

*На правах рукописи*

Безбабный Дмитрий Александрович

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

Специальность – 01.04.10

Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук



Владивосток  
2014

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Дальневосточный федеральный университет» и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте автоматики и процессов управления ДВО РАН

Научный руководитель: **Галкин Николай Геннадьевич**  
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Иванов Валерий Иванович**  
доктор физико-математических наук, профессор,  
Дальневосточный государственный университет  
путей сообщения

**Синебрюхов Сергей Леонидович**  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник,  
Институт химии Дальневосточного отделения РАН

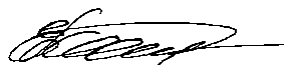
Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Хабаровск**

Защита состоится 6 марта 2014 года в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 005.007.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения РАН по адресу: 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5, ауд. 510.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИАПУ ДВО РАН

Автореферат разослан \_\_\_ февраля 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат технических наук, доцент



Гамаюнов Е.Л.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

**Актуальность темы.** 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 свойств (оптических, электрических, термоэлектрических), что связано с квантово-механическим ограничением электронов, фононов и других квазичастиц в таких пленках и изменениями в электронной плотности состояний, электропроводности, теплопроводности. Практический аспект использования систем с пониженной размерностью состоит в создании датчиков различных физических величин, включая фотоэлектрические и термоэлектрические преобразователи.

Данная диссертационная работа посвящена исследованию формирования, параметров электронной структуры, оптических и электрических свойств тонких (двумерных) и толстых пленок полупроводникового силицида кальция с повышенной концентрацией кремния ( $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ ), который в отличие от полупроводникового силицида кальция ( $\text{Ca}_2\text{Si}$ ) практически не исследован. Известные лишь теоретические работы, которые предсказывают существование такого полупроводникового силицида ( $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ ) в системе кальций – кремний. Это вызвано узкой областью гомогенности системы и сложностью его получения при твердофазной эпитаксии. В предварительных экспериментах нами было обнаружено, что полупроводниковый силицид кальция с составом близким к  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  формируется при реактивной эпитаксии из источника кальция на атомарно-чистом кремнии, но диапазон скоростей кальция, необходимый для его получения, в настоящее время не исследован. Соответственно, не выращены тонкие и толстые слои этого силицида и не исследованы его свойства. Предварительное формирование слоя аморфного кремния или  $\text{Mg}_2\text{Si}$  может изменить кинетику формирования силицидов кальция ( $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  или  $\text{Ca}_2\text{Si}$ ) и последовательность образуемых фаз. Этот подход в настоящее время также не исследован. Проблема роста кремния поверх данных силицидов также ранее не рассматривалась. Решение этой проблемы позволит подойти к созданию гетероструктур  $\text{Si}/\text{Ca}_3\text{Si}_4/\text{Si}(111)$  и  $\text{Si}/\text{Ca}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$ ,

которые могут обладать интересными фотоэлектрическими и термоэлектрическими свойствами. Следовательно, **целями данной диссертационной работы** являются формирование полупроводниковых силицидов кальция ( $\text{Ca}_2\text{Si}$  и  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ ) на Si(111) в виде пленок различной толщины на кремниевых подложках, гетероструктур Si/ $\text{Ca}_x\text{Si}$ /Si на их основе и определение оптических и электрических параметров пленок и гетероструктур.

**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  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ , а также исследовать условия формирования наноразмерных островков  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  на монокристаллическом кремнии методом реактивной эпитаксии.
2. Определить условия роста толстых пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на Si(111) и на предварительно созданном слое  $\text{Mg}_2\text{Si}$  на Si(111).
3. Исследовать оптические, электрические и термоэлектрические, а также фотолюминесцентные свойства тонких и толстых пленок  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  и  $\text{Ca}_2\text{Si}$ .
4. Исследовать рост двойных гетероструктур (ДГС) Si/ $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ /Si(111) и Si/ $\text{Ca}_2\text{Si}$ /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  $\text{Ca}_2\text{Si}$  и  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  на Si(111) методом реактивной эпитаксии при температурах 130 °C и 500 °C, соответственно.
2. Толстые пленки  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  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 интен-

сивными пиками  $388$  и  $416 \text{ см}^{-1}$  и слабым пиком  $344 \text{ см}^{-1}$  в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС), сохраняют состав при температуре отжига  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

3. В толстых пленках  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  обнаружены прямые межзонные переходы при  $0.89$  и  $0.912$  эВ с высокой силой осциллятора, что привело к регистрации в двойных гетероструктурах  $\text{Si}/\text{Ca}_3\text{Si}_4/\text{Si}$  (111) фотолюминесценции при  $T = 5 \text{ K}$ .

4. Толстые пленки  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , 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  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ .

5. Определены условия роста и выращены двойные гетероструктуры  $\text{Si}/\text{Ca}_3\text{Si}_4/\text{Si}(111)$  и  $\text{Si}/\text{Ca}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$  с различными толщинами встроенных слоев  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  и  $\text{Ca}_2\text{Si}$ .

**Практическая ценность.** Методики роста сплошных пленок силицидов кальция  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$   $\text{Ca}_2\text{Si}$  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  $\text{Ca-Si}$  и развития тонкопленочных кремниевых технологий.

### **Защищаемые положения**

1. Пленки  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ , сформированные методом реактивной эпитаксии на поверхности  $\text{Si}(111)7 \times 7$  при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , 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  $50-80 \text{ мкВ/град}$ .

2. Пленки  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , сформированные методом реактивной эпитаксии на поверхности  $\text{Si}(111)7 \times 7$  при  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ , имеют нанокристаллическую структуру и являются непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны:  $E_g=0.68-0.70$  эВ.

3. Двойные гетероструктуры (ДГС)  $\text{Si}/\text{Ca}_3\text{Si}_4/\text{Si}(111)$ , сформированные при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  на поверхности  $\text{Si}(111) 7 \times 7$ , характеризуются встраиванием в кремний нанокристаллитов или сплошного слоя  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  в зависимости от толщины осаж-

денного слоя кальция в ДГС, выходом части НК  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  на поверхность и сохранением дырочного вырождения во встроенном  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ .

4. Формирование двойных гетероструктур  $\text{Si}/\text{Ca}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$  методом реактивной эпитаксии Ca при  $130^\circ\text{C}$  на подложках  $\text{Si}(111)$  или  $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$  с последующим осаждением слоя кремния (48 нм) при  $100^\circ\text{C}$  сопровождается встраиванием тонкого слоя  $\text{Ca}_2\text{Si}$  (14-16 нм) на глубину не менее 20 нм, а при использовании слоя  $\text{Mg}_2\text{Si}$  - 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-Nanomat) 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, 5 таблиц и список литературы из 77 наименований.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** сформулирована цель работы и ее актуальность, определены основные задачи, указаны новизна и практическая ценность работы, изложены основные защищаемые положения и описана структура диссертации.

**В первой главе** приводится обзор методов формирования тонких пленок полупроводниковых силицидов щелочноземельных металлов, в частности, таких как силициды магния и кальция, а также методы формирования и свойства гетероструктур со встроенными полупроводниковыми силицидами хрома, железа и магния на кремниевых подложках.

Силицид кальция  $\text{Ca}_2\text{Si}$  известен как полупроводник с шириной запрещенной зоны 0.3-0.35 эВ по данным теоретических вычислений [1], а согласно теоретическим расчетам авторов статьи [2] составляет 0.56 эВ. Однако по последним результатам расчетов (*GW*-аппроксимация) для орторомбического и кубического  $\text{Ca}_2\text{Si}$  [3] показано, что ширина запрещенной зоны составляет (1.02 эВ) и (1.16 эВ) соответственно. В экспериментальных же результатах величина ширины запрещенной зоны  $\text{Ca}_2\text{Si}$  составила 1.02 эВ [4]. *In situ* температурные холловские измерения [5] показали, что тонкая пленка  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , выращенная на Si (111) при температуре подложки 120-130 °C характеризуется шириной запрещенной зоны с энергией 1.02 эВ. Этот результат согласуется с теоретическими расчетами структуры  $\text{Ca}_2\text{Si}$  [3]. Состав  $\text{Ca}_5\text{Si}_3$  был определен Айзенман и Шюфер [8]. Кристалл имеет тетрагональную структуру с шириной запрещенной зоны 0.56 эВ. Такой силицид показывает проводимость *p*-типа [2]. Результаты расчетов методом псевдопотенциала показали, что  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 0.375 эВ [1].

Экспериментальное исследование оптических и электрических свойств и особенностей формирования таких полупроводниковых силицидов кальция как  $\text{Ca}_2\text{Si}$  и  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  – актуально, поскольку является предпосылкой для создания на их основе оптоэлектронных устройств и развития кремниевых технологий.

**Во второй главе** представлено краткое описание методов, использованных в данной работе, а именно – электронная Ожэ-спектроскопия (ЭОС), спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ), оптическая спектроскопия твердых тел и дифференциальная отражательная спектроскопия (ДОС), фотолюминесцентная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), метод атомной силовой микроскопии (АСМ), метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Приведены схемы экспериментальных установок, методы очистки образцов, схемы ростовых экспериментов и методики расчета оптических функций тонких пленок.

**В третьей главе** представлена общая схема ростовых экспериментов по формированию силицидов  $\text{Ca}_2\text{Si}$  и  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ . По данным ЭОС и ХПЭЭ показано, что формирование нанокристаллической пленки силицида кальция с составом  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , наблюдается при температуре  $130\text{ }^\circ\text{C}$  в процессе как осаждения на предварительно сформированный слой аморфного кремния, так и на тонкую пленку  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . При осаждении Ca на слой  $\text{Mg}_2\text{Si}$  происходит выход части атомов магния на поверхность образца и формирование сплошного слоя  $\text{Ca}_2\text{Si}$ . Показано, что  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , сформированный обоими способами, по данным оптической спектроскопии является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны  $0.68 - 0.70$  эВ, состоит из наноразмерных зерен, характеризуется КРС-пиком  $352\text{ см}^{-1}$  с малой интенсивностью, что подтверждает малый объем наноразмерных зерен в структуре пленки.

Формирование пленок различной толщины с предположительным составом -  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  проводили методом реактивной эпитаксии при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  на поверхности Si(111)  $7\times 7$  с различными скоростями. Исследовано формирование  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  на Si(111) при различных толщинах осажденного кальция (3, 30 и 76 нм (Рис. 1)). Методами ХПЭЭ и ЭОС показано, что формируются островковая (3 нм) или сплошная (30 нм) пленка  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ , а случае толщины слоя Ca – пленка силицида, обогащенная кальцием по сравнению с  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ . Установлено, что при скорости осаждения кальция меньше  $0.65\text{ нм/мин}$  до толщины Ca 172 нм на кремнии фор-



мируется силицид кальция с составом  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ , а при скоростях осаждения 1-2 нм/мин в слоях осажденного кальция больше 76 нм наблюдается формирование обогащенного кальцием силицида, что подтверждено данными КРС и оптической спектроскопии.

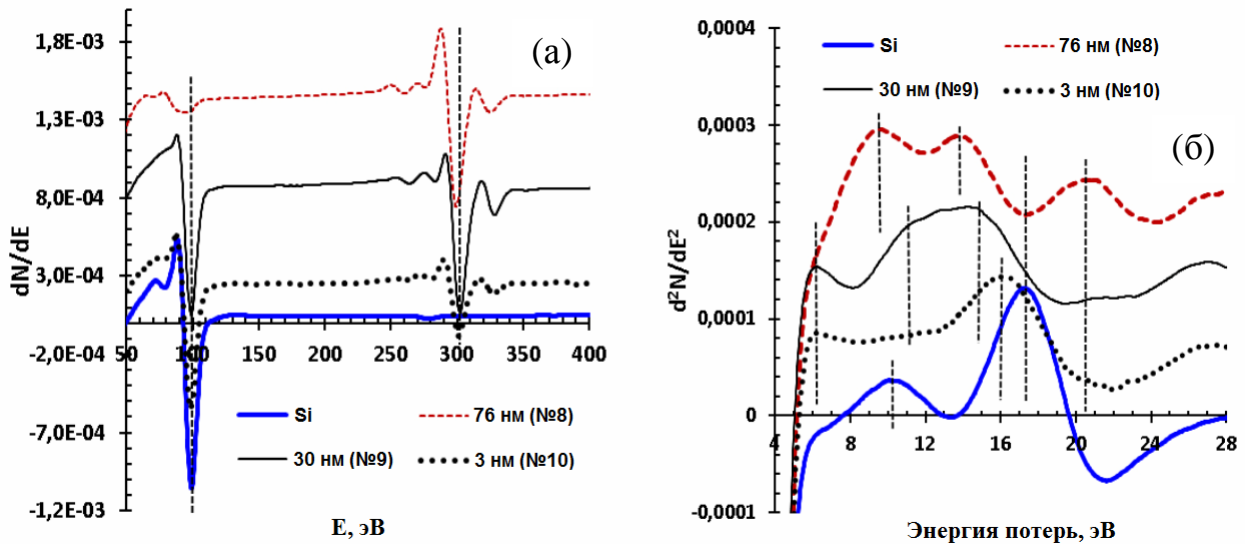
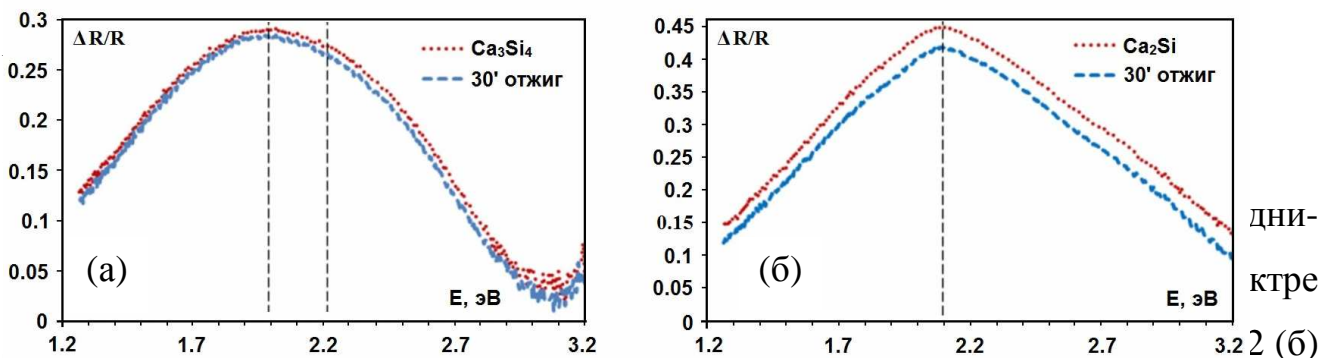


Рис. 1. Спектры Ожэ (а) и ХПЭЭ (б) для подложки Si(111) 7×7 с атомарно-чистой поверхностью и пленок с толщиной Ca 3, 30 и 76 нм (образцы №10, №9 и №8 соответственно)

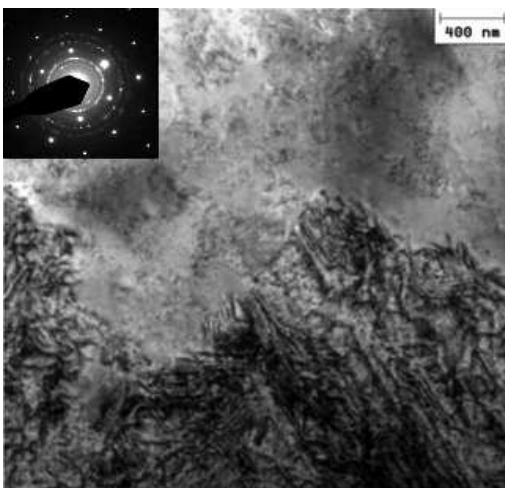
Результаты исследования температурной стабильности полупроводникового силицида  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  рассмотрим на примере образца №2 ( $d_{\text{Ca}} = 172$  нм). Скорость осаждения Ca в процессе формирования пленки составляла  $v_{\text{Ca}} = 0.64$  нм/мин. На зарегистрированном после осаждения Ca на Si подложку при  $T = 500$  °C спектре ДОС (Рис. 2 (а)) наблюдается широкий пик, в котором при разложении выделены пики: 2.0 и 2.2 эВ.



представлен ДОС-спектр полупроводникового силицида  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , сформированного на образце №6 и имеющего единственный пик при энергии 2.1 эВ.

Отжиг пленки при  $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 30 минут привел лишь к малому уменьшению ДОС сигнала (Рис. 2 (а)). Таким образом, можно утверждать о высокой температурной стабильности пленки  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  на Si подложке при температуре формирования. Отжиг пленки силицида  $\text{Ca}_2\text{Si}$  при  $T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 30 минут привел к заметному уменьшению ДОС сигнала, но форма спектра ДОС не изменилась (Рис. 2 (б)). Учитывая экспоненциальный рост скорости десорбции Ca при увеличении температуры, можно предположить, что при  $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$  этот силицид разрушится и сформируется высокотемпературный силицид с меньшим содержанием Ca.

Исследования кристаллической структуры методом ПЭМ показали, что пленка силицида Ca имеет некоторую непрозрачную текстуру в толстой части пленки (Рис. 3). Полученное от тонкой части пленки изображение



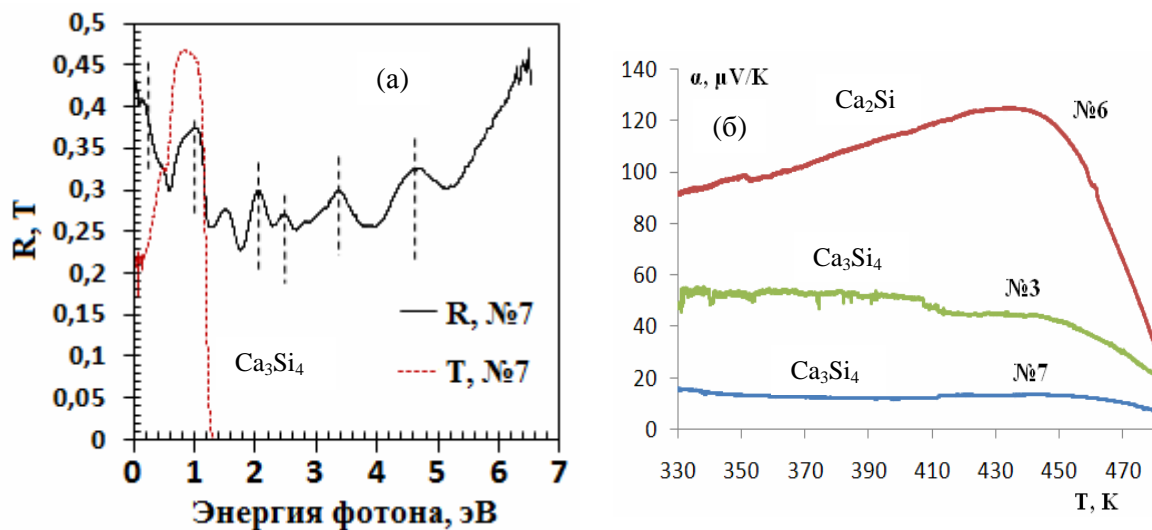
*Рис. 3. Изображение ПЭМ для образца №2. На вставленном рисунке представлена картина ПМД от тонкой части пленки.*

просвечивающей микродифракции (ПМД) представлено на вставке на рисунке 3. Картина ПМД содержит рефлексы от подложки Si(111) и дифракционные кольца от зерен поликристаллической пленки силицида Ca. 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

( $\text{Ca}_2\text{Si}$ ,  $\text{CaSi}$ ,  $\text{Ca}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$ ,  $\text{CaSi}_2$ ), включая изоморфные фазы в стандартной базе данных [5]. Точные соответствия не были найдены по размерам колец. Также не смогли подобрать, по крайней мере, приблизительных совпадений соответствующих распределению интенсивности расстояний ни с одним из известных силицидов Ca. Таким образом, учитывая наличие в фазовой диаграмме состояния

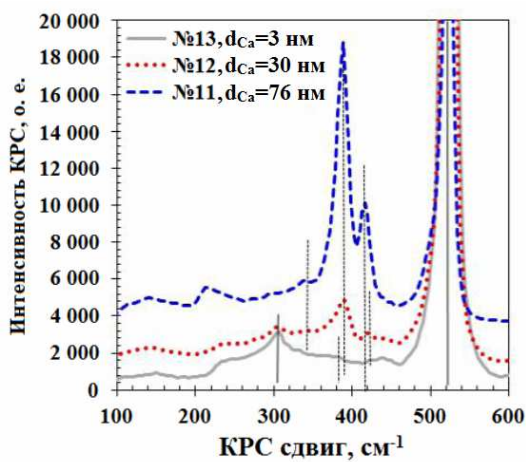
Ca – Si только шести силицидов, мы можем утверждать, что выращенная пленка силицида, состоит из поликристаллических зерен со структурой  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ .

Полупроводниковые свойства выращенных пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  и  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  протестированы методом оптической спектроскопии и температурных исследований сопротивления в широком диапазоне температур. Определено, что оба типа пленок имеют непрямую запрещенную зону с шириной 0.63 эВ для  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  и 0.68-0.70 эВ для  $\text{Ca}_2\text{Si}$ . Показано, что высокая прозрачность пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  наблюдается во всем диапазоне энергий от 1.0 до 0.1 эВ, а для пленок  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  - наблюдается интенсивное поглощение в области энергий ниже края фундаментального поглощения (0.6-0.1 эВ), что связано с плазменным отражением при высокой концентрации свободных носителей в  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ . Высокая проводимость пленок  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  и малые значения коэффициентов термо-эдс (50-80 мкВ/град) были подтверждены температурными измерениями сопротивления образцов и их термо-эдс.



**Рис. 4.** (а) - Спектр отражения ( $R$ ) и пропускания ( $T$ ) для образца №7 ( $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ ;  $\Sigma d=350$  нм); (б) – температурные зависимости коэффициента термо-эдс для образцов №3 ( $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ ;  $d_{\text{Ca}}=76$  нм) №6 ( $\text{Ca}_2\text{Si}$ ) и №7 ( $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ ;  $\Sigma d=350$  нм)

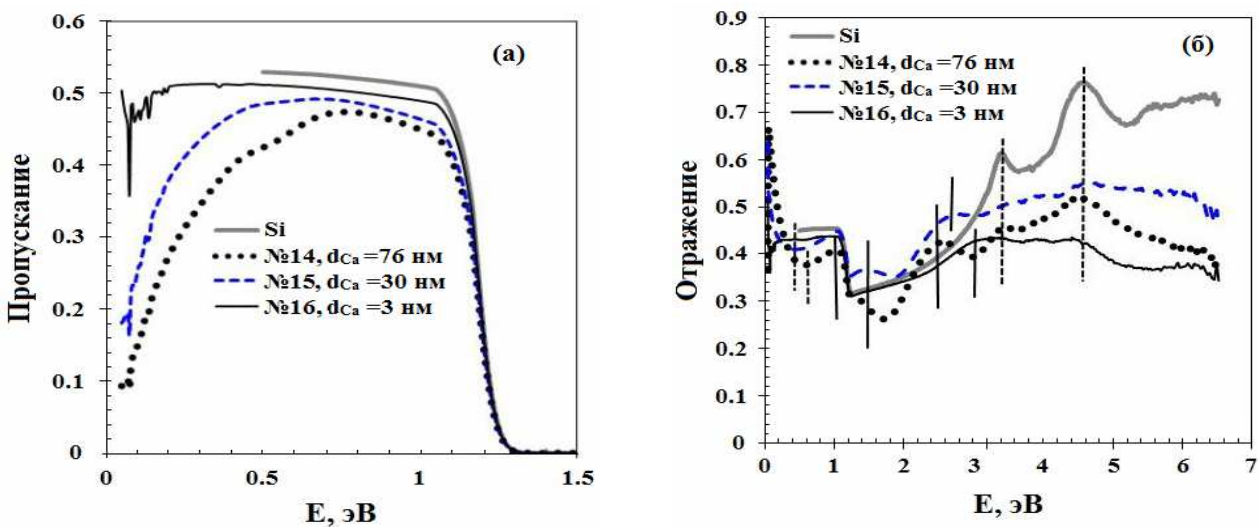
В четвертой главе исследован рост кремния поверх наноразмерных островков и двумерной фазы силицидов кальция  $\text{Ca}_2\text{Si}$  и  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ , а также их оптические свойства.



**Рис. 5.** Спектры КРС для образцов №11–№13, покрытых аморфным слоем Si ( $d_{\text{Si}}=100$  нм) методом МЛЭ ( $500^\circ\text{C}$ )

Установлено по данным АСМ, что в зависимости от толщины осажденного слоя кальция в ДГС формируются нанокристаллиты или сплошной слой  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ , а рост кремния сопровождается выходом части НК  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  на поверхность. Это приводит к появлению интенсивных пиков КРС (Рис. 5) от пленки  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  ( $344$ ,  $389$  и  $416\text{ см}^{-1}$ ), которые по положению хорошо совпадают с пиками для незакрытых пленок  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ , рассмотренных в главе 3. Результаты спектроскопии КРС для образцов №11–13, выращенных методом МЛЭ кремния с различными толщинами осажденного Ca ( $76$ ,  $30$  и  $3$  нм соответственно) представлены на рисунке 5. Особенностью этих результатов является наличие двух КРС-пиков с максимальной интенсивностью ( $389$  и  $416\text{ см}^{-1}$ ) и с малой интенсивностью ( $344\text{ см}^{-1}$ ). Результаты исследования КРС микроскопии

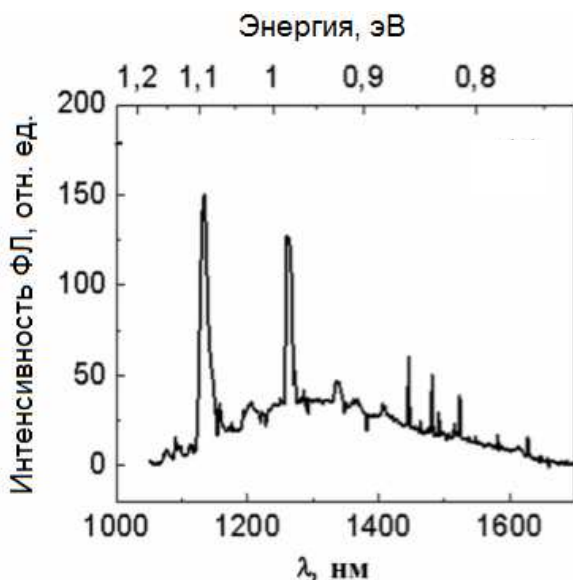
образцов №11–13, выращенных методом МЛЭ кремния с различными толщинами осажденного Ca ( $76$ ,  $30$  и  $3$  нм соответственно) представлены на рисунке 5. Особенностью этих результатов является наличие двух КРС-пиков с максимальной интенсивностью ( $389$  и  $416\text{ см}^{-1}$ ) и с малой интенсивностью ( $344\text{ см}^{-1}$ ). Результаты исследования КРС микроскопии



**Рис. 6.** Спектры пропускания (а) и отражения (б) для образцов №14–№16, покрытых аморфным слоем Si ( $d_{\text{Si}}=100$  нм) методом ТФЭ ( $500^\circ\text{C}$ )

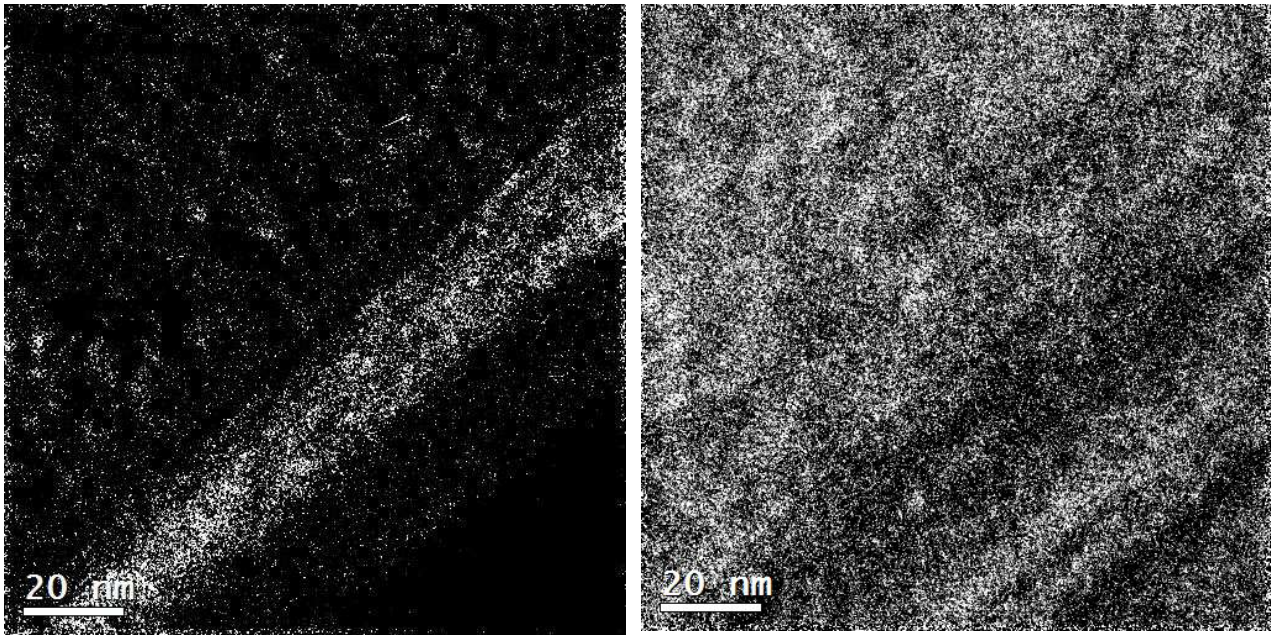
для этих значений КРС-сдвигов показали, что оба интенсивных пика соответствуют только одной формируемой фазе ( $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ ) в выращенных гетероструктурах.

На спектрах отражения для образцов №14-16, выращенных методом ТФЭ с толщинами  $\text{Ca}$  76, 30 и 3 нм, соответственно, наблюдалась богатая структура пиков (0.87, 1.5 и 2.5 эВ) (Рис. 6(б)). Основной особенностью образца №14 является резкое увеличение поглощения в спектре пропускания с одновременным увеличением отражения в области малых энергий фотонов (0.05-0.25 эВ). Такое поведение характерно для эффекта плазменного резонанса на свободных носителях, известного для сильнолегированных полупроводников [7]. Т. к. нелегированный кремний использовался как сублимационный источник для роста покрывающего слоя кремния, этот слой не имел большой концентрации свободных носителей. Таким образом, свободные носители могут появляться только во встроенных слоях  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ . Подобная ситуация наблюдалась ранее для других толстых пленок  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  и для образца №11.



**Рис. 7.** Спектры фотолюминесценции для образца с ДГС  $\text{Si}/\text{Ca}_3\text{Si}_4/\text{Si}(111)$  при температуре 5 К.

В ДГС  $\text{Si}/\text{Ca}_3\text{Si}_4/\text{Si}(111)$  при 5 К обнаружена слабая фотолюминесценция в диапазоне энергий фотонов 0.9 – 1.0 эВ (Рис. 7), которая связана с обнаружением в пленках  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  прямых межзонных переходов при 0.89 эВ и 0.912 эВ с большой силой осциллятора. Обнаружены малые величины коэффициента термо-эдс для ДГС  $\text{Si}/\text{Ca}_3\text{Si}_4/\text{Si}(111)$ , которые свидетельствуют о сохранении высокой проводимости пленки  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  внутри двойной гетероструктуры.



*Рис. 8. Поперечное сечение в ВР ПЭМ образца Si/Ca<sub>2</sub>Si/Si(111) с помощью энергетических фильтров (слева – в фильтре на кальций; справа – в фильтре на магний).*

Исследован рост двойной гетероструктуры при осаждении слоя кремния при 100 °С толщиной 48 нм поверх тонкого сплошного по данным ХПЭЭ слоя Ca<sub>2</sub>Si. Установлено методом ПЭМ (Рис. 8.) на поперечных срезах с использованием энергетических фильтров, что рост кремния приводит к встраиванию почти сплошного слоя силицида кальция (Ca<sub>2</sub>Si) на глубину до 20 нм, что соответствует формированию двойной гетероструктуры со встроенным слоем Ca<sub>2</sub>Si. При этом атомы Mg растворяются как в покрывающем слое, так и в подложке, а кальций весь сосредоточен в слое силицида кальция. Электрические измерения на меза-диодах с барьером Шоттки Au/Si/Ca<sub>2</sub>Si/Si(111)-p/In показали, что n-тип проводимости покрывающего слоя кремния определяется донорными уровнями в кремнии, образованными атомами магния, с концентрацией  $(3 - 7) \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$  и энергией активации проводимости 240 мэВ.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Выращены пленки силицидов кальция: Ca<sub>2</sub>Si и Ca<sub>3</sub>Si<sub>4</sub> различной толщины (4 – 240 нм) на подложке Si (111) 7×7 методом реактивной эпитаксии. Формирование нанокристаллической пленки силицида кальция с составом Ca<sub>2</sub>Si 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)  $7 \times 7$  подложку при  $500^\circ C$  приводит к формированию поликристаллического полупроводникового силицида кальция с кристаллической структурой, отличной от пяти известных силицидных фаз ( $Ca_2Si$ ,  $CaSi$ ,  $Ca_5Si_3$ ,  $Ca_{14}Si_{19}$ ,  $CaSi_2$ ) 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:  $E_g=0.68$  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 *in situ* 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  $500^\circ C$  в течение 30 минут, а для пленок  $Ca_2Si$  при 30-минутном отжиге при  $130^\circ C$  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 электронами. 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 °С на поверхности Si(111) 7×7, а также методом молекулярно-лучевой эпитаксии и твердофазной эпитаксии кремния при 500 °С. Установлено, что в зависимости от толщины осажденного слоя кальция в ДГС формируются нанокристаллиты или сплошной слой Ca<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>, а рост кремния сопровождается выходом части НК Ca<sub>3</sub>Si<sub>4</sub> на поверхность. В ДГС Si/Ca<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>/Si(111) при 5 К обнаружена слабая фотолюминесценция в диапазоне энергий фотонов 0.9 – 1.0 эВ.

7. Рост слоя кремния при 100 °С толщиной 48 нм поверх тонкого слоя Ca<sub>2</sub>Si 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 α-Si/Ca<sub>2</sub>Si/Si(111) со встроенным слоем Ca<sub>2</sub>Si.

8. Поперечный электрический транспорт в двойных гетероструктурах со встроенным слоем Ca<sub>2</sub>Si, выращенном на прекурсоре Mg<sub>2</sub>Si, 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 ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Migas, D.B. Comparative study of structural, electronic and optical properties of Ca<sub>2</sub>Si, Ca<sub>2</sub>Ge, Ca<sub>2</sub>Sn, and Ca<sub>2</sub>Pb / D. B. Migas, L. Miglio, V. L. Shaposhnikov, V. E. Borisenko // Phys. Rev. – 2003. – № В 67. – P. 205203.

[2] 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.

[3] Lebegue, S. Calculated quasiparticle and optical properties of orthorhombic and cubic Ca<sub>2</sub>Si / S. Lebegue, B. Arnaud, A. Alouani // Phys. Rev. – 2005. – № В 72. – P. 085103.



[4] Dotsenko, S. A. Growth, optical and electrical properties of  $\text{Ca}_2\text{Si}$  film grown on Si(111) and  $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$  substrates / S. A. Dotsenko, D. V. Fomin, K. N. Galkin, D. L. Goroshko, N. G. Galkin // *Physics Procedia*. – 2011. – № 11. – P. 95.

[5] [www.icdd.com](http://www.icdd.com) [Электронный ресурс]. – 08.2013

[6] 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.

[7] Pancove, J. I. *Optical Processes in Semiconductors* / J. I. Pancove. – N. Y.: Dover. – 1971. – 386 p.

[8] Eisenmann, B (in German) / B. Eisenmann, H. Schafer, *Z. Naturforsch.* – 1974. – № B.29. – P. 460.

### **Основные результаты диссертации опубликованы в работах:**

Статьи в журналах из списка ВАК:

1. Dozsa, L. Formation and characterization of semiconductor  $\text{Ca}_2\text{Si}$  layers prepared on p-type silicon covered by an amorphous silicon cap / L. Dozsa, G. Molnar, Z. Zolnai, L. Dobos, B. Pecz, N. G. Galkin, S. A. Dotsenko, D. A. Bezbabny & D. V. Fomin // *Journal of Materials Science*. – 2013. – ISSN 0022-2461.

2. Dotsenko, S.A. Formation, optical and electrical properties of 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. – С. 41.

3. Галкин, Н.Г. Формирование, оптические и электрические свойства  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  и пленок двойных гетероструктур  $\text{Si}/\text{Ca}_3\text{Si}_4/\text{Si}(111)$  / Галкин Н.Г., Безбабный Д.А., Галкин К.Н., Доценко С.А., Чернев И.М., Вахрушев А.В. // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2013. – Том 15, № 3. – С. 385.

4. Galkin, N G. Formation and optical properties of semiconducting thick Ca silicide films and  $\text{Si}/\text{Ca}_x\text{Si}/\text{Si}$  heterostructures on Si(111) substrate / N G. Galkin, D. A. Bez-

babny, K. N. Galkin, S. A. Dotsenko, Eunika Zielony, Robert Kudrawiec and Jan Misiewicz // *Physica Status Solidi C*, 10, № 12, 1819-1823, 2013.

5. Galkin, N. G. Structure and optical properties of Ca silicide films and Si/Ca<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>/Si(111) double heterostructures / N. G. Galkin, D. A. Bezbabny, S. A. Dotsenko, K. N. Galkin, I. M. Chernev, E. A. Chusovotin, Peter Nemes-Incze, Laslo Dozsa, Bela Pech, T. S. Shamirzaev, A. K. Gutakovski // *Solid State Phenomena*. – 2013 (accepted in SSP 14.10.2013).

6. Доценко, С. А. Исследование оптических и электрических свойств пленок Ca<sub>3</sub>Si<sub>4</sub> на Si (111) / С. А. Доценко, Д. А. Безбабный, К. Н. Галкин, Н. Г. Галкин, Д. Л. Горошко // *Материалы конференции «Молодежь XXI века: шаг в будущее»*. – 2012. – Т.6. – С. 8.

7. Доценко, С. А. Исследование роста полупроводниковых силицидов кальция на Si (111) / С. А. Доценко, Д. А. Безбабный, Н. Г. Галкин, Д. В. Фомин // *Сборник тезисов конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование»*. – 2012. – С. 48.

8. Галкин, Н.Г. Формирование и оптические свойства пленок Ca<sub>2</sub>Si и Ca<sub>3</sub>Si<sub>4</sub> на Si подложках / Н. Г. Галкин, Д.А. Безбабный, К.Н. Галкин, С.А. Доценко // *Вестник ТОГУ*. – 2013. – С. 63.

9. Галкин, Н.Г. Формирование и оптические свойства пленок Ca<sub>2</sub>Si и Ca<sub>3</sub>Si<sub>4</sub> на Si подложках / Н. Г. Галкин, Д.А. Безбабный, К.Н. Галкин, С.А. Доценко // *Сборник тезисов конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование»*. – 2013. – С. 107.

**Безбабный Дмитрий Александрович**

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

Автореферат

Подписано к печати " \_\_\_\_ " \_\_\_\_ 20\_\_ г. Усл. п. л. \_\_\_\_ . Уч. изд. л. \_\_\_\_

Формат \_\_\_\_ . Тираж 100. Заказ \_\_\_\_ .

---

Издано ИАПУ ДВО РАН. 690041, г. Владивосток, ул. Радио , 5.

Отпечатано группой оперативной полиграфии ИАПУ ДВО РАН.

690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5.