(111) методом дифференциальной отражательной спектроскопии.....	81
3.4. Оптические функции тонких и толстых пленок силицидов кальция на кремнии по данным оптической спектроскопии.....	83
3.5 Температурные зависимости проводимости пленок силицидов кальция в диапазоне температур 50-500 К.....	91
3.6. Выводы.....	94
Глава 4. Механизмы роста и оптические свойства двойных гетероструктур со встроенными слоями и нанокристаллами Ca_3Si_4 и Ca_2Si.....	96
4.1. Рост и кристаллическая структура двойных гетероструктур (ДГС) Si/ Ca_3Si_4 /Si с толстым и тонким слоем силицида кальция.....	96
4.2. Оптические свойства ДГС с толстым встроенным слоем и слоем со встроенными нанокристаллами Ca_3Si_4 в диапазоне температур 10-300К.....	101
4.3 Фотолюминесцентные свойства толстых пленок Ca_3Si_4 в диапазоне температур 5-300 К.....	106
4.4. Температурные зависимости термо-эдс ДГС Si/ Ca_3Si_4 /Si(111).....	107
4.5. Структура, состав и поперечный электрический транспорт в ДГС Si/ Ca_2Si /Si(111).....	109
4.6. Выводы.....	115
Общие выводы.....	117
Список литературы.....	119

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ДГС – двойная гетероструктура

ДКО – дифференциальный коэффициент отражения

ДМЭ – дифракция медленных электронов

ДОС – дифференциальная отражательная спектроскопия

ИИО – импульсный ионный отжиг

ИК – инфракрасный

КРС – комбинационное рассеяние света

КТ – комнатная температура

МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия

МС – монослой

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РОР – резерфордовское обратное рассеяние

РСГУ – релаксационная спектроскопия глубоких уровней

СВВ – сверхвысокий вакуум

СХПЭЭ – спектроскопия характеристических потерь энергии электрона

ТФЭ – твердофазная эпитаксия

УФ – ультрафиолетовый

ФЛ – фотолюминесценция

ЭОС – электронная Ожэ-спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Важным объектом современной физики полупроводников являются системы пониженной размерности, создаваемые на атомарно-чистых полупроводниковых поверхностях. По мере приближения размеров твердотельных структур к нанометровой области, все больше проявляются квантовые свойства электрона. В его поведении преобладающими становятся волновые закономерности, характерные для квантовых частиц.

К одним из наиболее перспективных материалов, представляющих интерес для современной твердотельной электроники, относятся силициды. Это объясняется их хорошей химической и технологической совместимостью с кремнием, высокой термостабильностью, стойкостью к окислительным и агрессивным средам, химической инертностью.

Преимущественное большинство силицидов проявляют металлические свойства, однако наиболее актуальным является исследование полупроводниковых соединений. Фундаментальный интерес к полупроводниковым силицидам металлов вызван проявлением в них новых свойств (оптических, электрических, термоэлектрических), что связано с квантово-механическим ограничением не только электронов, но также фононов и других квазичастиц в таких пленках и изменениями в электронной плотности состояний, электропроводности, теплопроводности.

Данная диссертационная работа посвящена исследованию формирования, параметров электронной структуры, оптических, электрических и термоэлектрических свойств тонких (двумерных) и толстых пленок полупроводникового силицида кальция с повышенной концентрацией кремния (Ca_3Si_4), выращенных на монокристаллическом и аморфном кремнии. В отличие от полупроводникового силицида кальция (Ca_2Si) этот силицид практически не исследован. Известные лишь теоретические работы, которые предсказывают существование такого полупроводникового силицида (Ca_3Si_4)

в системе кальций – кремний. Это вызвано узкой областью гомогенности системы и сложностью его получения при твердофазной эпитаксии. Таким образом, диапазон скоростей кальция, необходимый для получения данного силицида, в настоящее время не исследован. Соответственно, не выращены тонкие и толстые слои этого силицида и не исследованы его оптические, электрические и термоэлектрические свойства. Предварительное формирование слоя аморфного кремния может изменить кинетику формирования силицида кальция (Ca_3Si_4) и последовательность образуемых фаз. Этот подход в настоящее время также не исследован. Проблема роста кремния поверх такого силицида ранее не рассматривалась. Решение этого вопроса позволит подойти к созданию гетероструктур, возможно эпитаксиальных, $\text{Si}/\text{Ca}_3\text{Si}_4/\text{Si}(111)$, которые могут обладать интересными фотоэлектрическими и термоэлектрическими свойствами. Следовательно, целью данной диссертационной работы является формирование нового полупроводникового силицида кальция (Ca_3Si_4) в системе кальций – кремний в виде тонких (двумерных) и толстых пленок на кремниевых подложках, что открывает перспективы создания принципиально новых переключающих, запоминающих, усиливающих элементов, создания датчиков различных физических величин, включая фотоэлектрические и термоэлектрические преобразователи и ряд других устройств для микроэлектроники.

Особенностью подхода к формированию пленок силицидов металлов является использование стабильных поверхностных сверхструктур различных металлов на кремнии в качестве барьерных слоев или прекурсоров для создания сплошных пленок моноатомной толщины в условиях сверхвысокого вакуума и использования методов *in situ* исследования электронной структуры, оптических и электрических свойств.

Целями диссертационной работы являются формирование полупроводниковых силицидов кальция (Ca_2Si и Ca_3Si_4) на $\text{Si}(111)$ в виде пленок различной толщины на кремниевых подложках, гетероструктур $\text{Si}/\text{Ca}_x\text{Si}/\text{Si}$ на их основе и определение оптических и электрических параметров пленок и ге-

тероструктур.

Обоснование выбора материалов

Выбор Ca и Mg для исследования создания тонкопленочных полупроводниковых соединений с кремнием обоснован как фундаментальным интересом к этим материалам, так и возможными перспективами их использования в кремниевой электронике. Кроме того, Ca и Mg являются доступными, недорогими и экологически чистыми материалами.

Основные научные задачи:

1. Определить влияние температуры подложки, скорости осаждения кальция и отжига пленки на формирование Ca_3Si_4 , а также исследовать условия формирования наноразмерных островков Ca_3Si_4 на монокристаллическом кремнии методом реактивной эпитаксии.
2. Определить условия роста толстых пленок Ca_2Si на Si(111) и на предварительно созданном слое Mg_2Si на Si(111).
3. Исследовать оптические, электрические и термоэлектрические, а также фотолюминесцентные свойства тонких и толстых пленок Ca_3Si_4 и Ca_2Si .
4. Исследовать рост двойных гетероструктур (ДГС) Si/ Ca_3Si_4 /Si(111) и Si/ Ca_2Si /Si (111) с толстым и тонким слоем силицида, определить их оптические и термоэлектрические свойства в различных диапазонах температур.

Научная новизна

1. Выращены толстые слои полупроводниковых силицидов кальция Ca_2Si и Ca_3Si_4 на Si(111) методом реактивной эпитаксии при температурах 130 °C и 500 °C, соответственно.
2. Толстые пленки Ca_3Si_4 имеют поликристаллическую структуру, являются непрямозонным вырожденным полупроводником с $E_g = 0.63$ эВ, характеризуются наличием плазменного отражения в дальней ИК-области, обладают высокой проводимостью, малым коэффициентом термо-эдс (50-80 мкВ/град), двумя интенсивными пиками 388 и 416 см^{-1} и слабым пиком 344 см^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС), сохраняют состав при температуре отжига 500 °C.
3. В толстых пленках Ca_3Si_4 обнаружены прямые межзонные переходы при

0.89 и 0.912 эВ с большой силой осциллятора, что привело к регистрации в двойных гетероструктурах Si/Ca₃Si₄/Si (111) фотолюминесценции при T = 5 К.

4. Толстые пленки Ca₂Si, имеют нанокристаллическую структуру, являются непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны: E_g=0.68-0.70 эВ и не сохраняют свой состав при длительном отжиге при 130 °С.

5. Определены условия роста и выращены двойные гетероструктуры Si/Ca₃Si₄/Si(111) и Si/Ca₂Si/Si(111) с различными толщинами встроенных слоев Ca₃Si₄ и Ca₂Si.

Практическая ценность

Методики роста сплошных пленок силицидов кальция Ca₃Si₄ Ca₂Si и ДГС на их основе могут быть использованы в целях разработки и создания фото- и термоэлектрических приборов на кремнии. Результаты исследований структуры и оптических свойств свидетельствуют в пользу накопления фундаментальных знаний о системе Ca-Si и развития тонкопленочных кремниевых технологий.

На защиту выносятся следующие основные положения

1. Пленки Ca₃Si₄, сформированные методом реактивной эпитаксии на поверхности Si(111)7x7 при 500 °С, имеют поликристаллическую структуру и являются непрямозонным вырожденным дырочным полупроводником с шириной запрещенной зоны 0.63 эВ, межзонными переходами 0.89 и 0.912 эВ с большой силой осциллятора и малым коэффициентом термо-эдс 50-80 мкВ/град.

2. Пленки Ca₂Si, сформированные методом реактивной эпитаксии на поверхности Si(111)7x7 при 130 °С, имеют нанокристаллическую структуру и являются непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны: E_g=0.68-0.70 эВ.

3. Двойные гетероструктуры (ДГС) Si/Ca₃Si₄/Si(111), сформированные при 500 °С на поверхности Si(111) 7×7, характеризуются встраиванием в кремний нанокристаллитов или сплошного слоя Ca₃Si₄ в зависимости от

толщины осажденного слоя кальция в ДГС, выходом части НК Ca_3Si_4 на поверхность и сохранением дырочного вырождения во встроенном Ca_3Si_4 .

4. Формирование двойных гетероструктур Si/ Ca_2Si /Si(111) методом реактивной эпитаксии Ca при 130 °С на подложках Si(111) или Mg_2Si /Si(111) с последующим осаждением слоя кремния (48 нм) при 100 °С сопровождается встраиванием тонкого слоя Ca_2Si (14-16 нм) на глубину не менее 20 нм, а при использовании слоя Mg_2Si - растворением магния в решетке кремния на глубину до 1.5 мкм с формированием донорных уровней магния с энергией активации 240 мэВ.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: «Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials» (ASCO-Nanomaterial) в 2011 и 2013 году (г. Владивосток, Россия); «APAC-SILICIDE 2013» (Цукуба, Япония, 2013); International Conference “Nanomeeting-2013”(Минск, Беларусь, 2013), «E-MRS 2012 FALL MEETING» (г. Варшава, Польша, 2012); XIII региональная конференция «Молодежь XXI века: шаг в будущее» (г. Благовещенск, Россия, 2012); 10, 11 и 12 региональная научной конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» (г. Владивосток, Благовещенск, Хабаровск, Россия 2011-2013); XX и XXI научная конференция «Дни науки АмГУ» (г. Благовещенск, Россия, 2011-2012 гг.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 5 статей в журналах из списка ВАК и 5 статей в сборниках трудов региональных и международных конференций.

Личный вклад автора. Автор принимал участие во всех экспериментах, выполненных в ИАПУ ДВО РАН, обработке данных, обсуждении и написании статей и тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 126 страниц, включая 55 рисунков, 10 таблиц и список литературы из 77 наименований.

ГЛАВА 1. СИЛИЦИДЫ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ: ПЕРСПЕКТИВЫ РОСТА И ПРИМЕНЕНИЙ

Щелочноземельными металлами являются двухвалентные металлы, составляющие вторую группу периодической таблицы. К ним относятся бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba) и радий (Ra). При нагревании кремния с металлами возникают силициды. Соединения металлов с кремнием – силицидные материалы. Силициды можно подразделить на две группы: ионно-ковалентные (силициды щелочных, щелочноземельных металлов и магния типа Ca_2Si , Mg_2Si и др.) и металлоподобные (образуются переходными металлами). Силициды активных металлов разлагаются под действием кислот, а силициды переходных металлов химически стойки и под действием кислот не разлагаются. Металлоподобные силициды имеют высокие температуры плавления (до 2000 °C).

Силициды широко используются в промышленности (например, электронной и атомной), имеют широкий спектр полезных химических, электрических и ядерных свойств (устойчивость к окислению, нейтронам и др.), а также силициды ряда элементов являются важными термоэлектрическими материалами. Благодаря своим ценным физико-химическим свойствам силициды широко применяются в технике. Mg_2Si обладает высоким электросопротивлением, входит в состав дюралюминия. Силицид Ca используется в качестве сильного восстановителя для предупреждения окисления легирующих примесей при плавке стали, для очистки стали от серы и фосфора.

Полупроводниковые силициды металлов с пониженной размерностью привлекают широкое внимание исследователей, как с точки зрения фундаментальных знаний, так и с практической точки зрения. Фундаментальный интерес к ним вызван проявлением в них новых оптических, электрических и ряда других физических свойств. Практический аспект использования систем с пониженной размерностью состоит в создании новых элементов и устройств микроэлектроники. [19, 21, 75]

1.1. Зонная энергетическая структура полупроводниковых силицидов щелочноземельных металлов по данным теоретических расчетов из первых принципов

Первые расчеты зонных структур полупроводника Mg_2Si были выполнены в начале 60-х годов. Сейчас достоверно известно, что Mg_2Si является непрямозонным полупроводником, хотя до сих пор в значениях, характеризующих его энергетические зазоры, имеется значительный разброс. Теоретическими расчетами получены значения ширины запрещенной зоны 0.37–1.3 эВ и первого прямого перехода в точке Γ 1.8–2.84 эВ, в то время как оптические измерения дают 0.6–0.74 эВ и 2.17 эВ соответственно. Однако в статье [51] утверждают, что Mg_2Si – полупроводник с непрямыми переходами и шириной запрещенной зоны 0.2261 эВ. По данным температурной зависимости сопротивления определена ширина запрещенной зоны и составляет значение порядка 0.65–0.78 эВ. Практически все теоретические расчеты, за исключением последних исследований, проводились в рамках метода полуэмпирического псевдопотенциала, и влияние внешних воздействий при расчетах не учитывалось. [25, 64, 73]

Используя метод псевдопотенциала, основанный на теории плоских волн, были определены структура, плотность и оптические свойства Ca_3Si_4 . Результаты расчетов показали, что Ca_3Si_4 является непрямым полупроводником с шириной запрещенной зоны 0.375 эВ. Валентные зоны Ca_3Si_4 , в основном, составлены из электронов Si 3p орбитали так же хорошо как 3s. Группы проводимости, главным образом, составлены из Ca 3d. Плотность структуры, главным образом, составлена из 3d электронов Ca и 3s электронов Si.

Силицид кальция Ca_2Si известен как полупроводник с шириной запрещенной зоны 0.3–0.35 эВ по данным теоретических вычислений [68], а согласно теоретическим расчетам авторов статьи [77] составляет 0.56 эВ. Однако, по последним результатам расчетов (GW-аппроксимация) для орторомбического и кубического Ca_2Si показано, что ширина запрещенной

зоны составляет (1.02 эВ) и (1.16 эВ) соответственно. [63] В экспериментальных же результатах величина ширины запрещенной зоны Ca_2Si составила 1.02 эВ. [53]

In situ температурные холловские измерения показали, что тонкая пленка Ca_2Si , выращенная на Si (111) при температуре подложки 120-130 °С характеризуется шириной запрещенной зоны с энергией 1.02 эВ. [52] Этот результат согласуется с теоретическими расчетами структуры Ca_2Si . [63] Но для пленки Ca_3Si_4 , выращенной на Si(111) 7x7 при 500°С ширина запрещенной зоны 0.63 эВ. [53] Исследование оптических свойств и особенностей формирования таких силицидов - предпосылка для создания на их основе оптоэлектронных устройств и развития кремниевых технологий.

Состав Ca_5Si_3 был определен Айзенман и Шюфер. Кристалл имеет тетрагональную структуру с шириной запрещенной зоны 0.56 эВ. Такой силицид показывает проводимость p-типа. [77]

1.2 Полупроводниковые силициды магния на кремнии: формирование, структура и свойства

В работах предшественников было предложено большое количество разнообразных методов формирования силицида Mg_2Si , но не все из них позволяют получать пленки достаточно высокого качества. Дело в том, что Mg обладает низким коэффициентом прилипания к поверхности кремния и высоким давлением паров над поверхностью образца. Это препятствует формированию силицида Mg на Si, поскольку атомы Mg могут легко испаряться с подложки.

Наиболее успешным методом формирования тонких пленок Mg_2Si на Si является метод МЛЭ. Поток Mg должен превышать поток кремния в 4-10 раз. Установлено, что поток Si позволяет преодолеть низкий коэффициент прилипания магния. Этот метод позволяет получить только поликристаллическую тонкую пленку Mg_2Si стехиометрического состава. Температура при

осаждении не может превышать 200 °С, что не позволяет улучшать кристаллическое качество и морфологию поверхности пленок Mg₂Si. [73]

Нелегированный монокристалл Mg₂Si имеет *n*-тип проводимости, сопротивление при комнатной температуре (КТ) составляет 0.08-0.2 Ом·см, подвижность электронов 200-550 см²/В·сек и концентрацию 10¹⁷-10¹⁸ см⁻³. Монокристаллы Mg₂Si *p*-типа проводимости получают путем легирования серебром или медью. При КТ сопротивление составляет 0.2-0.7 Ом·см, концентрация дырок ≈10¹⁷ см⁻³ и подвижность 55-70 см²/В·сек. [46, 64, 73]

Позднее была разработана методика формирования тонких пленок Mg₂Si на Si(111) с использованием затравочного слоя. Для уменьшения десорбции Mg с поверхности Si была предложена идея твердофазного отжига смеси Mg-Si, осажденной при КТ на поверхность Si(111) с затравочным слоем Mg₂Si. В работе исследовали два режима отжига:

–метод многократного отжига - осаждение тонких слоев Mg(10 нм) и Si(5 нм) и кратковременный отжиг (0,5-1 мин) проводили 5-10 раз до определенной толщины (13-80 нм);

–метод однократного отжига - после осаждения многослойной структуры Mg-Si проводили длительный однократный отжиг, толщину пленок изменяли от 50 до 110 нм, число слоев Mg-Si от 5 до 26. Для уменьшения десорбции Mg при отжиге последним в смеси всегда был слой Si. Толщина слоев Si обеспечивала стехиометрический состав смеси Mg-Si при КТ.

Для эффективного использования затравочных островков Mg₂Si, как центров кристаллизации, были определены оптимальные условия их формирования. Методом электронной Ожэ-спектроскопии (ЭОС) определили оптимальную температуру отжига 380°С порции магния (1.8 нм), осажденной на Si(111) при КТ. При температуре отжига 210 °С образуется сплошная пленка силицида, при 300°С происходит частичное разрушение пленки силицида и десорбция Mg с поверхности, а при увеличении температуры до 400 °С силицид разрушается, и практически весь Mg десорбирует с поверхности. Затем отжигали различное количество магния (0.5-1.8 нм) при оптимальной

температуре 380°C. Установили оптимальную толщину $d_{\text{Mg}}=1.0$ нм и длительность отжига $t = 2$ мин. Островки Mg_2Si имеют прямоугольную форму и размеры ≈ 30 нм, вытянуты вдоль одного кристаллографического направления, имеют высоту 1-3 нм и плотность $3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Метод многократного отжига при температуре 500 °С привел, по данным ЭОС и спектроскопии характеристических потерь энергии электрона (СХПЭЭ), к формированию сплошных пленок Mg_2Si стехиометрического состава. По данным атомно-силовой микроскопии (АСМ) пленки Mg_2Si обладают повышенной шероховатостью, что связано с формированием островков Mg_2Si после каждого этапа осаждения и отжига слоев Mg-Si и с постепенным срастанием островков за счет коагуляции и коалесценции. Использовать затравочные островки как центры кристаллизации при многократном отжиге неэффективно. Зерна в пленке не имеют огранки, что демонстрирует ее поликристаллическую структуру. Аналогичные результаты были получены для пленки с температурой многократного отжига 400 °С.

Для уменьшения шероховатости пленок Mg_2Si предложен метод однократного отжига многослойной смеси Mg-Si . Для определения условий роста тонких пленок Mg_2Si на $\text{Si}(111)$ были выращены две серии образцов. В первой серии задавали постоянной толщину смеси $\text{Mg-Si}(50 \text{ нм})$ и длительность отжига (20 мин) и изменяли температуру отжига (380-550°C). Для второй серии образцов выбрали температуру отжига 550°C и изменяли толщину смеси Mg-Si (60-110 нм) и длительность отжига (20-90 мин).

Исследования морфологии поверхности пленок Mg_2Si первой серии показали, что шероховатость поверхности и размеры зерен зависят от температуры отжига. Максимальную шероховатость (10-17 нм) и максимальный размер зерен (250-500 нм) имеют пленки, выращенные при температурах ниже 550°C. Пленки состоят из частично перекрывающихся зерен с близкой ориентацией. Зерна имеют форму прямоугольников, вытянутых вдоль одного направления на подложке. Это свидетельствует о текстурированности пленок. Минимальную шероховатость (5 нм) имеет пленка, выращенная при 550

°С, состоит из плотно упакованных зерен с минимальными размерами (100-150 нм). Уменьшение шероховатости поверхности и размеров зерен и резкие границы раздела позволяют предположить плавление силицида в процессе отжига при 550 °С и кристаллизацию от подложки Si(111). При меньших температурах твердофазного роста кристаллизация зерен Mg₂Si происходит от затравочных островков, так как в пленках сохраняется направление текстуры затравочных островков.

Исследования методом рентгеновской дифракции структуры пленки, выращенной при температуре 550 °С, показали наличие зерен Mg₂Si с ориентациями (111) и (110) относительно подложки Si(111). Значит, пленка является смесью зерен с двумя эпитаксиальными ориентациями. Для пленки, выращенной при 450 °С, наблюдаются только зерна Mg₂Si с плоскостью (110) относительно подложки Si(111), причем межплоскостные расстояния меньше на 1.3 % по сравнению с монокристаллом. Это соответствует сжатию решетки в направлении [110]. Следовательно, при твердофазном отжиге многослойной смеси Mg-Si на затравочных островках в зависимости от температуры отжига формируются либо текстурированные пленки Mg₂Si (450-500 °С), либо часть зерен в пленке имеют эпитаксиальную ориентацию Mg₂Si(111)/Si(111) (550 °С).

Температуру отжига 550 °С выбрали как оптимальную для формирования второй серии образцов. Исследования морфологии второй серии образцов показали, что огранка зерен в пленках зависит от толщины смеси и длительности отжига. Пленки состоят из частично перекрывающихся зерен с размерами 120-280 нм. Кристаллизация наблюдается только в пленке толщиной 80 нм (отжиг 60 мин), зерна одинаково ориентированы и имеют форму квадратов. У более толстой пленки (толщина 110 нм, отжиг 90 мин) степень кристаллизации значительно меньше, зерна без огранки и пленка имеет максимальную шероховатость поверхности (19 нм). Для пленки толщиной 60 нм (отжиг 20 мин) наблюдается частичная кристаллизация, зерна одинаково ориентированы и имеют близкие размеры. Для этой пленки были получены

данные рентгеновской дифракции, которые показали наличие в этой пленке аморфной фазы и кристаллитов Mg_2Si с плоскостями (200), (400) и (331). В плоскости (200) происходит расширение параметра решетки на 2.5 %, а в плоскости (331) сжатие на 0.7 % по сравнению с монокристаллом Mg_2Si . [6]

В других исследованиях формировали тонкие пленки силицида магния. В экспериментах проводилось определение диапазона температурной стабильности пленки Mg_2Si на Si(111). Для этого методом дифференциальной отражательной спектроскопии (ДОС) исследовали твердофазную эпитаксию пленки Mg на Si(111) в диапазоне температур 40 – 380 °С. Исходная пленка Mg была осаждена при КТ на Si(111) 7×7 и имела толщину 12.6 нм. Температуры для исследований были выбраны в диапазоне от 40 до 380 °С. Спектр dR/R от пленки магния при КТ, представленный на рис. 1.1, имеет форму, характерную для спектров мнимой части диэлектрической функции металлов.

Поскольку на нем отсутствуют пики, то он соответствует объемному Mg. [14] Таким образом, исходный состав пленки – металлический.

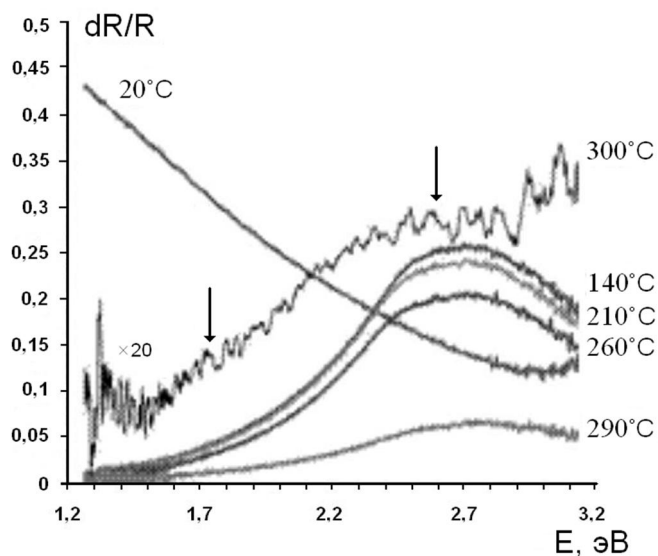


Рис.1.1 Спектры dR/R от пленки Mg при КТ и различных температурах отжига

После проведения отжига при температурах $T=140-210$ °С график спектра dR/R заметно растет с увеличением энергии, появляется широкий максимум, состоящий из нескольких пиков, что соответствует формированию пленки объемного Mg_2Si . Дальнейшее увеличение температуры отжига ($T=260-290$ °С) приводит к уменьшению dR/R , при этом форма спектра сохраняет полу-

проводниковый характер. Эти изменения вызваны уменьшением толщины пленки Mg_2Si вследствие десорбции Mg. При $T=300$ °С сигнал снижается до значений характерных для поверхностных фаз. Это значит, что весь силицид

разрушился, десорбция Mg завершилась, и на поверхности сформировались островки поверхностной фазы аморфного кремния.

Известно, что несоответствия параметров решетки материала подложки и материала выращиваемого эпитаксиального слоя неизбежно ведут к возникновению напряжений в таких структурах, и, как следствие, к деформации решетки. Подобные деформации могут носить как изотропный, так и анизотропный характер, неизбежно приводя к изменению фундаментальных электронных свойств материала.

Наиболее ярко выраженным эффектом при деформациях кристаллической решетки является смещение энергетических зон. Причем если изотропное сжатие приводит только к смещению энергетических уровней, как в зоне проводимости, так и в валентной зоне, то одноосная деформация ведет еще и к расщеплению вырожденных состояний. Сжатие кристаллической решетки Mg_2Si с уменьшением параметра решетки до 95 % не приводит к превращению этих непрямозонных полупроводников в прямозонные. Наоборот возможно возникновение ситуации, характерной для бесщелевых полупроводников, когда потолок валентной зоны лежит выше дна зоны проводимости. Однако при рассмотрении этого эффекта необходимо принимать во внимание коррекцию межзонных переходов, недооцененных в рамках приближения локальной плотности, используемого в расчетах. [25]

1.3 Полупроводниковые силициды кальция на кремнии: формирование, структура и свойства

Для детального рассмотрения особенностей образования силицидов кальция на рисунке 1.2. представлена фазовая диаграмма системы Ca-Si.

Исследования Манфринетти фазовой диаграммы системы Ca-Si показали новый состав – Ca_3Si_4 , открытый впервые Азенман и Шэюфер. Этот силицид имеет кристаллическую гексагональную структуру (пространственная группа $R\bar{6}3/m$) с постоянными решетки: $a = 0.8541$ нм и $c = 1.4906$ нм. Эле-

ментарная ячейка состоит из шести формульных единиц. [65]

В этой статье предсказали, что Ca_3Si_4 – полупроводник, процесс рекомбинации электронов и дырок в котором может происходить косвенным путем, через локальные энергетические уровни в запрещенной зоне.

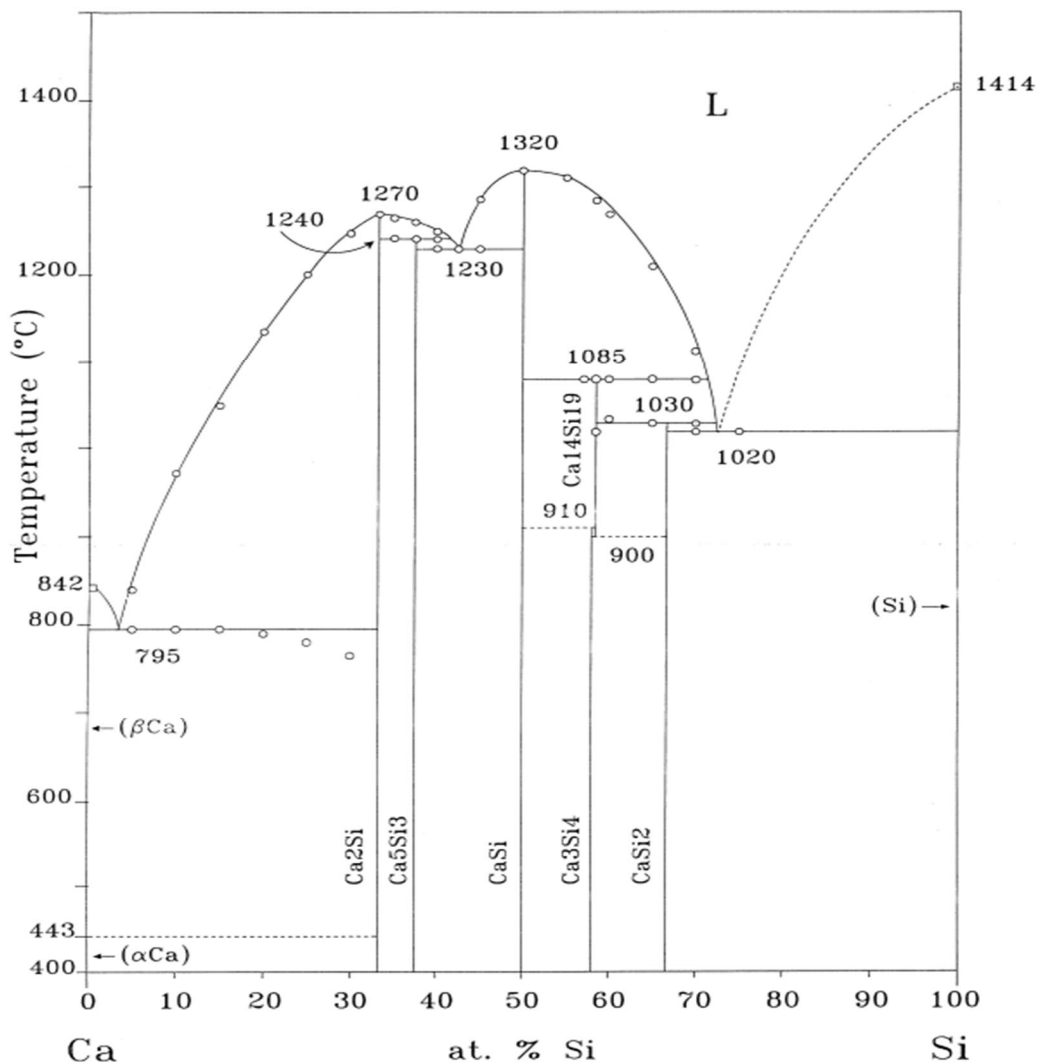


Рис.1.2 – Фазовая диаграмма системы Ca-Si [65]

Ширина запрещенной зоны составляет по данным теоретических расчетов 0.35 эВ. Вычисления были выполнены без GW-приближения, моделирующего собственную энергию квазичастиц произведением функции Грина и динамически экранированного кулоновского потенциала. Таким образом, ожидается недооценка величины ширины запрещенной зоны. Авторы статьи полагают, что реальная величина может составить порядка 0.6 эВ. Кроме того, последняя валентная зона и первая зона проводимости обладают петлей

экстремума вместо дисперсии зоны с максимумом/минимумом в точке k . Из-за петли экстремума возникает большая анизотропия эффективных масс, как для дырок, так и для электронов. Это приводит в свою очередь к большой анизотропии в подвижности основных носителей заряда. Вычисления также предсказывают изотропный характер оптических функций для этого материала. [69]

В [48] приводятся расчеты изменения энтальпии при комнатной температуре. Результаты представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Изменение энтальпии при комнатной температуре

Силицид кальция	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль
Ca_2Si	-56.1 ± 3.1
Ca_5Si_3	55.3 ± 3.5
CaSi	49.6 ± 2.2
Ca_3Si_4	40.6 ± 1.5
$\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$	44.4 ± 2.3
CaSi_2	-37.8 ± 1.6

В работе [58] также проводили теоретические исследования полупроводникового материала Ca_3Si_4 , используя метод псевдопотенциала, основанный на теории функции плотности. Результаты вычисления также показали, что Ca_3Si_4 – полупроводник с косвенной шириной запрещенной зоны, и ширина запрещенной зоны – 0.375 эВ. Валентные зоны Ca_3Si_4 составлены в основном из электронов 3s и 3p уровней Si. Зоны проводимости составлены из электронов 3d уровня Ca. Статическая диэлектрическая константа составляет величину порядка 20, максимум коэффициента поглощения: $1.7 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$.

Вследствие отсутствия чисто тепловых эффектов, области существования $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$ и Ca_3Si_4 были установлены путем исследования несколько сплавов с составом Si приблизительно 57 % и отожжены при различных температурах с шагом в 10 °С. Предложены следующие схемы реакции:

$T=910\text{ }^{\circ}\text{C}$, перитектика: $\text{CaSi} + \text{Ca}_{14}\text{Si}_{19} \rightarrow \text{Ca}_3\text{Si}_4$

$T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$, эвтектика: $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19} \rightarrow \text{Ca}_3\text{Si}_4 + \text{CaSi}_2$

Состав $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$ впервые был определен Куррао и др. Однако ранее Винницкий и Пиджен, занимаясь микрозондовым анализом в своих исследованиях Ca-Si системы относили данный силицид к промежуточному сплаву, предлагая его формулу Ca_3Si_4 . Но вероятнее всего температура отжига $981\text{ }^{\circ}\text{C}$ и результаты дифрактограмм имели отношение к $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$, а не к Ca_3Si_4 .

Состав $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$ сформирован перитектической реакцией при температуре $1085\text{ }^{\circ}\text{C}$ и устойчив в диапазоне температур от $1085\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Химическое взаимодействие между Ca и Si не может интерпретироваться просто с точки зрения ковалентных или ионных связей. Ковалентный или ионный характер зависит от разделения пространства, которое, для таких сложных составов, не может быть определено однозначно. В статье [45] утверждают, что ковалентный характер присутствует вместе с некоторым ионным вкладом.

Орбитальное происхождение ковалентного вклада в связь зависит от стехиометрии. В силициде кальция Ca_2Si уровни Si, взаимодействуют с Ca, в основном с электронами 3p уровня. После увеличения содержания Si, 3s орбитали кремния формируют уникальную s-p группу. Таким образом, все уровни кальция (s-p-d) сильно взаимодействуют с уровнями Si.

Сила взаимодействия Si-Ca увеличивается с концентрацией Si и ответственна за увеличивающееся число заполненных d уровней Ca при фазовом переходе от Ca_2Si до CaSi_2 . Этот эффект ответственен за изменения структуры энергетических состояний ниже энергии Ферми. Сложная структура атомов кальция в Ca_2Si и неэквивалентные атомы Si в CaSi_2 , имеют, как следствие, особенность значений плотности уровней.

В некоторых источниках утверждают, что обогащенный металлом силицид является полуметаллом. Это теоретический результат, который является, предположением того, что Ca под давлением имеет то же самое происхождение полуметаллических переходов. Это согласуется с результатами

анализа спектров фотоэмиссии около уровня Ферми. В таблице 1.2. приведены параметры структуры силицидов CaSi, CaSi₂ и Ca₂Si.

Таблица 1.2. Геометрия кристалла и структура силицидов кальция [45]

	Ca ₂ Si	CaSi	CaSi ₂
Решетка Браве	Простая орторомбическая	Базоцентрированная орторомбическая	Тригональная решетка
Пространственная группа	Pnma (62 nd)	Cmcm (63 rd)	R $\bar{3}$ m (166 th)
Объем ячейки	330,871 Å ³	96,844 Å ³	132,249 Å ³
Постоянная решетки «а»	7,667 Å	4,590 Å	10,4 Å
Постоянная решетки «b»	4,799 Å	10,795 Å	-
Постоянная решетки «с»	9,002 Å	3,910 Å	-
Число молекул в ячейке	4	2	2

Следует отметить, что силицид Ca₂Si может иметь также и кубическую структуру с постоянной решетки a=7.149 Å. [63] В некоторых источниках силицид кальция Ca₂Si называют полупроводником с энергией активации 1.9 эВ [49], в других – полуметалл. [63]

Экспериментально такой силицид был получен в системе Ca-Si путем эпитаксиального роста на кремниевой подложке [66]. Следует отметить, что чрезвычайно сложно вырастить слои с однофазным составом Ca₂Si на кремниевой подложке. Сложность формирования состоит в том, что у Ca есть верхний предел давления пара над поверхностью образца. Атомы кальция могут легко испаряться с подложки. Это препятствует формированию силицида Ca на Si. Кроме того, возможно существование многофазной системы силицида Ca. Многократное формирование силицида на кремниевой подложке приводит к одновременному формированию силицидов Ca₂Si, CaSi и CaSi₂ еще на стадии роста.

Однофазный слой Ca₂Si был впервые успешно выращен на подложке

Mg₂Si/Si. Дело в том, что глубокая очистка Mg от примесей, достигнутая в последнее время, позволила использовать его в качестве одного из компонентов при синтезе полупроводниковых соединений. Слои силицидов Mg₂Si и Ca₂Si были сформированы путем осаждения Mg и Ca на горячую подложку кремния и Mg₂Si/Si соответственно. Атомы Ca замещали атомы Mg в силициде Mg₂Si, что приводило к формированию однофазных слоев Ca₂Si. Методами электронной микроскопии и дифракции рентгеновских лучей было подтверждено, что формирование других фаз силицида не происходит, при условии, что слои выращены при оптимальном времени роста. [66]

Другие исследователи неоднократно повторяли методику данного эксперимента. Проводилось осаждение Ca на пленку Mg₂Si на Si(111) при T=135 °С.

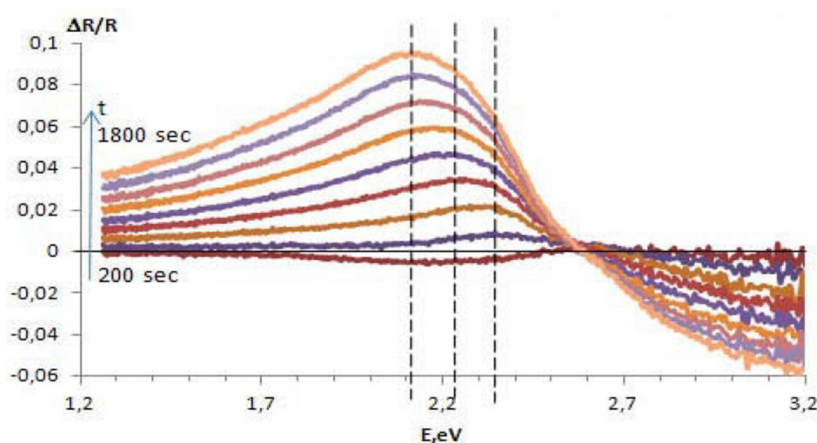


Рис. 1.3. Спектры ДОС, полученные при осаждении Ca на пленку Mg₂Si, выращенную на Si(111)

Полупроводниковый Mg₂Si формировали в течение 10 минут отжигом при T=215 °С толстой пленки Mg, осажденной при КТ на Si(111) 7×7. В ходе этого этапа было установлено, что формируется Ca₂Si и определены стадии роста этого силицида на Mg₂Si. На рисунке 1.3. значения E = 2.11, 2.23 и 2.34 эВ соответствуют получению тонкой пленки Ca₂Si, что близко к данным для объемного Ca₂Si.

Для трех энергий из спектров ДОС (Рис. 1.4) (1.289, 2.162 и 2.854 эВ) были построены зависимости dR/R(t), представленные на рис.1.4, из которых определены три стадии роста пленки Ca₂Si. На 1-ой стадии роста пленки (0-2.08 нм) происходит разрушение поверхностной фазы Mg₂Si и формирование в этих местах зародышей новой объемной фазы.

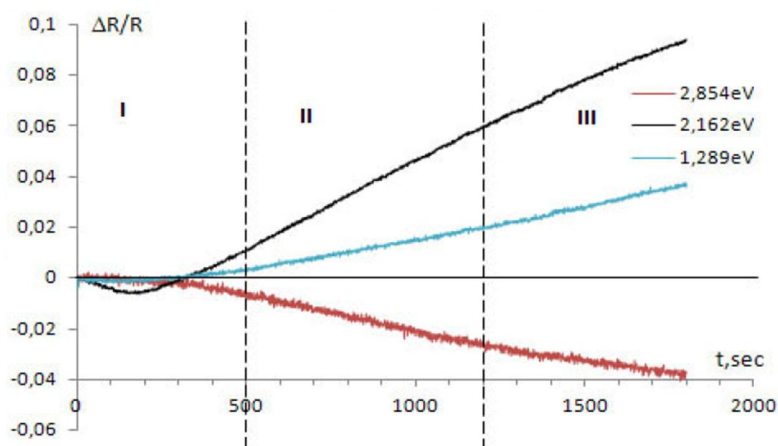


Рис.1.4. Зависимость $\Delta R/R(t)$

На 2-ой стадии роста пленки (2.08-5 нм) происходит заметное уменьшение dR/R при $E > 2.6 \text{ эВ}$, а при меньших энергиях островки новой фазы растут за счет разрушения объемного силицида Mg_2Si . На 3-ей

стадии (5-7.5 нм) продолжается формироваться сплошная пленка новой фазы.

В других экспериментах проводилось осаждение Ca на Si(111) 7×7 при выбранных температурах. На этом этапе была определена температура (135 °C), при которой формируется пленка Ca_2Si лучшего качества и установлены стадии роста пленки этого силицида на Si(111), а также вычислена его оптическая функция.

Расчет отношения интенсивностей Ожэ пиков Ca и Si для осажденной пленки и чистой подложки, приведенный на рисунке 1.5. показал, что с ростом температуры подложки происходит увеличение концентрации атомов Si в силициде и уменьшение концентрации Ca.

Результаты исследования Оже спектров показали, что с ростом температуры подложки при осаждении Ca, начинают преобладать силициды с металлическими свойствами (CaSi , CaSi_2). Состав близкий к Ca_2Si наблюдается при температуре отжига 135°C.

Проводилось исследование стадии роста пленки Ca_2Si на поверхност-

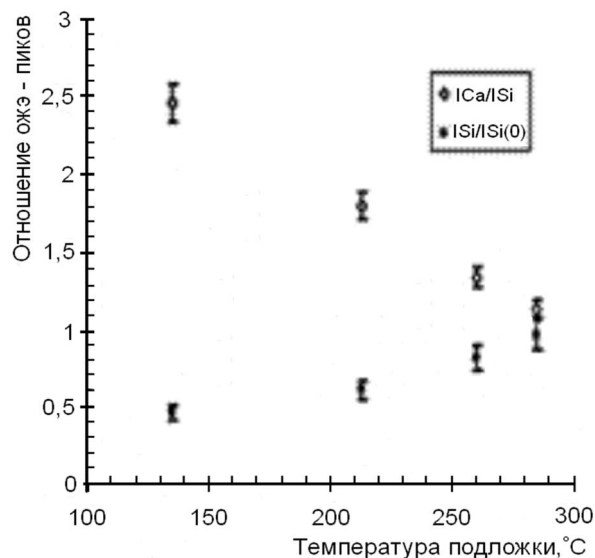


Рисунок 1.5. Зависимости отношения ожэ-пииков Ca и Si после осаждения Ca ($I_{\text{Ca}}/I_{\text{Si}}$), и, ожэ-пика Si после осаждения Ca к исходной интенсивности кремния для Si(111) 7×7 ($I_{\text{Si}}/I_{\text{Si}(0)}$)

ной фазе Mg_2Si на $Si(111)$, которую формировали в течение 10 минут отжигом пленки Mg при 4-х рабочих температурах, Ca осаждался со скоростью 0.3 нм/мин при этих же температурах. Спектры ХПЭЭ полученной пленки Ca_2Si (Рис. 1.6 (а)) содержат объемный (E_V) и поверхностный (E_S) плазмоны.

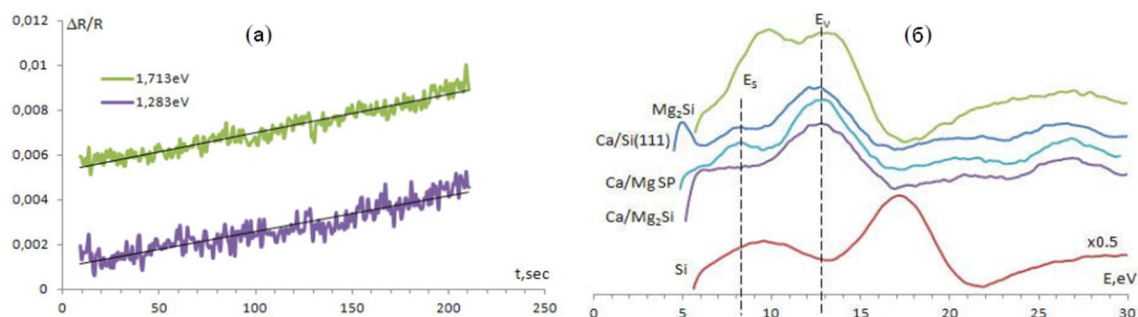


Рисунок 1.6. (а) – зависимость $\Delta R/R$ от времени осаждения Ca (при $125\text{ }^\circ C$) на 2D фазу Mg ; (б) – спектры ХПЭЭ полученных пленок.

Это означает, что сформирована непрерывная пленка Ca_2Si . Интенсивность поверхностного плазмона E_S для пленки Ca_2Si , сформированной на Mg_2Si , намного ниже, чем E_S для этой же пленки, полученной непосредственно на $Si(111)7\times 7$, следовательно, шероховатость первой высока. Морфология сформированной пленки, лучше, чем у Ca_2Si , полученной на $Si(111)7\times 7$.

Как видно из рис. 1.6 (б) значения коэффициента дифференциального отражения dR/R низкие, а зависимость $dR/R(t)$ линейна. Это указывает на то, что происходит формирование поверхностной фазы Ca и эта поверхностная фаза приносит основной вклад в формирование качественной пленки Ca_2Si .

Таким образом, рост пленки силицида кальция (Ca_2Si) на прекурсор Mg_2Si на $Si(111)$ в температурном диапазоне $125-135\text{ }^\circ C$ проходит в три стадии: 1) 0 – 2.08 нм – формируется Ca_2Si путем замещения атомов Mg атомами Ca в поверхностном слое Mg_2Si ; 2) 2.08 – 5 нм – рост сплошной пленки Ca_2Si завершается; 3) 5-7.5 нм – на сформированной сплошной пленке идет рост кристаллического Ca_2Si вглубь прекурсора Mg_2Si .

В работе также показано, что осаждение Ca на Mg_2Si при температуре $125\text{ }^\circ C$ позволяет получить полупроводниковую фазу Ca и тонкую полупро-

водниковую поликристаллическую пленку Ca_2Si с фундаментальными переходами 0.9 ± 0.06 эВ и 1.02 ± 0.06 эВ, соответственно, по данным температурных измерений электрической проводимости.

Поликристаллическая пленка Ca_2Si , выращенная на прекурсоре Mg_2Si , характеризуется прямыми межзонными переходами с максимальной силой осциллятора в области энергий фотонов 1.68-2.8 эВ.

Из спектров мнимой части диэлектрической функции Ca_2Si определена энергия 2-го прямого межзонного перехода (1.68 эВ) для полупроводниковой пленки Ca_2Si , выращенной на прекурсоре Mg_2Si на Si(111). Установлено, что сдвиг в сторону меньших энергий с ростом толщины осажденного кальция, связан с переходом пленки Ca_2Si из напряженного состояния в релаксированное состояние.

1.4 Формирование и свойства двойных гетероструктур со встроенными полупроводниковыми силицидами хрома, железа и магния на кремниевых подложках

После имплантации, импульсного ионного отжига и проведения процедуры очистки в сверхвысоком вакууме были созданы гетероструктуры Si/CrSi₂/Si(111). Для этого методом МЛЭ на поверхность образцов наращивали эпитаксиальный слой кремния. Кремний толщиной 100 нм осаждали со скоростью 7.5 нм/мин на подготовленные поверхности при температуре $T = 700$ °С, которая была близка к оптимальной для встраивания в кремний островков дисилицида хрома, созданных методом реактивной эпитаксии на кремниевых подложках Si(111).

Для определения механизма роста гетероструктур Si/CrSi₂/Si(111) поверхности образцов были исследованы методами АСМ и дифракции медленных электронов (ДМЭ). Результаты показали, что поверхность пленки, сформированной на образцах с низкой дозой имплантации, состоит из зерен с огранкой, характерной для поверхности (111). Пленка является эпитаксиаль-

ной, но структурно несплошной. Это возникает за счет трехмерного зарождения, разрастания трехмерных островков кремния и их срастания при увеличении толщины кремния. Аналогичный механизм роста наблюдался и в гетероструктурах Si/CrSi₂/Si(111) со встроенными нанокристаллами CrSi₂. Пленка Si, выращенная на образце с максимальной дозой имплантации, состоит из зерен, которые при срастании не образуют характерной огранки, и поэтому она не является эпитаксиальной. Спектры комбинационного рассеяния света подтвердили формирование фазы CrSi₂ вблизи поверхности покрывающего слоя кремния.

Анализ спектров отражения выращенных гетероструктур показал формирование внутри кремниевой решетки преципитатов полупроводникового дисилицида хрома с близкими значениями энергий межзонных переходов (1.4–1.7 и 2.2–2.4 эВ) независимо от дозы имплантации ионов хрома в кремний. [10]

Гетероструктуры Si/ β -FeSi₂/Si были получены с помощью имплантации ионов железа в монокристаллическую кремниевую подложку, наносекундного импульсного ионного отжига (ИИО) и МЛЭ кремния. Анализ данных атомно-силовой микроскопии показал, что ИИО слоев кремния, имплантированных ионами железа, приводит к формированию ячеистой структуры, характерной для кристаллизации из расплава. Формирование встроенных преципитатов β -FeSi₂ после ИИО подтверждается данными оптической спектроскопии: на основании рассчитанного спектра коэффициента поглощения в диапазоне энергий фотонов 2.2–3.0 эВ была определена энергия прямого межзонного перехода 2.7 эВ, которая близка к литературным данным для β -FeSi₂. [47]

Рост слоев кремния был исследован на очищенной поверхности образцов с ориентацией подложек (111) и (100) методом молекулярно-лучевой эпитаксии при температурах 700 и 750 °С. Установлено, что гладкие пленки с толщиной до 1,8 мкм и реконструированной поверхностью растут на образцах с имплантированной дозой ионов железа не более 1×10^{16} см⁻². Увеличе-

ние дозы приводит к поликристаллическому росту кремния и увеличению шероховатости поверхности, вследствие 3-х мерного механизма роста кремния. Наблюдавшаяся на спектрах отражения и пропускания интерференция на кремниевом слое, выращенном на поверхности кремния, имплантированного ионами Fe^+ , указывает на формирование резкой межфазовой границы в структуре $Si/\beta-FeSi_2/Si$. Измерения спектров низкотемпературной фотолуминесценции (ФЛ), проведенные для нескольких гетероструктур $Si/\beta-FeSi_2/Si$ показали, что основными факторами, определяющими интенсивность ФЛ в области 0.8 эВ, являются количество precipитатов $\beta-FeSi_2$ и кристаллическое качество выращенного слоя кремния. Для образца, обладающего максимальной интенсивностью ФЛ были проведены температурные измерения интенсивности ФЛ. Из аппроксимации экспериментальных данных теоретической зависимостью были получены энергии активации $E_1=41$ мэВ и $E_2=12$ мэВ. Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) подтверждают наличие дислокаций в образце. [40]

В работе Р. И. Баталова [3] также проводились эксперименты по формированию гетероструктур $\beta-FeSi_2/Si$ и $p-n$ переходов на их основе с использованием ионной имплантации и интенсивных импульсных энергетических воздействий. На основе сформированных гетероструктур $\beta-FeSi_2/Si$ получены светодиодные структуры $p^+-Si/\beta-FeSi_2/n-Si/n^+-Si$, путем имплантации ионами бора и фосфора, обладающими электролюминесцентными свойствами в ближней инфракрасной (ИК) области.

Формирование $p-n$ перехода проводилось имплантацией гетероструктуры $\beta-FeSi_2/n-Si$ ионами бора (B^+ , $E=15$ кэВ, $\Phi=10^{15}$ ион/см²). Для улучшения электрического контакта обратная сторона пластины $n-Si$ была имплантирована ионами фосфора (P^+ , $E=20$ кэВ, $\Phi=10^{15}$ ион/см²). Для электрической активации внедренных примесей проводился непродолжительный термический отжиг ($T=800^\circ C$, $t=20$ мин).

Таким образом, имплантация гетероструктуры $\beta-FeSi_2/n-Si$ ионами бора

приводит к легированию примесью акцепторного типа всего слоя $\beta\text{-FeSi}_2$ и к образованию p - n перехода на глубине ~ 0.15 мкм, сопоставимой с глубиной диффузии атомов Fe после ИИО.

Гетероструктуры на основе тонких пленок Mg_2Si со встроенным Si - p - n переходом также были ранее сформированы, проведены фотоэлектрические измерения. Поликристаллические пленки Mg_2Si были выращены методом многократного отжига. Толщины пленок ≈ 13 нм и ≈ 20 нм выбраны по причине высокого поглощения в Mg_2Si в исследуемой спектральной области. Амплитуда фотоотклика для гетероструктуры с пленкой 13 нм меньше во всей области по сравнению с фотооткликом от p - n перехода. При увеличении толщины пленки до 20 нм появляется отрицательный знак в области энергий 1.05-1.25 эВ. Так как при энергии до 2.0 эВ фотоны в основном поглощаются в пленке (поглощение кремния незначительное), то основной вклад в фотоотклик дают межзонные переходы в Mg_2Si с энергиями 0.7-0.9 эВ. Более 80% фотонов с энергиями 1.2-2.0 эВ доходят до подложки и дают положительное значение фотоотклика. Значит, электрические поля p - p гетероперехода $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}$ и p - n перехода имеют разные направления. Из данных вольт-емкостных измерений оценили величину контактной разности потенциалов ($V_D \approx 0.42$ В), рассчитали величину разрыва валентной зоны $\Delta E_V = 0.48$ эВ, и, с учетом ширины запрещенной зоны для стехиометрического Mg_2Si (0,78 эВ), величину разрыва зоны проводимости $\Delta E_C = 0,12$ эВ. [6]

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, АППАРАТУРА И МЕТОДИКИ РАСЧЕТОВ

2.1 Методы исследования

Для исследования процессов формирования, электронной и атомной структуры пленок силицида кальция на монокристаллическом и аморфном кремнии в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ) были применены широко известные методы ЭОС и СХПЭЭ. После выгрузки образцов из сверхвысоковакуумной камеры проводили электрические, оптические и термоэлектрические исследования методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), оптической спектроскопии на просвет и отражение и температурных измерений термо-ЭДС. Структуру пленок исследовали методом просвечивающей микродифракции, а морфологию поверхности пленок - методом АСМ. Выбор методов определялся необходимостью получения в исследованиях взаимодополняющей информации о выращенных пленках.

2.1.1 Электронная Ожэ-спектроскопия

Электронная Ожэ спектроскопия - один из наиболее широко используемых методов анализа химического состава поверхности, основан на измерении энергии Ожэ-электронов. Этот метод был развит в конце 1960-х годов и был назван по имени эффекта, который открыл французский физик Пьер-Виктор Оже в середине 1920-х годов.

Суть эффекта Ожэ состоит в следующем: если атом обстреливается ускоренными электронами e , энергия которых выше потенциала ионизации уровня K , то существует вероятность ионизации этого уровня, в результате чего на нем образуется вакансия (обозначена светлым кружком на рис. 2.1).

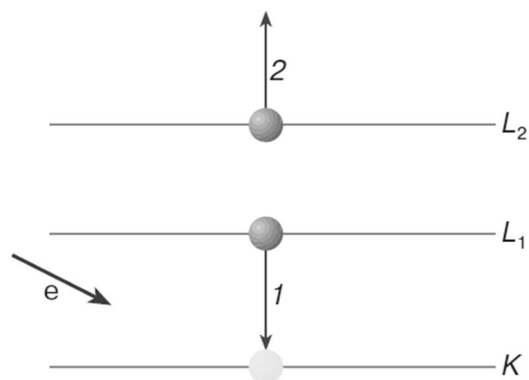


Рис. 2.1. Схематическое изображение Ожэ-процесса в атоме

Такое состояние энергетически невыгодно для атома, поэтому через некоторое время вакансия заполняется за счет перехода электрона с вышележащего уровня $L1$ (переход обозначен стрелкой 1 на рис 2.1). При этом выделяется энергия, равная разности энергий связи электрона на уровнях K и $L1$. В дальнейшем процесс может идти двумя путями: либо будет испущен рентгеновский фотон, либо эта энергия безызлучательным способом будет передана другому электрону, находящемуся например на уровне $L2$. Если этой энергии будет достаточно, то произойдет ионизация уровня $L2$, в результате чего будет испущен электрон (стрелка 2 на рис. 2.1). Реализация второй возможности и есть собственно Ожэ-процесс, а эмитируемый электрон называют Ожэ-электроном.

Измерив энергию такого электрона, можно определить, какому элементу периодической таблицы Менделеева соответствует обстреливаемая электронным пучком атомы. Дело в том, что энергия Ожэ-электронов не зависит от энергии бомбардирующих электронов, а определяется только электронной структурой атомов, которая хорошо известна.

Если обозначить ожэ-процесс обычным образом через последовательность уровней, принимающих в нем участие, $KL1L2$, то в первом приближении энергия ожэ-электронов $E(KL1L2)$ определяется формулой

$$E(KL1L2) = E(K) - E(L1) - E(L2) \quad (2.1)$$

где $E(K)$, $E(L1)$ и $E(L2)$ – энергии связи электронов на уровнях K , $L1$, $L2$.

При более строгом подходе для энергии ожэ-электронов вводят поправку ΔE , связанную с тем, что после ожэ-процесса в атоме образуются две дырки. Существуют различные способы определения ΔE . Самым простым является способ, при котором наличие дырок учитывается привлечением данных для соседнего элемента с более высоким атомным номером.

Главным преимуществом ОЭС по сравнению с многими другими методами является очень малая глубина анализа, что делает эту методику пригодной для исследования поверхности. В свою очередь, глубина анализа определяется длиной свободного пробега электронов в твердом теле в смысле неупругих

взаимодействий. [16]

2.1.2 Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами

Термин спектроскопия характеристических потерь энергии электронами имеет двойное значение. С одной стороны оно используется как общий термин для обозначения всех методик, имеющих дело с потерями энергии электронами (включая СХПЭЭ глубоких уровней и СХПЭЭ высокого разрешения). С другой стороны оно имеет более узкое значение для обозначения методики характеристических потерь, имеющей дело только с потерями в диапазоне от нескольких эВ до нескольких десятков эВ. Потери в этом диапазоне в основном связаны с возбуждением плазмонов и электронных межзонных переходов.

Неупруго рассеянные электроны, которые потеряли фиксированные порции энергии в ходе взаимодействия с поверхностью твердого тела, служат объектом исследования СХПЭЭ. Эти потери покрывают очень широкий диапазон энергий от 10^{-3} до 10^4 эВ и могут происходить в результате различных процессов рассеяния, таких как:

- возбуждение глубоких уровней ($100 - 10^4$ эВ);
- возбуждение плазмонов и электронных межзонных переходов (1 – 100 эВ);
- возбуждение колебаний атомов поверхности и адсорбата ($10^{-3} \div 1$ эВ).

Изучение первой группы потерь является предметом СХПЭЭ глубоких уровней. В зависимости от того, какие глубокие уровни исследуются, для метода требуются источники возбуждения с достаточно высокой энергией первичного пучка (в несколько кэВ и выше). В результате, вклад объема в этом случае очень велик.

Обычная СХПЭЭ имеет дело со второй группой потерь, то есть с потерями на возбуждение плазмонов и межзонных переходов. Для исследования этих потерь используют средние энергии первичного пучка (от 100 эВ до нескольких кэВ). Спектры ХПЭЭ обычно содержат и объемные, и поверхностные компоненты.

Когда спектроскопия проводится с малыми первичными энергиями

($E_p \leq 20$ эВ) и с высоким разрешением по энергии, то ее называют СХПЭЭ высокого разрешения. Эта спектроскопия позволяет изучать поверхностные фононы и колебательные моды адсорбированных атомов и молекул.

Как правило, в обычной СХПЭЭ и СХПЭЭ глубоких уровней используют стандартные анализаторы энергии электронов, такие как анализаторы типа «цилиндрическое зеркало» или сферические анализаторы. В случае же СХПЭЭ высокого разрешения требуется более сложное оборудование, включающее цилиндрические секторные анализаторы, которые используются и в качестве монохроматора для первичного пучка электронов, и в качестве собственного анализатора энергии для вторичных электронов. [31]

2.1.3 Метод просвечивающей электронной микроскопии

Мощный прорыв в просвечивающей (трансмиссионной) электронной микроскопии (ТЭМ) был сделан в 1980-х гг., когда удалось создать ТЭМ с компьютерным анализатором элементного состава на базе спектрометра энергетических потерь. Метод спектроскопии энергетических потерь электронов (EELS – Electron Energy Loss Spectrometry) был известен давно и применялся для микроанализа в трансмиссионно-сканирующем режиме ТЭМ. Однако установка спектрометрической системы из двух магнитных призм и электростатического зеркала между двумя промежуточными линзами (а не под экраном и фотокамерой, как обычно) дала возможность гибко регулировать контраст ТЭМ-изображения, получать безаберрационные изображения толстых (до 1 мкм) срезов, а главное, получить элементно-селективные изображения в диапазоне элементов от В до U с разрешением порядка 0.5 нм и чувствительностью обнаружения до 10-20 г элемента (что соответствует, например, 150 атомам Са). Такое сочетание характеристик создает большие преимущества электронной микроскопии перед традиционными методами рентгеноспектрального микроанализа при изучении срезов и пленок. [12, 42]

В ПЭМ изображение формируется за счет электронов, проходящих через образец. Принцип действия просвечивающего электронного микроскопа практически аналогичен принципу действия оптического микроскопа, только в нем используются магнитные линзы вместо стеклянных и электроны вместо фотонов (Рис. 2.2).

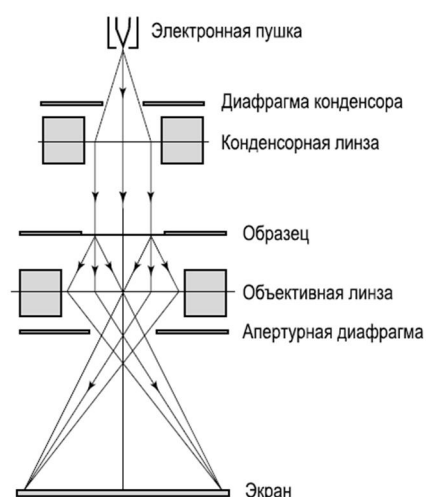


Рис. 2.2. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая формирование изображения в ПЭМ

Пучок электронов, испускаемый электронной пушкой, фокусируется с помощью конденсорной линзы в маленькое пятно ($\approx 2-3$ мкм) на образце и после прохождения через образец фокусируется с помощью объективной линзы для получения проекции увеличенного изображения на экране.

Очень важный элемент микроскопа – это апертурная диафрагма, расположенная в задней фокальной плоскости объективной линзы. Она определяет контраст изображения и разрешающую способность микроскопа.

Из-за ограниченной глубины проникновения электронов в твердое тело, образцы для исследования в ПЭМ должны быть очень тонкими: приемлемые толщины составляют 100-1000 Å для обычных микроскопов с ускоряющим напряжением 50-200 кэВ и несколько тысяч Å для высоковольтных микроскопов с ускоряющим напряжением до 3 МэВ. Допустимая толщина образца конечно зависит и от материала: чем выше атомный номер, тем выше электронное рассеяние, следовательно, тем тоньше должен быть образец.

Дифракционный предел разрешения ПЭМ можно оценить из соотношения 2.2:

$$\Delta = 0.5\lambda / \sin\alpha \quad (2.2)$$

где λ – длина волны электрона, а α равна полуширине угловой апертуры, которая может быть аппроксимирована отношением радиуса объективной диафрагмы и фокусного расстояния объективной линзы. Для ускоряющего

напряжения 100 кэВ ($\lambda=0.037\text{\AA}$), радиуса диафрагмы 20 мкм и фокусного расстояния 2 мм оценка дает величину $\Delta\approx 2\text{\AA}$. На практике же разрешение, как правило, хуже из-за неидеальности электронно-микроскопической системы.

Формирование контраста изображения в ПЭМ можно объяснить следующим образом. При прохождении через образец пучок электронов теряет часть своей интенсивности на рассеяние. Эта часть больше для более толстых участков или для участков с более тяжелыми атомами. Если апертурная диафрагма эффективно отсекает рассеянные электроны, то более толстые участки и участки с более тяжелыми атомами будут выглядеть как более темные. Меньшая апертура увеличивает контраст. В кристаллах упругое рассеяние электронов приводит к появлению дифракционного контраста.

ТЭМ обеспечивает также получение дифракционных картин (электроннограмм), позволяющих судить о кристаллической структуре объектов и точно измерять параметры кристаллических решеток. В сочетании с непосредственными наблюдениями кристаллических решеток высокоразрешающих ТЭМ данный метод - одно из основных средств исследования ультратонкой структуры твердого тела. [42]

В настоящее время наиболее используемым и эффективным из методов ПЭМ является метод микродифракции электронов. Значение микродифракции электронов особенно велико в изучении тонкодисперсных и плохо окристаллизованных минералов, которые являются трудными объектами для классических методов рентгеноструктурного анализа. Многокомпонентные полиминеральные смеси, рентгенограммы которых плохо поддаются расшифровке, также успешно изучаются методом дифракции электронов. Преимущества метода микродифракции по сравнению с рентгеновским анализом определяются более сильным (по сравнению с рентгеновским излучением) взаимодействием электронов с веществом, меньшей длиной волны, возможностью получения точечных картин от отдельных микромонокристаллов (до 0.1 мкм). Высокочувствительный метод микродифракции электронов позволяет проводить не только геометрический (определение параметров элемен-

тарной ячейки) фазовый анализ, но, при благоприятных условиях, и структурный анализ новых или слабо изученных дисперсных минералов. [7, 20, 55]

2.1.4 Методы электрофизических измерений

Электрофизическими параметрами, контролируемыми при выращивании слитков и при изготовлении из них пластин для нужд микроэлектроники, являются удельное электрическое сопротивление ρ и время жизни неравновесных носителей заряда τ . Оба параметра определяют марку материала. Измерение этих параметров является необходимым элементом технологического и выходного контроля качества пластин и слитков, входного контроля качества пластин при производстве полупроводниковых приборов и микросхем и частью технологического контроля при изготовлении эпитаксиальных и диффузионных слоев для производства полупроводниковых приборов и интегральных схем.

Существует довольно много вариантов измерения в полупроводниках. Их можно разделить на контактные и бесконтактные. К середине 90-х годов прошлого столетия выделились 4 метода, в основном используемые в производственных целях. Именно они включены в систему международных стандартов методов измерений. Это контактные методы – двухзондовый метод измерения для контроля объемных материалов (используется на этапе контроля качества поликристаллического кремния), четырехзондовый метод (контроль качества объемных материалов, пластин и слоев с p/n-переходами), измерение сопротивления растекания (контроль распределения примеси в диффузионных и эпитаксиальных слоях) и бесконтактный метод вихревых токов. [72]

Четырехзондовый метод признан арбитражным. В данном методе для определения удельного электрического сопротивления используют четырехзондовое устройство с линейным расположением зондов. Постоянный ток пропускают через образец между внешними зондами и измеряют возникающую разность потенциалов между внутренними зондами. Удельное электри-

ческое сопротивление вычисляется из измеренных значений разности потенциалов и тока с применением поправочных коэффициентов на геометрию образца.

К настоящему времени также разработано и исследовано значительное число методов измерения и времени жизни неравновесных носителей заряда, что объясняется несколькими причинами. Влияние времени жизни на формирование параметров приборов весьма разнообразно, уменьшение его величины повышает быстродействие диодов, а для повышения эффективности работы фотоприемников и солнечных батарей требуются иногда предельно высокие значения τ . Освоение технологии какой-либо новой полупроводниковой структуры часто приводило к разработке специального для данной структуры метода оценки τ в исходном материале. Однако по мере совершенствования технологии производства приборного кремния, а также уменьшения числа типов структур резко сократилась разработка новых методов измерения τ .

Все методы можно разделить на 3 основные группы: модуляции проводимости за счет подсветки (фотопроводимость) или инъекции носителей через контакт; измерения параметров приборных структур; использование других физических эффектов, параметры которых зависят от τ . При выборе метода измерения времени жизни немаловажным фактором является сравнительная сложность аппаратуры и ее стоимость. [22]

2.1.5 Оптическая спектроскопия полупроводников

Особенность оптической спектроскопии по сравнению с другими видами спектроскопии состоит в том, что большинство структурно организованной материи (крупнее атомов) резонансно взаимодействует с электромагнитным полем именно в оптическом диапазоне частот. Поэтому именно оптическая спектроскопия используется в настоящее время очень широко для получения информации о веществе. [8]

Одними из наиболее информативных методов исследования полупроводников считаются следующие методы оптической спектроскопии: фото-

люминесценция, модуляционное отражение света, комбинационное и Манделъштам-Бриллюэновское рассеяние света. [38]

С помощью спектров КРС можно измерять частоты собственных колебаний молекул и кристаллов. Это позволяет идентифицировать вещества и различать их фазы, а также исследовать происходящие превращения под влиянием внешних воздействий. [23, 39]

Манделъштам-Бриллюэновское рассеяние возникает в результате взаимодействия оптического излучения с собственными упругими колебаниями среды. Оно сопровождается изменением набора частот (длин волн), характеризующих излучение, – его спектрального состава. Взаимодействие между частицами связывает их в упорядоченную пространственную решётку. Эти частицы не могут двигаться независимо – любое их возбуждение распространяется в среде в виде волны. В результате по всевозможным направлениям в среде распространяются упругие волны различных частот. Наложение таких волн друг на друга вызывает появление флуктуаций плотности среды, на которых и рассеивается свет. Рассеяние Манделъштама - Бриллюэна показывает, что световые волны взаимодействуют непосредственно с упругими волнами, обычно не наблюдаемыми по отдельности. В полупроводниках Манделъштам-Бриллюэновское рассеяние света в основном используется для исследования электрон-фононного взаимодействия.

Фотолюминесценция применяется для исследования зонной структуры полупроводников, энергетического распределения и кинетики излучательной рекомбинации свободных и связанных носителей заряда. Однако метод ФЛ не позволяет определять все параметры зонной структуры.

В спектроскопии оптического модуляционного отражения изучаются малые относительные изменения в спектре отраженного от исследуемого образца зондирующего света, вызванные внешним периодическим воздействием. Спектры модуляционного отражения света содержат уникальную информацию о параметрах зонной структуры объёмных полупроводников, об энергетической зонной диаграмме полупроводниковых структур, об энергиях

размерного квантования электронов в низкоразмерных полупроводниковых структурах, а также об особенностях электрон-дырочного, электрон-электронного и электрон-фононного взаимодействий. [38]

2.1.6 Фотолюминесцентная спектроскопия

Для изучения люминесцентных свойств захороненных кластеров силицидов кальция мы использовали метод низкотемпературной фотолюминесценции, широко применяемый для контроля примесей и дефектов в кремнии.

Кремний является непрямозонным материалом с низкой квантовой эффективностью ФЛ, что требует высокой чувствительности фотоприемников используемых для ее регистрации. Необходимой чувствительностью обладают современные германиевые фотодетекторы, а для измерения ФЛ в экситонной области спектра широко используют фотоэлектронные умножители с S-1 фотокатодом, поскольку этой области они имеют в несколько раз большую чувствительность. Для возбуждения ФЛ кремния, как правило, используется излучение криптонового или аргонового лазеров с энергией фотонов около 2 эВ. [59] Поскольку при низких температурах ФЛ наблюдается с глубины порядка глубины поглощения возбуждающего излучения, то изменение длины волны возбуждения приводит к изменению толщины изучаемого слоя, например для линии 1.84 эВ криптонового лазера глубина поглощения составляет примерно 5 мкм, в то время как при возбуждении аргоновым лазером с энергией 2.54 эВ глубина поглощения составляет около 1 мкм. Низкая эффективность ФЛ накладывает свои требования и на интенсивность возбуждающего света. Типичные значения мощностей используемых для возбуждения ФЛ кремния лежат в диапазоне 100 - 500 мВт, причем из-за высокого коэффициента преломления кремния при нормальном падении отражается более трети от падающего излучения.

Говоря о методике измерения спектров ФЛ необходимо также упомянуть о геометрии измерения и подготовке образцов. Возбуждающее люминесценцию лазерное излучение направлено перпендикулярно плоскости об-

разца, а сигнал ФЛ собирается из торца. Такая геометрия позволяет значительно уменьшить интенсивность лазерного излучения направляемого в щель спектрального прибора, и таким образом, уменьшить уровень рассеянного света. Вследствие малого угла полного внутреннего отражения, равного для краевого излучения ФЛ в кремнии $\approx 17^\circ$, диаграмма направленности излучения ФЛ, вышедшего из торца образца направлена под углом 45° к оси возбуждения (из-за полного внутреннего отражения излучения ФЛ от поверхности образца).

Из-за того, что неравновесные носители заряда (или экситоны, если говорить о ФЛ при низких температурах) расположены в основном вблизи поверхности, ее состояние оказывает сильное влияние на интенсивность экситонной ФЛ.

Надо сказать, что экситоном называется связанное состояние электрона проводимости и дырки, расположенных или в одном узле кристаллической решетки (экситон Френкеля), или на расстояниях, значительно больших межатомных.

При температурах ниже 30 К, в спектрах ФЛ высокочистого Si доминируют линии фононных повторений свободного экситона. Энергии фононов участвующих в оптических переходах, полученные из спектров поглощения и люминесценции составляют: 18,4 мэВ (ТА); 56,2 мэВ (ТО); 58,0 мэВ (ЛО). [59]

Форма линий рекомбинации свободных экситонов описывается выражением 2.3:

$$I(E) = (E - E_0)^{1/2} \cdot e^{-\frac{(E-E_0)}{kT}} \quad (2.3)$$

где E_0 - пороговая энергия ФЛ, $(E-E_0)^{1/2}$ – член, описывающий энергетическую зависимость плотности экситонных состояний, а экспонента отражает Больцмановское распределение экситонов по энергиям. Ширина линий фононных повторений на половинной интенсивности линейно зависит от температуры и описывается выражением 2.4:

$$W=1.795 \cdot kT \quad (2.4)$$

Вероятность рекомбинации свободного экситона мала из-за того, что электрон и дырка, из которых состоит экситон, имеют очень разные значения волнового вектора. Поэтому экситоны живут долго (время жизни точно неизвестно, но наибольшее из опубликованных значений составляет 60 мкс) и с высокой вероятностью захватываются различными ловушками. [60] Если этими ловушками являются мелкие доноры и акцепторы, то энергия связи экситона на них невысока и составляет несколько мэВ. Поэтому при повышении температуры происходит термическая ионизация связанных экситонов и интенсивность линии свободного экситона возрастает. При дальнейшем повышении температуры интенсивность этой линии снова падает из-за термической диссоциации свободных экситонов. Таким образом, температурная зависимость интенсивности линии свободного экситона имеет максимум, приходящийся на температуру вблизи 20 К. Необходимо отметить, что подобную температурную зависимость интенсивности имеет ФЛ от множества примесей и дефектов в Si.

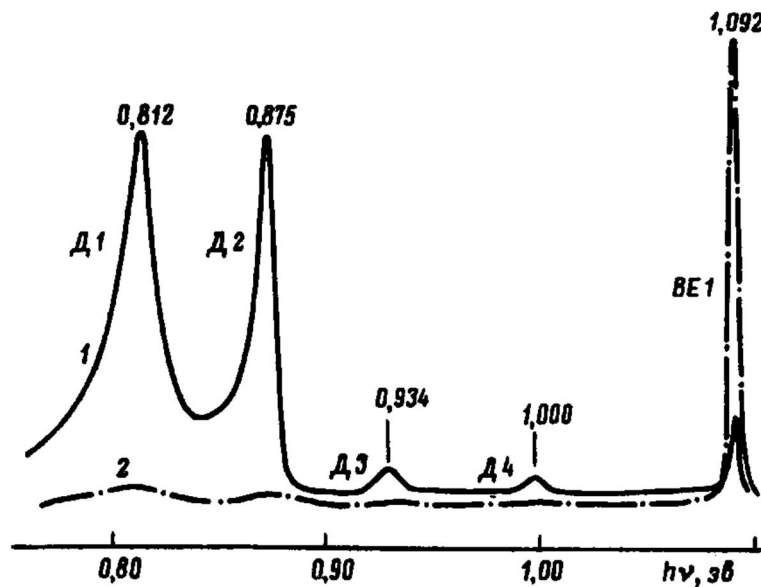


Рис.2.3. Спектры ФЛ слоев кремния с различной плотностью дислокаций, измеренные при температуре 4,2 К.

При повышении плотности мощности возбуждения до уровня выше

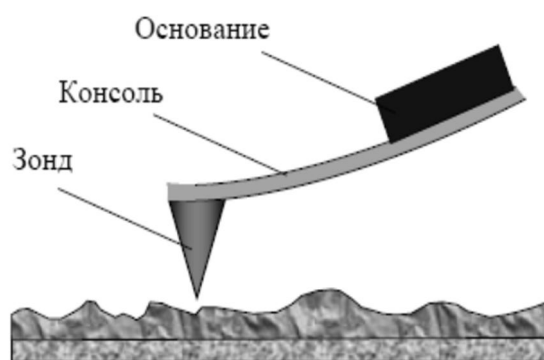
чем 3 Вт/мм^2 и из-за низкой вероятности экситонной рекомбинации неравновесные носители заряда не успевают рекомбинировать через экситонный канал рекомбинации. Это приводит к тому, что электроны и дырки скапливаются вблизи минимумов соответствующих зон образуя так называемые электрон-дырочные капли с высокой плотностью носителей заряда ($3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$). В результате высокой плотности носителей заряда повышается вероятность Оже-рекомбинации (время жизни по отношению к этому процессу в кремнии составляет 150 нс в противоположность 60 мкс для излучательной рекомбинации экситонов), поэтому при высоких плотностях мощности основным каналом рекомбинации является безызлучательная рекомбинация.

По спектрам низкотемпературной ФЛ можно регистрировать наличие в кристаллах кремния дислокаций. На рисунке 2.3 представлены спектры ФЛ слоев кремния с различной плотностью дислокаций, измеренные при температуре жидкого гелия. Видно, что отношение интенсивностей линий связанных экситонов и полос D1-D4, обусловленных наличием дислокаций, сильно зависит от плотности дислокаций и может служить мерой для количественной оценки их плотности. Характерной особенностью полос D1-D4, является их сублинейная зависимость от уровня возбуждения. [15]

2.1.7 Атомно-силовая микроскопия

Первый атомно-силовой микроскоп был изобретён в 1986 году Гердом Биннигом, Кэлвином Куэйттом и Кристофером Гербером. В основе работы АСМ лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль с острым зондом на конце (Рис. 2.4).

Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью.



Получение АСМ изображений

рельефа поверхности связано с регистрацией малых изгибов упругой консоли зондового датчика. В атомно-силовой микроскопии для этой цели широко используются оптические методы. Оптическая система АСМ юстируется таким образом, чтобы излучение полупроводникового лазера фокусировалось на консоли зондового датчика, а отраженный пучок попадал в центр фоточувствительной области фотоприемника. В качестве позиционно-чувствительных фотоприемников применяются четырехсекционные полупроводниковые фотодиоды. Основные регистрируемые оптической системой параметры - это деформации изгиба консоли и деформации кручения консоли.

Рис. 2.4. Схематическое изображение зондового датчика АСМ

При сканировании образца зонд перемещается вдоль поверхности, при этом напряжение на электроде сканера записывается в память компьютера в качестве рельефа поверхности $Z = f(x, y)$. Пространственное разрешение АСМ определяется радиусом закругления зонда и чувствительностью системы, регистрирующей отклонения консоли. В настоящее время реализованы конструкции АСМ, позволяющие получать атомарное разрешение при исследовании поверхности образцов. [27, 30]

При исследовании топографии образцов в основном используются три режима работы атомно-силового микроскопа: контактный, полуконтактный, когда зонд входит в контакт с поверхностью только в нижней точке траектории собственных резонансных колебаний, и бесконтактный, когда зонд не входит в контакт с образцом вообще. [30]

2.1.8 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Суть метода заключается в регистрации спектральных линий излучения, рассеянного образцом (в твердой, жидкой или газообразной фазе). Эти спектральные линии, отсутствующие в спектре первичного (возбуждающего) излучения, соответствуют определенным колебаниям групп атомов. Это поз-

воляет определить наличие определенных функциональных групп по характеристическим частотам колебаний их фрагментов.

В спектроскопии КРС частота лазерного излучения подбирается в соответствии с электронными переходами в молекуле или кристалле, которые отвечают возбужденным электронным состояниям. Такой подход позволяет получить высокую интенсивность рассеяния при отсутствии нежелательных флуоресцентных помех, частота которых ниже частоты возбуждающего излучения. [32]

Полную энергию молекулы в первом приближении можно разделить на три составляющие: энергию вращения молекулы как целого, энергию колебания составляющих ее атомов и энергию движения электронов. Энергией поступательного движения молекулы в данном случае можно пренебречь. Основанием для такого разделения является то, что скорости этих процессов заметно различаются: скорость движения электронов существенно выше скорости атомных колебаний, которая намного превосходит скорость вращения молекулы. Если сообщить молекуле энергию, например, при облучении светом, то в случае выполнения закона Бора ($h\nu = E_2 - E_1$) может произойти обмен энергией, и молекула перейдет из состояния E_1 в состояние E_2 . При переходе из E_2 в E_1 молекула испускает излучение той же частоты.

Наиболее близко расположены вращательные уровни, и переходы между ними наблюдаются в низкочастотной области (типично $1 \div 10^2 \text{ см}^{-1}$, микроволновая и дальняя ИК область). Дальше друг от друга отстоят колебательные уровни ($10^2 - 10^4 \text{ см}^{-1}$, ИК область), а электронные переходы между значительно удаленными друг от друга электронными уровнями осуществляются в интервале $10^4 - 10^6 \text{ см}^{-1}$ (видимая и ультрафиолетовая (УФ) область). Рассмотрим подробнее колебательные спектры, которые экспериментально изучаются как ИК спектры и спектры КРС

Происхождение этих типов спектров различно. ИК спектры наблюдаются как спектры поглощения в ИК области и связаны с переходами между колебательными уровнями молекулы. Спектры КРС связаны с электронной

поляризацией под действием УФ и видимого излучения. При облучении молекулы светом с частотой ν она, в результате индуцированной им поляризации, рассеивает излучение не только этой частоты, но и $(\nu + \nu_i)$ и $(\nu - \nu_i)$, где ν_i – колебательная частота (Рис 2.5). Таким образом, спектр КРС представляет собой разности частот падающего и рассеянного излучения.

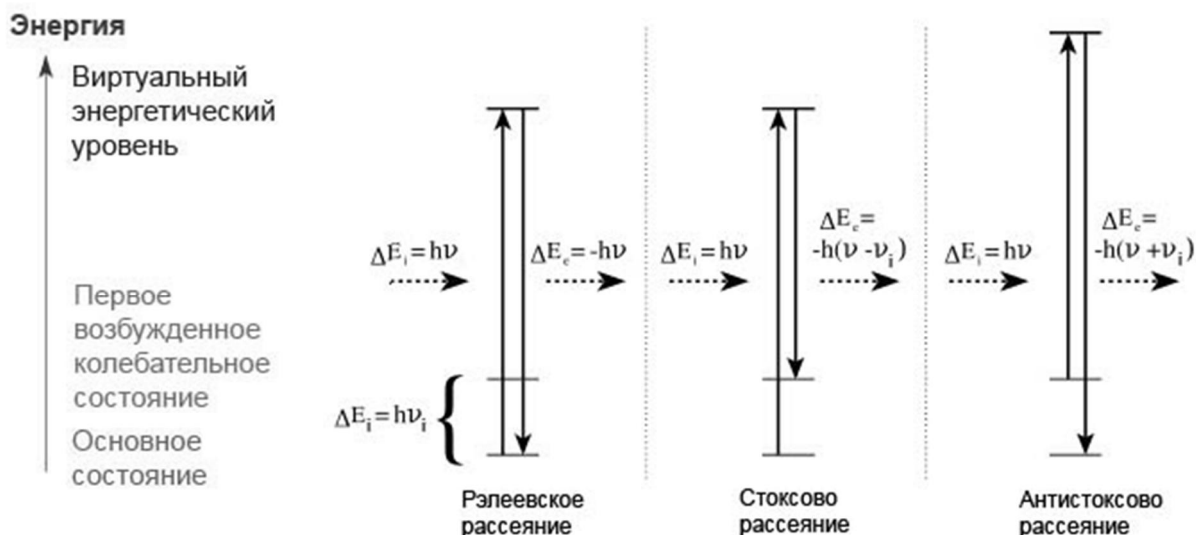


Рис 2.5. Энергетическая диаграмма уровней, формирующих спектр КРС

Объяснить происхождение спектров КРС можно с помощью классической теории. Будем рассматривать падающую на молекулу световую волну как электромагнитное поле с частотой колебания ν :

$$E = E_0 \cdot \cos 2\pi \cdot \nu \cdot t \quad (2.5)$$

где E_0 – амплитуда колебаний и t – время. Тогда в молекуле генерируется дипольный момент

$$P = \alpha \cdot E = \alpha \cdot E_0 \cdot \cos 2\pi \cdot \nu \cdot t \quad (2.6)$$

где коэффициент α называется поляризуемостью. При частоте колебания молекулы ν_i смещение ядер составляет

$$q = q_0 \cos 2\pi \cdot \nu_i \cdot t \quad (2.7)$$

где q_0 – амплитуда колебания атомов.

Поляризуемость при малых колебаниях линейно зависит от смещения

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \cdot q \quad (2.8)$$

где α_0 и $(\partial \alpha / \partial q)_0$ – поляризуемость и производная поляризуемости в положении равновесия. Подставляя последние два выражения в выражение для поляризации, получим

$$\begin{aligned} P = & \alpha_0 \cdot E_0 \cos(2\pi \cdot \nu \cdot t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \cdot q_0 \cdot E_0 \times \cos(2\pi \cdot \nu_1 \cdot t) \times \cos(2\pi \cdot \nu \cdot t) = \\ & \alpha_0 \cdot E_0 \cos(2\pi \cdot \nu \cdot t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \cdot q_0 \cdot E_0 \cdot \cos 2\pi \cdot (\nu + \nu_1) \cdot t + \\ & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \cdot q_0 \cdot E_0 \cdot \cos 2\pi \cdot (\nu - \nu_1) \cdot t \end{aligned} \quad (2.9)$$

В этом выражении первый член описывает осциллирующий диполь, который дает колебания с частотой ν (Рэлеевское рассеяние), второй и третий член соответствуют колебаниям с частотой $\nu + \nu_1$ (антистоксово) и $\nu - \nu_1$ (стоксово).

При стоксовом рассеянии с частотой $(\nu - \nu_1)$ молекула из состояния $\nu=0$ переходит в состояние $\nu=1$, а при антистоксовом из $\nu=1$ в $\nu=0$. Поскольку из закона распределения Максвелла-Больцмана заселенность состояния $\nu=0$ больше, чем $\nu=1$, интенсивность стоксовых линий всегда выше, чем антистоксовых, поэтому в спектрах обычно измеряют именно стоксовы линии. При повышении температуры, однако, интенсивность антистоксовых линий растет из-за частичного теплового заселения возбужденных колебательных состояний E_i . Интенсивность стоксовых линий КР пропорциональна $(\nu_0 - \nu_i)^4$ при $\nu_0 \ll \nu_{эл}$ ($\nu_{эл}$ – частота электронного перехода), а при $\nu_0 = \nu_{эл}$ резко возрастает (резонансное КРС). [10]

2.1.9 Метод дифференциальной отражательной спектроскопии

Для получения информации о природе идентичных кластеров и новой фазы, и получения дополнительной информации о росте пленки используют метод ДОС.

Основной измеряемой величиной в методе ДОС является дифференциальный коэффициент отражения:

$$\frac{\Delta R}{R}(h) = \frac{R(h) - R_0}{R_0} \quad (2.10)$$

где $R(h)$ и R_0 – отражение от пленки толщиной h и эталона (в нашем случае фаза 7×7), соответственно. Согласно теории

$$\frac{\Delta R}{R} = Q \frac{8\pi h^*}{\lambda} \text{Im}\left(\frac{\delta\Lambda_{\Theta}}{\varepsilon_b - 1}\right) \quad (2.11)$$

где $Q = S(h)/S_{\max}$ – доля площади, покрытая фазой $S(h)$, рассчитанная относительно максимальной площади для данной стадии S_{\max} , h^* – толщина пленки осажденного вещества при S_{\max} , λ – длина волны, $\varepsilon_b = \varepsilon_b' - i\varepsilon_b''$ – диэлектрическая функция подложки (Si). Величина $\delta\Lambda = \delta\Lambda_{\Theta}' - i\delta\Lambda_{\Theta}''$ называется приведенным изменением функции отклика и характеризует изменение оптических свойств пленки для выбранной стадии роста пленки. Она может быть использована для описания как низкоразмерных, так и 3D объектов и поэтому является очень удобной для описания оптических свойств объектов, формирующихся в получаемой системе.

Однако для низкоразмерных объектов величина $\Delta R/R$ при $Q=100\%$ мала. Поэтому форма $\Delta R/R(Q)$ зависит от разрешения измерительной системы. При высоком разрешении $\Delta R/R \sim Q$, т. е. соответствует формуле (1), а при низком $\Delta R/R(Q)$ является ступенькой. Поскольку рост низкоразмерных объектов приводит только к увеличению их площади (они в высоту не растут как 3D объекты), то $S(h) \sim h$. Поэтому особенности $\Delta R/R(Q)$ отмеченные выше, будут справедливы также для $\Delta R/R(h)$.

Следует отметить, что только участвующие в процессе формирования пленки структуры вносят вклад в спектр $\delta\Lambda_{\Theta}''$. Формирующиеся структуры дают положительный вклад и пики на спектре соответствуют основным переходам в этой структуре. Вклад разрушающихся структур (они тоже участвуют в процессе формирования пленки) отрицательный, причем основные переходы в них соответствуют впадинам. Таким образом, по знаку $\delta\Lambda_{\Theta}''$ можно определить основной характер процессов, протекающих на поверхности (происходит ли разрушение или формирование фазы), а по положению

пиков на спектре $\delta\Lambda_{\Theta}$ '' – природу структур. [13]

2.2 Экспериментальная аппаратура

2.2.1 Сверхвысоковакуумная установка VARIAN, оснащенная методами ДОС, ЭОС и СХПЭЭ

Большая часть ростовых экспериментов, проводимых в данной работе, выполнена в сверхвысоковакуумной установке “VARIAN” с базовым давлением 2×10^{-10} Торр. Схематическое изображение конструкции камеры сверхвысоковакуумной установки марки VARIAN представлено на рис. 2.6

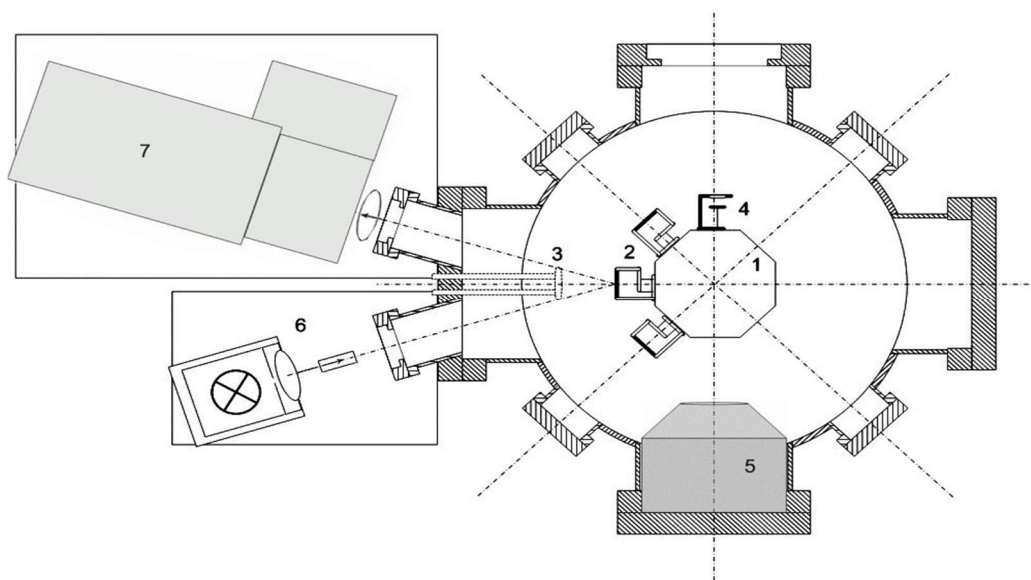


Рис.2.6. Схема сверхвысоковакуумной установки Varian

1 – манипулятор; 2 – держатель образца; 3 – система испарителей; 4 – кварцевый датчик толщины; 5 – двухпролетный Ожэ-анализатор; 6 – система освещения для ДОС измерений; 7 – детектор оптического сигнала

Установка оборудована манипулятором карусельного типа с тремя степенями свободы (1), позволяющего размещать и проводить исследования с тремя образцами (2) в течение каждой загрузки, двухпролетным Ожэ-анализатором (5), который применялся не только для исследований методом

ЭОС, но и для контроля состава и чистоты поверхности. Также камера оснащена системой для исследований оптических свойств формируемых пленок методом ДОС.

Основные узлы метода ДОС (система освещения (6) и детектор (7)) установлены по малоугловой (угол падения 17°) схеме. Схема освещения (6) состоит из галогенной лампы, системы щелей и конденсорной линзы. Детектор (7) состоит из собирающей линзы и многоканального автоматизированного спектрофотометра, собранного по вертикальной схеме Фасти, в которой в качестве диспергирующего элемента используется 60° кварцевая призма Литтрова, а регистрирующего элемента Si (Ge) фотоприемник, позволяющий проводить измерения в широком диапазоне энергий. (1.1 (0.7)-3.5 эВ) за малые интервалы времени (0.1-10 сек.). Из-за резкого падения спектральной плотности излучения галогенной лампы при энергиях выше 2.5 эВ верхний предел диапазона энергий в ходе экспериментов составлял 2.8 эВ. Применение детектора в совокупности с парой испарителей (3) размещенных во фланце с оптическими вводами ДОС системы, позволило проводить исследования во время осаждения вещества. Для определения скорости осаждения использовали кварцевый датчик толщины (4).

В держателе реализована возможность независимого нагрева каждого образца путем пропускания через него постоянного тока. Температура образца калибровалась по величине тока в зависимости от геометрических размеров образца. Аппаратура управления и контроля представляет собой стандартный блок питания для магнитоэрозийного насоса и блока Ожэ-анализатора. Для питания испарителей (Ca и Si) использовались высокостабилизированные источники постоянного тока.

Предварительное разряжение в данной СВВ камере создавалось посредством вакуумного откачного поста PFEIFFERD-35614 Asslar, позволяющим создавать давление в камере порядка 10^{-5} Торр. Дальнейшая откачка осуществляется магнитоэрозийным насосом. Для получения базового вакуума 2×10^{-10} Торр вся установка отжигается при температуре 250°C в течение

16-20 часов.

2.2.2 Сверхвысоковакуумная установка, оснащенная методами ДМЭ и *insitu* приставкой для температурных холловских измерений

Некоторые эксперименты по формированию пленок силицидов Ca на Si (111) проводились в камере, оборудованной установкой для прямого наблюдения картин дифракции медленных электронов, холловской приставкой, трехкоординатным манипулятором, держателем образца и кварцевым датчиком толщины (Рис. 2.7). Методика получения базового вакуума (2×10^{-10} Торр), а также калибровка скорости осаждения вещества [26] осуществлялась типичным образом, как и в случае использования камеры "VARIAN"

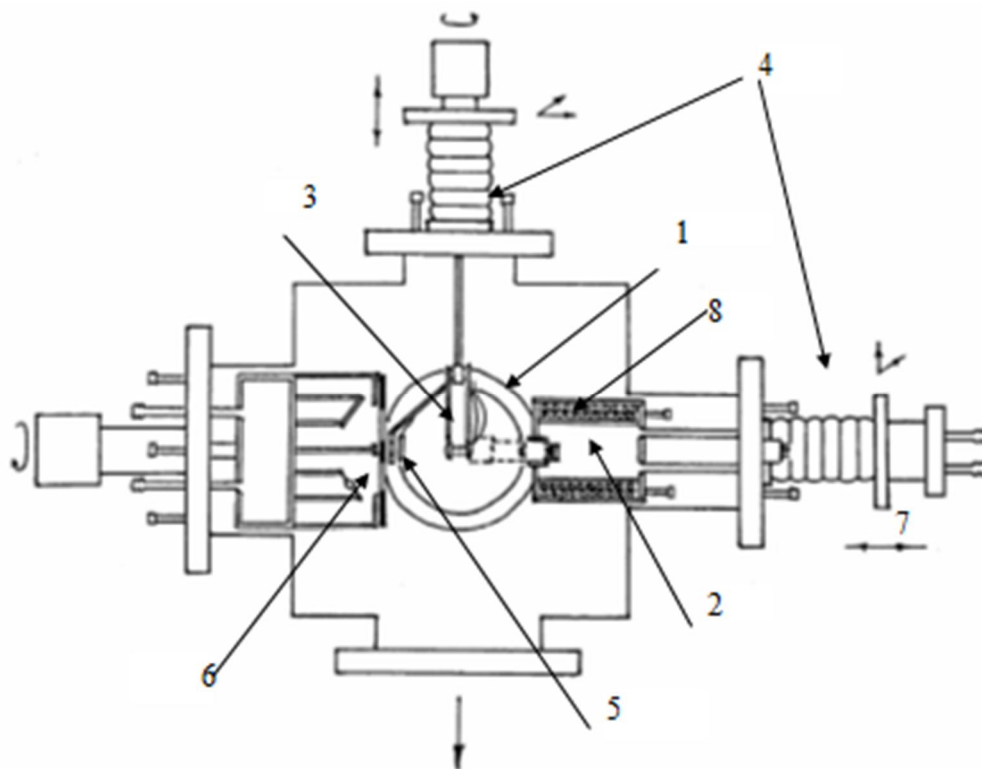


Рис. 2.7.Схема сверхвысоковакуумной установки Н-1

1 – приставка для измерений ДМЭ; 2 – холловская приставка; 3 – держатель образца; 4 – манипуляторы; 5 – кварцевый датчик толщины; 6 – фланец с испарителями; 7 – манипулятор с холловской приставкой; 8 – катушка с б-зондовой головкой.

Держатель образца (3) имеет специальную конструкцию, позволяющую без повреждения вводить образец в холловскую приставку (2), предназначенную для проведения электрофизических исследований. Эта приставка (2)

состоит из катушки (8), в которую встроена б-зондовая головка, подводятся к образцу с помощью манипуляторов (4). Для мониторинга структуры исследуемой поверхности установка оснащена приставкой для измерений ДМЭ (1). Скорость осаждения из испарителей, расположенных на фланце (6), определяется с помощью кварцевого измерителя толщины (5). Измерение резонансной частоты кварцевого датчика выполнялось по схеме с опорным кварцевым резонатором с помощью прибора МЭК-1-У-3.3 и частотомера ЧЗ-47А.

2.2.3 Система для низкотемпературных оптических и электрических измерений на базе оптически-электрического криостата и монохроматора MSDD-1000

Монохроматор предназначен для выделения излучения в пределах заданного спектрального интервала. Оптическая система монохроматора включает в себя входную щель, коллиматорный объектив, дифракционную решетку, фокусирующий объектив и выходную щель, которая выделяет излучение, принадлежащее узкому интервалу длин волн. В монохроматорах всегда имеется возможность сканирования спектра путем поворота дифракционной решетки вручную либо с помощью специального механизма.

Во всех монохроматорах на выходную щель всегда попадает, помимо разложенного в спектр излучения, еще и некоторое количество паразитного (рассеянного) излучения других длин волн. Объяснить это можно многократным отражением света от оптических деталей, бликами на их оправках и внутренних стенках прибора, рассеянием света на поверхностях оптических деталей.

Рассеянный свет снижает точность спектрофотометрических измерений особенно тогда, когда яркость источников или чувствительность приемников излучения в исследуемой области спектра невелика. Чтобы уменьшить уровень рассеянного света, мы черним оправы и внутренние стенки с помощью специальных покрытий, а также устанавливаем внутри приборов перегородки и применяем дополнительные светофильтры.

Наиболее надежным способом устранения рассеянного света является применение монохроматоров с двойной дисперсией (монохроматор/спектрограф MSDD1000) и двойных монохроматоров.

Система MSDD-1000 позволяет проводить измерения в спектральном диапазоне от ультрафиолетового (УФ) до инфракрасного (ИК). Аппарат также позволяет проводить исследования эмиссионной, флуоресцентной, спектроскопии КРС и измерять поглощение и пропускание. Еще одной из функций является многоканальная спектроскопия (с помощью фотодиодных матриц с зарядовой связью).

2.2.4 Спектральные приборы: HitachiU-3010 и Bruker Vertex 80v

Спектральные оптические приборы осуществляют разложение электромагнитного излучения оптического диапазона на монохроматические составляющие. Такие приборы используются для качественного и количественного исследования спектрального состава света, излучаемого, поглощаемого, отражаемого или рассеиваемого веществом. Эти исследования позволяют судить о свойствах вещества, его химическом составе и характере физических процессов, связанных с излучением или взаимодействием света с веществом. Спектральные приборы применяются также для получения излучения заданного спектрального состава.

В этих приборах в качестве диспергирующего элемента используется дифракционная решетка, которая осуществляет пространственное разложение излучения в спектр (по длинам волн).

Выбор рабочего спектрального диапазона прибора также определяется параметрами дифракционных решеток. Каждая дифракционная решетка, имеет свой рабочий спектральный диапазон длин волн, который определяется одной из характеристик решетки - длиной волны в угле блеска (углом блеска). Эффективность решетки в угле блеска максимальна и уменьшается как для длинных, так и для коротких волн. Диапазон длин волн, для которых эффективность решетки составляет не менее 40 % относительно эффективности на длине волны в угле блеска, и есть рабочий диапазон длин волн данной

решетки. [76]

Программируемый двулучевой спектрофотометр Hitachi U-3010 имеет одномонокроматорную схему высокого разрешения. Оптический диапазон данного спектрального прибора 190 – 900 нм. Аппарат позволяет проводить измерения диффузного отражения, поглощения в тонких пленках, измерения в непрерывном потоке образца.

Спектрофотометр Hitachi U-3010 оснащен интегрирующей сферой, позволяющей снимать полный и диффузионный спектр отражения в диапазоне 190-900 нм. Прибор линейно регистрирует коэффициент пропускания T (%) или коэффициент отражения R (%) образца как функцию волнового числа $\bar{\nu}$ (см^{-1}) или длины волны λ (нм).

В спектрофотометре Hitachi U-3010 свет из монохроматора попадает на делительное вращающееся стекло, после чего луч попеременно направляется либо в область сравнения, либо в область образца с определенной частотой. После прохождения рабочей области лучи попадают на фотоприемник. Обработка информации ведется с помощью персонального компьютера в виде расчета отношения двух сигналов.

Фурье-спектрометр Bruker Vertex 80v построен на основе классической схемы интерферометра Майкельсона. С помощью данного фурье-спектрометра можно осуществлять следующие спектроскопические измерения:

- абсорбционные спектры полупроводников и полупроводниковых структур;
- спектры фотопроводимости полупроводников и структур на их основе;
- анализ эмиссионных спектров и спектров стимулированного излучения полупроводников и полупроводниковых структур в непрерывном и импульсном режимах.

Для регистрации спектров отражения и спектров пропускания в диапазоне 700 нм ÷ 250 мкм (1,77 ÷ 0,5 эВ) использовалась приставка, позволяющая измерять спектры отражения и пропускания, которые впоследствии рассчитывались по формулам:

$$R_{\text{образца}} = \frac{A_{r,\text{образца}}}{A_{r,\text{эталона}}} R_{\text{эталона}} \quad (2.12)$$

$$T_{\text{образца}} = \frac{A_{r,\text{образца}}}{A_{r,\text{эталона}}} R_{\text{эталона}} \quad (2.13)$$

Где A – сигнал на выходе, а R – истинный сигнал.

При регистрации спектров пропускания эталоном является спектр 100 % - спектр источника света. При регистрации спектров отражения эталоном является спектр отражения алюминиевого и золотого зеркал. При регистрации использовались фотодиоды Si и InGaAs. Все спектры, снятые на разных оптических приборах и в разных спектральных диапазонах, впоследствии сшивались друг с другом.

2.3 Методики экспериментов и расчетов

2.3.1 Методики очистки образцов, источников, калибровки скорости осаждения

В качестве подложек для всех образцов использовались пластины из монокристаллического кремния n или p – типа с ориентацией (111). Размеры образцов определялись держателем и составляли в среднем $15 \times 5 \times 0.35$ мм³. Поскольку наличие примесей на поверхности подложки может оказать существенное влияние на процессы, протекающие на поверхности, необходимо было получить атомарно чистую поверхность подложки с совершенной структурой. Поэтому перед размещением в держателе для подложек проводили следующие этапы очистки:

- очистка подложки в изопропиловом спирте с использованием ультразвуковой ванночки;
- дегазация подложки в условиях СВВ в течении 6-8 часов при температуре 600-700 °С;
- непосредственно перед осаждением вещества на подложку использовали метод высокотемпературного прогрева (серия из 3-5 вспышек при тем-

пературе подложки $T=1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ и времени разогрева $t=1-3\text{ с.}$

Контроль чистоты поверхности контролировался по данным ДМЭ (в случае использования камеры с холловской приставкой) или ЭОС (для камеры “VARIAN”). Наличие сверхструктуры и низкого уровня фона является признаком атомарной чистоты и структурного совершенства поверхности Si(111) 7×7 . Данные ЭОС также показывали отсутствие углерода и кислорода на поверхности в пределах точности измерения метода. [24, 70]

В качестве источников кремния использовали такие же прямоугольные кусочки кремния р-типа как и для подложек образцов. Поток атомов кремния создавался за счет сублимации атомов кремния с поверхности пластинки при пропускании постоянного тока. Изменение величины тока вызывало изменение скорости осаждения кремния. Подготовка источника Si к работе заключалась в высокотемпературном отжиге при температуре $T=1250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=3\text{ мин}$ и калибровке скорости осаждения.

Для источника Ca использовали кусочки Ca (чистота 99 %), которые помещались в вольфрамовую спираль, предварительно очищенную электролитически в водном растворе КОН. После загрузки в камеру и получения сверхвысокого вакуума проводили отжиг источника Ca до полной дегазации источника.

Для калибровки скорости осаждения использовался кварцевый датчик скорости осаждения. В конструктивном исполнении это устройство представляет собой пластину кварцевого резонатора, подключенную к частотомеру. На пластину производится контрольное осаждение некоторого количества вещества, что влечет за собой изменение частоты колебаний с течением времени – это позволяет определить скорость осаждения.

Методики определения скорости осаждения и температуры отжига образцов подробно описаны в работе [33].

2.3.2 Методики динамического эталона и восстановленного эталона в методе ДОС

Оптические свойства поверхностных фаз характеризуются в отличие от

объемных материалов, для которых свойства содержатся в диэлектрической функции, другой величине – изменением функции отклика. Причина же кроется в том, что поверхностные фазы не имеют толщины и поэтому многие физические величины, применяемые для характеристики свойств объемных материалов, просто нельзя для них использовать. Изменение функции отклика $\delta\Lambda$ в отличие от диэлектрической функции ε имеет размерность толщины пленки, которую обычно для поверхностных фаз переводят в покрытие Θ , измеряемой в монослоях (МС). Она связана с дифференциальным коэффициентом отражения (ДКО) $\Delta R/R$ следующей формулой:

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_a = 4 \frac{\Theta - \Theta_I}{\Theta_{II} - \Theta_I} \left(\frac{\omega}{c}\right) \cos \varphi \operatorname{Im} \left(\frac{\delta\Lambda(\omega)}{\varepsilon_b(\omega) - 1} \right) \quad (2.14)$$

где ω - частота, c – скорость света, φ - угол падения света на образец, ε_b - диэлектрическая функция материала подложки, Θ_{II} и Θ_I - покрытие насыщения для фаз, участвующих в фазовом переходе, в пределах которых изменяется покрытие Θ . Эта формула показывает изменение ДКО в ходе фазового перехода и является уравнением относительно вещественной $\delta\Lambda'$ и мнимой частей изменения функции отклика $\delta\Lambda''$.

Его можно решить только в случае $\varepsilon_b'' = 0$. Тогда, если ввести наклон зависимости $k_{\Theta II}$, решение будет иметь вид:

$$\delta\Lambda''_{II} = \Lambda''_{II} - \Lambda''_I = \frac{k_{\Theta II} (\Theta_{II} - \Theta_I) (\varepsilon_b' - 1) c}{4\omega \cos \varphi} \quad (2.15)$$

$$\delta\Lambda''_{\Theta II} = \frac{\delta\Lambda''_{II}}{\Theta_{II} - \Theta_I} = \frac{k_{\Theta II} (\varepsilon_b' - 1) c}{4\omega \cos \varphi} \quad (2.16)$$

Здесь вводится новая величина – мнимая часть приведенного изменения функции отклика (МЧПИФО) $\delta\Lambda''_{\Theta II}$. Она показывает, насколько сильно изменились оптические свойства в результате фазового перехода, определенные для одного и того же количества атомов (для 1 МС) и является важной характеристикой фазового перехода. Для определения мнимой части изменения функции отклика (МЧИФО) относительно фазы 7×7 нужно воспользоваться формулой (2.17)

$$\delta\Lambda'' = \delta\Lambda_{II}'' + \delta\Lambda_I'' \quad (2.17)$$

$$\delta\Lambda_I'' = \Lambda_I'' - \Lambda_{7 \times 7}'' \quad (2.18)$$

Приведенные выше формулы представляют собой математический аппарат метода динамического эталона (МДЭ), который был специально разработан для обработки данных ДОС, полученных при МЛЭ.

2.3.3 Методика расчета оптических функций из данных оптической спектроскопии

Наиболее полную информацию об особенностях электронной структуры в широкой области энергий собственного поглощения содержит комплекс фундаментальных оптических функций – это спектры коэффициента отражения (R), показателя преломления (n), показателя поглощения (k), действительной (ε_1) и мнимой (ε_2) частей диэлектрической проницаемости, объемных ($-\text{Im}\varepsilon^{-1}$) и поверхностных ($-\text{Im}[1+\varepsilon]^{-1}$) потерь, коэффициента поглощения μ , электрооптических функций α и β , а также функцию $\varepsilon_2 E^2$, пропорциональную объединенной плотности состояний, фазу отраженной волны Θ , эффективное число электронов n_{eff} , участвующих в переходах и эффективная диэлектрическая проницаемость ε_{eff} . Все эти функции взаимосвязаны.

Обычно в широкой спектральной плоскости измеряют только спектр отражения, очень редко – спектры ε_1 , ε_2 , $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$. Поэтому наиболее распространенный метод определения спектров полного комплекса функций заключается в расчетах на основе интегральных соотношений Крамерса-Кронига с помощью экспериментального спектра отражения. [35]

Отметим, что для компонент пар R и ε_1 и ε_2 , n и k и др. связь не имеет аналитического вида. Каждая из этих функций выражается только через две другие. В то же время эти функции обладают такими свойствами, что для них справедливы соотношения Крамерса – Кронига. [4] Для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости они выглядят следующим образом:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (2.19)$$

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{1}{\pi} v.p. \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon_2(x)}{x - \omega} dx \quad (2.20)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} v.p. \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon_1(x) - 1}{x - \omega} dx \quad (2.21)$$

где символы *v.p.* означает взятие интеграла в смысле главного значения (по Коши) - это интеграл, формально имеющий разрыв в точке обращения в нуль знаменателя подынтегрального выражения (что и имеет место в случае соотношений Крамерса-Кронига), но существующий при определенных условиях. Такой интеграл существует, если подынтегральное выражение имеет конечные пределы при стремлении его знаменателя к нулю или значения пределов при стремлении к нулю со стороны положительных и отрицательных значений знаменателя совпадают. Частота x является переменной интегрирования.

Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости определяют соответственно показатели преломления и поглощения (оптические постоянные) данной среды. Таким образом, эти показатели не являются независимыми один от другого и, следовательно, появляется принципиальная возможность по спектру одной из оптических постоянных вычислять спектр другой, не прибегая к непосредственным измерениям последнего. Это позволяет в ряде случаев уменьшить объём экспериментально получаемой информации, необходимой для определения оптических постоянных, например, в области интенсивных полос поглощения конденсированных сред. [1]

Соотношения Крамерса-Кронига определяют численное значение одной оптической постоянной или функции через полный спектр второй оптической постоянной или функции от нуля до бесконечности. Они носят чрезвычайно общий характер и никак не связаны с составом и структурой каких-либо конкретных веществ.

Существует и соотношение Крамерса-Кронига для фазового угла $\Theta(\omega)$:

$$\Theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(x)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2.22)$$

Оно используется как основа метода Крамерса-Кронига для вычисления спектров оптических постоянных из экспериментальных данных об энергетическом коэффициенте отражения. Существенно, что это соотношение предусматривает интегрирование от нуля до бесконечности, а экспериментальный спектр отражения $R(\omega)$, подлежащий обработке, всегда известен только в конечном (притом обычно не слишком широком) диапазоне частот. Поэтому процедура вычислений строится на разбиении интеграла в формуле (2.22) на три, средний из которых имеет конечные пределы и соответствует измеренному диапазону частот $a \leq \omega \leq b$:

$$\Theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \int_0^a \frac{\ln R(x)}{x^2 - \omega^2} dx - \frac{\omega}{\pi} \int_a^b \frac{\ln R(x)}{x^2 - \omega^2} dx - \frac{\omega}{\pi} \int_b^{\infty} \frac{\ln R(x)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2.23)$$

Для первого и третьего интегралов, соответствующих неизмеряемым спектральным диапазонам $0 < \omega < a$ и $b < \omega < \infty$, должны быть подобраны какие-то подходящие модельные функции $R_1^{\text{mod}}(\omega)$ и $R_3^{\text{mod}}(\omega)$, задающие ожидаемую дисперсию $R(\omega)$ в этих диапазонах. Предполагаемый вид этих модельных функций и является той независимой дополнительной информацией, которая необходима для решения задачи вычисления оптических постоянных.

Например, вид $R(\omega)$ в области энергий свыше 30 эВ часто аппроксимируется степенной функцией вида

$$R^{\text{mod}}(\omega) = C\omega^{-k} \quad (2.24)$$

где C – константа, а показатель степени k подбирается в пределах $3 < k < 4$. Уточнение вида модельных функций и значений их параметров производится с помощью привязочных точек, для которых значения фазового угла известны из независимых соображений (например, во всей области высокой прозрачности фазовый угол по определению равен нулю) или измерений. В литературе описано множество версий метода Крамерса-Кронига, различающихся выбором модельных функций, спектральной областью применения и степенью надежности вычисления значений оптических постоянных. Известно,

что в целом результаты применения метода Крамерса-Кронига весьма чувствительны к локальным ошибкам анализируемого спектра отражения. Наличие таких ошибок может привести к получению ложных экстремумов в спектрах оптических постоянных.

Значения фазового угла, полученные с помощью уравнения (2.23), используются вместе со значениями $R(\omega)$ для расчета спектров оптических постоянных с помощью формул (2.25) и (2.26):

$$n(\omega) = \frac{1 - R(\omega)}{1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)} \cos \Theta(\omega)} \quad (2.25)$$

$$k(\omega) = \frac{-2\sqrt{R(\omega)} \sin \Theta(\omega)}{1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)} \cos \Theta(\omega)} \quad (2.26)$$

Результаты целиком ограничиваются спектрами оптических постоянных. Если исследователю нужно найти не только спектры оптических постоянных как таковые, но также значения частот и интенсивностей полос, перекрывающихся между собой в сложном спектре мнимой части диэлектрической проницаемости, он должен разложить этот спектр на такие индивидуальные полосы с помощью уже какого-то другого, независимого метода разложения. В этом случае итоговая погрешность расчета параметров полос будет равна сумме погрешностей метода вычисления оптических постоянных (в частности, метода Крамерса-Кронига) и метода разложения сложного спектра. [67]

2.3.4 Методика определения параметров кристаллических решеток по данным ПЭМ

Просвечивающая электронная микроскопия является мощным инструментом для определения кристаллической структуры. В большинстве случаев на изображении высокого разрешения наблюдается периодический полосчатый контраст, который может дать детальную информацию об ориентировке кристалла. Контраст сильно зависит от ориентации, толщины и совершенства кристаллической решетки. Современные микроскопы, работающие при ускоряющем напряжении 200-400 кВ, имеют разрешение 0.15-0.19 нм, что позво-

ляет наблюдать двухмерный контраст от нанокристаллита, находящегося в отражающем положении. [43] Изменения контраста на изображении позволяют изучать кристаллическую решетку и ее несовершенства в масштабе атомных размеров. Электронная микроскопия (ЭМ) дает возможность непосредственно видеть во всех деталях дислокации, дефекты упаковки и границы зерен. Кроме того, в ЭМ можно снимать электронограммы и наблюдать картины дифракции от выделенных участков образца. Если диафрагму объектива настроить так, чтобы через нее проходили только один дифрагированный и нерассеянный центральный пучки, то можно получать изображение определенной системы кристаллических плоскостей, которая дает этот дифрагированный пучок. Современные приборы позволяют разрешать периоды решетки величиной 0.1 нм. Исследовать кристаллы можно также методом темнопольного изображения, при котором перекрывают центральный пучок, так что изображение формируется одним или несколькими дифрагированными пучками. [34] По полученным дифракционным картинам можно определить фазовый состав и ориентировку кристаллов.

Точечную электронограмму можно рассматривать как практически неискаженную проекцию плоскости обратной решетки на плоскость фотографической пластинки (Рис.2.8).

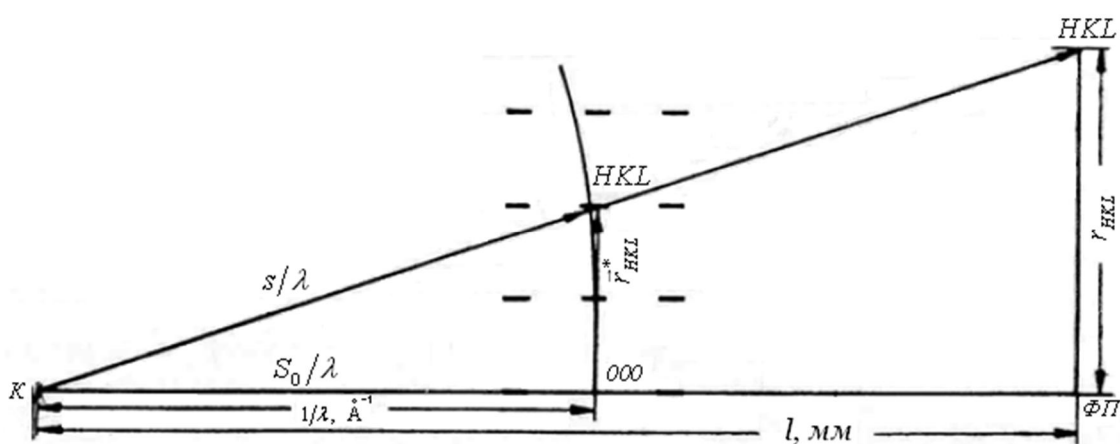


Рис2.8. Схема возникновения точечной электронограммы

K – кристалл; *ФП* – фотопластинка; *L* – расстояние от кристалла до фотопластинки.

Сфера отражения ввиду малости λ имеет очень малую кривизну и вблизи угла 000 может быть уподоблена плоскости.

Из схемы, приведенной на рисунке, легко получить масштаб этой проекции – основное расчетное уравнение (2.27):

$$\frac{|\vec{r}^*|}{1/\lambda} = \frac{r}{\lambda}; \quad |\vec{r}^*| = \frac{r}{\lambda L} \quad (2.27)$$

где \vec{r}^* – вектор обратной решетки; r – радиус-вектор рефлекса на электронограмме; L – расстояние от кристалла (К) до экрана или фотопластинки (ФП); $\lambda L = C$ – постоянная электронографа.

Для индцирования всех точек электронограммы достаточно задать два направления. Тогда индексы вдоль каждого из этих направлений определяются как HKL , $2(HKL)$, $3(HKL)$, $4(HKL)$...

Если, таким образом, заданы индексы двух узловых прямых, то, пользуясь ими как координатными осями, можно определить индексы любого узла. На рисунке 2.9 представлено индцирование точечных электронограмм по заданным индексам двух направлений (или координатам двух узлов, не лежащих на одном направлении).

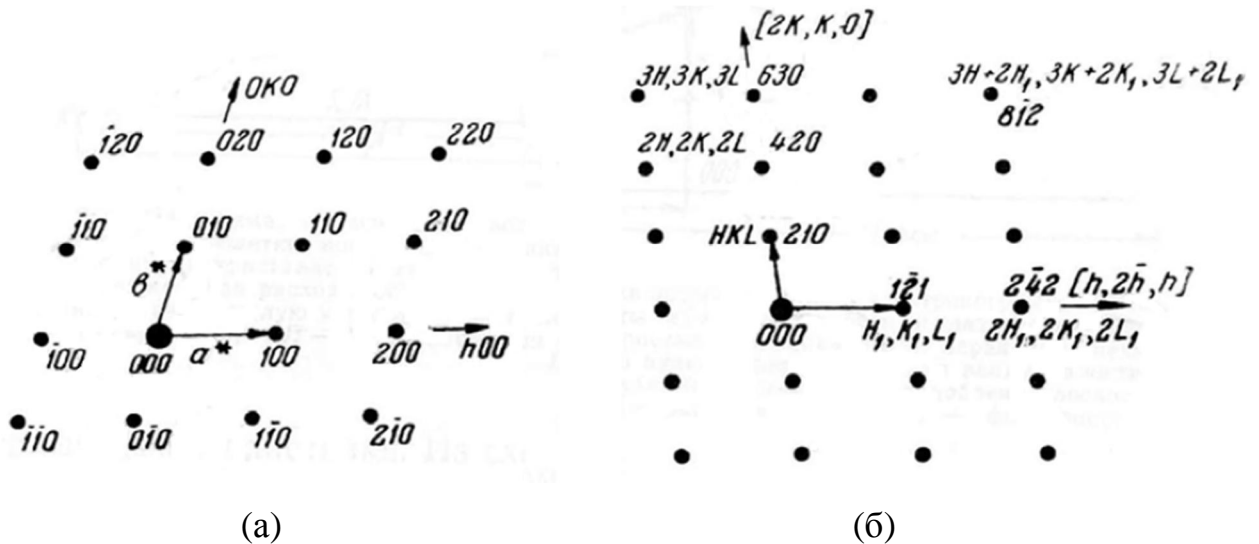


Рис. 2.9. (а) – координатная плоскость обратной решетки; (б) – некоординатная плоскость обратной решетки

В плоскости обратной решетки могут располагаться лишь такие узлы, индексы которых (HKL) содержат только две независимые переменные. В случае, если плоскость является координатной, третий индекс равен нулю; если плоскость не координатная, то индексы ее узлов связаны между собой каким-либо уравнением.

Точечные электронограммы обозначают общим символом рефлексов отражающих плоскостей (например, $HK1$, $HK0$ и т. д.), индексами оси зоны $[uvw]$ или индексами направления обратной решетки, перпендикулярного изображаемой плоскости обратной решетки.

Знания индексов двух направлений в плоскости обратной решетки достаточно для определения ориентировки кристалла. Часто ограничиваются установлением оси зоны $[uvw]$. [11]

2.3.5 Методика исследования спектров фотолюминесценции и фотопроводимости

Исследование спектров фотопроводимости полупроводников позволяет определить ширину запрещенной зоны – по границе поглощения или границе фотопроводимости.

В идеальном кристалле и без учета экситонных эффектов граница поглощения должна иметь хорошо определенное значение. Поглощение на межзонных переходах начинается с $h\nu = \Delta E_g$ и затем возрастает, обычно – по степенному закону, пропорционально $(h\nu - \Delta E_g)^n$, где n зависит от типа вещества и особенностей его электронного строения. Величину ΔE_g при этом можно определить экстраполяцией поглощения к нулю.

Многодолинные, непрямозонные полупроводники (напр. Si, Ge) имеют некоторые особенности: ширина запрещенной зоны существенно зависит от температуры, что приводит к сдвигу спектров; в довольно широкой области близ порога коэффициент поглощения мал, не превышает 10^3 см^{-1} , затем – более быстрый рост; длинноволновый край поглощения не аппроксимируется ни степенной функцией, ни экспоненциальной. В таких полупроводниках трудно найти очевидный критерий, позволяющий с хорошей точностью

определить ΔE_g . В них электроны в состояниях близ экстремумов зон имеют разные импульсы и потому поглощение возможно только при взаимодействии трех частиц, – электрона, фотона и фонона. Прямые переходы, двухчастичные, начинаются довольно далеко от края (области быстрого роста поглощения).

В прямозонных полупроводниках (арсенид галлия и CdS) наблюдается чисто экспоненциальный рост на три порядка, обусловленный экситонным поглощением. За ним следует более медленный рост.

Измерение коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$ – задача трудная и требует сложного оборудования для измерения коэффициента отражения $R(\omega)$. Зачастую можно измерить только пропускание, прозрачность образца как отношение интенсивностей прошедшего $I(\omega)$ и падающего $I_0(\omega)$ света:

$$T(\omega) = \frac{I(\omega)}{I_0(\omega)} = (1 - R(\omega))^2 \exp(-\alpha(\omega)d) \quad (2.28)$$

Доля поглощенного света может быть оценена как разность:

$$K = 1 - T = 1 - \frac{I}{I_0} = \frac{I_0 - I}{I_0} \quad (2.29)$$

График этой функции не учитывает отражение, быстро изменяющееся на краю собственного поглощения. Поэтому спектр только качественно характеризует спектра $\alpha(\omega)$.

Но оценить ширину запрещенной зоны можно по началу роста поглощения. Можно считать (хоть и весьма приближенно), что $\alpha(\omega) \approx 100 \text{ см}^{-1}$ при $h\nu = \Delta E_g$. В образце толщиной несколько десятков микрон при этом будет поглощено примерно 10% излучения. По этому признаку можно найти λ_0 , границу поглощения и величину $\Delta E_g = h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0} \approx \frac{1240}{\lambda_0}$, где λ_0 измеряется в нм, а ΔE_g в эВ.

В спектре фоточувствительности кристалла, как и в спектре поглощения, нет четко выраженной особенности при $h\nu = \Delta E_g$. Общепринят способ

определения ΔE_g по длине волны, при которой чувствительность достигает половины максимальной величины.

Для построения такого спектра можно считать, что спектральная чувствительность фотоприемника, фотоэлемента, постоянна во всей рабочей спектральной области. Тогда интенсивность падающего света пропорциональна величине I_0 , а поглощенного – величине $I_0 - I$. Это справедливо, если в длинноволновой области $I_0 - I \Rightarrow 0$. Однако и в области прозрачности образца, при $h\nu \ll \Delta E_g$, в спектре поглощения величина $I_0 - I \neq 0$.

Изучение приповерхностных слоев полупроводников позволяет понять особенности поверхностной рекомбинации и рекомбинации в области пространственного заряда, проследить за структурными изменениями в приповерхностной области полупроводника, изменениями энергетического спектра фотонов и плазмонов в ней, детектировать экситонные образования, донорно-акцепторные пары, различные дефекты. Проведение этих исследований в значительной степени облегчается из-за простоты изменения в очень широких пределах поверхностного потенциала. При этом возможны гашение или сдвиг по длине волны тех или иных люминесцентных полос. Большую информацию можно получить из временных и температурных зависимостей люминесценции, при изучении поляризационных эффектов.

В условиях освещения квантами с энергиями, превышающими ширину запрещенной зоны полупроводника (область собственного фундаментального поглощения полупроводника), в нем генерируются электронно-дырочные пары. Глубина поглощения света в полупроводнике, по порядку величины равная коэффициенту поглощения, варьируется, как обычно, в зависимости от длины волны излучения. [2]

ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА РОСТА И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОЛСТЫХ ПЛЕНОК СИЛИЦИДОВ КАЛЬЦИЯ Ca_2Si И Ca_3Si_4 , ВЫРАЩЕННЫХ НА ПОДЛОЖКАХ $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ И $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$

Силициды кальция Ca_2Si и Ca_3Si_4 являются одним из немногих полупроводниковых силицидов в системе Ca-Si, чьи свойства до настоящего времени мало исследовались, несмотря на возможность их использования в кремниевой электронике. Очевидно, это связано с наличием ряда особенностей в методике формирования и стабильности данных силицидов. Поэтому в этой главе будут рассмотрены и проанализированы различные схемы и процессы формирования тонких и толстых пленок силицидов кальция, а также условия эксперимента как факторы, влияющие на процессы роста. Исследования фазового состава методами ЭОС и СХПЭЭ будет представлено в разделе 3.1, а основные структурные и оптические свойства в разделах 3.2 и 3.4 соответственно.

3.1 Механизм формирования, морфология и электронная структура пленок силицидов кальция, выращенных методом реактивной эпитаксии при температурах 130 °С и 500 °С на модифицированных поверхностях кремния

Для изучения особенностей формирования тонких и толстых пленок силицидов кальция, были предложены различные схемы экспериментов. Процессы роста проводились на модифицированных поверхностях кремния, сформированных на монокристаллической подложке Si (111) 7×7 . В таблице 3.1 приведены основные параметры выращенных образцов. Как видно из таблицы 3.1, прежде чем приступить к формированию наногетероструктур силицидов кальция, в ряде экспериментов предварительно формировался слой прекурсора Mg_2Si .

Таблица 3.1. Основные параметры образцов, выращенных на модифицированных поверхностях кремния

Образец	Подложка	Предварительный слой	Метод формирования	Температура подложки, °С	Защитный слой Si (толщина), нм	$\sum d_{Ca}$, нм
№1	КЭФ- 7.5	Mg ₂ Si	РЭ	130	8	7.5
№4	КДБ- 45	–	РЭ	500	89.7	34.1
№5	КДБ- 45	–	РЭ	130	16.5	63.5
№6	КДБ- 45	Mg ₂ Si	РЭ	130	–	142

Для этого, в случае образца №1, была выбрана подложка Si(111) *n*-типа с сопротивлением 7.5 Ом·см. Осаждение Mg проводилось при КТ на подложку Si (111) 7×7, после чего пленка отжигалась в диапазоне температур 130-210 °С с шагом в 20 °С. Следующим этапом формирования структуры было осаждение Ca со скоростью $v_{Ca} = 0.25$ нм/мин (толщина осаждаемого слоя $d_{Ca} = 7.5$ нм) при температуре подложки 130 °С, затем пленка покрывалась защитным слоем кремния, толщиной $d_{Si} = 8$ нм при КТ ($v_{Si} = 1.74$ нм/мин).

Рост образца №5 производился путем многослойного формирования силицида кальция Ca₂Si. Первоначально Ca осаждался на монокристаллическую подложку Si (111) при температуре 130 °С. На следующем этапе поверхность образца покрывалась при КТ аморфным слоем Si, после чего снова производилось осаждение Ca. Толщины формируемых слоев Si и Ca на каждом из этапов были различны. Суммарная толщина осажденного Ca составляет 63,5 нм. В целях предотвращения поверхности пленки от процессов окисления, после формирования многослойной структуры образец покрывался защитным слоем Si толщиной $d_{Si} = 16,5$ нм ($v_{Si} = 5.5$ нм/мин).

Образцы №4 и №6 были также выращены на предварительно сформированном слое Mg₂Si. Однако в этих экспериментах использовалась подложка *p*-типа Si(111) 7×7 с сопротивлением 45 Ом·см. Отличительная особенность формирования образца №4 состоит в том, что эпитаксия Ca производи-

лась при температуре подложки 500 °С. Суммарная толщина осажденного слоя Ca составляет 34.1 нм, а покрывающего аморфного слоя кремния $d_{Si}=89.7$ нм. Процесс роста образца №6 осуществлялся послойно при температуре 130 °С. Таким образом, была сформирована структура из пяти слоев. Общая схема формирования мультислойной наногетероструктуры представлена на рисунке 3.1. Первым этапом схемы формирования является сверхвысоковакуумная очистка. Для этого проводилась серия из 3-5 вспышек при температуре подложки $T=1250$ °С и времени разогрева $t=1-3$ с. На втором этапе формировали слой прекурсора, на который в дальнейшем осаждали слои Ca и Si. Короткий отжиг, обозначенный на схеме как третий этап формирования мультислойной структуры, проводился в образце №6 после роста слоя Mg (толщина осаждаемого слоя $d_{Mg}=13$ нм) в течение двух минут для каждого слоя, при температуре 100 °С. Последним этапом в ряде экспериментов было осаждение покрывающего защитного слоя Si.

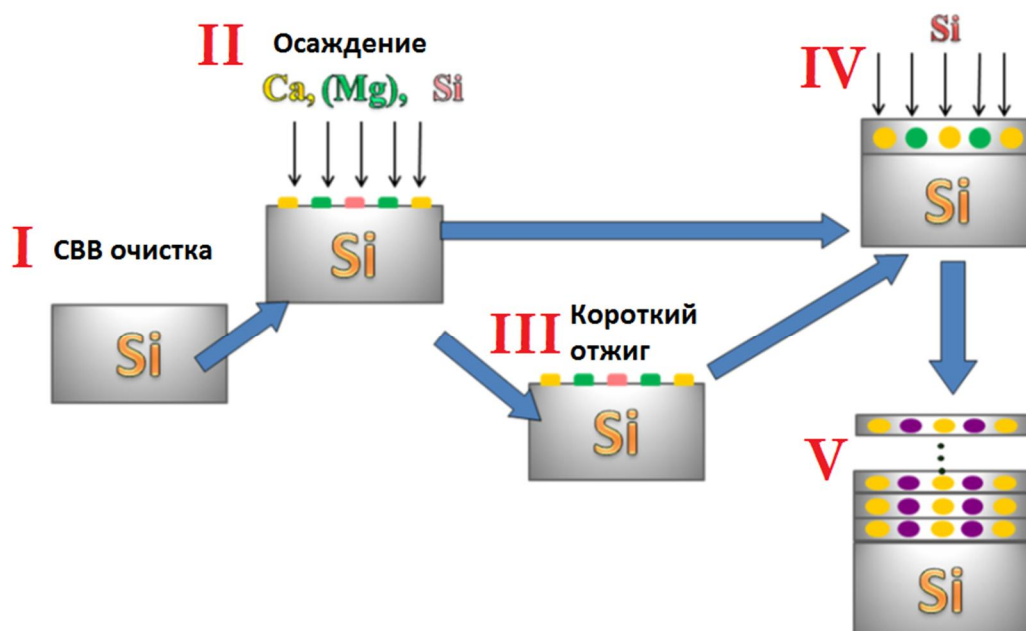


Рис.3.1. Общая схема формирования мультислойной наногетероструктуры

Каждый этап формирования пленок контролировали методами ЭОС и СХПЭЭ. Рассмотрим результаты зарегистрированных спектров для

выращенного образца №6 (Рис. 3.2). Спектры ХПЭЭ и ЭОС для атомарно-чистой подложки кремния приведены на рис. 3.2 для сравнительного анализа.

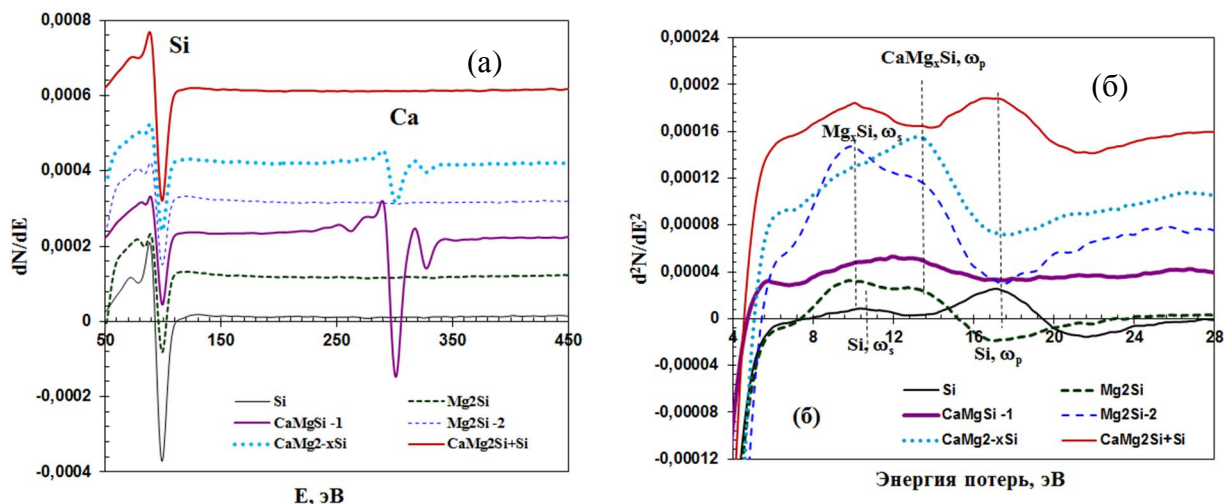


Рис. 3.2. Спектры Ожэ (а) и ХПЭЭ (б) для различных этапов формирования образца №6

Первоначально Ca осаждался на предварительно сформированный слой объемной фазы $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$. На этом этапе происходит формирование силицида с высокой концентрацией Ca и малой концентрацией Mg. Образование широкого плазмона (Рис. 3.2 (б)) с малой интенсивностью свидетельствует о формировании разупорядоченной силицидной фазы.

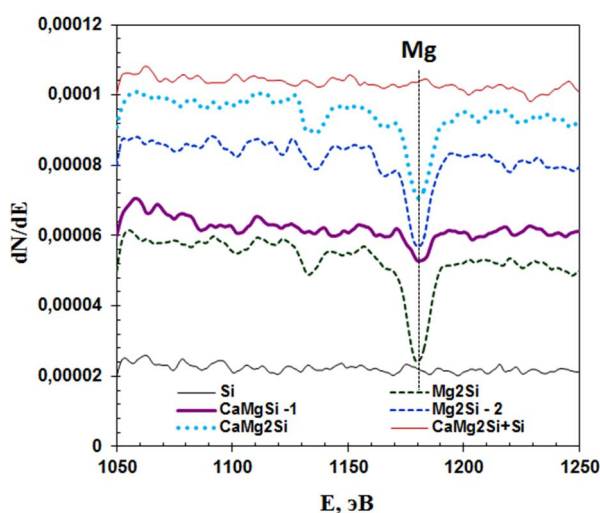


Рис. 3.3. Подробные спектры Ожэ в диапазоне энергий 1050-1250 эВ для различных этапов формирования образца №6

Второй этап формирования слоя Mg_2Si и осаждение Ca ($d_{\text{Ca}}=18.9$ нм) приводит к формированию силицида с низкой концентрацией Ca и высокой концентрацией Mg. Уменьшение концентрации Ca в 3.55 раз возникает вследствие диффузии атомов Ca в первый силицидный слой. Положение объемного плазмона на спектрах ХПЭЭ для второго этапа составляет 13.6 эВ, что объясняется основным вкладом от Mg_2Si . На

последнем этапе формирования образца, силицидный слой зарастивался аморфным слоем Si при комнатной температуре и по результатам ЭОС и СХПЭЭ следов Ca либо Mg (Рис. 3.3) на поверхности образца не оставалось.

Эксперимент по формированию мультислойной структуры проводился и на образце №5. Пленка осаждалась на предварительно сформированный при комнатной температуре аморфный слой Si, путем осаждения Ca при температуре подложки 130 °С. Скорость осаждения кальция составляла $v_{Ca}=0.38$ нм/мин.

На втором, третьем, четвертом, пятом и шестом этапах повторялось осаждение Ca и Si. Условия роста на всех этапах формирования образца №5 были одинаковы. Общая толщина Ca в выращенной пленке составляла 70 нм, а Si – 60 нм. Соотношение толщин d_{Ca}/d_{Si} сохранялось со второго по шестой этап осаждения.

Рассмотрим теперь подробно по данным Ожэ и ХПЭЭ процесс роста слоев. На рис. 3.4 представлены результаты ЭОС и СХПЭЭ для образца № 5.

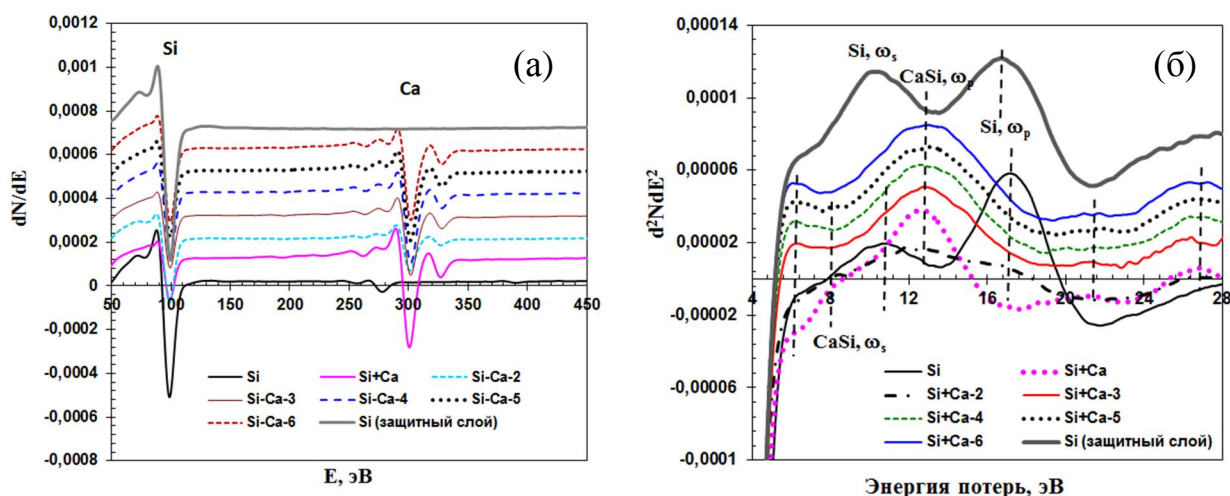


Рис. 3.4. Спектры Ожэ (а) и ХПЭЭ (б) для различных этапов формирования образца №5. Шесть этапов формирования пронумерованы арабскими цифрами (1-6)

На первом этапе роста (Si+Ca) осаждался Ca ($d_{Ca} = 14$ нм) при 130 °С на предварительно сформированный аморфный слой Si с толщиной $d_{Si} = 16.5$ нм. По данным ХПЭЭ (Рис.3.4 (б)) пленка имеет объемный плазмон 13 эВ и поверхностный плазмон 8.5 эВ. По данным ЭОС максимальное соотношение

интенсивностей $I_{Si}/I_{Ca} = 1.78$ наблюдалось для первого этапа осаждения Ca (Рис. 3.4 (а)).

Это соотношение увеличивалось до 2.0 и сохранялось со второго по шестой этапы осаждения кальция и кремния, что приблизительно соответствует составу Ca_2Si с хорошим кристаллическим качеством. [54] ХПЭЭ спектры также сохраняют положения объемного и поверхностного плазмонов, но их ширина увеличивается, что соответствует ухудшению кристаллического качества пленки силицида. Пики 22 эВ и 26.8 эВ можно не рассматривать, поскольку они являются, соответственно, двукратными пиками поверхностного и объемного плазмонов силицида кальция с составом близким к Ca_2Si .

После осаждения последнего (защитного) слоя Si при КТ, с интенсивными поверхностным и объемным плазмонами, была сформирована двойная гетероструктура кремний – силицид кальция - кремний без каких либо следов Ca на поверхности по данным ЭОС (Рис. 3.4 (а)). Этот факт свидетельствует о формировании довольно гладкого покрывающего слоя Si поверх силицида кальция с составом близким к Ca_2Si . Сдвиг объемного плазмона Si с 17.2 эВ на 16.5 эВ (Рис. 3.4 (б)) доказывает рост мелкодисперсной поликристаллической пленки Si поверх слоя силицида Ca.

После выгрузки образцов из ростовой СВВ камеры проводились исследования морфологии сформированных поверхностей. На рисунке 3.5 представлены изображения поверхности образца №6, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии.

Среднеквадратичная шероховатость поверхности выращенной пленки составляет $\sigma_{rms}=17.9$ нм. Верхний слой состоит из крупных (220-250 нм) и маленьких (75-80 нм) зерен. Большинство крупных зерен состоит из маленьких (30-35 нм). Концентрация крупных зерен составляет величину $6 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$, а маленьких зерен - $9 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$.

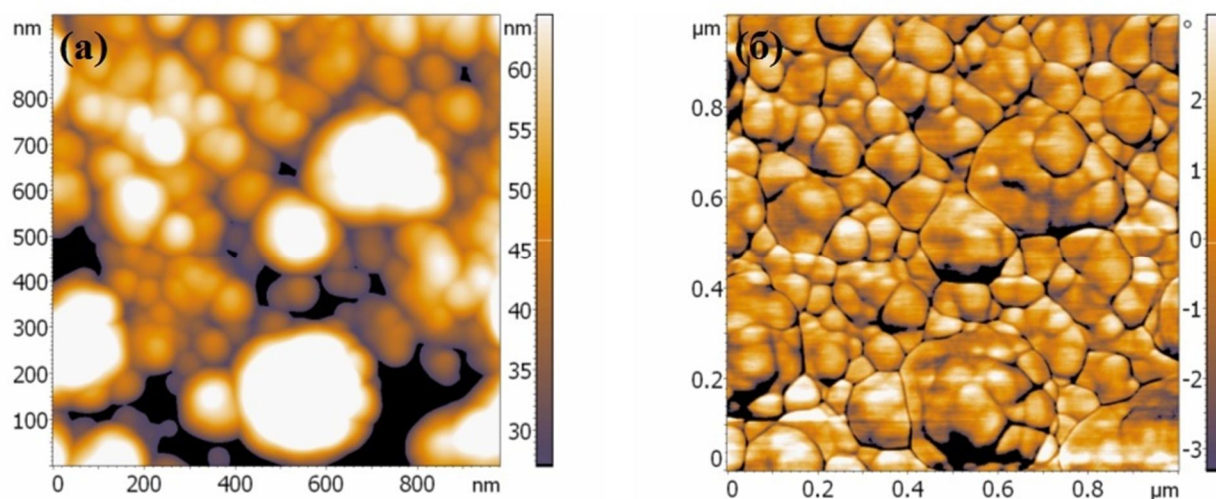


Рис. 3.5. Рельеф поверхности образца №6 по данным АСМ в полуконтактном (а) и фазовом (б) режиме

По данным АСМ для образца №5 (Рис. 3.6) среднеквадратичная шероховатость поверхности достаточно высока $\sigma_{\text{rms}}=10.5\text{nm}$.

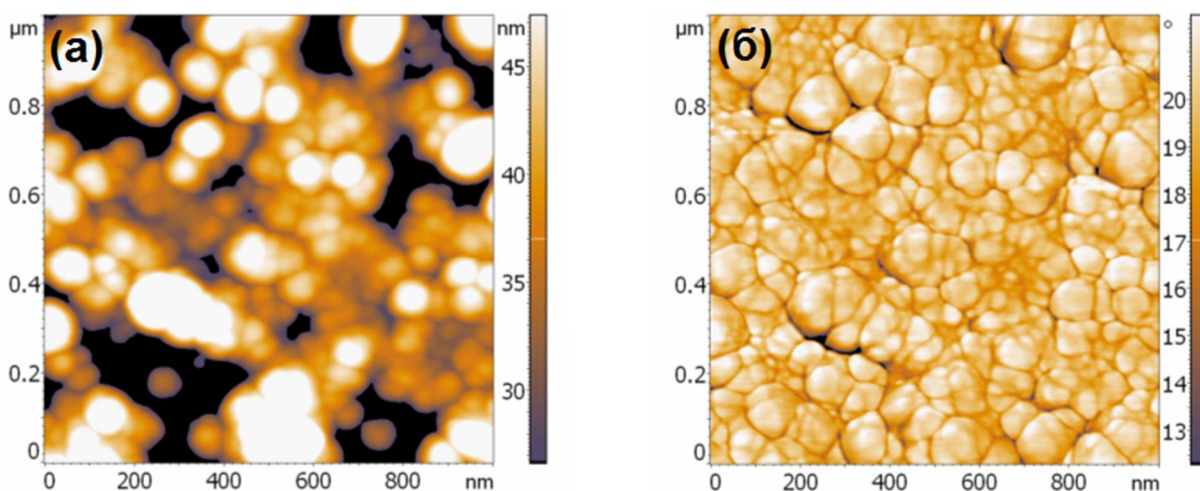


Рис. 3.6. Рельеф поверхности образца №5 по данным АСМ в полуконтактном (а) и фазовом (б) режиме

Поверхность образца состоит из нанокристаллитов двух типов: больших(120-130 нм) и маленьких (75-80 нм). Концентрация больших нанокристаллитов $3 \times 10^9 \text{см}^{-2}$, а маленьких - $4 \times 10^{10} \text{см}^{-2}$. Нанокристаллиты с малыми размерами не имеют огранки, а нанокристаллиты с большими размерами имеют некоторую огранку и резкие границы. Более четко этот факт

наблюдается в фазовом контрасте АСМ изображения (Рис. 3.6(б)). Таким образом, можно предположить, что из-за низкой температуры формирования (130 °С), аморфный слой кремния вырос поверх силицида Са без дополнительной диффузии и перемешивания атомов кальция, поскольку после формирования покрывающего слоя Si на спектрах Ожэ нет каких-либо следов Са (Рис. 3.4(а)).

3.2 Формирование, состав и морфология пленок Ca_3Si_4 , выращенных методами реактивной и твердофазной эпитаксии на Si (111) 7×7

Целью данной части работы было исследование при повышенных температурах подложки (500 °С) формирования силицидной фазы, обладающей повышенным содержанием кремния и имеющей состав, близкий к Ca_3Si_4 . Для этого часть образцов (№2, №3, №7 - №10) выращивалась на монокристаллической подложке Si (111) 7×7 p-типа сопротивлением 45 Ом·см. Основные параметры данной серии выращенных образцов представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Основные параметры образцов, выращенных на монокристаллической подложке Si (111) 7×7

Образец	Метод формирования	Подложка	Σ_{dCa} , нм	v_{Ca} , нм/мин (температура подложки)	Σ_{dSi} , нм	v_{Si} , нм/мин (температура подложки)	Толщина защитного слоя Si, нм
№2	РЭ+десорбция+ТФЭ	КДБ-45	172	0.64 (500 °С)	32	1.59 (20 °С)	32
№3	РЭ	КДБ-45	75.6	0.42 (500 °С)	–	–	–
№7	РЭ	КДБ-45	102.6	1.14(500 °С)	247.5	5.5 (500 °С)	82.5
№8	РЭ	КДБ-45	76	2.06(500 °С)	–	–	–
№9	РЭ	КДБ-45	30	0.92 (500 °С)	–	–	–
№10	РЭ	КДБ-45	3	0.3 (500 °С)	–	–	–

Следует отметить особенность в формировании образца №2: прежде чем пленка Ca была покрыта защитным слоем Si, проводились исследования температурной стабильности методом дифференциальной отражательной спектроскопии. Для этого, в процессе регистрации спектра, пленка отжигалась при температуре 500 °С в течение 30 минут. Только после этой процедуры проводилось наращивание слоя Ca тонким слоем Si ($d_{Si} = 30$ нм) при комнатной температуре и отжиг образца при 500 °С в течение 10 минут.

Для образцов №8, №9 и №10 формирование защитного покрывающего слоя кремния не производилось, а толщины Ca были $d_{Ca} = 76, 30, 3$ нм, соответственно. Образец №7 был сформирован тройным осаждением Ca (34 нм) при 500 °С на Si(111)7×7 (первый этап) и на сформированные при 500 °С поликристаллические слои кремния толщиной 82 нм. Общая толщина Ca была порядка 102 нм. Последним слоем в образце №7, осажденным для защиты от окисления, был слой кремния.

Рассмотрим теперь поэтапно процесс формирования образца №7. На различных стадиях осаждения Ca на Si(111)7×7 при 500 °С происходило формирование силицида Ca, обогащенного кремнием. Состав верхнего слоя силицида зависел от толщины осажденного слоя Si. Первый силицидный слой имеет объемный плазмон 14.8 эВ по данным ХПЭЭ (Рис. 3.7 (б)) и максимальную концентрацию Ca по данным ЭОС (Рис. 3.7 (а)), что близко по величине для пленки с составом Ca_3Si_4 .

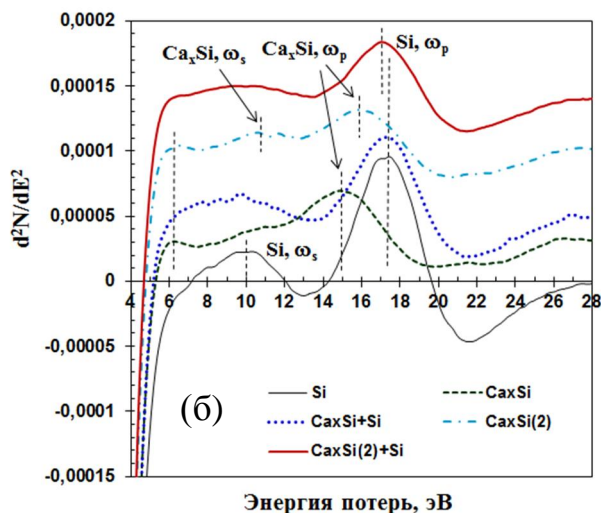
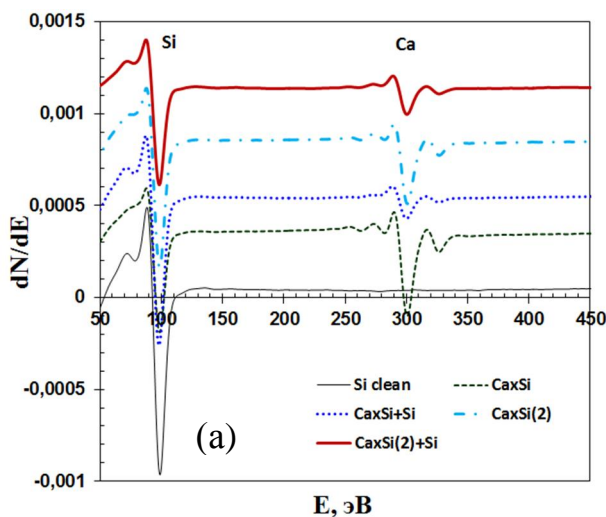


Рис. 3.7. Спектры Ожэ (а) и ХПЭЭ (б) для различных этапов формирования образца №7.

На второй стадии формирования в составе преобладает Si, поскольку объемный плазмон имеет большую ширину, чем у монокристаллического кремния. В третьем слое силицида Ca на спектрах ХПЭЭ (Рис.3.7(б)) виден вклад от формирования островков Si_nа поверхности. Последний слой силицида Ca, покрытый слоем Si, имеет поверхностный и объемный плазмоны от поликристаллического кремния. Однако по данным ЭОС пик Ca также наблюдался, что соответствует сегрегации силицида Ca или разрыву кремниевого слоя.

Результаты измерений спектров Ожэ и ХПЭЭ для образцов №8, №9 и №10 сведены на общих графиках для проведения сравнительного анализа и представлены на рис. 3.8. После осаждения 3 нм кальция на кремний образовались островки силицида кальция, что доказано появлением на спектре ЭОС (Рис. 3.8(а)) пика кальция с энергией 299 эВ и изменением тонкой структуры ожэ-пика кремния, характерной для образования связей Si-Ca.

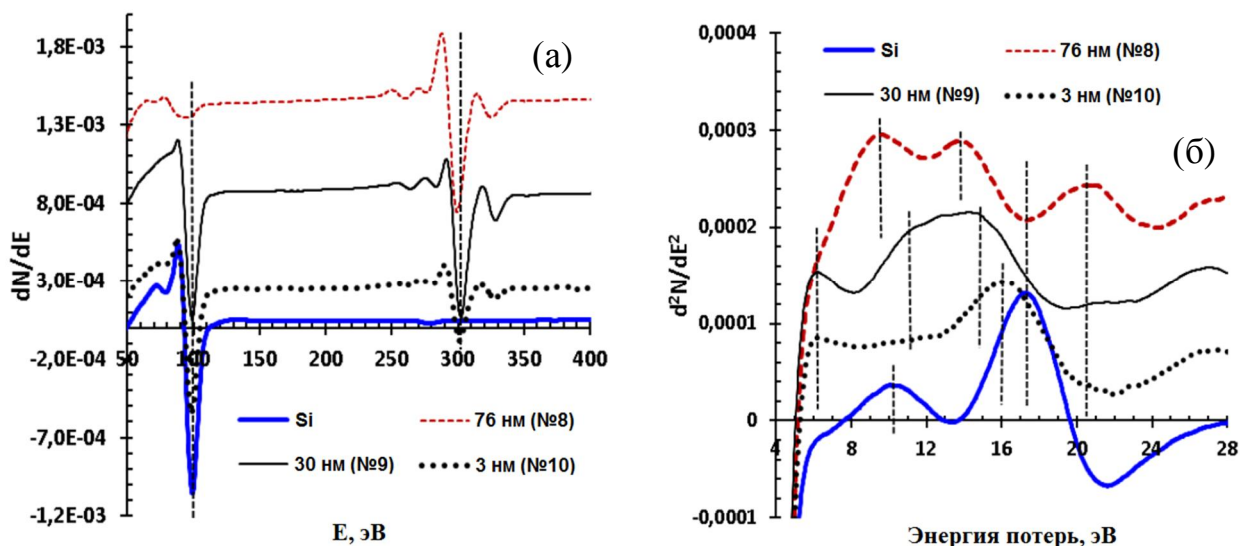


Рис. 3.8. Спектры Ожэ (а) и ХПЭЭ (б) для подложки Si(111) 7×7 с атомарно-чистой поверхностью и пленок с толщиной Ca 3, 30 и 76 нм (образцы №10, №9 и №8 соответственно)

Образовавшиеся островки силицида кальция занимают малую долю поверхности. Это следует из анализа спектров ХПЭЭ (Рис. 3.8(б)). Основной вклад дает объемный плазмон кремния 17.2 эВ, а поверхностный плазмон кремния (10.2 эВ) уменьшился по амплитуде и сместился в сторону больших энергий, что подтверждает разупорядочение поверхности кремния вследствие образования островков силицида кальция. Объемный плазмон образца смещен из положения 17.1 эВ, характерного для кремния, в сторону меньших энергий (16.0 эВ) и уширен с низкоэнергетической стороны, что подтверждает формирование, наряду с кремниевым плазмоном, объемного плазмона силицида кальция с положением близким к 14.6-14.8 эВ, а также межзонного пререхода 6.2 эВ, которые обычно наблюдаются для толстой пленки силицида кальция с составом Ca_3Si_4 . [53] Поэтому сформированные островки силицида кальция имеют состав близкий к Ca_3Si_4 . Увеличение толщины осажденного слоя кальция до 30 нм привело к образованию сплошной пленки силицида кальция. Это подтверждается, в первую очередь, спектром ХПЭЭ (Рис. 3.8(б)), на котором доминируют два пика: поверхностный плазмон с энергией 11.2 эВ и объемный плазмон 14.8 эВ, а также межзонный переход с возросшей амплитудой при энергии 6.2 эВ, что характерно для пленок Ca_3Si_4 . [53] Вклад от объемного и поверхностного плазмонов кремния отсутствует, что также подтверждает формирование сплошной пленки Ca_3Si_4 . Однако, увеличение до 76 нм толщины осажденного при температуре 500 °С слоя кальция не привело к формированию сплошной пленки Ca_3Si_4 , как это наблюдалось ранее в нашей работе. [53] Такой характер поведения системы мы связываем с большей величиной скорости осаждения кальция 2 нм/мин, что примерно в 5 раз больше по сравнению с 0.42 нм/мин в работе [53]. Это привело к изменению стехиометрии в растущем слое силицида кальция за счет низкой скорости диффузии кремния из подложки в растущую пленку силицида кальция. Данный вывод подтверждается данными ЭОС (Рис. 3.8(а)). На поверхности пленки не просматривается заметная интенсивность пика кремния, а пик кальция

смещен в сторону меньших энергий на 1-1.5 эВ, что свидетельствует о неполном реагировании атомов кальция с кремнием. На спектре ХПЭЭ (Рис. 3.8(б)) отсутствует вклад межзонного перехода 6.2 эВ, характерного для Ca_3Si_4 . [53] Положение поверхностного (9.8 эВ) и объемного (12.6 эВ) плазмонов также не соответствуют силициду кальция с составом Ca_3Si_4 . [53] При этом пики имеют заметную амплитуду и малую полуширину, что свидетельствует о гладкой поверхности и однофазности выросшего силицида. Следовательно, выросшая пленка силицида имеет в приповерхностной области состав, обогащенный кальцием. При увеличении толщины осажденного кальция он не весь успевает прореагировать с диффундирующим из подложки кремнием и поверхностный слой обогащен кальцием. Поэтому для увеличения толщины силицида кальция с составом близким к Ca_3Si_4 при сохранении температуры подложки в 500 °С необходимо снижать скорость осаждения кальция до 0.4 – 0.5 нм/мин, что обеспечивает реагирование с кремнием в процессе осаждения кальция и формирование силицида кальция с составом близким к Ca_3Si_4 .

Перейдем теперь к рассмотрению морфологических особенностей поверхности выращенных пленок силицида кальция. Рельеф поверхности образца №7, закрытого на последнем этапе слоем кремния при 500 °С, представлен на рис. 3.9.

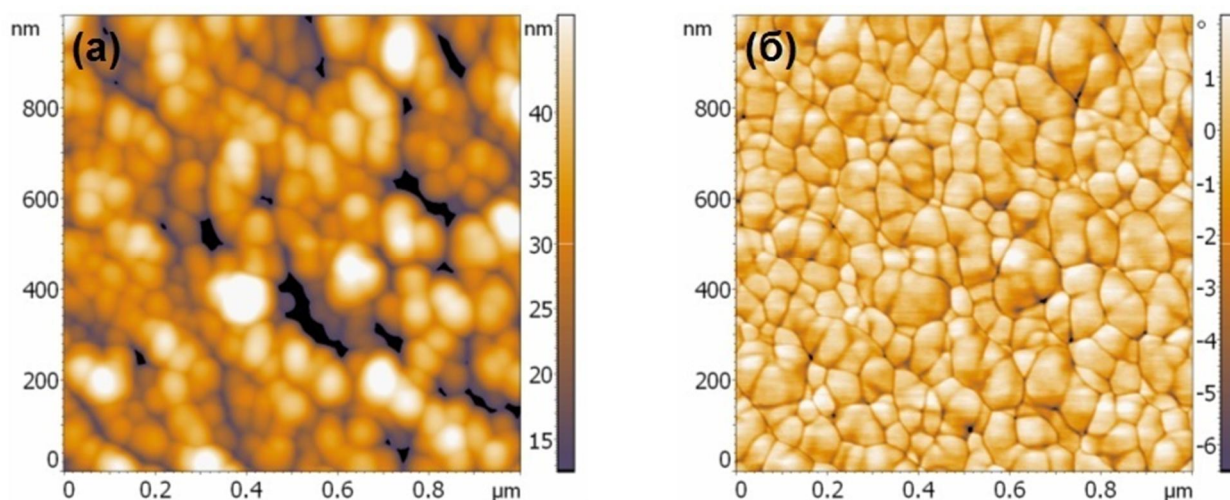


Рис. 3.9 Рельеф поверхности образца №7 по данным АСМ в полуконтактном (а) и фазовом (б) режиме

На поверхности имеется два типа зерен (40-60 нм и 100-150 нм), но у них у всех есть резкие границы и огранка, что согласуется с кристаллизацией верхнего слоя Si. Часть силицида Ca близка к поверхности, поэтому на Ожэ спектрах наблюдается маленький пик Ca (Рис. 3.7 (а)). Среднеквадратичная шероховатость пленки $\sigma_{\text{rms}} = 8.56$ нм. Концентрация крупных зерен равна $1 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, а маленьких - $2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Таким образом, можно заключить, что состав образца не является гомогенным из-за изменяющихся условий роста Ca и Si. Поверхность образца имеет меньшую шероховатость, из-за изменений условий роста Ca и Si при 500 °С и увеличивающейся диффузии атомов Si и Ca, по сравнению с образцом № 5.

Поверхность образца №10 (Рис. 3.10 (а)) по данным АСМ покрыта островками с размерами 40-80 нм, высотой 3-4 нм и плотностью $1 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$. Сформированные островки занимают порядка 5% поверхности. Увеличение толщины Ca до 30 нм приводит к формированию сплошной пленки силицида Ca (образец №9) со среднеквадратичной шероховатостью $\sigma_{\text{rms}}=1.7$ нм (Рис. 3.10 (б)).

Образец №8 (толщина кальция 3 нм) имеет большой рельеф со среднеквадратичной шероховатостью $\sigma_{\text{rms}}=4.8$ нм по данным АСМ (Рис. 3.10 (в)), чем образец №9 с пленкой силицида Ca толщиной 30 нм (Рис. 3.10 (б)) из-за трехмерного механизма роста покрывающего слоя кремния. Но при меньшей скорости осаждения (0.4 нм/мин) формируется такая же непрерывная и более гладкая силицидная пленка ($\sigma_{\text{rms}}=3.4$ нм) (Рис. 3.10(г)).

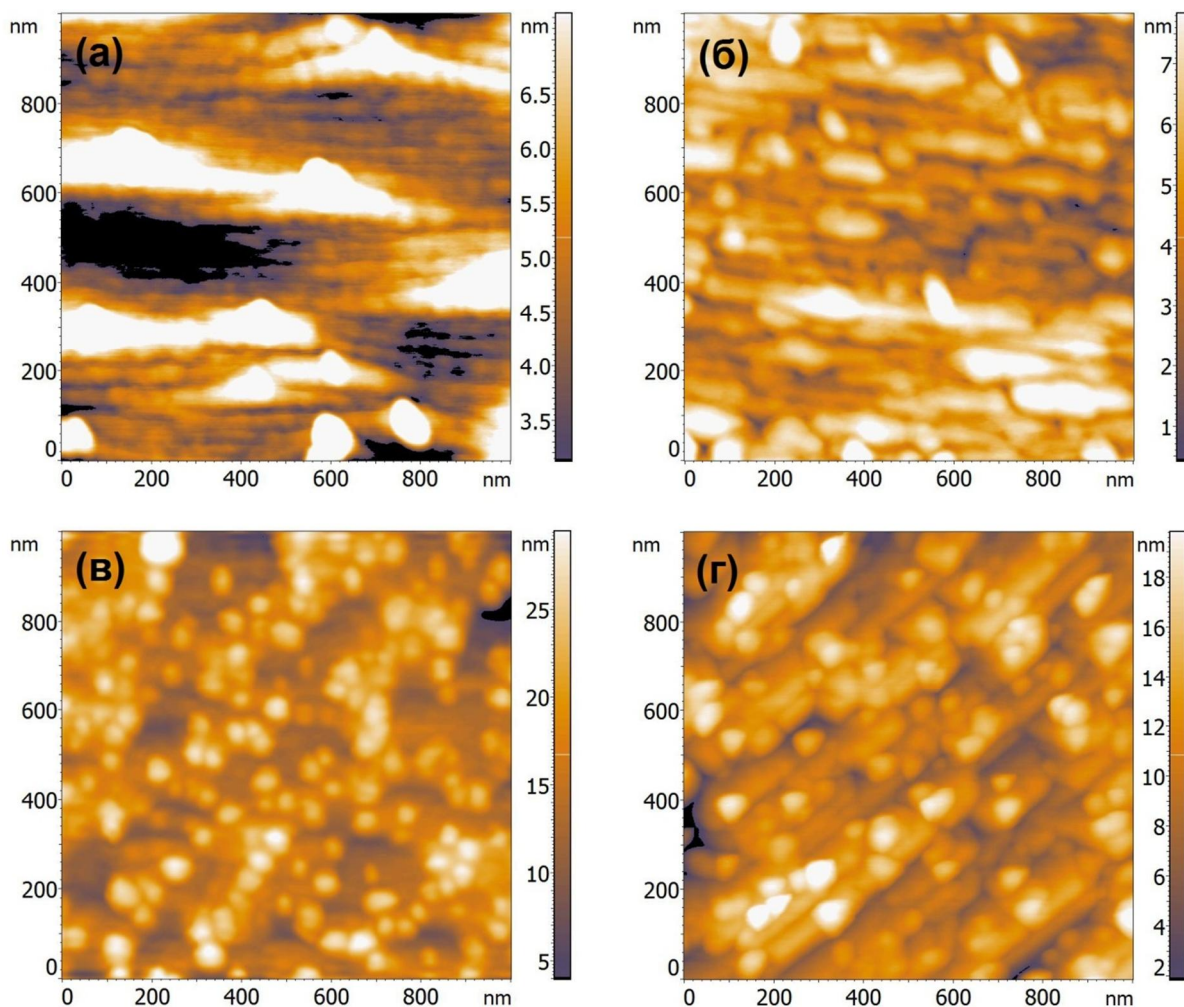


Рис. 3.10. Рельеф поверхности образца №10 (а), №9 (б), №8 (в) и №3 (г)

Морфология выращенного образца №2 представлена на АСМ изображении (Рис. 3.11 (а)).

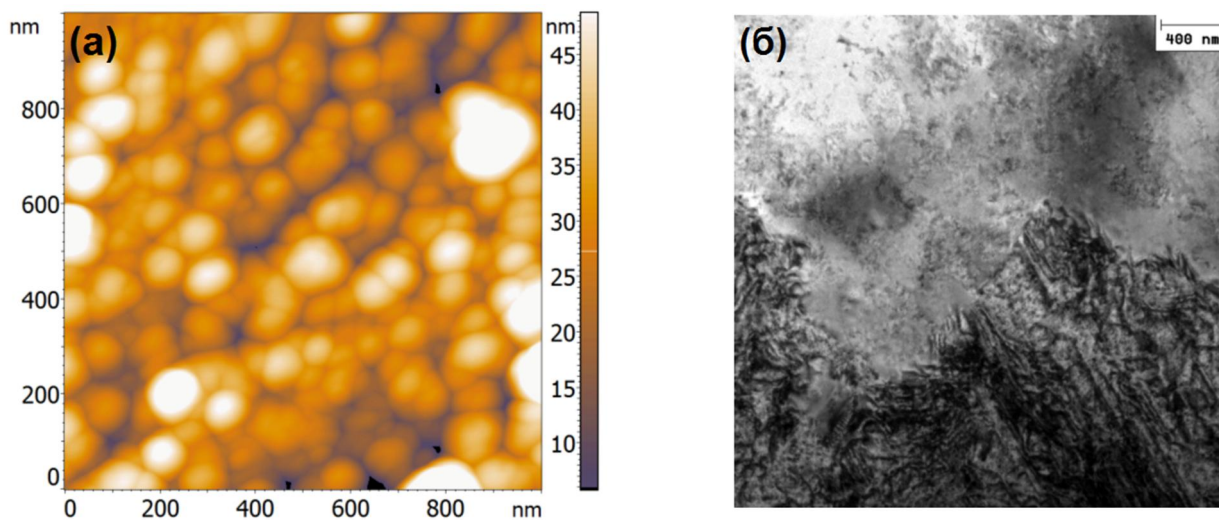


Рис.3.11. Рельеф поверхности образца №2 (а); планарное ПЭМ изображение толстого и тонкого слоя силицида Са (образец №2) около края образца (б).

Шероховатость поверхности сильно увеличивается до $\sigma_{\text{rms}}=10.6$ нм. Основываясь на результатах АСМ (Рис. 3.11 (а)) было установлено, что поликристаллический кремний вырос поверх пленки силицида кальция. После утонения образца его кристаллическая структура была исследована методом ПЭМ в планарной геометрии.

Замечено, что пленка силицида Са имеет некоторую текстуру (Рис. 3.11 (б)) в толстой части пленки, которая недостаточно прозрачна для ПЭМ. Однако удалось получить картину просвечивающей микродифракции от выбранной тонкой части пленки. Полученное изображение ПМД представлено на рис. 3.12.

Картина ПМД содержит рефлексы от подложки Si (111) и дифракционные кольца от зерен поликристаллической пленки силицида Са. Невозможно выделить предпочтительные ориентации в этих зернах. Расчет картины ПМД позволил установить размеры этих колец в планарной геометрии (0.154, 0.131, 0.253, 0.313 нм в соответствии с интенсивностью), после чего мы сопоставили эти размеры с известными на сегодняшний день 5 силицидами кальция (Ca_2Si , CaSi , Ca_5Si_3 , $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$, CaSi_2), включая изоморф-

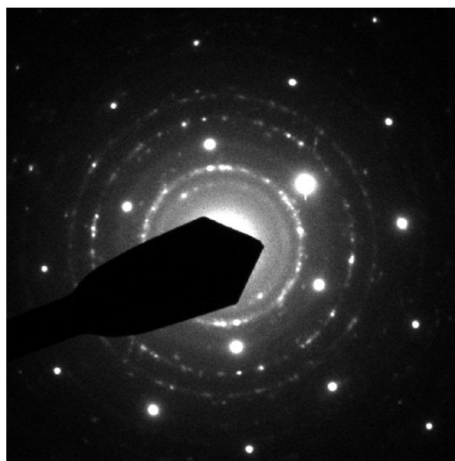


Рис. 3.12. Картина ПМД от тонкой части пленки образца №2

ные фазы в стандартной базе данных. [74] Точные соответствия не были найдены. Также не смогли подобрать, по крайней мере, приближенных совпадений, соответствующих распределению интенсивности расстояний ни с одним из известных силицидов Са. Таким образом, методом исключения мы можем утверждать, что выращенная пленка силицида кальция не относится ни к одному из известных силицидов кальция, состоит из поликристаллических зерен с некоторой текстурой по данным АСМ и поэтому может быть отнесена к пленке с составом Ca_3Si_4 , который был предположен из анализа состава и не-

известной электронной структуры, полученной другими *insitu* и *exsitu* методами.

3.3 Определение диапазона температурной стабильности пленки Ca_3Si_4 на Si(111) методом дифференциальной отражательной спектроскопии

В этом пункте представлены результаты исследования температурной стабильности пленки силицида Ca (толщина кальция $d_{\text{Ca}}=172$ нм) на образце №2 методом дифференциальной отражательной спектроскопии. Скорость осаждения Ca в процессе формирования пленки составляла $v_{\text{Ca}}=0.64$ нм/мин. На зарегистрированном после осаждения Ca на Si подложку при $T=500$ °C спектре ДОС (Рис. 3.11 (а)) наблюдаются пики 2.0 и 2.2 эВ.

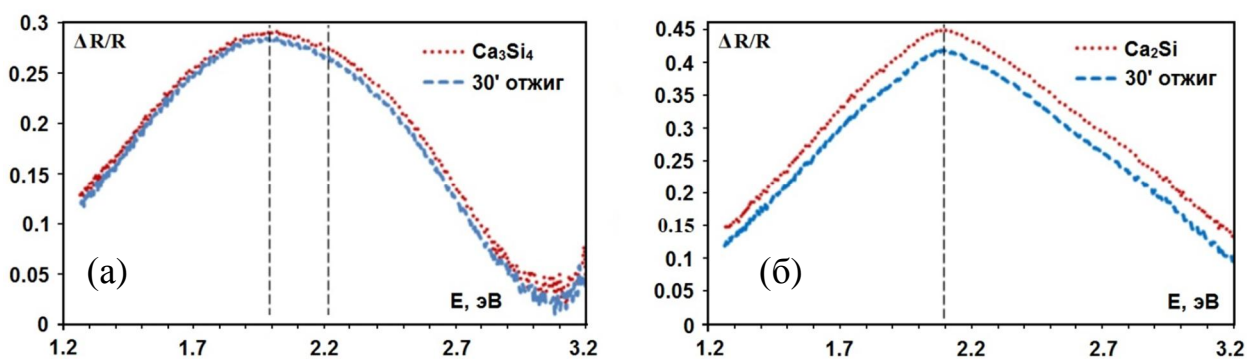


Рис. 3.11. (а) Спектры ДОС для пленки образца №2, и после десорбции Ca из этой пленки при $T=500$ °C в течение 30 минут. (б) Спектры ДОС для пленки образца №6 и после десорбции Ca из этой пленки при $T=130$ °C в течение 30 минут

Наличие пиков на спектре ДОС указывает на формирование полупроводникового вещества. Указанные пики не наблюдаются в ДОС спектре для поликристаллического кремния. Для сравнительного анализа на рисунке 3.11 (б) представлен ДОС спектр полупроводникового силицида Ca_2Si , сформированного на образце №6. Такая форма спектра, положение и интенсивность пика согласуется с данными работы [52]. Форма спектра, полученная для образца №2, отлична от спектра Ca_2Si , имеющего единственный пик при 2.1 эВ.

Поэтому представленный на рис. 3.11 (а) спектр ДОС не относится ни к поликристаллическому Si, ни к Ca_2Si . Таким образом, сформированное при $T=500\text{ }^\circ\text{C}$ вещество является другим (высокотемпературным) полупроводниковым силицидом Ca с большей концентрацией Ca, близким к составу Ca_3Si_4 .

Отжиг пленки этого силицида при $T=500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 минут привел к уменьшению ДОС сигнала (Рис. 3.11 (а)). Причиной этому может быть уменьшение толщины пленки в процессе десорбции атомов Ca из нее, либо фазовый переход этого силицида Ca в другую фазу. В случае десорбции атомов Ca из пленки, форма спектра ДОС не изменяется, но уменьшается ДОС сигнал. Чем больше уменьшение ДОС сигнала, тем больше уменьшилась толщина пленки, следовательно, сильнее десорбция Ca. В процессе отжига при $500\text{ }^\circ\text{C}$ ДОС сигнал немного уменьшается. Таким образом, десорбция Ca ничтожно мала и мы можем утверждать о высокой температурной стабильности пленки Ca_3Si_4 на Si подложке при данной температуре формирования. Отжиг пленки силицида Ca_2Si (образец №6) при $T=130\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 минут привел к заметному уменьшению ДОС сигнала, но форма спектра ДОС не изменилась (Рис.3.11(б)). Это свидетельствует о заметной десорбции атомов Ca из пленки силицида Ca_2Si при $T=130\text{ }^\circ\text{C}$. Учитывая экспоненциальный рост скорости десорбции Ca при увеличении температуры, можно предположить, что при $T=500\text{ }^\circ\text{C}$ скорость десорбции Ca из пленки силицида Ca_2Si очень высока, поэтому этот силицид разрушится и сформируется высокотемпературный силицид с меньшим содержанием Ca.

После исследования температурной стабильности толстая пленка силицида Ca была покрыта тонким слоем Si ($d_{\text{Si}}=30\text{ нм}$) при комнатной температуре и отожжена при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 минут.

3.4 Оптические функции тонких и толстых пленок силицидов кальция на кремнии по данным оптической спектроскопии

В данном разделе представлены результаты исследования оптических свойств тонких и толстых пленок силицидов кальция, выращенных как на монокристаллической подложке Si (111) 7×7 , так и на модифицированных поверхностях кремния. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС), зарегистрированные для образцов №1, №3 и №4, а также спектры для чистого кремния и пленки Mg_2Si , приведенные для сравнительного анализа, представлены на рисунке 3.12. Образец №1, выращенный на слое Mg_2Si на Si

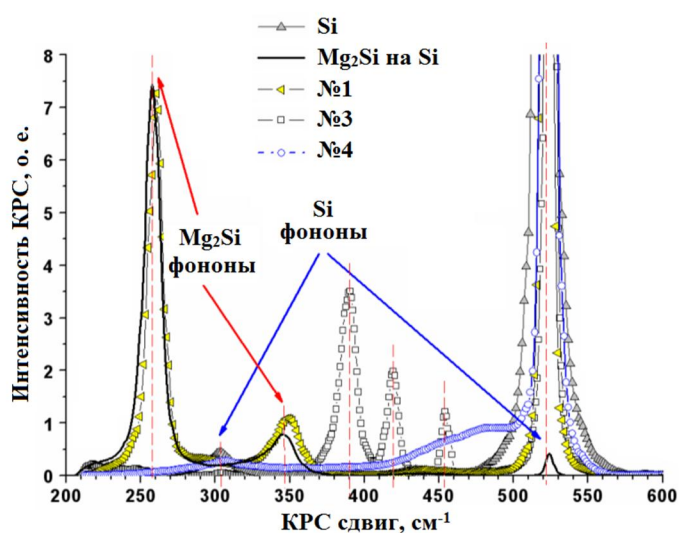


Рис. 3.12. Спектры КРС для Si, пленки Mg_2Si и образцов №1, №3 и №4

двуемого образца немного сдвигается. Это происходит вследствие наложения пиков от Ca_2Si и Mg_2Si , поэтому он еще и немного расширен по сравнению с тем же пиком для Mg_2Si . Таким образом, можно предположить некоторый вклад Ca_2Si по отношению к Mg_2Si . Следовательно, в образце №1 могут присутствовать как минимум две различные фазы, что согласуется с малой толщиной осажденного слоя Ca (7.5 нм) по сравнению с толщиной Mg (13 нм).

Образец №3 имеет четыре пика при 344, 390, 419 и 454 cm^{-1} на спектрах КРС и пик от Si. Первый пик можно соотнести с уширенным пиком (349 cm^{-1}) в образце №1, содержащем фазу Ca_2Si . Последующие три пика, очевидно,

(111) подложке осаждением Ca при температуре подложки 130 °C и покрытый при КТ аморфным слоем кремния, имеет два сильных пика при 260 cm^{-1} и 349 cm^{-1} , что соответствует составу Mg_2Si [57] (это означает, что магний на поверхности остался), и пик 520 cm^{-1} , соответствующий чистому кремнию. Следует заметить, что пик 349 cm^{-1} для исследуемого образца

принадлежат другой фазе силицида, которые были обнаружены в других пленках и двойных гетероструктурах и исследованы более подробно методом микроскопии комбинационного рассеяния света (п. 4.2).

Образец №4 сложно идентифицировать, поскольку сформирована тонкая пленка, обогащенная на поверхности кремнием, и вклад дополнительных пиков силицидов кальция не обнаружен (Рис. 3.12). Уширенный пик при 450-480 см^{-1} соответствует аморфному состоянию кремния. [53]

Образцы №1, №3 и №4 имеют высокий коэффициент пропускания в ближней инфракрасной (ИК) области спектра (0.3 – 1.1 эВ, Рис. 3.13), что

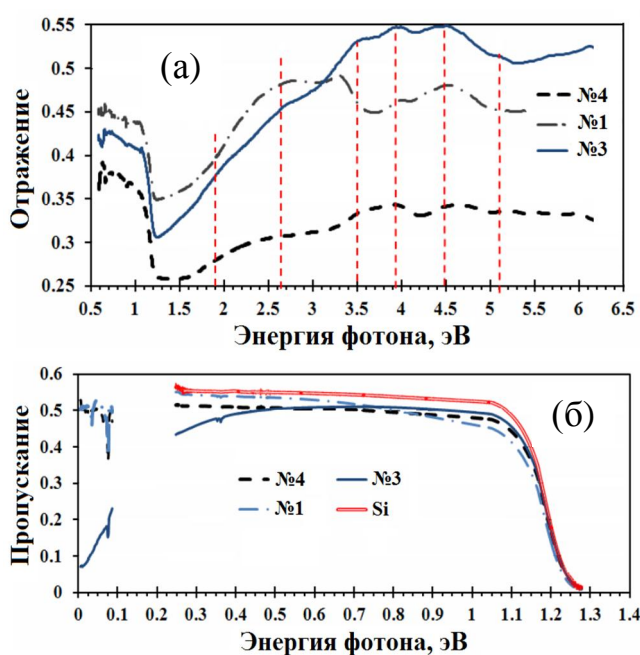


Рис. 3.13. Спектры отражения (а) и пропускания (б) для образцов №1, №3 и №4

подтверждает полупроводниковую природу выращенных силицидов. Сравнение спектров отражения (Рис. 3.13 (а)) для образцов №1, №3 и №4 показывает появление общих пиков (1.5, 1.9-2.0, 2.6-2.7, 3.9 и 4.5 эВ) и много отдельных пиков 3.3, 5.6 и 6.15 эВ, что подтверждает возможное присутствие двух и более фаз. Для образца №1 это фазы - Ca_2Si и Mg_2Si . У образцов №3 и №4, выращенных при 500 °С, есть подобные пики на

спектрах отражения (Рис. 3.13 (а)). Однако пропускания в ближней ИК области спектра и отражения в области энергий фотонов 1.5 – 6.5 эВ у образца №4 уменьшились, что свидетельствует, соответственно, об отсутствии вклада от металлического силицида и ухудшении кристаллического качества пленки при значительном увеличении ее шероховатости. Но фаза Ca_2Si может также присутствовать в небольшом количестве в этих образцах. Как известно, следующий полупроводниковый силицид кальция в системе Ca-Si это Ca_3Si_4 , имеющий гексагональную структуру. [58, 69] Поэтому состав основного си-

лицида кальция, обогащенного Si из подложки в случае излишней кремниевой диффузии во время осаждения кальция, близок к Ca_3Si_4 с некоторой нестехиометрией.

Вычисления оптических функций для пленки в образце №3 показали наличие непрямого фундаментального перехода: $E_g=0.63$ эВ, что выше, чем теоретическое значение $E_g=0.35$ эВ, полученное при расчетах из первых принципов при которых наблюдается недооценка ширины запрещенной зоны в полупроводниках. [69] Следовательно, пленка силицида кальция с составом Ca_3Si_4 имеет непрямую ширину запрещенной зоны с энергией около 0.63 эВ.

Сильное увеличение поглощения в дальней ИК-области на зависимости спектра пропускания (Рис. 3.13(б)) для образца №3 в области энергий 0.02-0.1 эВ говорит о высокой концентрации носителей и существовании плазменного отражения на свободных носителях в пленке силицида кальция. [37] Следовательно, при данных условиях формируется вырожденный полупроводник с составом близким к Ca_3Si_4 , что, по-видимому, связано с частичным обогащением кремнием. Известно, что для ряда силицидов, таких как $\beta\text{-FeSi}_2$, CrSi_2 , $\text{MnSi}_{1.73}$ и других обогащение кремнием приводит к p- или

n- типу проводимости вплоть до вырождения как в CrSi_2 . [46]

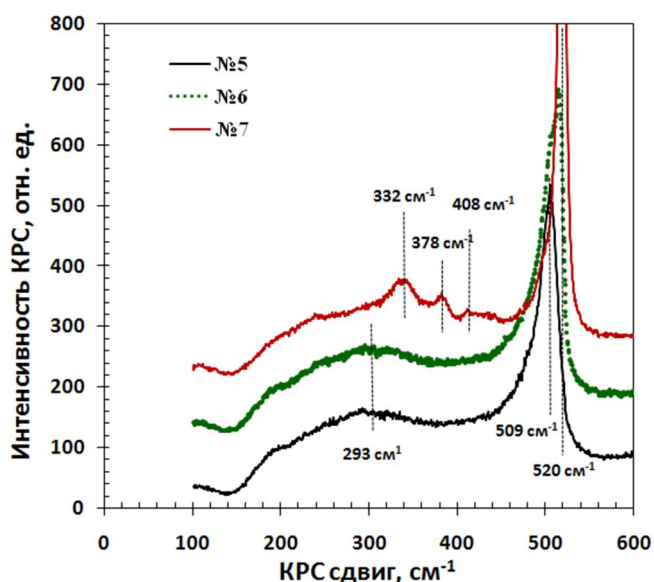


Рис. 3.14. Спектры КРС для образцов №5-№7

По данным КРС (Рис. 3.14) образцы №5 и №6, выращенные при 130 °С, имеют мелкодисперсную поликристаллическую структуру с пиком Si, сдвинутым на $(6-11)$ см^{-1} и расширенным по сравнению с монокристаллическим кремнием и образцом №7, выращенным при 500 °С и закрытым

слоем кремния с толщиной 82.5 нм при 500 °С. Для обоих низкотемпературных образцов (№5 и №6) широкий КРС пик Si при $(460-500)$ см^{-1} свидетель-

ствует о малых размерах (40-80 нм) сформировавшихся нанокристаллитов кремния в пленке наряду с силицидом кальция. Образовавшийся силицид кальция не имеет собственных КРС-пиков, что свидетельствует о малом размере нанокристаллитов, их малом количестве и недостаточной кристалличности.

Пленка кремния в образце №7 имеет узкий пик кремния при 520 см^{-1} , что свидетельствует о ее хорошей кристалличности. Однако по данным ЭОС в приповерхностном слое кремния наблюдается пик кальция и модифицированный пик кремния, что соответствует выходу на поверхность незначительного количества силицида кальция с почти аналогичными КРС-пиками при $332, 378$ и 408 см^{-1} , как и для пленки силицида кальция – Ca_3Si_4 на образце №3, выращенной при той же температуре. Однако обнаруженные пики сдвинуты в область меньших волновых чисел на $10-12 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с КРС-пиками Ca_3Si_4 и уширены, что свидетельствует достаточно малых размерах нанокристаллитов сформированного силицида кальция в приповерхностной области пленки, а малая амплитуда - об их малом количестве. [53]

Основной вклад в спектр отражения (Рис. 3.15) для образцов №5 и №6 с силицидом кальция, сформированном при $130 \text{ }^\circ\text{C}$, вносит Si с энергией $3.5 - 6.5 \text{ эВ}$, а вклад от силицида Ca наблюдается только при энергии менее 2 эВ . Заметные по амплитуде пики ($0.4, 1.0$ и 1.8 эВ) наблюдаются только для образца №6 (Рис. 3.15(б)), а для образца №5 - заметен слабый пик с энергией $1.6-1.8 \text{ эВ}$ (Рис. 3.15(а)).

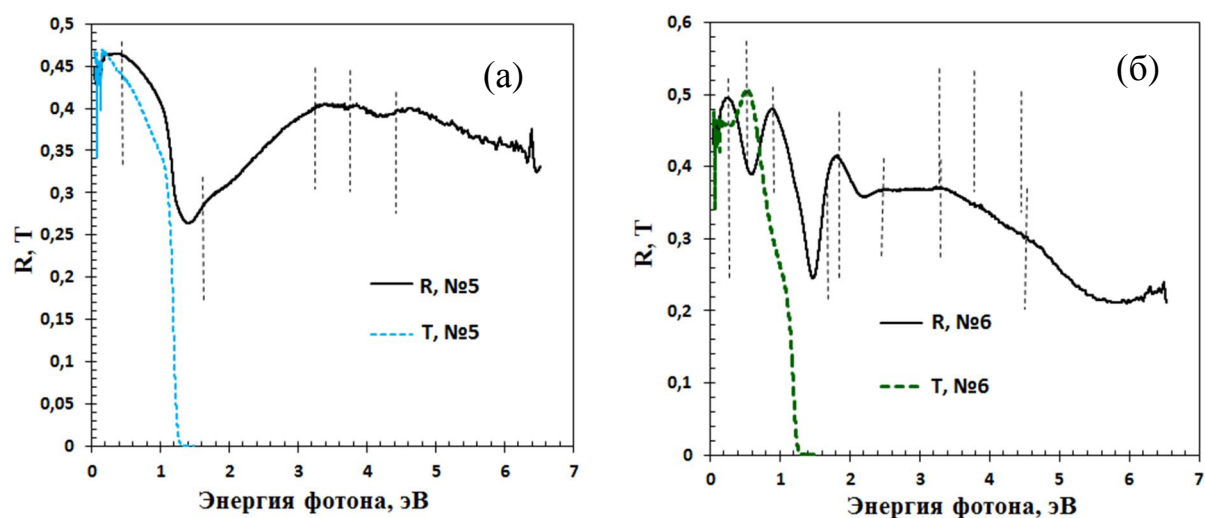


Рис. 3.15. Спектры отражения (R) и пропускания (T) для образцов №5 (а) и №6 (б)

Поскольку толщина пленки силицида в образце №6 составляет около 200 нм, то в области прозрачности пленки (ниже 0.7 эВ) наблюдаются пик в спектрах отражения и пропускания, связанные с интерференционными особенностями. Поэтому пики в спектре отражения с энергиями 0.4 и 1.0 эВ можно отнести к интерференционным особенностям, не связанным с электронной структурой силицида кальция с составом Ca_2Si . Тогда наблюдаемый в спектрах отражения (Рис. 3.15) общий пик с энергией 1.6-1.8 эВ пик соответствует Ca_2Si .

Для образца №5 общая толщина слоев Ca_2Si не превышает 120 нм и на спектрах пропускания (T) и отражения (R) нет вклада от интерференционных особенностей (Рис. 3.15 (а)), а заметен только вклад от фундаментального перехода, который по данным расчетов является непрямым с энергией порядка 0.65 эВ.

Ширина запрещенной зоны слоя Ca_2Si в образце №6 была определена по наклону спектра пропускания в диапазоне энергий 0.6-1.0 эВ. Эта величина составляет $E_g=0.68$ эВ.

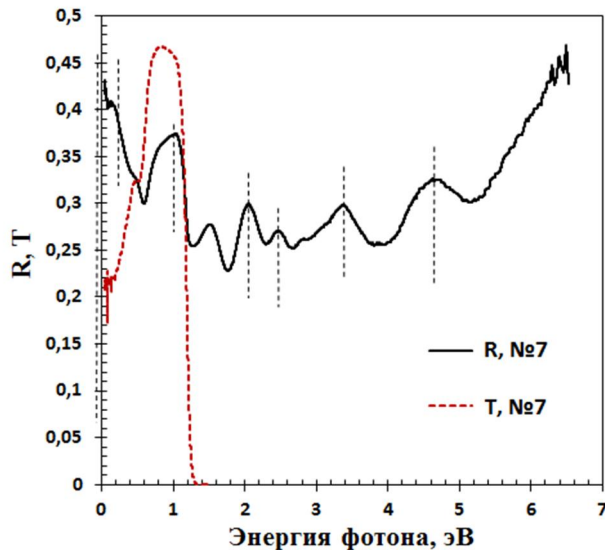


Рис. 3.16. Спектр отражения (R) и пропускания (T) для образца №7

Интенсивный пик в спектре отражения при 0.9-1.0 эВ соответствует интенсивным межзонным переходам в выращенном силициде Ca в области недалеко от непрямого фундаментального перехода ($E_g=0.63$ эВ), величина которого рассчитана из спектров пропускания и отражения в диапазоне энергий 0.75 – 1.1 эВ. При общей толщине осажденных в образце №7 кальция и крем-

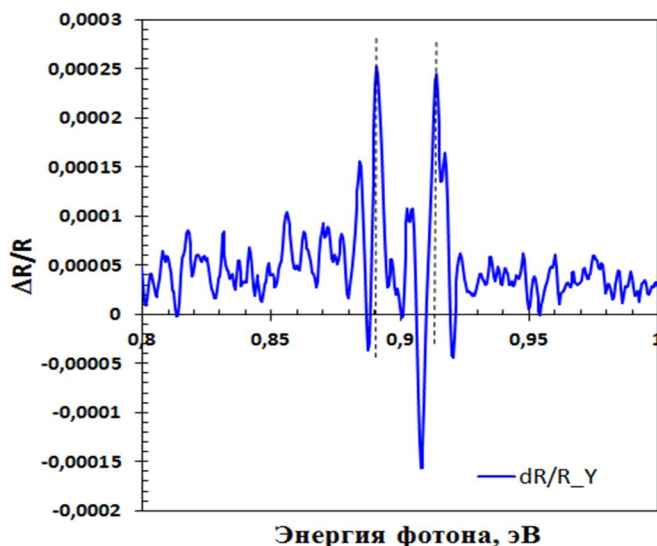


Рис. 3.17. Спектр фотоотражения для образца №7

В спектре отражения образца №7, выращенного при 500 °С и закрытого кремнием при той же температуре, есть вклады от Si (3.4 и 4.6 эВ) и силицидов Ca (2.5, 2.0, 1.5 и 1.0 эВ) (Рис. 3.16). Видна сложная структура спектра отражения в диапазоне энергий фотонов 1.0-2.5 эВ. Но пики 1.5, 2.0 и 2.5 эВ хорошо согласуются с пиками в пленке №3: 1.5, 1.8 и 2.5 эВ (Рис. 3.13 (а)) и поэтому соответствуют Ca_3Si_4 .

более 400 нм интерференционные особенности не наблюдаются, что связано с интенсивным поглощением в области среднего и дальнего ИК диапазона, а также – с развитым рельефом поверхности. В спектре пропускания (Рис. 3.16) оно выражается в сильном уменьшении пропускания в области энергий фотонов 0.05 - 0.7эВ, которое определяется значи-

тельным увеличением концентрации носителей в выращенном силициде, что

согласуется с данными для образца №3 (Рис. 3.13(б)) и совпадает с данными работы [63]. Следовательно, в образце №7 основной вклад в зонную структуру в области небольших энергий (0.1 – 1.5 эВ) осуществляется силицидом с составом Ca_3Si_4 .

Природа прямых межзонных переходов с высокой силой осциллятора в полупроводниках может быть подтверждена по данным фотоотражательной спектроскопии (ФОС) и в основном при охлаждении. [18, 38, 44]

В выращенном силициде кальция с составом Ca_3Si_4 (образец №7) в спектрах ФОС (Рис. 3.17) наблюдаются даже при комнатной температуре два интенсивных пика с энергиями 0.89 и 0.912 эВ с амплитудой в 4-5 раз большей, чем уровень шума. Это подтверждает наличие в пленке Ca_3Si_4 двух прямых межзонных переходов с высокой силой осциллятора, которые могут оказывать заметное воздействие на различные оптические свойства. Регистрация ФОС-спектров для образцов, выращенных при 130 °С, показала отсутствие пиков в диапазоне от 0.2 до 1.0 эВ и свидетельствует о значительном изменении электронной структуры в силициде кальция с составом Ca_2Si по сравнению с пленкой Ca_3Si_4 , сформированной при более высокой температуре (500 °С).

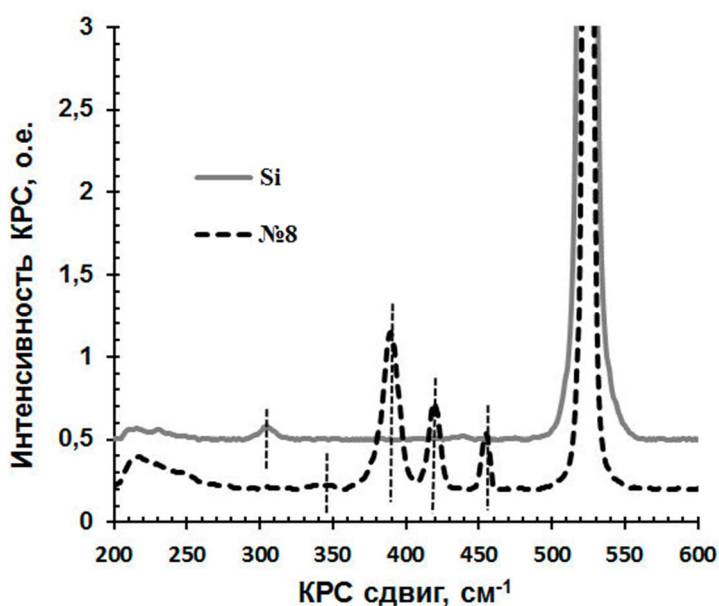


Рис. 3.18. Спектр КРС для чистого Si и образца №8

ратуре (500 °С).

Рассмотрим спектры КРС для пленки силицида Ca образца №8. Для сравнительного анализа на рисунке 3.18 приведен спектр КРС для Si подложки. В КРС спектре кремниевой подложки наблюдаются два пика: основной по амплитуде 520 cm^{-1} и пик второго порядка при 302 cm^{-1} . После

роста толстой пленки Ca_3Si_4 , осажденной с малой скоростью (0.42 нм/мин) в спектре КРС наблюдаются значительные изменения. Кроме основного кремниевых пика появилась группа четко разделенных пиков 346, 388, 416 и 453 cm^{-1} с малой полушириной, что свидетельствует о хорошем кристаллическом качестве пленки и об отсутствии вклада от силицида кальция другого состава. По аналогии с образцами №7 и №3 мы можем отнести выращенную пленку силицида кальция к одному типу – Ca_3Si_4 , обладающей богатой структурой активных фононных пиков в КРС спектре за счет большого объема элементарной ячейки с гексагональной структурой ($a=0.8541$ нм, $c=1.4906$ нм) содержащей шесть формульных единиц. [53]

На рисунке 3.19 представлены спектры комбинационного рассеяния света для пленок силицидов кальция на образцах №9 и №10. На рисунке вид-

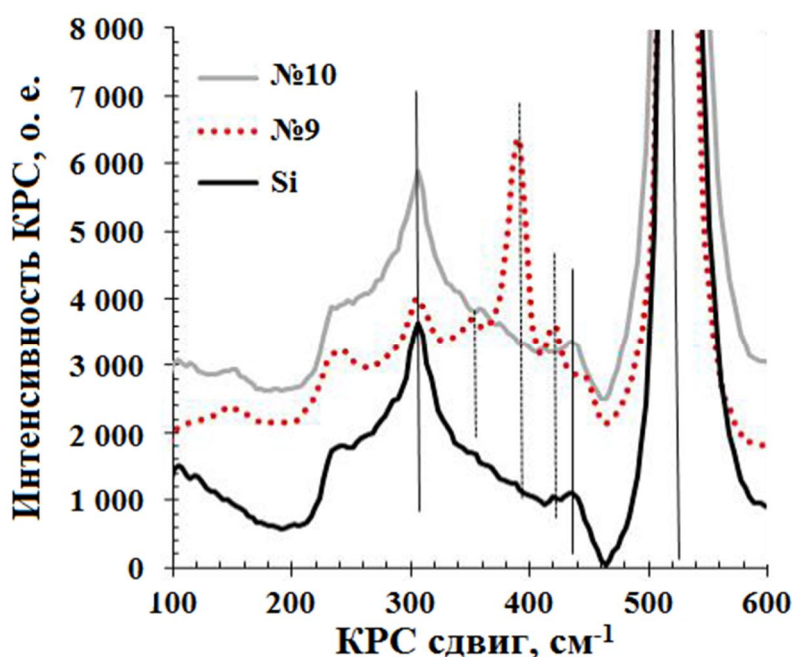


Рис. 3.19. Спектры КРС для подложки Si и образцов №9 и №10

но, что спектр КРС для пленки силицида Ca с толщиной $d_{\text{Ca}}=3$ нм (образец №10) не отличается от спектра для Si и также нет дополнительных пиков на этом спектре. Однако за период длительного хранения образца (несколько месяцев) на атмосфере до регистрации КРС-спектров маленькие островки силицида Ca ($d_{\text{Ca}}=3$ нм) полностью окислились, поскольку не были защищены слоем аморфного кремния. Для образца №9 с толщиной кальция $d_{\text{Ca}}=30$ нм по данным ЭОС и ХПЭЭ спектроскопии был идентифицирован состав силицида близкий к Ca_3Si_4 . Однако также после длительного хранения на воздухе на спектрах КРС (Рис. 3.19) были обнаружены три основных пика 346, 389 и 419

но, что спектр КРС для пленки силицида Ca с толщиной $d_{\text{Ca}}=3$ нм (образец №10) не отличается от спектра для Si и также нет дополнительных пиков на этом спектре. Однако за период длительного хранения образца (несколько месяцев) на атмосфере до регистрации КРС-спектров маленькие островки силицида Ca

см⁻¹, при этом максимальную интенсивность имеет пик при 389 см⁻¹. Таким образом, сплошная пленка Ca₃Si₄ имеет высокую стабильность к окислению при комнатной температуре. Сохранение данных КРС-пиков с аналогичным распределением интенсивностей было обнаружено и под слоем кремния, что будет рассмотрено в главе 4.

3.5 Температурные зависимости проводимости пленок силицидов кальция в диапазоне температур 50-300 К

Температурные измерения сопротивления показали, что у выращенных образцов наблюдается различное сопротивление. При низких температурах, в диапазоне температур 20 - 40 К, сопротивление образцов №5 и №6 (Рис. 3.20) с пленками Ca₂Si увеличивается, поскольку измеряемое сопротивление системы пленка – подложка определяется существенным вкладом подложки, в которой наступает вымораживание носителей. [41] В диапазоне температур 60 – 300 К отличие сопротивлений образцов №5 и №6 от сопротивления подложки составляет от трех до четырех порядков по величине (см. Рис. 3.21), поэтому вклад пленок силицида кальция здесь является доминирующим и температурная зависимость сопротивления, а значит и проводимости опреде-

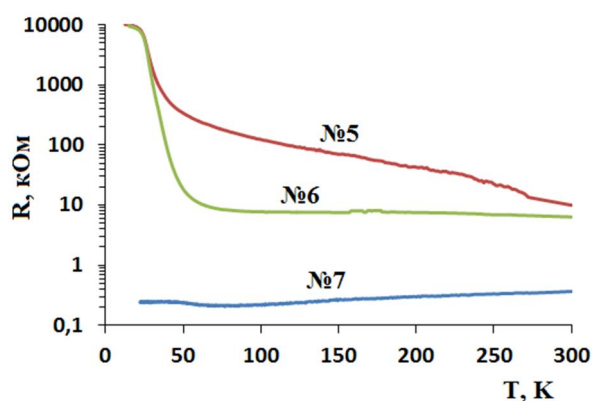


Рис. 3.20. Температурные зависимости сопротивления для образцов №5-№7

ляется ходом температурных зависимостей концентрации носителей в пленках и их подвижности. Минимальные значения сопротивления соответствуют максимуму подвижности основных носителей, поскольку процессы ионизации примесей в пленке силицида могут вносить вклад только при температурах более 200 К. По-

скольку участок активации носителей на зависимости сопротивления для образца №6 не просматривается, то все поведение сопротивления от температу-

ры от 60 до 300 К определяется температурной зависимостью подвижности основных носителей в пленке силицида кальция. Для образца №5 просматривается активация примесных уровней и отсутствует область насыщения проводимости, поэтому вклад в проводимость осуществляется как за счет температурной зависимости концентрации основных носителей, так и за счет температурной зависимости их подвижности. При температурах от 80 до 40 К происходит вымораживание носителей в пленках силицида кальция, что свидетельствует о невырожденном характере полупроводниковых пленок в образцах №5 и №6.

Обратный эффект наблюдается в случае образцов №3 и №8. Во-первых, значение сопротивления в них на 5-6 порядков меньше, чем в чистой подложке кремния (Рис. 3.21), а во-вторых, не наблюдается рост сопротивления образца в связи с вымораживанием носителей в кремнии, что позволяет рассматривать образец как чисто однослойную систему и вклад подложки в сопротивление вообще не учитывать, ввиду отсутствия шунтирования. Поскольку условия и методика проведения ростовых экспериментов для данных образцов одинаковы, то и температурные зависимости сопротивления совпадают. Слабая температурная зависимость сопротивления пленок силицида кальция в образцах №3 и №8 позволяет предположить сохранение высокой концентрации носителей во всем температурном диапазоне и слабую температурную зависимость их подвижности (Рис. 3.21).

Учитывая данные спектров поглощения в области дальнего

ИК-диапазона (поглощение на свободных носителях, Рис. 3.13 для образца №3 и Рис 3.16 для образца №7, выращенного также при 500 °С), можно

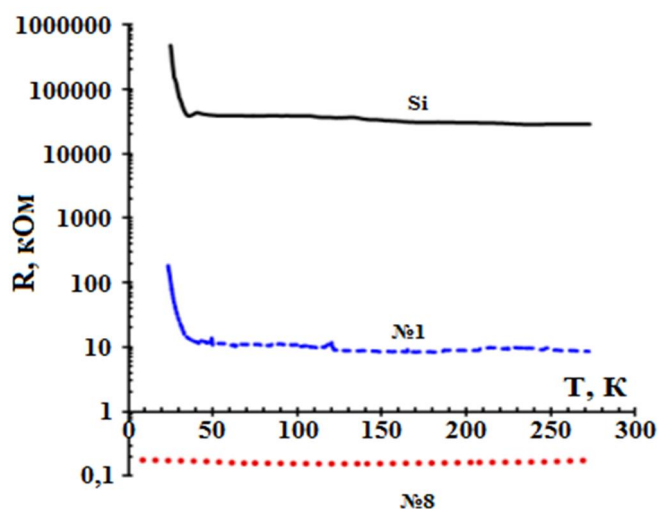


Рис. 3.21. Температурные зависимости сопротивления для подложки Si КДБ-45 и образцов №1 и №8

утверждать, что при осаждении толстых пленок кальция на атомарно-чистую подложку при 500 °С с малой скоростью наблюдается формирование вырожденного полупроводника. Неметаллический характер проводимости в пленке силицида (образец №8) также подтверждается данными исследований методом КРС (Рис. 3.18). Исследование типа носителей в системе методом горячего зонда показало, что основными носителями в образцах №3 и №8 являются дырки, а в образце №4 – электроны. Следовательно, в образцах №3 и №8 с пленкой силицида кальция с составом близким к Ca_3Si_4 наблюдается формирование вырожденного полупроводника n-типа проводимости с высокой концентрацией электронов в диапазоне температур 300-530 К.

Для образца №1 (Рис. 3.21) в диапазоне температур 60-220 К сопротивление практически не изменяется, что связано с сохранением в системе пленка силицида кальция – подложка баланса между концентрацией носителей и их подвижностью. Сравнение с сопротивлением чистой подложки в данном температурном диапазоне свидетельствует о преимущественном вкладе подложки в электрическую проводимость, поэтому произведение концентрации носителей и их подвижности в пленке сохраняется, что и определяет проводимость любого полупроводника. [41] Слабое уменьшение сопротивления образца с ростом температуры в диапазоне 220-450 К (Рис. 3.22), связано с ионизацией мелких уровней в пленке силицида кальция. Расчет энергии активации носителей в диапазоне температур 310-360 К проводился по формуле:

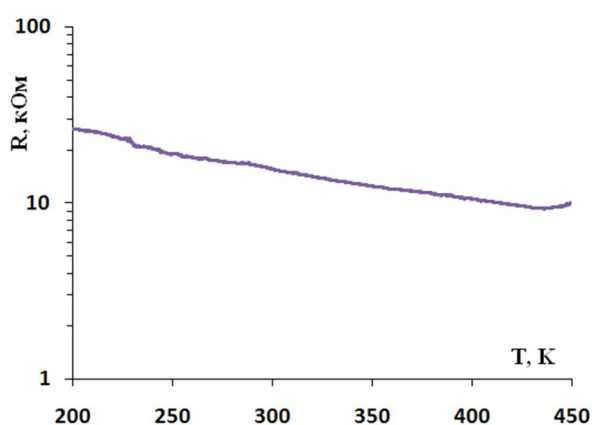


Рис. 3.22. Температурная зависимость сопротивления для образца №1 в диапазоне температур 200-450 К

активации носителей в диапазоне температур 310-360 К проводился по формуле:

$$E_a = \frac{2k(\ln R_1 - \ln R_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

Величина энергии активации составила $E_a = 79,5$ мэВ. Поскольку в подложке p-типа проводимости энергия активации акцепторов составляет

около 42 мэВ, то наблюдаемая энергия активации отвечает за ионизацию донорных уровней в пленке. Природа этих уровней непонятна и требует дополнительных исследований.

3.6 Выводы

1. Выращены эпитаксиальные пленки силицидов кальция Ca_2Si и Ca_3Si_4 различной толщины на подложках $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}$ (111) и Si (111) 7×7 методами реактивной и молекулярно-лучевой эпитаксии.

2. Осаждение кальция методом реактивной эпитаксии на Si (111) 7×7 подложку при 500 °С или послойное осаждение Ca и Si при температуре 500 °С приводят к формированию нового полупроводникового силицида кальция – Ca_3Si_4 с непрямым фундаментальным переходом ($E_g=0.63$ эВ), с меньшей чем у Ca_2Si концентрацией кальция.

3. По данным оптической спектроскопии пленка Ca_2Si , выращенная на Si при осаждении Ca при 130 °С на поликристаллический слой Si , является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны порядка 0.68-0.7 эВ.

4. Установлено, что морфология и структура выращенных путем послойного роста пленок силицидов Ca (Ca_2Si и Ca_3Si_4) ухудшается с увеличением толщины пленки. Эти данные согласуются с данными ХПЭЭ и пиками комбинационного рассеяния света, а также с уменьшением коэффициента отражения в ультрафиолетовом диапазоне длин волн за счет уменьшения размеров зерен до десятков нанометров и увеличения шероховатости пленок.

5. По данным ПЭМ пленка силицида Ca , сформированная при 500 °С, имеет кристаллическую структуру, отличную от пяти известных силицидных фаз (Ca_2Si , CaSi , Ca_5Si_3 , $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$, CaSi_2) и это связано с образованием нового силицида Ca – Ca_3Si_4 , отличающимся по кристаллической, электронной и фононной структуре, а также - по оптическим свойствам от Ca_2Si .

6. Установлено, что пленка Ca_3Si_4 сохраняет положения межзонных пе-

переходов 2.0 и 2.2 эВ и их интенсивность по данным *insitu* дифференциальной отражательной спектроскопии во время отжига при 500 °С (30 минут), а также характеризуется пиками в спектрах отражения: 0.9-1.0, 1.5, 1.8-2.0 и 2.5 эВ под кремниевым покрывающим слоем.

7. Комплексный анализ данных спектроскопии комбинационного рассеяния света и оптической спектроскопии показал, что пленки Ca_3Si_4 характеризуются широким набором активных КРС-пиков 346, 388 и 416см^{-1} с малой полушириной, что доказывает хорошее кристаллическое состояние системы.

8. Впервые показано по данным температурных измерений сопротивления и термо-эдс, что пленки Ca_3Si_4 обладают высокой проводимостью, связанной с вырождением основных носителей –дырок, что подтверждается формированием плазменного минимума в спектрах отражения в средней и дальней ИК-области спектра.

9. Впервые в фазе Ca_3Si_4 по данным фотоотражательной спектроскопии обнаружены сильные прямые межзонные переходы при 0.89 эВ и 0.912 эВ, лежащие на 0.23 – 0.28 эВ выше фундаментального межзонного перехода.

ГЛАВА 4. МЕХАНИЗМЫ РОСТА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР СО ВСТРОЕННЫМИ СЛОЯМИ И НАНОКРИСТАЛЛИТАМИ Ca_3Si_4 И Ca_2Si

Некоторые особенности формирования силицидов кальция Ca_2Si и Ca_3Si_4 , а также ряд их свойств были рассмотрены в главе 3. Как уже отмечалось по данным исследования спектроскопии комбинационного рассеяния света, пленки силицида кальция: Ca_3Si_4 характеризуются широким набором активных КРС-пигов 346, 388 и 416 см^{-1} с малой полушириной. В этой главе будет проведен анализ состава изображений, полученных методом микроскопии комбинационного рассеяния света для пиков 389 и 416 см^{-1} . Также будут рассмотрены процессы формирования, основные оптические свойства и электрические свойства двойных гетероструктур, выращенных на основе тонких и толстых слоев и нанокристаллитов силицида кальция Ca_3Si_4 , а также Ca_2Si .

Исследование роста кремния поверх наноразмерных островков и двумерной фазы силицида кальция важны с точки зрения ответа на вопрос – возможно ли создание монокристаллических гетероэпитаксиальных структур со встроенными нанокристаллитами или двумерным слоем силицида кальция. Поскольку подобные исследования ранее не проводились, важно апробировать способы формирования двойных гетероструктур методами молекулярно-лучевой и твердофазной эпитаксии кремния. В данной главе будет рассмотрен рост покрывающего слоя кремния методами МЛЭ и ТФЭ.

4.1 Рост и кристаллическая структура двойных гетероструктур (ДГС) $\text{Si}/\text{Ca}_3\text{Si}_4/\text{Si}$ с толстым и тонким слоем силицида кальция

Для проведения исследований оптических и электрических свойств ДГС со встроенными слоями или нанокристаллитами силицида кальция Ca_3Si_4 , была подготовлена серия образцов, основные параметры которых

приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Основные параметры образцов двойных гетероструктур

Образец	Метод формирования	Σd_{Ca} , нм	v_{Ca} , нм/мин	v_{Si} , нм/мин	Толщина слоя Si, нм
№11	РЭ+МЛЭ	76	2.053	4.92	100
№12	РЭ+МЛЭ	30	0.515	4.92	100
№13	РЭ+МЛЭ	3	0.965	4.92	100
№14	РЭ+ТФЭ	76	1.06	4.687	100
№15	РЭ+ТФЭ	30	0.512	4.687	100
№16	РЭ+ТФЭ	3	0.47	4.687	100

Пленки силицида кальция на образцах №11-№13 выращивались методом РЭ кальция на кремнии при 500 °С, а кремний выращивался методом МЛЭ также при 500 °С. Рассмотрим, как влияет изменение толщины осаждаемого слоя Ca на результаты ЭОС и СХПЭЭ после осаждения покрывающего слоя кремния. На рисунке 4.1 представлены также спектры для атомарно-чистой поверхности кремния.

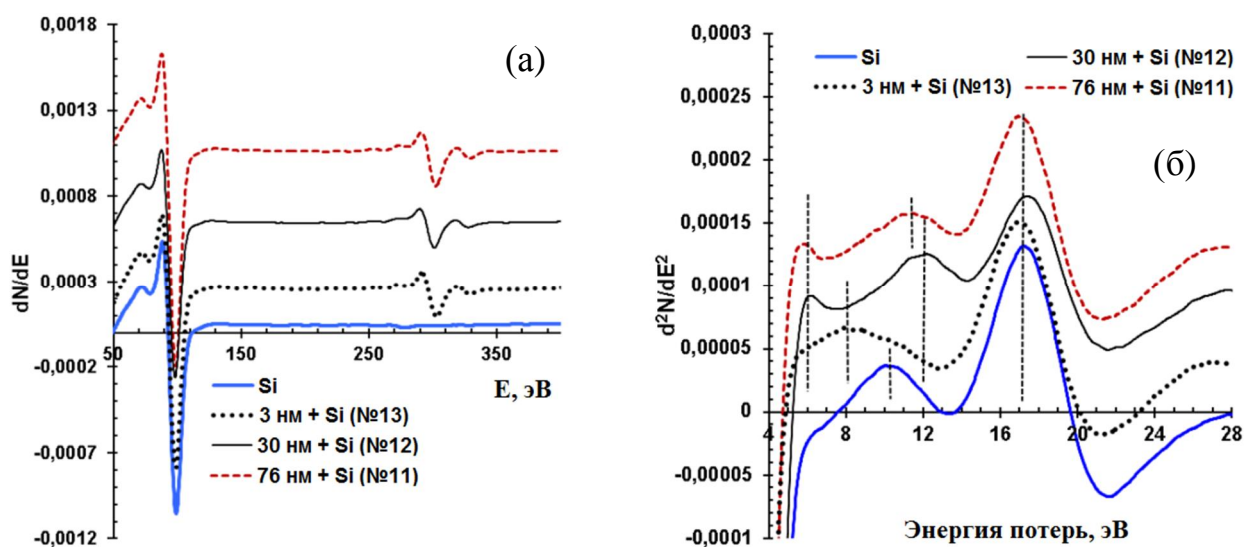


Рис. 4.1. ЭОС- (а) и ХПЭЭ- (б) спектры подложки Si(111) 7×7 с атомарно-чистой поверхностью и ДГС Si/Ca₃Si₄/Si(111), выращенных методом реактивной эпитаксии Ca с различной толщиной и МЛЭ кремния на подложках Si(111)

По данным ЭОС (Рис. 4.1 (а)) видно, что для всех выращенных образцов обнаружен кальций в приповерхностном слое кремния с примерно

одинаковой концентрацией. При этом тонкая структура ожэ-пика кремния соответствует электронной структуре чистого кремния, что свидетельствует о незначительном вкладе силицидного пика кремния в зарегистрированный сигнал. На спектре ХПЭЭ (Рис. 4.1 (б)) наблюдается лишь сдвиг поверхностного плазмона в положение 8.5 эВ, а объемный плазмон кремния практически не смещается и не уширяется. Таким образом, можно говорить о создании ДГС двойной гетероструктуры, в которой нанокристаллиты силицида кальция с составом Ca_3Si_4 (из данных Рис. 3.8) встроены в матрицу кремния. Увеличение толщины слоя осажденного кальция до 30 нм и его наращивание кремнием привело к появлению на спектре ХПЭЭ (Рис. 4.1 (б)) пика межзонного перехода 6.2 эВ и сдвигу поверхностного плазмона в положение 12.0 эВ, а также - уширению объемного плазмона кремния с низкоэнергетической стороны, что свидетельствует в пользу вклада от объемного плазмона Ca_3Si_4 с энергией 14.6-14.8 эВ. [53] С увеличением толщины осажденного кальция до 76 нм и осаждением кремния методом МЛЭ, на спектрах ХПЭЭ сохраняется межзонный переход 6.2 эВ, характерный для Ca_3Si_4 уширяются поверхностный (11.3 эВ) и объемный (16.8 эВ) плазмоны, что также свидетельствует о вкладе объемного плазмона Ca_3Si_4 при 14.6-14.8 эВ. [53] Следовательно, осаждение кремния на пленку силицида кальция (толщиной 76 нм), обогащенного кальцием (Рис. 3.8(б)), привело к преобразованию данного силицида в Ca_3Si_4 под слоем кремния.

Другая серия образцов (№14-№16), выращенная методом РЭ, была закрыта кремнием методом твердофазной эпитаксии (ТФЭ) при тех же выбранных толщинах кальция и температуре отжига 500 °С. Рост кремния поверх островков Ca_3Si_4 (3 нм) привел к формированию сплошной пленки кремния без следов кальция по данным ЭОС в приповерхностной области (Рис. 4.2 (а)). При этом, в спектре ХПЭЭ (Рис. 4.2 (б)) наблюдается формирование межзонного перехода (6.2 эВ), характерного для Ca_3Si_4 слабое смещение поверхностного плазмона (11.0 эВ) и неизменное положение объемного плазмона Si. [53]

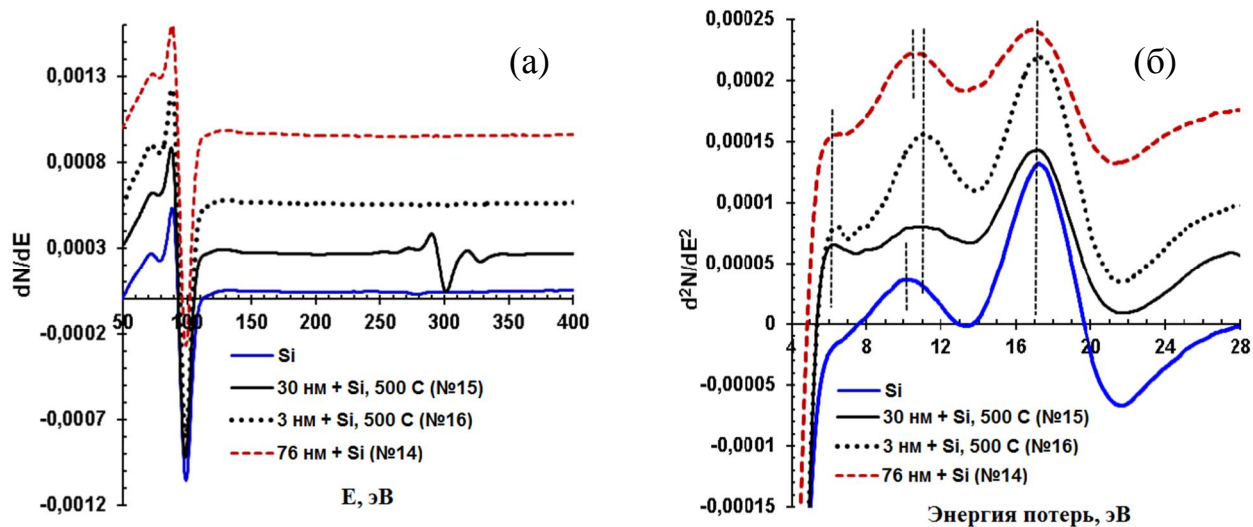


Рис. 4.2. ЭОС- (а) и ХПЭЭ- (б) спектры подложки Si(111) 7×7 с атомарно-чистой поверхностью и ДГС Si/Ca₃Si₄/Si(111), выращенных методом реактивной эпитаксии Ca с различной толщиной и твердофазной эпитаксии кремния на подложках Si(111).

Поэтому в данном случае также сформировалась ДГС со встроенными нанокристаллитами Ca₃Si₄. Увеличение толщины слоя кальция до 30 нм с последующей ТФЭ кремния привело к появлению Ожэ-сигнала от кальция (Рис. 4.2 (а)). Для обеих гетероструктур в спектрах ХПЭЭ (Рис. 4.2 (б)) наблюдались незначительные сдвиги поверхностного и объемного плазмонов и малая амплитуда межзонного перехода 6.2 эВ. Для толщины слоя кальция 30 нм их интенсивность была выше, а полуширина меньше, чем для встроенной пленки силицида с толщиной кальция 76 нм после осаждения кремния при комнатной температуре без дополнительного отжига при 500 °С.

По данным АСМ на поверхности образца №13 наблюдаются небольшие области в форме проколов глубиной в единицы нанометров и размерами 100-200 нм, что позволяет говорить о выходе нанокристаллитов силицида кальция в приповерхностную область при росте кремния. Для образца №12 с толщиной слоя осажденного кальция d_{Ca}=30 нм, покрытого кремнием методом МЛЭ, наблюдается увеличение плотности проколов и их латеральных размеров до 200-300 нм по сравнению с образцом №13.

Увеличение толщины осажденного кальция до 76 нм и осаждение кремния методом МЛЭ привело к еще большему увеличению площади про-

колов на поверхности, их латеральных размеров и глубины. Для 76 нм Ca проколы имеют плотность $1 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$, латеральные размеры 300-500 нм и глубину до 20-30 нм ($\sigma_{\text{rms}}=8.85 \text{ нм}$) (Рис. 4.3 (а)).

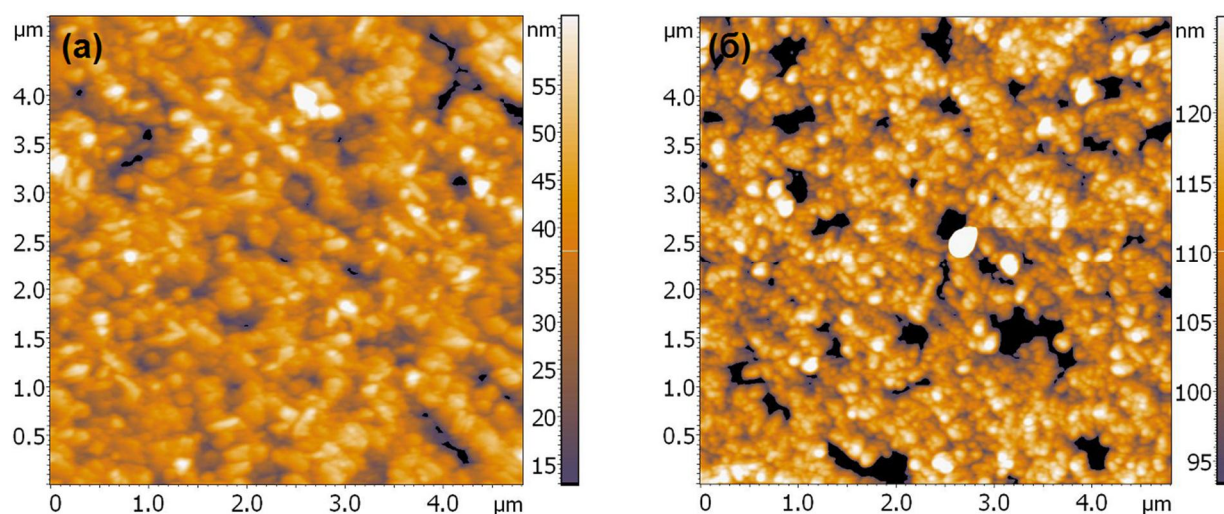


Рис. 4.3. АСМ изображения ДГС $\text{Si}/\text{Ca}_3\text{Si}_4/\text{Si}(111)$ с толщиной кальция $d_{\text{Ca}}=76 \text{ нм}$, выращенных при температуре подложки $500 \text{ }^\circ\text{C}$ двумя различными методами: (а) – МЛЭ, образец №11 и (б) – ТФЭ образец №14

Но поскольку спектры ЭОС и ХПЭЭ для образца с толщиной кальция 76 нм были записаны только после осаждения кремния при комнатной температуре (Рис. 4.2 (а,б)), а после отжига был получен только обзорный спектр ЭОС с большим значением пика кальция и кремния, то отжиг образца привел к образованию проколов в пленке кремния с большой общей площадью. Сильное увеличение плотности проколов ($1.3 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$), размеров (300-1000 нм) (Рис. 4.3 (б)) и среднеквадратичной шероховатости ($\sigma_{\text{rms}}=12.3 \text{ нм}$) наблюдается для толщин Ca 76 нм после осаждения Si и отжига при $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Следовательно, можно говорить об ухудшении кристаллического качества выращенных ДГС с ростом толщины встроенного слоя силицида кальция при фиксированной температуре отжига ($500 \text{ }^\circ\text{C}$).

Покрывающие слои кремния в гетероструктурах состоят из зерен с размерами 100-200 нм. Анализ гетероструктур показал, что при данной температуре возможно увеличение толщины покрывающего слоя двумя метода-

ми – МЛЭ и ТФЭ. Рекристаллизация кремниевых зерен не наблюдалась в гетероструктурах, выращенных при 500 °С.

4.2 Оптические свойства ДГС с толстым встроенным слоем и слоем со встроенными нанокристаллитами Ca_3Si_4 в диапазоне температур 10-300 К

Рассмотрим оптические свойства двойных кремний-силицидных гетероструктур на основе пленок силицида кальция. Фононная структура пленок силицидов кальция с различными толщинами Ca и ДГС, выращенных методом МЛЭ со встроенными слоями силицида Ca, была исследована методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и микроскопии КРС. На рисунке 4.4 представлены спектры КРС для пленок силицидов кальция с различной толщиной Ca.

Напомним, что формирование слоя кальция для образцов №11-№13 проводилось по аналогии с серией №8-№10. Отличие этих двух серий состоит

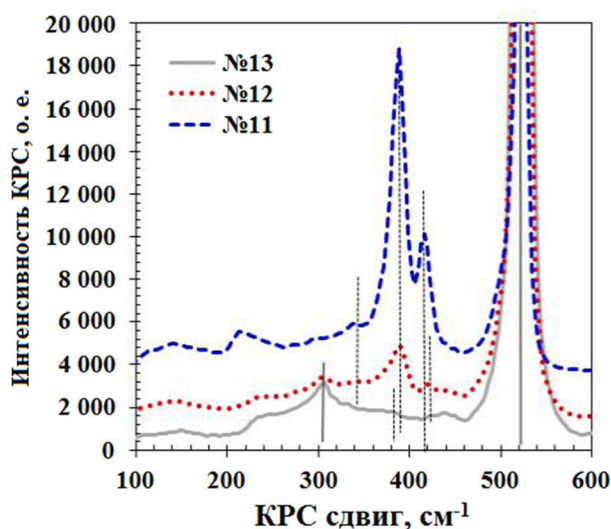


Рис. 4.4. Спектры КРС для образцов №11-№13

ит лишь в наличии покрывающего слоя кремния у образцов №11-№13. Поэтому правомерно провести сравнительный анализ двух серий экспериментов. Для образца №9с толщиной кальция $d_{\text{Ca}}=30$ нм был установлен состав силицида Ca_3Si_4 и его высокая стабильность к окислению при комнатной температуре. После того, как покрывающий слой Si был выращен на пленке Ca_3Si_4 , три пика (346, 389 и 419 cm^{-1}) сохранились с таким же распределением интенсивности, но первый и третий пики немного сдвинуты: 334 и 416 cm^{-1} соответственно. Однако, для толщины кальция $d_{\text{Ca}}=3$ нм (образец №13) в выращенных образ-

цах ДГС только один дополнительный пик (375 см^{-1}) малой интенсивности, сравнимый с КРС-пиком при 389 см^{-1} для образца №12 с толщиной кальция 30 нм в пленке силицида. Сильный сдвиг КРС-пика (14 см^{-1}) определяется малыми размерами нанокристаллитов (НК) силицида Ca, встроенных в кремний, а малая его интенсивность определяется малым объемом встроенного силицида. Более того, те же КРС пики ($344, 390$ и 419 см^{-1}) наблюдались (Рис. 3.12) и для толстой пленки силицида кальция на образце №3, выращенного при $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Так как в КРС-спектрах (Рис. 4.4) максимальную интенсивность имеют два КРС-пика 389 и 416 см^{-1} (пик 344 см^{-1} не учитывался из-за его малой амплитуды: менее 3% от пика 389 см^{-1}), то спектр КРС можно разложить на два отдельных пика, что подтверждается их прямым разложением на два пика для образца №11 ($d_{\text{Ca}} = 76 \text{ нм}$) и хорошей подгонкой к экспериментальному спектру (Рис. 4.5).

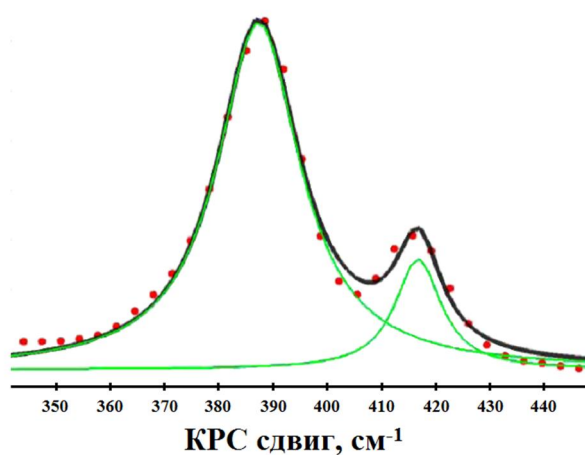


Рис. 4.5. Разложение пиков на спектре КРС в диапазоне сдвига $350\text{-}440 \text{ см}^{-1}$

Рассмотрим изображения, полученные методом микроскопии комбинационного рассеяния света для образца №11 ($d_{\text{Ca}} = 76 \text{ нм}$) (Рис. 4.16 (а,б)). Светлые (в цветном изображении – желтые) пятна на обоих КРС-изображениях относятся к силициду кальция. С учетом того факта, что часть нанокристаллитов силицида кальция находится около или на поверхности, нетрудно заметить, что состав изображений, полученных для пиков 389 см^{-1} и 416 см^{-1} , совпадает на 90-95 % (Рис. 4.6(а,б)). Таким образом, можно заключить, что оба эти пика и маленький третий (346 см^{-1}) соответствуют только одной формируемой фазе (Ca_3Si_4) в выращенных образцах: как в пленках Ca_3Si_4 , так и в гетероструктурах с вышедшими на поверхность нанокристаллитами Ca_3Si_4 .

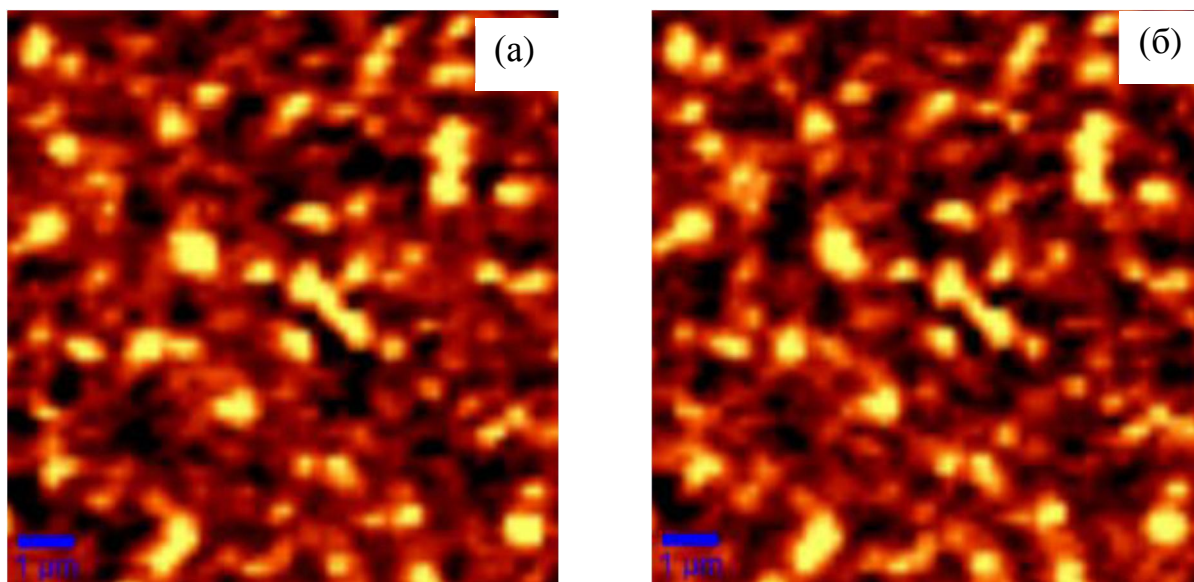


Рис. 4.6. Изображения микроскопии комбинационного рассеяния света, полученные от двух пиков 389 см^{-1} (а) и 416 см^{-1} для ДГС образца №11

Рассмотрим другие оптические свойства третьей серии образцов (№14–№16) с ДГС, в которых кремний выращивался методом ТФЭ. Спектры пропускания и отражения для трех образцов с толщинами Са 3, 30 и 76 нм представлены на рисунке 4.7. Следует еще раз отметить, что, несмотря на

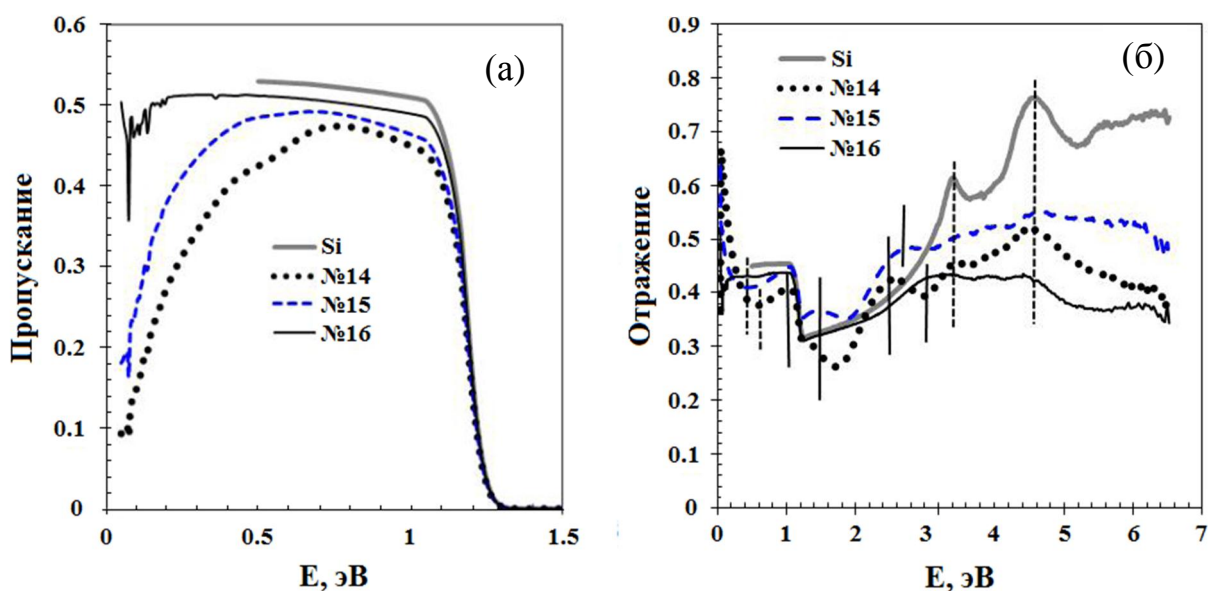


Рис. 4.7. Спектры пропускания (а) и отражения (б) для образцов №14–№16

покрывающий слой Si толщиной 100 нм, на спектре отражения наблюдаются те же самые пики (0.9-1.0, 1.5, и 2.0 и 2.5-2.6 эВ), как и в случае непокрытой

пленки Ca_3Si_4 и двойных гетероструктур $\text{Si}/\text{Ca}_3\text{Si}_4/\text{Si}(111)$, выращенных методами МЛЭ и ТФЭ (Рис. 4.7), что связано с частичным выходом силицида кальция в приповерхностную область.

Богатая структура пиков (0.87, 1.5 и 2.5 эВ) наблюдается для гетероструктуры (образец №14, $d_{\text{Ca}} = 76$ нм) в спектре отражения (Рис. 4.7 (б)), что достаточно хорошо совпадает с данными спектра отражения для образца №7 (Рис. 3.16), выращенного при 500 °С послойным осаждением тонких слоев кальция и кремния. Основной особенностью образца №14, как и у №7, является резкое увеличение поглощения в спектре пропускания (Рис. 4.7 (а)) с одновременным увеличением отражения в области малых энергий фотонов (0.05-0.25 эВ). Такое поведение характерно для эффекта плазменного резонанса (отражения) на свободных носителях, известного для сильнолегированных полупроводников. [71] Т. к. нелегированный кремний использовался как сублимационный источник для роста покрывающего слоя кремния, то он не имел большой концентрации свободных носителей. Таким образом, свободные носители могут появляться только во встроенных нанокристаллитах Ca_3Si_4 , которые вышли на поверхность при росте кремния поверх сплошной пленки силицида кальция. Подобная ситуация наблюдалась ранее для толстой пленки Ca_3Si_4 (образец №3) по данным оптической спектроскопии и для образца №8 - по данным измерения температурной зависимости сопротивления (Рис. 3.20). Поэтому плазменное отражение наблюдается во встроенных слоях Ca_3Si_4 независимо от метода роста кремния, а также для незакрытых кремнием пленок Ca_3Si_4 . Уменьшение пропускания (Рис. 4.7 (а)) и глубины максимума отражения (Рис. 4.7 (б)) пропорционально толщине выращенной пленки Ca_3Si_4 (Рис. 4.8), а, следовательно, и количеству вышедших на поверхность нанокристаллитов Ca_3Si_4 , что согласуется с данными исследований морфологии методом АСМ.

Таким образом, мы можем утверждать, что с увеличением толщины осажденного кальция и толщины образованной пленки Ca_3Si_4 , встраиваемой в кремниевую матрицу, уменьшается пропускание при энергии плазменного

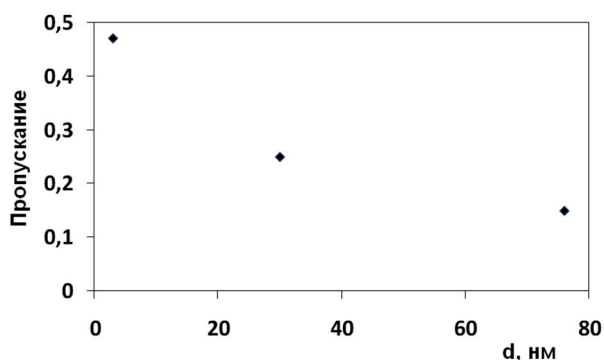


Рис. 4.8. Зависимость пропускания при 0.1 эВ от толщины встроенного Ca (3, 30, 76 нм)

случае НК Ca_3Si_4 формируются только внутри кремния и концентрация свободных носителей мала для формирования плазменного отражения.

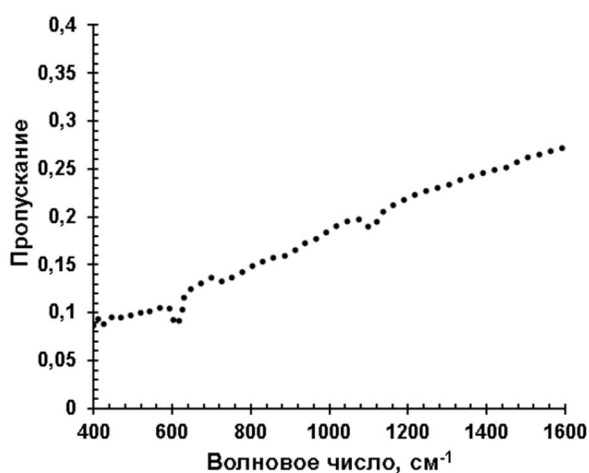


Рис. 4.9 Спектр пропускания для образца №14 в области малых волновых чисел (энергий фотонов)

дополнительно доказывает достаточно полное закрытие кремнием слоя силицида кальция и формирования двойной гетероструктуры.

минимума (около 0.1 эВ, Рис. 4.8) и увеличивается концентрация свободных носителей в пленке силицида кальция с составом Ca_3Si_4 за счет увеличения объема вышедшего в приповерхностную область силицида кальция. Такое поведение не наблюдается при минимальной толщине Ca (3 нм) (образцы №13 и №16), т. к. в этом

ваются только заметные по амплитуде пики фонных колебаний (Рис. 4.9) от верхнего слоя кремния 609 см^{-1} и от окисла кремния 1100 см^{-1} (образовался после выгрузки образца из СВВ камеры), а пики фонных колебаний от встроенного Ca_3Si_4 не обнаружены ввиду их малого объема относительно вклада от монокристаллической подложки. Наблюдаемый характер спектра пропускания в области 0.5 – 1.1 эВ

4.3. Фотолюминесцентные свойства толстых пленок Ca_3Si_4 в диапазоне температур 5-300 К

По результатам исследований фотоотражательной спектроскопии, проведенных для образца №7, были найдены сильные прямые межзонные переходы при 0.891 и 0.914 эВ. По данным *ab initio* вычислений [69] силицид кальция Ca_3Si_4 в области запрещенных энергий имеет сильные прямые межзонные переходы (больше 0.9 эВ) вместе с непрямым фундаментальным переходом (0.68 эВ) [69] близким к непрямому (0.63 эВ), существующему в толстых пленках Ca_3Si_4 (см. п. 3.4). Наличие прямозонных переходов с большой силой осциллятора было подтверждено наблюдению сигнала фотолюминесценции (ФЛ) в спектре ФЛ при температуре 5 К в толстых пленках Ca_3Si_4 , покрытых слоем Si толщиной 30 нм с температурой отжига 500 °С (образец №2). Регистрация спектров фотолюминесценции проходила с использованием лазера мощностью $W=10$ мВт и длиной волны $\lambda=632.8$ нм. Спектры фотолюминесценции для пленок Ca_3Si_4 (образец №2) и Ca_2Si (образец №6), зарегистрированные при температуре 5 К представлены для сравнительного анализа на рисунке 4.9.

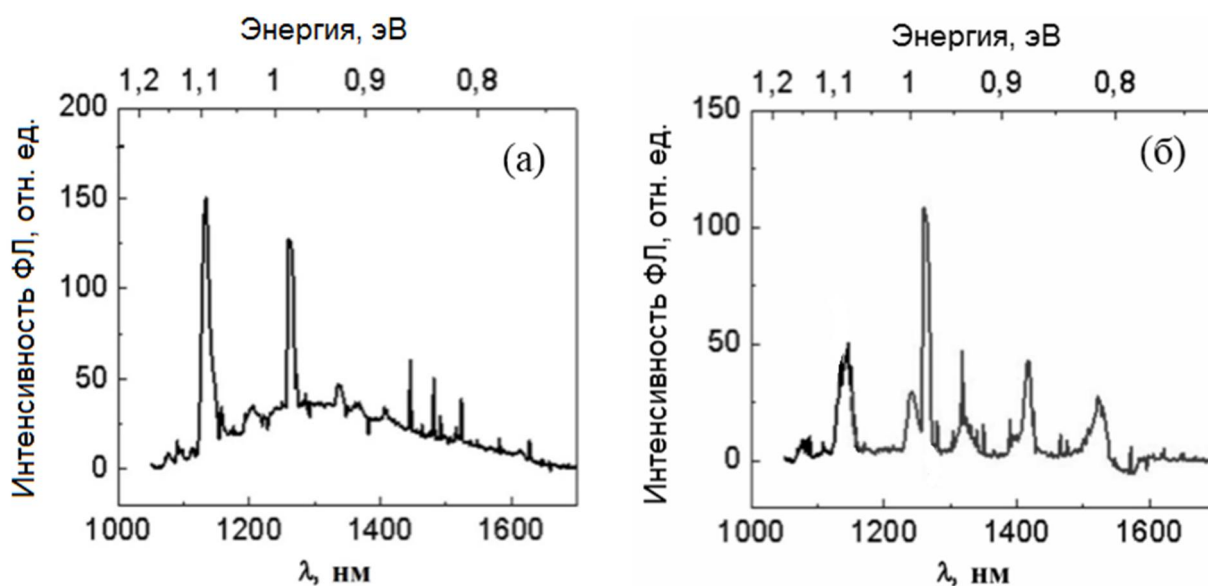


Рис. 4.10. Спектры фотолюминесценции для образца №2 (а) и №6 (б)

Широкий пик на спектре ФЛ с максимумом 0.95 эВ впервые наблюдался в силициде кальция с составом Ca_3Si_4 . Два резких пика 1.09 эВ и 0.99 эВ соответствуют экситонной эмиссии из Si и второй гармонике лазерного излучения, соответственно, а слабые пики люминесценции 0.93 эВ и 0.86 эВ соответствуют фотолюминесценции на дислокациях в кремнии. [62] Поскольку интенсивность широкого пика на спектре фотолюминесценции с максимумом 0.95 эВ мала, мы можем предположить участие в процессе излучения прямых межзонных переходов в Ca_3Si_4 в диапазоне 0.89-0.91 эВ, которые существуют в различных точках зоны Бриллюэна [62, 69]. Такие переходы могут быть запрещены в непрямозонных полупроводниках, таких как Ca_3Si_4 [69] и в этом случае только очень малая интенсивность фотолюминесценции может быть зарегистрирована при очень высокой плотности состояний, участвующих в запрещенных излучательных переходах. Покрывающий слой кремния также может уменьшать интенсивность фотолюминесценции.

В тонких пленках Ca_2Si , выращенных при 130 °С фотолюминесцентный сигнал не наблюдался (Рис.4.9). Наблюдаются только вклады от дислокационной ФЛ в кремнии при 0.78 эВ, 0.86 эВ, 0.93 эВ и 0.99 эВ, что согласуется с данными для монокристаллического кремния, подвергнутого введению дислокаций [62] Следовательно, фотолюминесцентный вклад был найден только для пленки Ca_3Si_4 , покрытой слоем Si.

4.4. Температурные зависимости термо-эдс ДГС Si/ Ca_3Si_4 /Si(111)

Для выращенных образцов №3, №6 и №7 были измерены температурные зависимости коэффициента термо-эдс (α) в диапазоне температур 330-480 К. Для всех образцов в качестве подложки и источников использовались пластины кремния p-типа проводимости.

Обнаружено, что эти образцы характеризуются положительными значениями α во всем температурном диапазоне, тогда как для подложки наблюдается смена знака коэффициента α при 432 К (Рис. 4.11). Также в ходе измерений было установлено, что однослойный образец №3 с составом силицида Ca_3Si_4 и толщиной осажденного слоя Ca ($d_{\text{Ca}}=76$ нм), выращенный при

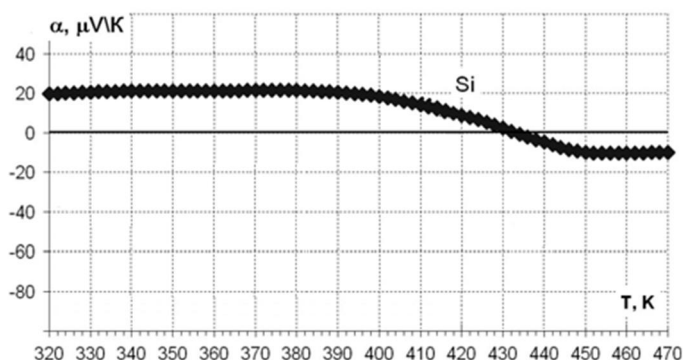


Рис. 4.11. Температурная зависимость коэффициента термо-эдс для монокристаллического кремния *p*-типа проводимости

температуре подложки 500 °С, в диапазоне температур 330 ÷ 400 К имеет величину термо-эдс постоянную, порядка 50 мкВ/К. В случае образца № 7, процесс формирования которого проходил путем послойного осаждения Ca и Si при тех же температурах (500 °С) подложки, также не наблюдается значительных изменений величины коэффициента α в диапазоне температур 350 ÷ 450 °С (Рис. 4.12).

Силицид Ca_2Si , сформированный путем послойного осаждения Ca (130

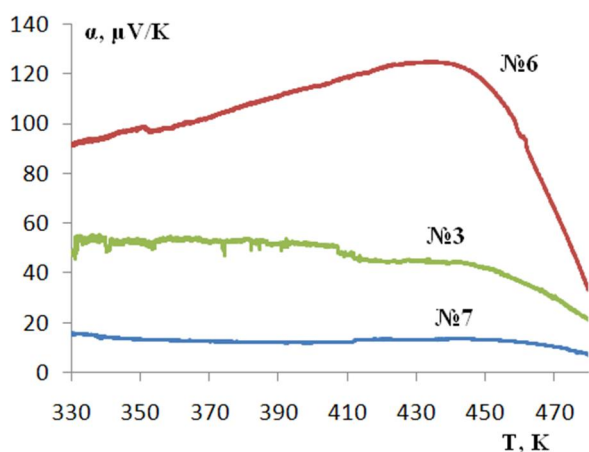


Рис. 4.12. Температурные зависимости коэффициента термо-эдс для образцов №3, №6 и №7

температурном диапазоне, тогда как для подложки наблюдается смена знака коэффициента α при 432 К (Рис. 4.11). Также в ходе измерений было установлено, что однослойный образец №3 с составом силицида Ca_3Si_4 и толщиной осажденного слоя Ca ($d_{\text{Ca}}=76$ нм), выращенный при

температуре подложки 500 °С, в диапазоне температур 330 ÷ 400 К имеет величину термо-эдс постоянную, порядка 50 мкВ/К. В случае образца № 7, процесс формирования которого проходил путем послойного осаждения Ca и Si при тех же температурах (500 °С) подложки, также не наблюдается значительных изменений величины коэффициента α в диапазоне температур 350 ÷ 450 °С (Рис. 4.12).

Силицид Ca_2Si , сформированный путем послойного осаждения Ca (130 °С) на $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}$ на образце №6, имеет положительный коэффициент термо-эдс в 2-3 раза больший, чем в случае Ca_3Si_4 (образцы №3 и №7).

Малые значения коэффициента термо-эдс связаны с высокой плотностью дырок в выращенных пленках, но при этом фактор мощности, равный произведению квадрата коэффициента термоэдс на проводимость пленки Ca_3Si_4 , будет в 50 – 100 раз выше по

сравнению с фактором мощности для Ca_2Si за счет большей на 2-3 порядка проводимости.

Таким образом, можно заключить, что метод послойного формирования силицида Ca_3Si_4 приводит к уменьшению коэффициента термо-эдс (α), а согласно результатам ДОС измерений [13], увеличение количества формируемых слоев приводит к ухудшению качества кремниевых слоев, что является неприемлемым для создания термоэлектрических преобразователей на их основе.

4.5. Структура, состав и поперечный электрический транспорт в ДГС Si/Ca₂Si/Si(111)

Исследования двойных гетероструктур Si/Ca₂Si/Si (111) методом просвечивающей электронной микроскопии проводились на образце, выращенном на предварительно сформированном объемном слое Mg_2Si . Формирование данного жертвенного слоя Mg_2Si проводилось методом твердофазной эпитаксии Mg ($d_{\text{Mg}}=10,2$ нм) на Si (111) подложку. Отжиг осуществлялся в течение 20 секунд при температуре подложки 130 °С, что согласуется с данными работы [52]. На следующем этапе осаждали Ca ($d_{\text{Ca}}=11,4$ нм). Поверхностный слой кремния ($d_{\text{Si}}=48$ нм) формировался на пленке силицида кальция в течение 30-минутного осаждения Si ($v_{\text{Si}}=1.6$ нм/мин) при КТ.

Изображения ПЭМ, полученные с помощью энергетических фильтров с высокой разрешающей способностью для определения Ca и Mg, приведены на рисунке 4.13 (а) и 4.13 (б) соответственно.

Анализируя результаты полученных изображений ПЭМ можно сделать вывод о том, что большая часть Ca расположена гомогенно в слое кремния на глубине порядка 20 нм (Рис. 4.13 (а)). В процессе осаждения Ca на предварительно сформированный жертвенный слой Mg_2Si , происходит активное замещение атомов Mg атомами Ca [52].

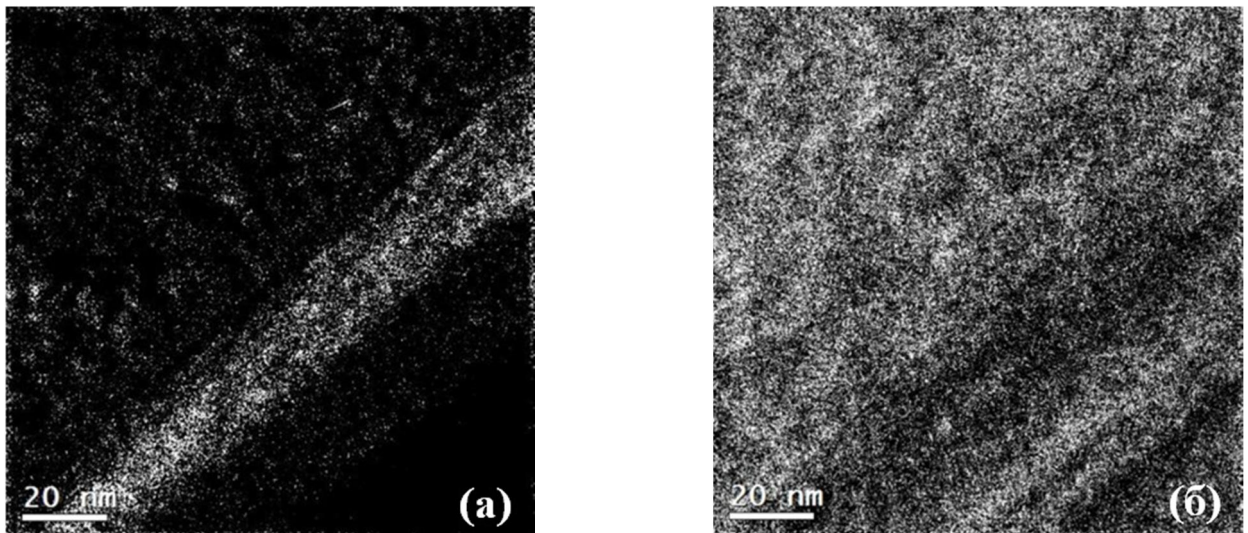


Рис. 4.13. Поперечное сечение в ПЭМ для образца с ДГС Si/Ca₂Si/Si(111): (а) – изображение, полученное с помощью Ca энергетического фильтра; (б) – изображение, полученное с помощью Mg энергетического фильтра

Содержание Mg уменьшается в слое с увеличением содержания Ca, что подтверждается полученными данными (Рис. 4.13 (б)). Однако Mg находится глубже в кремнии, и также на поверхности выше слоя Ca. Это свидетельствует в пользу перемешивания вещества в процессе осаждения Ca при температуре подложки 130 °С. В результате сформировался практически сплошной слой силицида Ca₂Si.

Анализ энергетического спектра ионов ⁴He⁺ с энергией ~1 МэВ, рассеянных в обратном направлении по отношению к исследуемому образцу (спектроскопия РОР), проводился с использованием приближенной модели для ДГС со стехиометрическим составом Ca-Mg-Si-O (Рис. 4.14). Наличие кислорода в спектре РОР связано с окислением выращенных образцов до времени регистрации спектров РОР. Толщина первого слоя, в данной модели, определялась по положению пика Ca, а толщина слоя обогащенного Ca определялась по ширине пика Ca на спектре РОР.

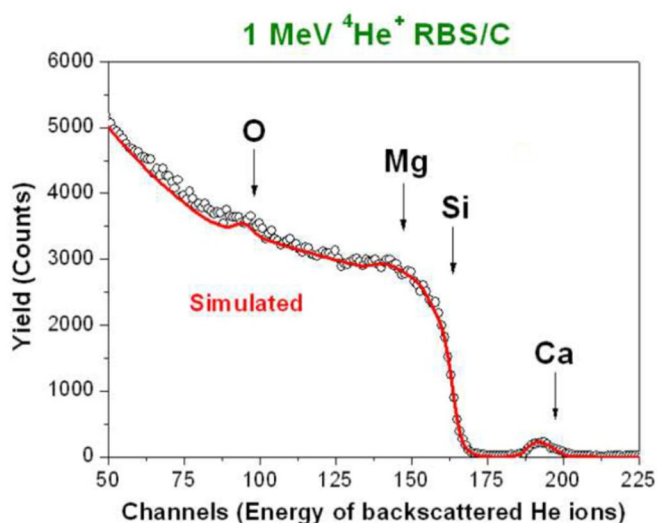


Рис. 4.14 Спектр POP для образца с ДГС Si/Ca₂Si/Si(111)

Эффективные толщины 1-го и второго (обогащенного Ca) слоев составляют 20 и 30 нм, соответственно. Процентный состав первого слоя составляет: для Ca – 4%, Si – 71 % и для O – 25 %. Для второго слоя: Ca – 7 %, Mg – 6 % и Si – 87 %. На большей глубине состав определяется наличием лишь объемного Si. Атомная плотность кремния использовалась для пересчета энергии рассеянных ионов ⁴He⁺ в толщину сформированного слоя.

Спектр POP для двойной гетероструктуры Si/Ca₂Si/Si(111), выращенной на предварительно сформированном слое Mg₂Si, указывает на малое количество Mg в покрывающем слое кремния. Комплексный анализ спектра POP показал, что обогащенный кальцием слой насыщен кремнием, а содержание Ca₂Si составляет около 10 %.

Для исследования поперечного транспорта в ДГС Si/Ca₂Si/Si были созданы с помощью химического травления меза-диоды с барьерами Шоттки (круглые контактные площадки золота на поверхность двойной гетероструктуры). Омический контакт изготавливался с обратной стороны подложки. Измерения вольтамперных характеристик меза-диодов проводили при комнатной температуре. Вольтамперные характеристики меза-диода, сформированного поверх слоя Mg₂Si, показаны на рис. 4.15(а). Характеристики почти линейны, их наклон дает сопротивление в несколько кОм. Кривые характеризуются большим разбросом, указывая на то, что электрические свойства слоя локально изменяются. Для сравнения вольтамперные кривые, измеренные при комнатной температуре для меза-диода, в котором кальций осаждался непосредственно на кремний, показаны на рис. 4.15(б).

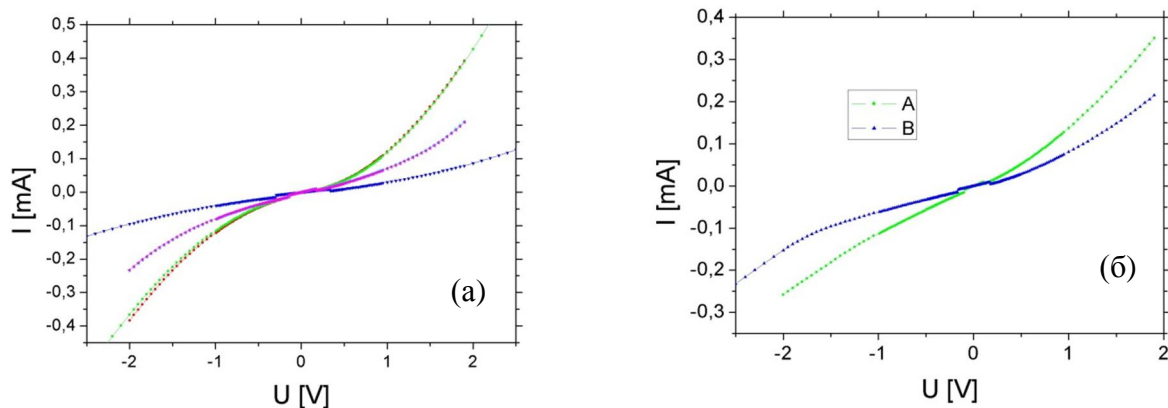


Рис. 4.15. (а) – вольтамперные характеристики, измеренные при КТ для меза-диода, сформированного поверх слоя Mg_2Si ; (б) – вольтамперные характеристики, измеренные при КТ для меза-диода, в котором кальций осаждался непосредственно на кремний

Характеристики почти омические, величины измерены при комнатной температуре, подобны рис. 4.15(а), однако, и разброс несколько уменьшен по сравнению с пленкой Ca_2Si , сформированной на Mg_2Si . Однако этот образец при 77 К характеризовался очень низким значением тока, указывая, что изолирующий слой развит, вероятно, SiO_2 .

Емкостные характеристики меза-диода, сформированного через Mg_2Si , измеренные при комнатной температуре (красн.) и при 78 К (син.), показаны на рис. 4.16 (а). Емкость увеличивается при положительных и отрицательных смещениях, указывая, что два высоких тока утечки в меза-диоде связаны последовательно. Измеренная емкость при 78 К позволяет вычислить распределение концентраций дефектов. Рассчитанное распределение показало, что минимальная глубина залегания дефектов составляет 1.5 микрон. Это доказывает, что проводимость сильно изменилась в этом диапазоне за счет роста покрывающего слоя кремния с процессом встраивания силицида и возникновением точечных дефектов. Емкостные зависимости, снятые для меза-диода, сформированного осаждением кальция на кремнии при комнатной температуре, показаны на рис. 4.16 (б).

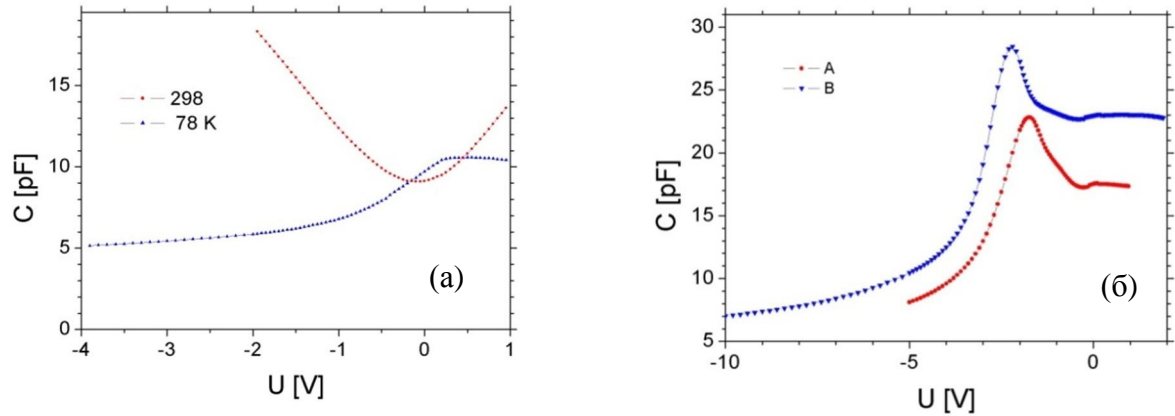


Рис. 4.16. (а) – емкостные характеристики меза-диода, сформированного через Mg_2Si , измеренные при КТ (красн.) и при 78 К (син.), (б) - емкостные зависимости, снятые для меза-диода, сформированного осаждением кальция на кремнии при КТ

Данные зависимости, как мы полагаем, являются следствием возникновения тонкого поверхностного слоя n-типа, выращенного на подложке p-типа. Когда этот тонкий поверхностный слой заканчивается, появляется характеристика подобная МОП (металл-оксид-полупроводник) структуре. Дополнительная глубина профиля, вычисленные из этих емкостных кривых, показала, что реакция формирования силицида в этом случае также изменила в основном электрические свойства подложки на глубину порядка 1 микрона.

Для анализа плотности дефектов в созданных меза-диодах были проведены на них измерения методом релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ). Емкость в методе РСГУ измерялась на спектрометре SEMI-LAB DLS83 в диапазоне температур 77-300 К. Образец меза-диода (выращенный на Mg_2Si) показал более высокий ток утечки при следующих параметрах: обратное смещение (-1 В), импульс заполнения 200 мкс при 0 В, частота повторения 180 Гц. Изменения емкости, измеренные при -1В смещения регистрировались во время температурного сканирования РСГУ. Изменения емкости показаны на рис. 4.17(а).

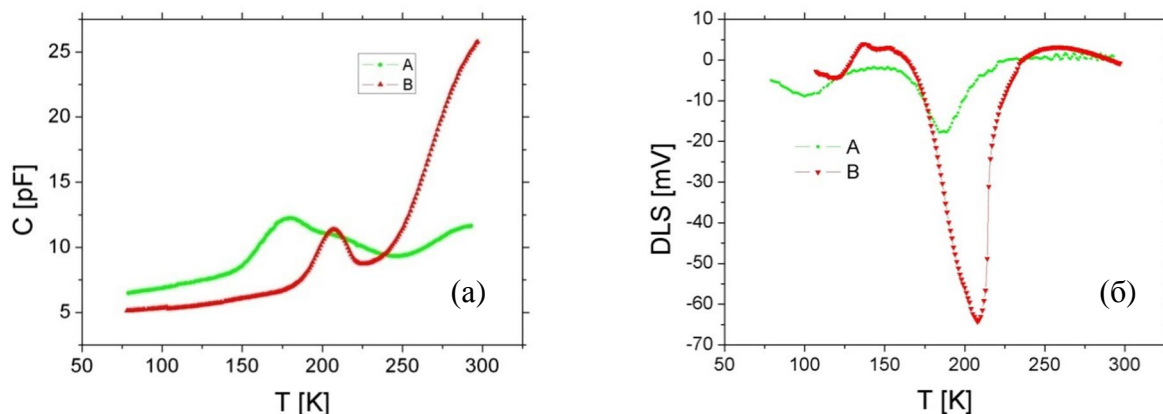


Рис. 4.17. (а) – изменения емкости меза-диода, выращенного на Mg_2Si ; (б) – температурные измерения РСГУ для данного мезадиода

Замечено, что пик появляется в емкости около наблюдаемого основного пика РСГУ. Мы предполагаем, что этот эффект связан с точечными дефектами Mg, у которого есть уровни около в 100 мэВ и 250 мэВ ниже зоны проводимости кремния, и с вымораживанием свободных носителей на этих дефектах при низких температурах. [50, 56, 61] Измеренные кривые (РСГУ) показаны на рис. 4.17(б). Рассчитанная концентрация дефектов находилась в диапазоне $7.3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Для меза-диода, выращенного на чистой Si подложке, измеренная из РСГУ спектров концентрация дефектов составила $3.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Спектры РСГУ с повторением частоты сканирования, измеренные при различных температурах, показаны на рис. 4.18(а). График Аррениуса, используемый для определения уровня дефекта, показан на Рис. 4.18(б).

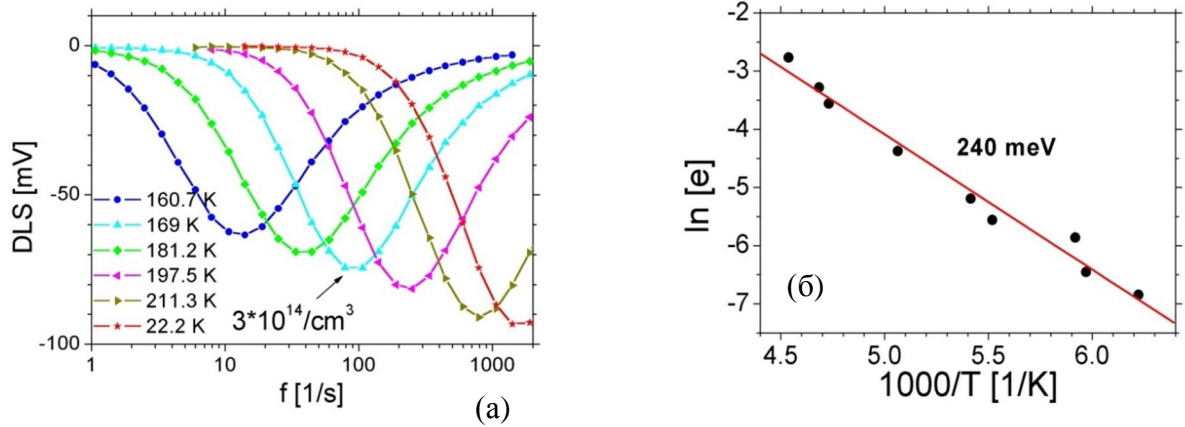


Рис. 4.18. (а) – спектры РСГУ с повторением частоты сканирования, измеренные при различных температурах; (б) – график Аррениуса, используемый для определения уровня дефекта

Полученный уровень 240 мэВ выше потолка валентной зоны. Дефект появляется в обоих меза-диодах. Подобный точечный дефект с уровнем 300 мэВ выше потолка валентной зоны также измерялся в образце сравнения без силицида кальция и магния с концентрацией 10^{15} см^{-3} .

4.6. Выводы

1. Гетероструктуры Si/силицид Ca/Si были выращены методами реактивной эпитаксии Ca при 500 °С на атомарно-чистой подложке Si(111) 7×7 , а также методом молекулярно-лучевой эпитаксии и твердофазной эпитаксии кремния при 500 °С.

2. Установлено, что независимо от толщины осажденного слоя кальция в двойной гетероструктуре Si/силицид Ca/Si (111) формируются нанокристаллиты или сплошной слой Ca_3Si_4 .

3. Установлено, что увеличение скорости осаждения кальция при температуре подложки 500 °С приводит с ростом толщины осажденного кальция к росту силицида кальция, обогащенного металлом, а дополнительное осаждение кремния при той же температуре обеспечивает формирование двой-

ной гетероструктуры Si/Ca₃Si₄/Si(111) с максимальной толщиной осажденного кальция (76 нм).

4. Показано, что на спектрах КРС два пика 389 и 416 см⁻¹ согласуются только с одной силицидной фазой в соответствии с данными микроскопии комбинационного рассеяния света. Рост покрывающего слоя Si приводит к появлению слабого сдвига КРС-пигов, но их распределение интенсивности сохраняется.

5. Впервые в гетероструктурах Si/Ca₃Si₄/Si(111) при 5 К обнаружена слабая фотолюминесценция с энергией 0.95 эВ, связанная с прямыми межзонными переходами 0.89 эВ и 0.912 эВ с высокой силой осциллятора.

6. Исследования структуры и поперечного электрического транспорта в двойных гетероструктурах со встроенным слоем Ca₂Si показали, что слой силицида кальция встроен в монокристаллический кремний на глубину до 20 нм, а рост на прекурсор Mg₂Si приводит к растворению атомов магния в кремнии на глубину до 1.5 мкм и появлению донорных уровней магния с энергией активации 240 мэВ и плотностью до $7.3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Выращены пленки силицидов кальция: Ca_2Si и Ca_3Si_4 различной толщины (4 – 240 нм) на подложке Si (111) 7×7 методом реактивной эпитаксии. Формирование нанокристаллической пленки силицида кальция с составом Ca_2Si наблюдается при температуре 130 °С в процессе как осаждения на предварительно сформированный слой аморфного кремния, так и на тонкую пленку Mg_2Si . Осаждение кальция методом реактивной эпитаксии на Si (111) 7×7 подложку при 500 °С приводит к формированию поликристаллического полупроводникового силицида кальция с кристаллической структурой, отличной от пяти известных силицидных фаз (Ca_2Si , CaSi , Ca_5Si_3 , $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$, CaSi_2) и позволяющей ее отнести к гексагональной решетке Ca_3Si_4 .

2. Методами оптической спектроскопии установлено, что пленки Ca_2Si и Ca_3Si_4 обладают непрямым фундаментальным переходом: $E_g=0.68 - 0.70$ эВ и $E_g=0.63$ эВ, соответственно. Анализ данных модуляционной оптической спектроскопии при комнатной температуре показал существование прямых межзонных переходов при 0.89 эВ и 0.912 эВ с большой силой осциллятора в толстых пленках Ca_3Si_4 и отсутствие подобных прямых межзонных переходов в пленках Ca_2Si .

3. По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) определено, что пленки Ca_3Si_4 характеризуются тремя активными КРС-пиками 346, 388 и 416 cm^{-1} с малой полушириной, что доказывает хорошее кристаллическое состояние системы. По данным микроскопии КРС доказано, что два интенсивных КРС-пика 389 cm^{-1} и 416 cm^{-1} и слабый КРС-пик 344 cm^{-1} относятся только к одной силицидной фазе. В пленках Ca_2Si замечен только слабый пик при 352 cm^{-1} , что подтверждает слабую кристаллизацию выращенных пленок.

4. По данным *insitu* дифференциальной отражательной спектроскопии исследована температурная стабильность силицидов кальция при температуре формирования путем дополнительного отжига. Установлено, что пленка Ca_3Si_4 сохраняет свой состав во время отжига при 500 °С в течение 30 минут,

а для пленок Ca_2Si при 30-минутном отжиге при 130°C наблюдается частичное разложение силицидной фазы.

5. В пленках Ca_3Si_4 обнаружено формирование плазменного минимума в спектрах отражения при энергиях $0.8 - 0.1$ эВ, что доказывает наличие в них высокой плотности свободных носителей, которые по данным метода горячего зонда являются дырками. Это подтверждено слабой зависимостью сопротивления пленок Ca_3Si_4 от температуры в диапазоне $20-530$ К, а также малой величиной коэффициента термо-эдс ($50-80$ мкВ/град) для пленок Ca_3Si_4 .

6. Двойные гетероструктуры (ДГС) Si/силицид Ca/Si были выращены методами реактивной эпитаксии Ca при 500°C на поверхности Si(111) 7×7 , а также методом молекулярно-лучевой эпитаксии и твердофазной эпитаксии кремния при 500°C . Установлено, что в зависимости от толщины осажденного слоя кальция в ДГС формируются нанокристаллиты или сплошной слой Ca_3Si_4 , а рост кремния сопровождается выходом части НК Ca_3Si_4 на поверхность. В ДГС Si/ Ca_3Si_4 /Si(111) при 5 К обнаружена слабая фотолюминесценция в диапазоне энергий фотонов $0.9 - 1.0$ эВ.

7. Рост слоя кремния при 100°C толщиной 48 нм поверх тонкого слоя Ca_2Si приводит к встраиванию слоя силицида в монокристаллический кремний на глубину до 20 нм по данным поперечных срезов ПЭМ с высоким разрешением, что соответствует формированию двойной гетероструктуры $\alpha\text{-Si}/\text{Ca}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$ со встроенным слоем Ca_2Si .

8. Поперечный электрический транспорт в двойных гетероструктурах со встроенным слоем Ca_2Si , выращенном на прекурсоры Mg_2Si , обусловлен растворением атомов магния в кремнии на глубину до 1.5 мкм и появлением донорных уровней магния с энергией активации 240 мэВ и плотностью до $7.3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агранович, В. М. Кристаллооптика с учётом пространственной дисперсии и теории экситонов / В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург. – М.: Наука. – 1979. – 188 с.
2. Арутюнян, В. М. Физические свойства границы полупроводник-электролит / В. М. Арутюнян // Успехи физических наук. – 1989. – Т. 158. – № 2. – С. 255.
3. Баталов, Р. И. Формирование гетероструктур β -FeSi₂/Si под действием импульсных энергетических воздействий / Р. И. Баталов, Р. М. Баязитов, Р. М. Нурутдинов, В. Б. Шмагин, Д. И. Крыжков, Г. Д. Ивлев, П. И. Гайдук // Труды X конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов (ПДММ-2006). – 2006. – С. 130.
4. Бестаев, М. В. Халькогениды элементов четвертой группы: получение, исследование и применение : дис. ... д-ра.техн. наук : 01.04.10 / Бестаев Мэлс Васильевич. – СПб., 1999. – 266 с.
5. Блейкмор, Дж. Физика твердого тела / Дж. Блейкмор. – пер. с англ. под ред. Д. Г. Андрианова, В. И. Фистуля. – М. : Мир, 1988. – 608 с.
6. Ваванова, С. В. Формирование, структура и свойства тонких пленок силицида магния на Si(111) : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Ваванова Светлана Владимировна. – Владивосток, 2007. – 152 с.
7. Вайнштейн, Б. К. Структурная кристаллография / Б. К. Вайнштейн. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 314 с.
8. Вайнштейн, Л. А. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий / Л. А. Вайнштейн, И. И. Собельман, Е. А. Юков. – М.: Наука, 1979. – 319 с.
9. Вудраф, Д. Современные методы исследования поверхности / Д. Вудраф, Т. Делчар. – М. : Мир, 1989. – 568 с.
10. Галкин, К. Н. Формирование низкоразмерного полупроводникового

силицида магния и наногетероструктур на его основе :дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.10 / Галкин Константин Николаевич. – Владивосток, 2009. – 188 с.

11. Горелик, С. С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.

12. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фиори, Э. Лифшин. – пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 348 с.

13. Доценко С. А. Исследование начальных стадий роста Mg на Si(111) методами оптической и электронной спектроскопии при комнатной температуре / С. А. Доценко, К. Н. Галкин, Н. Г. Галкин, М. Kumar, Govind, S. M. Shivaprasad // Труды конференции «XI Конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов. – 2007. – С. 58.

14. Доценко, С. А. Оптические свойства пленки полупроводникового силицида Mg_2Si на Si(111) в области температурной стабильности / С. А. Доценко, Д. В. Фомин, К. Н. Галкин, Н. Г. Галкин // Химическая физика и мезоскопия. – 2010. – Т. 12. – № 3. – С. 376.

15. Дроздов, Н. А. Рекомбинационное излучение на дислокациях в кремнии / Н. А. Дроздов, А. А. Патрин, В. Д. Ткачев // Письма в ЖЭТФ. – 1976. – Т. 23. – № в.11. – С. 651.

16. Еловииков, С. С. Ожэ-электронная спектроскопия / С. С. Еловииков // Соровский образовательный журнал. – 2001. – Т 7. – №2. – С. 82.

17. Епифанов, Г. И. Физика твердого тела / Г. И. Епифанов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 1977. – 288 с.

18. Кардона, М. Модуляционная спектроскопия / М. Кардона. – М.: Мир, 1972. – 414 с.

19. Карякин, Ю. В. Чистые химические вещества / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. – М.: Химия, 1974. – 408 с.

20. Каули, Дж. Физика дифракции / Дж. Каули. – М.: Мир, 1979. – 431 с.
21. Ключников, Н.Г. Неорганический синтез / Н. Г. Ключников. – М.: Просвещение, 1971. – 320 с.
22. Кобелева, С. П. Методы измерения электрофизических параметров монокристаллического кремния (Обзор) / С. П. Кобелева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73. – № 1. – С. 38.
23. Кольрауш, К. Спектры комбинационного рассеяния / К. Кольрауш, М. И. Батуева, Л. С. Маянца; под ред. Г. С. Ландсберга. – пер. с нем. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1952. – 466 с.
24. Кораблев, В. В. Электронная спектроскопия поверхности твердого тела / В. В. Кораблев // Итоги науки и техники: Изд-во ВИНТИ, Электроника и ее применение. – 1980. – Т. 12 – С. 3.
25. Кривошеева, А. В. Зонная структура полупроводниковых соединений Mg_2Si и Mg_2Ge с напряженной кристаллической решеткой / А. В. Кривошеева, А. Н. Холод, В. Л. Шапошников, А. Е. Кривошеев, В. Е. Борисенко // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, вып. 5. – С. 528.
26. Майссел, М. И. Технология тонких пленок: справочник / М. И. Майссел, Р. Глэнг; под ред. М. И. Елинсона, Г.Г. Смолко. – Нью-Йорк, 1970. – пер. с англ. – М. Советское радио, 1977. – Т.1. – 664 с.
27. Миронов, Ю. Атомно-силовой микроскоп CYPHER – новый взгляд в «наномир» // Наноиндустрия. – 2009. – № 6. – С. 28.
28. Миркин, Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин. – под ред. Я. С. Уманского. – М. : ГИФМЛ, 1961. – 864 с.
29. Оптические свойства материалов и механизмы их формирования: учебное пособие / А. М. Ефимов. – СПб: СПбГУИТМО, 2008. – 103 с.
30. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений / В. Л. Миронов. –

Нижний Новгород: Российская академия наук, Институт физики микроструктур, 2004. – 110 с.

31. Оура, К. Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г.Лившиц, А. А. Саранин, А. В. Зотов, М. Катаяма. – М.:Наука, 2006. – 490 с.

32. Пентин, Ю. А. Основы молекулярной спектроскопии / Ю. А. Пентин, Г. М. Курамшина. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2008. – 398 с.

33. Плюснин Н. И. Поверхностные фазы и формирование границы раздела Si и SiSi_2 монокристаллическим кремнием: дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.10 / Плюснин Николай Иннокентьевич. – Владивосток, 1986. – 200 с.

34. Синдо, Д. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия / Д. Синдо, Т. Оикава. – М.: Техносфера. – 2006. – 256 с.

35. Соболев, В. В. Оптические спектры и электронная структура кубического карбида кремния / В. В. Соболев, А. Н. Шестаков // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, вып. 4. – С. 447.

36. Физика низкоразмерных систем: учебное пособие / В. Н. Неверов, В. Н. Титов. – Екатеринбург: ИОНЦ, 2008. – 232 с.

37. Физика твердого тела. Оптика полупроводников, диэлектриков, металлов: учебное пособие / Е. Ю. Перлин, Т. А. Вартамян, А. В. Федоров. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2008. – 216 с.

38. Черников, М. А. Двухволновая модуляционная спектроскопия неравновесных электронов в полупроводниковых структурах: дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.10 / Черников Максим Александрович. – М., 2005. – 166 с.

39. Чулановский, В. М. Введение в молекулярный спектральный анализ / В. М. Чулановский. – М.: Гостехиздат, 1951. – 416 с.

40. Чусовитин, Е. А. Формирование и свойства наногетероструктур на основе кремния и дисилицида железа :дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.10 / Чусовитин Евгений Анатольевич. – Владивосток, 2009. – 166 с.

41. Шалимова, К. В. Физика полупроводников / К. В. Шалимова. – М.: Энергаториздат, 1985. – 392 с.
42. Шиммель, Г. Методика электронной микроскопии / Г. Шиммель. – пер. с нем. – М.: Мир, 1972. – 300 с.
43. Штанский, Д. В. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях / Д. В. Штанский // Рос.хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2002. – Т. XLVI. – №5. – С. 81.
44. Birdwell, A. G. Evidence for an indirect gap in β -FeSi₂ epilayers by photoreflectance spectroscopy / A. G. Birdwell, C. L. Littler, R. Glosser, M. Rebien, W. Henrion, P. Stauss, G. Behr // Appl. Phys. Lett. – 2008. – № 92. – P. 211901.
45. Bisi, O. Chemical bond and electrical states in calcium silicides: Theory and comparison with synchrotron-radiation photoemission / O. Bisi, L. Braicovich, C. Carbone, I. Lindau, A. Iandelli, G. L. Olcese, A. Palenzona, // Physical Review. – 1989. – № B 40. – P. 10194.
46. Borisenko, V. E. Semiconducting Silicides / V. E. Borisenko. – Berlin: Springer Verlag, 2000. – 346 p.
47. Bost, M. C. Semiconducting silicides as potential materials for electro-optic very large scale integrated circuit interconnects / M. C. Bost, J. E. Mahan // J. Vac. Sci. Technol. – 1986. – № B, V.4.–P. 1336.
48. Brutti, S. Thermodynamic stabilities of intermediate phases in the Ca–Si system / S. Brutti, A. Ciccioi, G. Balducci, G. Gigli, P. Manfrinetti, M. Napoletano // Journal of Alloys and Compounds. – 2001. – № 317. – P. 525.
49. Bush, G. Conductibilitéélectrique des combinaisonsintermetalliques Ca₂Si, Ca₂Sn, Ca₂Pb, ZnSb / G. Busch, P. Junod, U. Katz, U. Winkler // Helvetica PhysicaActa. – 1954. – № 27. – С. 193.
50. Chen, J. W. Energy levels in silicon / J. W. Chen, A. G. Milnes // Ann. Rev. Mater. Sci. – 1980. – № 10. P. 157.
51. Chena, Q. First-principles calculations on the electronic structure and

optical properties of Mg₂Si epitaxial on Si (111) / Q. Chena, Q. Xie // Proceedings of APAC-SILICIDE 2010. – 2010. – P. 1813.

52. Dotsenko, S. A. Growth, optical and electrical properties of Ca₂Si film grown on Si(111) and Mg₂Si/Si(111) substrates / S. A. Dotsenko, D. V. Fomin, K. N. Galkin, D. L. Goroshko, N. G. Galkin // Physics Procedia. – 2011. – № 11. – P. 95.

53. Dotsenko, S.A. Formation, optical and electrical properties of a new semiconductor phase of calcium silicide on Si (111) / S.A. Dotsenko, K.N. Galkin, D.A. Bezbabny, D.L. Goroshko, N.G. Galkin // Physics Procedia. – 2012. – № 23.– P. 41.

54. Dozsa, L. Formation and characterization of semiconductor Ca₂Si layers prepared on p-type silicon covered by an amorphous silicon cap / L. Dozsa, G. Molnar, Z. Zolnai, L. Dobos, B. Pecz, S. A. Dotsenko, N. G. Galkin, D. A. Bezbabny, D. V. Fomin // Journal of Materials Science. – 2013. – № 48.– P. 2872.

55. Drits, V. A. Electron diffraction and high-resolution electron microscopy of mineral structures / V. A. Drits. – N. Y.: Springer, Heidelberg, 1987. – 304 p.

56. Galkin, K. N. The model of the magnesium silicide phase (2/3√3'2/3√3) - R30 on Si(111) / K. N. Galkin, M. Kumar, S. M. Shivaprasad, N. G. Galkin // Physics Procedia. – 2011. – № 11. P. 47.

57. Galkin, K.N. Optical properties of multilayer materials based on silicon and nanosize crystallites of Mg₂Si / K. N. Galkin, A. M. Maslov, V. A. Davydov // J. of Appl. Spec. – 2006. – № 2. – P. 227.

58. Gao, R. Study on the electronic structure and optical properties of the environmentally friendly semiconductor Ca₃Si₄ / R. Gao, Q. Xie // Physics Procedia. – 2011. – № 11. – P. 99.

59. Gordon, D The optical properties of luminescence centers in silicon / D. Gordon // Physics Reports (Review Section of Physics Letters). – 1989. - № V.176. – P. 83.

60. Hammond, R. B. Temperature dependence of the exciton lifetime in high-purity silicon / R. B. Hammond, R. N. Silver // Appl. Phys. Lett. – 1980. – №

V.36.– P. 68.

61. Kotai, E. Computer methods for analysis and simulation of RBS and ERDA spectra / E. Kotai // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Section B. – 1994. – № 85. – P. 588.

62. Kveder, V. V. Dislocation related electroluminescence at room temperature in plastically deformed silicon / V. V. Kveder, E. A. Steiman, S. A. Shevchenko, H. G. Grimmeis // Phys. Rev. – 1995. – № B.51. – P. 10520.

63. Lebegue, S. Calculated quasiparticle and optical properties of orthorhombic and cubic Ca_2Si / S. Lebegue, B. Arnaud, A. Alouani // Phys. Rev. – 2005. – № B 72. – P. 085103.

64. Mahan, J. E. Semiconducting Mg_2Si thin films prepared by molecular-beam epitaxy / J. E. Mahan, A. Vantomme // Phys. Rev. – 1996. – № 54. – P. 16965.

65. Manfrinetti, P. The phase diagram of the Ca-Si system / P. Manfrinetti, M. L. Fornasini, A. Palenzona // Intermetallics. – 2000. – № 8. – P. 223.

66. Matsui, H. Growth of Ca_2Si layers on $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$ substrates / H. Matsui, M. Kuramoto, T. Ono, Y. Nose, H. Tatsuoka, H. Kuwabara // Journal of Crystal Growth. – 2002. – № 237. – P. 2121.

67. Martin, P. Sum rules Kramers - Kronig relations and transport coefficients in charged systems / P. Martin // Phys. Rev. – 1967. – T. 161.– C. 143.

68. Migas, D.B. Comparative study of structural, electronic and optical properties of Ca_2Si , Ca_2Ge , Ca_2Sn , and Ca_2Pb / D. B. Migas, L. Miglio, V. L. Shaposhnikov, V. E. Borisenko // Phys. Rev. – 2003. – № B 67. – P. 205203.

69. Migas, D. B. New semiconducting silicide Ca_3Si_4 / D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, A. B. Filonov, N. N. Dorozhkin, V. E. Borisenko // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – № 19. – P. 346207.

70. Palmberg, P. W Quantitative analysis of solid surface by Auger electron spectroscopy / P. W. Palmberg // Analytical Chemistry. – 1973. – V. 45. – № 6. – P. 549.

71. Pancove, J. I. Optical Processes in Semiconductors / J. I. Pancove. – N.

Y.: Dover. – 1971. – 386 p.

72. Runyanan, W. R. Semiconductor measurements and instrumentation / W. R. Runyanan, T. J. Shaffner. — N.Y.: McGraw-Hill, 1998. – 454 p.

73. Vantomme, A. Thin film growth of Semiconducting Mg_2Si by codeposition / A. Vantomme, J. E. Mahan // Appl. Phys. Lett. – 1997. – 70. – P. 4356.

74. www.icdd.com.

75. www.razrusheniy.net/info8.htm

76. www.solartii.ru

77. YinYe, Y. A single phase semiconducting Ca-silicide film growth by sputtering conditions, annealing temperature and annealing time / Y. YinYe, X. Quan // J. Mater. Sci. – 2009.– № 44. – P. 3877.