

На правах рукописи



Галкин Константин Николаевич

**Формирование низкоразмерного
полупроводникового силицида магния и
наногетероструктур на его основе**

01.04.10 – физика полупроводников

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

**Владивосток
2009**

Работа выполнена в Институте автоматики и процессов управления
Дальневосточного отделения РАН.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук

Коробцов Владимир Викторович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор

Зотов Андрей Вадимович

кандидат физико-математических наук

Баталов Рафаэль Ильясович

Ведущая организация: Институт физики им. Киренского Сибирского
Отделения РАН, г. Красноярск

Защита состоится “3” ноября 2009 г. в 10 часов на заседании диссертационного
совета Д 005.007.02 по адресу:

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

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале библиотеки Института
автоматики и процессов управления ДВО РАН по адресу:

690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5.

Автореферат разослан 29 сентября 2009 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 005.007.02

кандидат технических наук, доцент



Е.Л. Гамаюнов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность темы Силицид магния (Mg_2Si) представляет интерес в качестве узкозонного полупроводника для создания термоэлектрических преобразователей на базе кремниевой планарной технологии. Фундаментальные электронные свойства монокристаллов силицида магния и его тонких пленок исследовались достаточно подробно [1-6]. Методом молекулярно-лучевой эпитаксии [2] при $200\text{ }^\circ\text{C}$ были сформированы толстые поликристаллические пленки Mg_2Si стехиометрического состава на кремнии с шириной запрещенной зоны 0.76 эВ . Повысить температуру подложки при росте данных пленок было невозможно из-за уменьшения до нуля коэффициента аккомодации магния к кремнию. Использование метода твердофазной эпитаксии ($T=550\text{ }^\circ\text{C}$) из смеси магний - кремний на затравочных островках силицида магния позволило создать пленки силицида магния с эпитаксиально ориентированными зернами и небольшим рельефом [3,4]. Однако при этом наблюдались отклонения от стехиометрического состава силицида и изменения в зонной энергетической структуре [3]. Это было связано с частичным разложением силицида в приповерхностной области и десорбцией магния из нее. Величина термо-эдс полученных пленок в 3-5 раз меньше, чем у монокристалла силицида магния [4], что не позволило их использовать для создания термоэлектрических преобразователей с достаточной эффективностью. Использование ионного внедрения магния в решетку кремния и температурных отжигов при температурах не выше $500\text{ }^\circ\text{C}$ позволило получить материалы со встроенными преципитатами или слоями силицида магния [5]. Однако рекристаллизация кремния в таких структурах осложнена невозможностью использования высокотемпературных отжигов, что также снижает ценность полученных структур для использования в качестве термоэлектрических материалов. В монографии [6] было высказано предположение о возможности повышения величины термо-эдс и эффективности термоэлектрического преобразования, путем введения в систему (матрицу) встроенных слоев или образований с пониженной размерностью от квазидвумерных до квазинульмерных. Однако, экспериментальных работ по исследованию термоэлектрических эффектов для кремниевой матрицы со встроенными преципитатами или двумерным слоем силицида на данный момент нет. Наиболее подходящими способами роста таких структур на кремнии являются методы молекулярно-лучевой и реактивной твердофазной эпитаксии в условиях сверхвысокого вакуума при осаждении малых покрытий магния на атомарно-чистую поверхность кремния. В зависимости от скорости осаждения, температуры подложки или температуры отжига может наблюдаться изменение механизма формирования границы раздела кремний – магний и образование систем с различной размерностью от наноразмерных островков до двумерных слоев силицида магния. Изучение этих процессов является необходимым условием для роста монокристаллических наногетероструктур со встроенным силицидом

магния с пониженной размерностью и последующего исследования их оптических и термоэлектрических свойств. Однако подобные работы не проводились, и получение знаний в этой области является одной из актуальных задач физики полупроводников.

Обоснование выбора материалов Выбор материала для исследований основан на использовании экологически чистых и недорогих материалов (магний, кремний) для создания кремний – силицид магниевых наногетероструктурных материалов с высоким значением термо-эдс с целью определения перспектив их использования в кремниевой термоэлектронике.

Цель диссертационной работы – установление закономерностей формирования границы раздела Mg/Si(111) и последующего роста кремния с целью создания монокристаллических Si/Mg₂Si/Si(111) наногетероструктур.

Основные задачи диссертационной работы

- Исследовать формирование границы раздела Mg/Si(111) в зависимости от скорости осаждения магния и температуры подложки.
- Исследовать формирование двумерного упорядоченного слоя силицида магния со структурой $\frac{2}{3}\sqrt{3}$ -R30° на Si(111)7x7 в зависимости от величины покрытия, температуры подложки и/или температуры отжига, а также его структуру, морфологию, температурную стабильность и оптические свойства.
- Исследовать рост кремния на поверхности Si(111) с наноразмерными кристаллами силицида магния (НК Mg₂Si) или двумерным слоем силицида магния (2D Mg₂Si), его структуру и морфологию.
- Определить взаимосвязь между условиями формирования наногетероструктур со встроенными НК Mg₂Si или 2D Mg₂Si и их оптическими и термоэлектрическими свойствами.

Научная новизна работы

- Впервые установлены границы скоростей осаждения Mg на Si(111)7x7 (0.06 нм/мин и 0.4 нм/мин), при которых наблюдается смена механизма формирования границы раздела Mg/Si(111) с трехступенчатого (атомарные кластеры Mg → пленка силицида магния → пленка металлического магния) на двухступенчатый (пленка силицида магния переменного состава → пленка металлического магния).
- Показано, что плотность носителей заряда в двумерном силициде магния со структурой $\frac{2}{3}\sqrt{3}$ -R30° уменьшается по сравнению с объемным силицидом магния.
- Впервые показано, что при использовании метода молекулярно-лучевой эпитаксии при температурах 160 – 215 °С наблюдается эпитаксиальный рост зерен кремния на поверхности двумерного силицида магния со структурой $\frac{2}{3}\sqrt{3}$ -R30°.
- Показано, что встраивание НК Mg₂Si (или 2D Mg₂Si) в кремний p-типа проводимости приводит к изменению характера температурной зависимости его

коэффициента термо-эдс.

- Показано, что значения коэффициента термо-эдс в наногетероструктурах Si-p/2D Mg₂Si/Si(111)-р больше чем в наногетероструктурах Si-p/НК Mg₂Si/Si(111)-р и больше чем в Si(111) р-типа проводимости.

Практическая ценность

- Разработана модель двумерного силицида магния со структурой $\frac{2}{3}\sqrt{3}$ -R30° на Si(111), которая может быть использована для расчетов зонной структуры из первых принципов (*ab-initio*) этого двумерного силицида.
- Определены границы термической стабильности в условиях сверхвысокого вакуума пленок металлического магния (80 °С), объемоподобного (180 °С) и двумерного (230 °С) силицидов магния на Si(111).
- Разработана методика создания наногетероструктур Si-p/НК Mg₂Si/Si(111)-р с поликристаллической структурой кремниевого слоя.
- Разработана методика создания наногетероструктур Si-p/2D Mg₂Si/Si(111)-р с кремниевым слоем, состоящим из монокристаллических зерен.
- Получены наногетероструктуры Si-p/2D Mg₂Si/Si(111)-р и Si-p/НК Mg₂Si/Si(111)-р с максимальными коэффициентами термо-эдс 130 мкВ/К (415 К) и -141 мкВ/К (460 К), соответственно, которые могут быть использованы для создания термоэлектрических преобразователей на их основе.

Основные защищаемые положения

- Атомарные кластеры Mg на Si(111)7x7 формируются при комнатной температуре и скоростях осаждения магния не более 0.06 нм/мин и характеризуются образованием химических связей с атомами кремния без разрушения сверхструктуры (7x7).
- Сплошная пленка двумерного силицида магния со структурой $(\frac{2}{3}\sqrt{3})$ -R30° на Si(111) формируется при адсорбции магния со скоростями 0.014 нм/мин и 0.4 нм/мин на подложку при температурах 20 °С и 100-150 °С, соответственно. При промежуточных скоростях и температурах 70-140 °С формируются одновременно два типа силицида магния: двумерный и объемоподобный.
- Двумерный силицид магния со структурой $\frac{2}{3}\sqrt{3}$ -R30° характеризуется фиксированными связями Mg-Si и состоит из 5^{ти} слоев: двух кремниевых и трех магниевых (суммарная толщина которых не превышает 0.5 нм).
- Структура слоя кремния, формирующегося на поверхности Si(111) с НК Mg₂Si или 2D Mg₂Si, определяется методами его роста и типом силицида магния.
- Нанокристаллы Mg₂Si и слой двумерного силицида магния, встроенные в кремниевую матрицу, являются основными источниками носителей заряда, которые инжектируются в кремниевый слой через разрывы зон в гетеропереходе Mg₂Si / Si-p, что приводит к 4^х –10^{ти} кратному увеличению коэффициента термо-

эда в наногетероструктурах Si-p / НК (2D) Mg₂Si / Si(111)-p по сравнению с подложкой Si(111) p-типа проводимости.

Достоверность полученных результатов заключается в последовательном и корректном применении современных методов анализа морфологии и структуры поверхности, методов исследования фазового состава и электронной структуры, оптических и электрических свойств выращиваемых объектов и их согласованности с результатами работ других исследовательских групп.

Апробация результатов работы. Результаты диссертационной работы были представлены в 7 устных и 8 стендовых докладах на международных и российских конференциях и симпозиумах (Россия, республика Беларусь, Венгрия и Япония), а также в 12 устных докладах на студенческих и аспирантских всероссийских и региональных конференциях с 2003 по 2009 годы.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 14 статей, в том числе 5 статей в журналах входящих в Перечень изданий ВАК РФ.

Личный вклад автора заключается в проведении всех экспериментов по росту, исследованию морфологии и свойств двумерной фазы силицида магния и наноразмерных островков силицида магния на кремнии, созданию кремния со встроенными слоями нанокристаллов силицида магния и слоем двумерного силицида магния. Автор обрабатывал основные экспериментальные данные и интерпретировал их, участвовал в обсуждении и написании статей. Вошедшие в диссертацию результаты отражают итоги исследований, проведенных автором в ИАПУ ДВО РАН совместно с сотрудниками лаборатории оптики и электрофизики и в National Physical Laboratory Dr. K.S. Krishnan Road, New Delhi, India совместно с сотрудниками Surface Physics and Nanostructures Group.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 188 страниц, включая 62 рисунка, 5 таблиц и список литературы из 141 наименования.

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 литературы по оптическим, электрическим и термоэлектрическим свойствам и электронной структуре объемного силицида магния, а также пленок Mg₂Si на кремнии. Показано, что Mg₂Si является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 0.76 эВ. Рассмотрены основные результаты по формированию пленок силицида магния на поверхности кремния, и показано, что в основном формируются поликристаллические пленки силицида магния, т.к. атомы магния характеризуются нулевым коэффициентом аккомодации к

поверхности кремния при температурах выше 200 °С. Получаемые пленки силицида магния характеризуются значительно худшими термоэлектрическими свойствами по сравнению с монокристаллами силицида магния, что обусловлено их поликристаллической структурой. В работе [6] было предположено, что одним из способов увеличения термоэлектрической эффективности является внедрение низкоразмерных (квазиульмерные, одномерные или двумерные) чужеродных объектов (силициды металлов) в кремниевую матрицу: с помощью ионного внедрения либо с помощью эпитаксии кремния поверх низкоразмерных объектов. В работах по ионному внедрению атомов магния в кремний [5] рассмотрены условия, при которых формируются либо наноразмерные кристаллы Mg_2Si с разбросом по размерам и толщине слоя, либо псевдосплошная пленка Mg_2Si . Однако использование низкотемпературных длительных отжигов не позволяет получить покрывающий кремниевый слой хорошего кристаллического качества. Работ по формированию низкоразмерного силицида магния на Si(111) на данный момент не существует. Для системы Mg/Si(100) известно формирование следующих поверхностных реконструкций: (1x1), (2x2) и две реконструкции (2x3) с различными покрытиями адсорбата (1/3 и 1/6 МС), а для системы Mg/Si(111) следующие реконструкции ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30°, (3x3), (3x1) и ($\frac{2}{3}\sqrt{3} \times \frac{2}{3}\sqrt{3}$)-R30° [7-9]. Однако только последняя из них является полупроводником, все остальные же – это результат упорядоченной физической адсорбции атомов магния на поверхности кремния. Известно, что поверхностная реконструкция ($\frac{2}{3}\sqrt{3} \times \frac{2}{3}\sqrt{3}$)-R30° характеризуется плоскостью $Mg_2Si(111)$, сопряженной с решеткой Si(111), при этом деформация решетки силицида составляет порядка 1.9%. Но нет литературных данных по модели данной фазы, ее термической стабильности, а также – по встраиванию в кремний.

Во второй главе приведено краткое описание методов, использованных в данной работе, а именно – ЭОС, ХПЭЭ, ДМЭ, АСМ, оптическая спектроскопия твердых тел, спектроскопия комбинационного рассеяния, дифференциальная отражательная спектроскопия (ДОС), зондовый метод измерения термоэлектрических параметров. Приведены схемы экспериментальных установок, методы очистки образцов, расчета скоростей источников, расчета оптических функций из спектров ДОС. Приведено описание разработанной автором установки для измерений термо-эдс в области температур от 320 до 470 К.

В третьей главе приведены результаты исследования по влиянию скорости осаждения магния (плотности потока) и температуры подложки на формирование границы раздела Mg/Si(111), а также результаты десорбции тонких пленок в системе Mg/Si(111). По результатам исследований предложена модель двумерного силицида магния со структурой ($\frac{2}{3}\sqrt{3} \times \frac{2}{3}\sqrt{3}$)-R30° (далее $\frac{2}{3}\sqrt{3}$ -R30°).

При скоростях осаждения магния 0.0054-0.014 нм/мин формирование границы раздела проходит в 3 стадии: на первой стадии формируются атомарные кластеры

магния, которые занимают обе половинки (дефектную и нормальную) ячейки поверхностной фазы Si(111)7x7 (ПФ 7x7) и покрывают всю поверхность при покрытии 0.12 МС. По данным дифференциальной отражательной спектроскопии (ДОС) данные кластеры характеризуются силицидным характером межзонных переходов, т.е. атомы магния образуют химические связи с атомами кремния. На второй стадии происходит формирование двумерных зародышей Mg_2Si за счет разрушения атомарных кластеров и ПФ 7x7. На третьей стадии идет трехмерный (3D) рост данных зародышей силицида магния. По данным ДОС первый прямой межзонный переход смещен в область больших энергий на 0.26 эВ относительно объемного силицида магния, что соответствует упругому сжатию решетки примерно на 2%. По данным [8] двумерная пленка Mg_2Si со структурой $\frac{2}{3}\sqrt{3}$ -R30°, сформированная на поверхности Si(111), характеризуется упругим сжатием на 1.9% в плоскости по сравнению с объемным Mg_2Si . Поэтому, основываясь на данных работы [8], предполагается, что на третьей стадии происходит формирование островков Mg_2Si со структурой $\frac{2}{3}\sqrt{3}$ -R30°.

При увеличении плотности потока атомов магния в 4 раза (0.06 нм/мин) происходят незначительные изменения в формировании границы раздела Mg/Si(111). Как и в случае меньшей скорости, происходит формирование атомарных кластеров и островков Mg_2Si со структурой $\frac{2}{3}\sqrt{3}$ -R30°. Но при увеличении плотности потока уменьшается время жизни атомов магния в свободном состоянии, что сказывается на уменьшении времени внедрения атома магния во внутрь ячейки ПФ 7x7 и ее перестройки в структуру $\frac{2}{3}\sqrt{3}$ -R30° до поступления очередного атома магния. В итоге начинают формироваться два типа зародышей Mg_2Si : со структурой $\frac{2}{3}\sqrt{3}$ -R30° и без нее. При дальнейшей адсорбции атомов магния формируется сплошная пленка Mg_2Si , поверх которой растет островковая пленка металлического магния.

При увеличении скорости осаждения магния еще в 6-7 раз (0.4 нм/мин) время жизни атомов магния в свободном состоянии становится настолько малым, что приводит к формированию слоя силицида магния переменного состава, поверх которого растет островковая пленка металлического магния.

Осаждение магния со скоростью 0.4 нм/мин на подложку при температурах 100-150 °С приводит к формированию слоя двумерного силицида магния со структурой $\frac{2}{3}\sqrt{3}$ -R30° (далее 2D Mg_2Si), тогда как осаждение магния со скоростью 0.06 нм/мин на подложку при температурах 70-140 °С приводит к формированию сплошной пленки, состоящей из двух типов островков Mg_2Si : объемоподобных (положение объемного плазмона характерно для объемного Mg_2Si : 14.6 эВ [3]) и двумерных (2D Mg_2Si). Увеличение температуры подложки для обеих скоростей приводит к формированию островков объемоподобного Mg_2Si , которые не покрывают всю поверхность образца, при этом их размеры уменьшаются при увеличении температуры подложки до 250 °С.

Для исследования термической стабильности полученных пленок образцы подвергались изохронным отжигам по 1 минуте с последовательным увеличением температуры отжига. После каждого отжига образец охлаждался до комнатной температуры, и регистрировались ЭОС, ХПЭЭ и ДМЭ данные. Результаты исследования термической стабильности пленки металлического магния, пленок двух типов Mg_2Si и трехмерных островков Mg_2Si представлены на рисунке 1. Видно, что кривые десорбции характеризуются участками, на которых интенсивность Оже-сигнала магния постоянна (плато) и участками с резким изменением интенсивности сигнала. Первые участки соответствуют стабильности структуры, тогда как вторые участки – соответствуют разрушению структуры. Было обнаружено, что пленка металлического магния остается стабильной вплоть до температуры $80\text{ }^\circ\text{C}$, тогда как пленка объемоподобного Mg_2Si стабильна до $180\text{ }^\circ\text{C}$, а 2D Mg_2Si стабилен до $230\text{ }^\circ\text{C}$. Данные ЭОС и ХПЭЭ показали, что при разрыве пленки двумерного силицида происходит трансформация 2D $Mg_2Si \rightarrow$ 3D островок объемоподобного Mg_2Si , а также что при десорбции пленки силицида магния переменного состава (сформированной при $v_{Mg}=0.4\text{ нм/мин}$ и КТ) формируется силицид магния со структурой $\frac{2}{3}\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$, что также является одним из способов формирования двумерного силицида магния.

Процессы, протекающие при десорбции магния из слоя 2D Mg_2Si , изучались с помощью методов ДОС и ХПЭЭ при изотермических отжигках ($160, 250$ и $260\text{ }^\circ\text{C}$) в течение 20 минут. Для данного исследования слой двумерного силицида получали

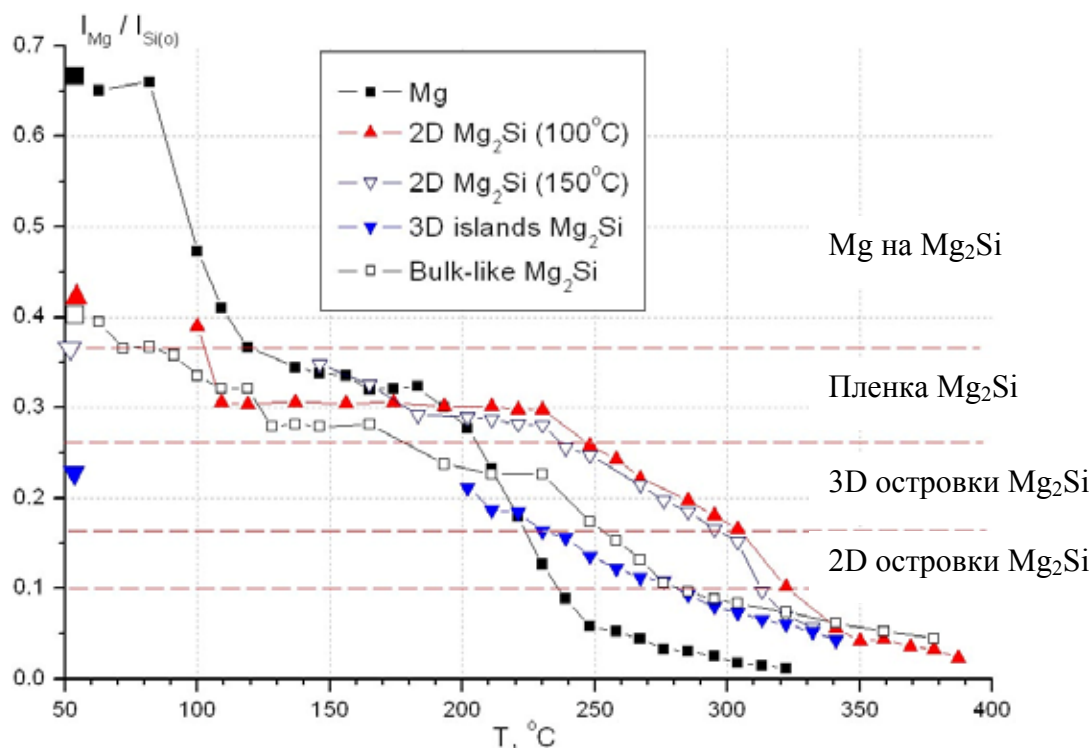


Рис. 1 Кривые десорбции магния из пленок металлического магния и силицида магния при изохронных отжигках.

осаждением пленки магния толщиной 1 нм ($v=0.5$ нм/мин) на поверхность Si(111) при КТ, после чего образец отжигали 15 минут при 160 °С. Было обнаружено, что дополнительный отжиг при 160 °С в течение 20 минут приводит к упорядочению слоя двумерного силицида. Отжиг при 250 °С приводит к разрушению слоя 2D Mg₂Si, но времени отжига не достаточно для его полного разрушения и десорбции с поверхности. Увеличение температуры отжига до 260 °С привело к значительному увеличению скорости десорбции (в 15-20 раз), полному разрушению слоя 2D Mg₂Si и его полной десорбции с поверхности образца.

Из анализа данных ХПЭЭ обнаружено, что 2D Mg₂Si характеризуется объемным и поверхностным плазмонами и межзонными переходами при 13.8, 9.7, 4.8 и 3.1 эВ, соответственно, тогда как объемоподобный Mg₂Si характеризуется объемным и поверхностным плазмонами и межзонным переходом при 14.6, 9.7 и 4.3 эВ, соответственно (Рис. 2а). Известно [8], что решетка 2D Mg₂Si характеризуется упругим сжатием на 1.9%, но столь малая деформация не может объяснить уменьшение частоты объемного плазмона на 0.8 эВ. Поэтому для понимания природы данного сдвига была построена модель пленки двумерного силицида магния (Рис. 2б). По данным ХПЭЭ профилирования (при изменении энергии первичного пучка от 150 до 950 эВ) слоя 2D Mg₂Si было получено, что его толщина не превышает 0.5 нм. Основываясь на данных модели объемного Mg₂Si (толщина 5 слоев недеформированного Mg₂Si составляет 0.458 нм (Рис. 2б), а толщина 6 слоев – 0.55 нм) и данных ХПЭЭ – двумерный силицид магния со структурой $\frac{2}{3}\sqrt{3}$ -R30° состоит из 5 слоев. Из ЭОС данных следует, что пленка двумерного силицида магния характеризуется силицидным положением Оже-пика магния и кремниевым положением Оже-пика кремния с силицидным характером его низкоэнергетической части. Таким образом, все атомы магния обладают химическими связями с атомами кремния, а нижний слой кремниевых атомов обладает 3^{мя} химическими связями с атомами кремния и 1 химической связью с атомом магния (Рис. 2б), что совпадает с выводами исследований методом фотоэлектронной спектроскопии с синхротронным излучением [10].

В предлагаемой модели каждый атом кремния в первом слое кремния образует химические связи как с атомами кремния (3 связи), так и с атомом магния (1 связь). Поэтому первый слой двумерного силицида магния является последним слоем решетки кремния. При сопряжении решеток Si(111) и Mg₂Si(111) треть атомов силицидной решетки находится в положении T₁ и совпадает с ¼ атомов кремния, находящихся в положении T₁ (т.е. образуют структуру 2x2), другая треть атомов – в положении T₄, а оставшаяся треть – в положении H₃. Атомы первого слоя магния покрывают всю поверхность и смещены относительно положения T₁ (в которых находятся атомы кремния не совпадающие с атомами первого слоя силицида магния) на 1/3 a_{Si(111)} (постоянной трансляции решетки Si(111)) (Рис. 2б). Атомы второго слоя

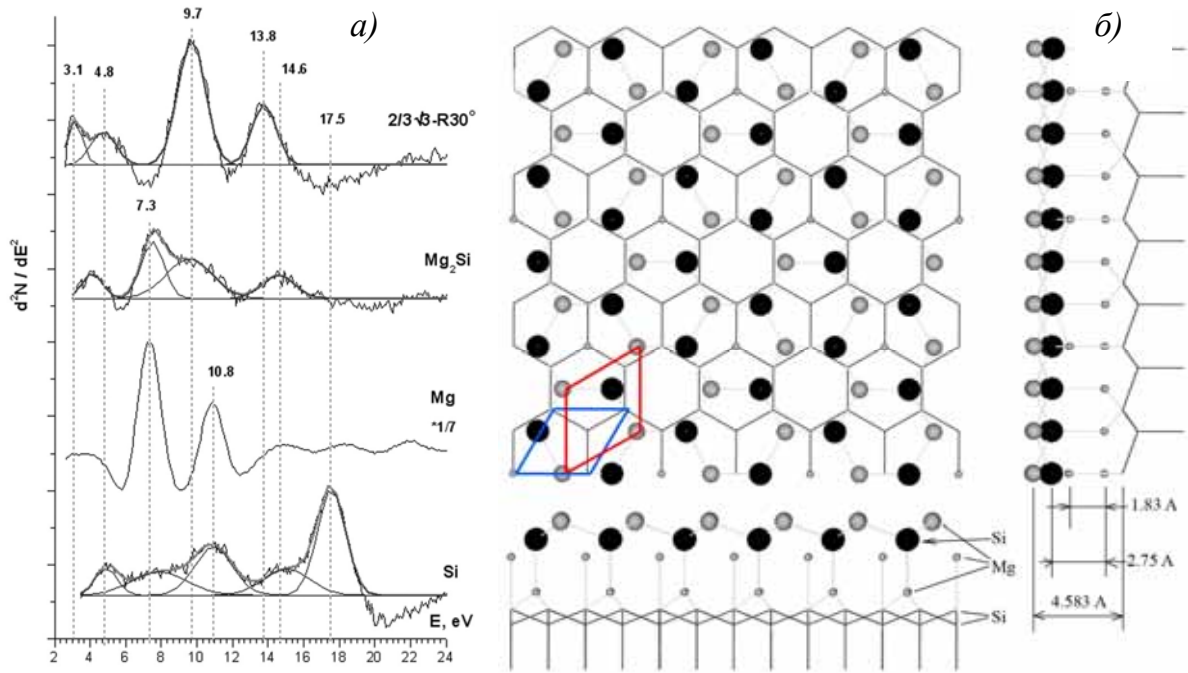


Рис. 2 а) ХПЭЭ спектры ($E_p=150$ эВ) чистого кремния, пленки металлического магния, пленки объемного Mg_2Si и пленки $2D Mg_2Si$ поверх решетки кремния (ромбы - элементарные ячейки для 1×1 и $(2/3)\sqrt{3}$ -R30°).

магния располагаются в точности над атомами первого слоя кремния, т.е. атомы магния также имеют структуру 2×2 . Поэтому все атомы кремния из первого ряда соединены с атомами магния ($3/4$ атомов кремния соединены с атомами 1-го ряда магния и $1/4$ атомов кремния соединены с атомами 2-го ряда магния). Атомы второго слоя кремния располагаются точно над атомами из первого слоя магния. Третий слой магния также как и первый слой заполняет всю поверхность, но смещен относительно положения T_1 на $1/3 a_{Si(111)}$ в другую сторону. Следовательно, в предложенной модели все связи Mg-Si являются фиксированными.

Основываясь на данной модели, рассчитали плотность атомов и сравнили ее с плотностью атомов в 5^{ти} слоях объемного Mg_2Si . Пусть n_1 и m_1 – концентрация носителей заряда и их масса в объемном Mg_2Si , а n_2 и m_2 – в $2D Mg_2Si$. Тогда отношение концентраций валентных электронов в двумерном силициде к объемному

$$\frac{n_2}{n_1} = \left(\frac{14/3 \times (52/53)^2}{5} \right) = 0.8984, \text{ а } \left(\frac{n_2/m_2}{n_1/m_1} \right) = \left(\frac{13.8}{14.6} \right)^2 = 0.893.$$

Таким образом, предложенная модель объясняет уменьшение частоты объемного плазмона в двумерном силициде магния на 0.8 эВ по сравнению с частотой объемного плазмона в объемном силициде магния.

В четвертой главе приведены результаты исследования по росту кремния поверх низкоразмерного силицида магния, оптические и термоэлектрические свойства образцов со встроенными НК Mg_2Si или $2D Mg_2Si$ в кремниевую матрицу. По результатам исследований сделаны выводы о перспективе применения полученных

наногетероструктур.

Методом твердофазной эпитаксии (при температурах подложки в диапазоне 550-700 °С) были выращены слои кремния толщиной 50 нм поверх наноразмерных кристаллов силицида магния (НК Mg_2Si) с размерами 60-80 нм, высотой 5-12 нм и плотностью $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. По данным АСМ, оптической спектроскопии на отражение и спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) было обнаружено, что при температуре формирования 550 °С НК Mg_2Si остаются внутри поликристаллической кремниевой матрицы, тогда как при температурах формирования 650 и 700 °С НК Mg_2Si перемещаются в приповерхностную область образца. При этом при температуре 700 °С качество выращенного кремния оказывается хуже (Таблица) и количество силицида магния меньше, чем при 650 °С. Основываясь на данных фазовой диаграммы для системы Mg-Si была предложена следующая модель перемещения НК Mg_2Si при твердофазном росте слоя кремния поверх них: при температуре отжига выше 637 °С (температура эвтектики для Mg_2Si) происходит разложение НК Mg_2Si ($Mg_2Si \rightarrow 2Mg_{\text{газ}} + Si_{\text{аморф}}$ [11]), после чего атомы магния диффундируют в кремнии. После выключения отжига образца и во время его охлаждения, оставшиеся атомы магния либо образуют НК Mg_2Si в тех местах, где они находятся, либо могут являться легирующей примесью донорного типа в кремнии [12]. Поэтому размеры НК Mg_2Si , их плотность и распределение по объему зависит от температуры и времени отжига образца.

Основываясь на данных по встраиванию одного слоя НК Mg_2Si в кремниевую матрицу, были выращены три образца с двумя, тремя и четырьмя слоями НК Mg_2Si при температуре формирования 550 °С (толщина слоя кремния между слоями составляла 20 нм, а толщина верхнего слоя кремния составляла 50 нм). По данным АСМ шероховатость поверхности данных образцов меньше, чем для однослойного образца, но по данным оптической спектроскопии и КРС у многослойных образцов худшее кристаллическое качество кремния, чем у однослойных образцов. Из таблицы видно, что для многослойных образцов наблюдается смещение положения кремниевого фона ($\omega_{LO+TO(L)} = 520 \text{ см}^{-1}$) на 4 и 2 см^{-1} . По данным работы [13] смещение положения плазмона обусловлено наличием квантовых ограничений при уменьшении размеров кристаллитов кремния, при этом смещение положения на 2 см^{-1} соответствует размерам кристаллитов кремния порядка 8.5-9 нм, а смещение положения на 4 см^{-1} – 6-6.5 нм. По данным этой же работы для размеров кристаллитов кремния больших 15 нм смещения положения фона не наблюдается. Наличие дополнительного вклада в пик 520 см^{-1} в области меньших сдвигов (Рис. 3а) у всех образцов, сформированных методом ТФЭ, обусловлено, по данным работы [13], наличием атомов кремния с оборванными связями на межзеренных границах кристаллитов кремния. Таким образом, с помощью метода ТФЭ удастся встроить НК Mg_2Si в кремниевую матрицу, состоящую из поликристаллических зерен различного

размера с учетом КРС и АСМ данных.

Таблица. Приведенные интенсивности фона 520 см^{-1} для всех образцов к интенсивности фона 520 см^{-1} для монокристаллического кремния по данным спектров комбинационного рассеяния, положение этого фона и его ширина на полувысоте (FWHM).

	НК Mg ₂ Si в Si						
	Si	1L 650°C	1L 700°C	2L 550°C	3L 550°C	4L 550°C	18nm α-Si
Интенсивность	1	0.64	0.25	0.075	0.155	0.08	0.005
Положение, см ⁻¹	520	520	520	516	518	516	520
FWHM, см ⁻¹	6	6	10.3	12.5	10	13.2	
	2D Mg ₂ Si в Si						
	9нм 160°C	9нм 215°C	20нм	20нм + 550°C	20нм + 650°C	25нм	85нм
Интенсивность	0.79	0.75	0.57	0.48	0.87	0.94	0.9
Положение, см ⁻¹	520	520	520	520	520	520	520
FWHM, см ⁻¹	6	6	6	6	6	6	6

Для молекулярно-лучевого роста кремния поверх 2D Mg₂Si были выбраны скорость осаждения кремния ($V_{\text{Si}}=0.17\text{ нм/мин}$) и две температуры подложки 160 °C и 215 °C в расчете с одной стороны, блокировать разложение силицида магния встречным потоком кремния, а с другой стороны – достичь упорядоченного роста кремния. По данным ДОС, ХПЭЭ, АСМ, оптической спектроскопии на отражение и КРС было обнаружено, что при двух выбранных температурах слой кремния растет без разрушения слоя двумерного силицида (Рис. 3). При этом слой кремния толщиной 3 нм является достаточным, чтобы полностью закрыть слой 2D Mg₂Si (Рис. 3б). Образец с температурой формирования 215 °C характеризуется лучшим качеством встроенного двумерного силицида, но немного худшим кристаллическим качеством покрывающего слоя кремния, чем образец с температурой формирования 160 °C (Рис. 3а, Таблица). Таким образом, для формирования более толстых слоев кремния поверх двумерного силицида магния была выбрана температура 160 °C. По данным АСМ толщина покрывающих слоев кремния в 9 и 20 нм является недостаточной, чтобы поверхность была атомарно-гладкой. Дополнительный отжиг образцов со слоем кремния толщиной 20 нм при 550 °C приводит к незначительному сглаживанию поверхности образца, тогда как отжиг при 650 °C приводит к ее значительным изменениям по данным АСМ. По данным оптической спектроскопии отжиг при 650 °C приводит к разрушению 2D Mg₂Si и частичной десорбции атомов магния. Дополнительно были выращены два образца по двухступенчатой технологии: сначала 5 нм кремния осаждали поверх двумерного силицида при температуре 160 °C, после чего осаждали 20 нм кремния при 550 °C, для второго образца слой кремния составил 80 нм (суммарная толщина кремния 85 нм). Рост по двухступенчатой технологии приводит к уменьшению шероховатости поверхности и улучшению кристаллического

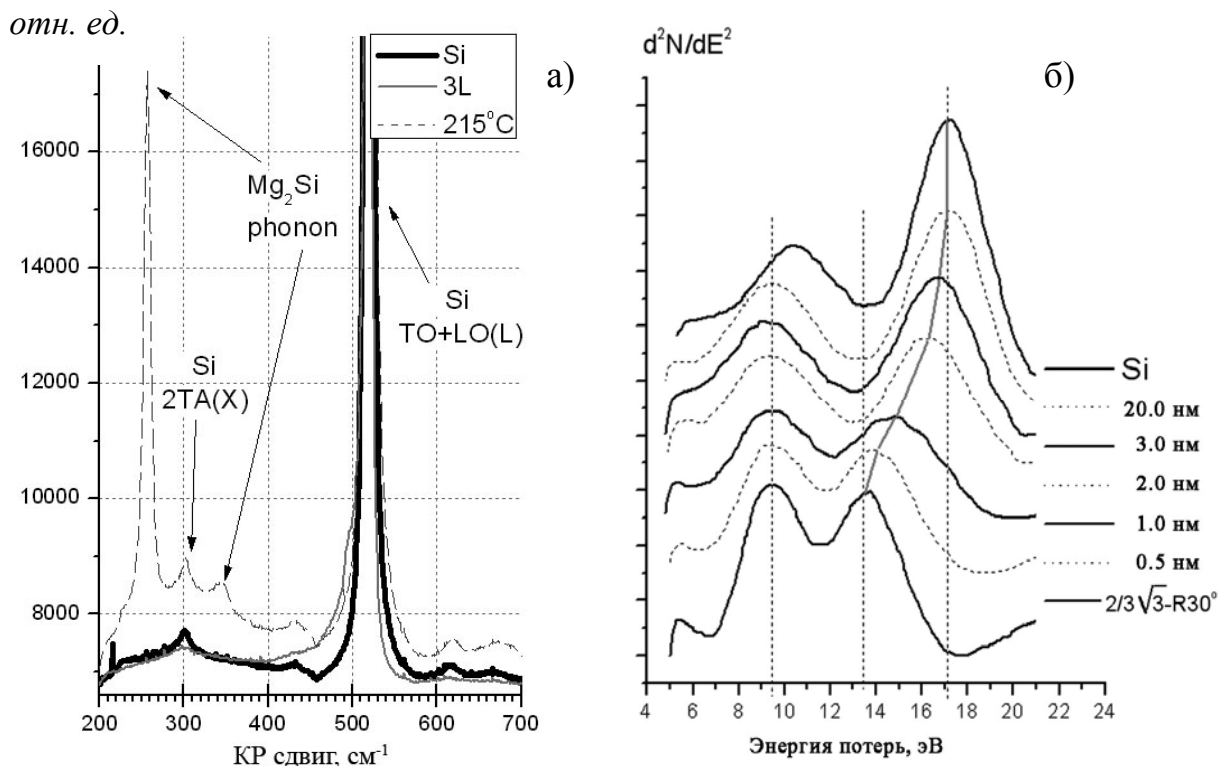


Рис. 3 а) КР спектры для монокристаллического кремния, образца с 3^{мя} слоями НК Mg₂Si и образца со слоем 2D Mg₂Si, закрытым слоем кремния толщиной 9 нм при 215 °С. **б)** Спектры ХПЭЭ ($E_p=150$ эВ) для атомарно-чистого кремния и 2D Mg₂Si и различных толщин покрывающих слоев кремния поверх данного силицида.

качества покрывающего слоя кремния, при этом топография образца с толщиной слоя кремния 85 нм характеризуется плоскими атомарно- гладкими участками.

Для выращенных образцов были измерены температурные зависимости коэффициента термо-эдс (α) в диапазоне $T=320-470$ К (Рис. 4). Было обнаружено, что однослойные образцы с температурами формирования 650 и 700 °С характеризуются отрицательными значениями α во всем температурном диапазоне, тогда как для подложки наблюдается смена знака коэффициента α при 432 К. Для всех образцов в качестве подложки и источников использовались пластины кремния р-типа проводимости. При этом, НК Mg₂Si, внедренные в кремниевую матрицу, при температурах ниже 430 К инжектируют дырки через гетеропереход НК Mg₂Si/Si-р. Также известно [12], что атомы магния, внедряясь в кремниевую решетку, дают два донорных уровня с глубинами залегания 0.1 и 0.25 эВ, поэтому при данных температурах формирования образцов (650, 700 °С) происходит разложение НК Mg₂Si и легирование слоя кремния атомами магния, что обуславливает отрицательную термо-эдс в диапазоне $T=320-470$ К (Рис. 4а). Увеличение количества слоев НК Mg₂Si, встроенных в кремниевую матрицу, приводит к 2^х-3^х кратному увеличению коэффициента термо-эдс по сравнению с подложкой, но при этом ухудшается качество кремниевых слоев, что является неприемлемым для создания термоэлектрических преобразователей на их основе.

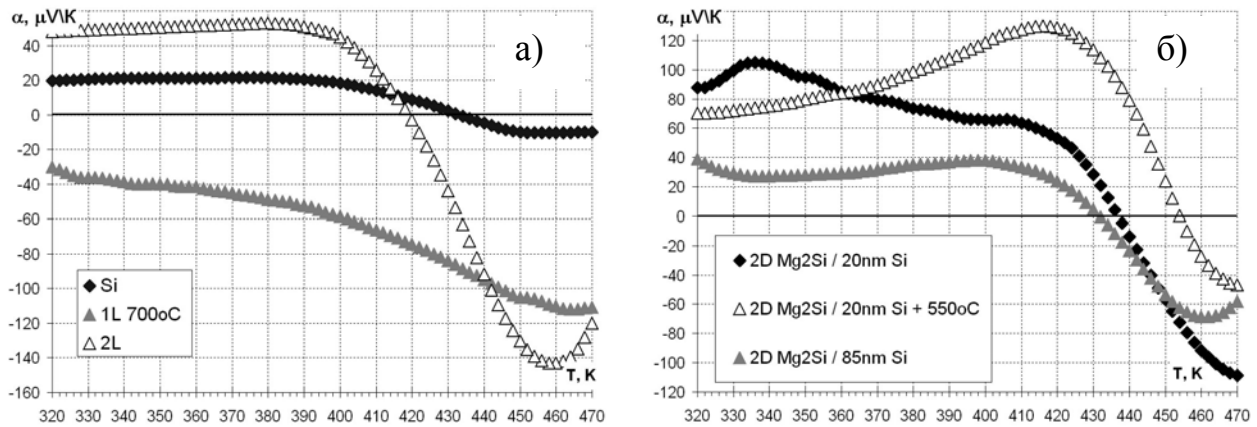


Рис. 4 Температурные зависимости коэффициента термо-эдс для:

а) монокристаллического кремния *p*-типа проводимости, однослойного образца с температурой формирования 700 °С и образца с 2^{мя} слоями НК Mg₂Si.

б) образцов с внедренным слоем 2D Mg₂Si (слой кремния 20 нм) с температурой формирования 160 °С без дополнительного и с дополнительным отжигом при 550 °С, и образца со слоем кремния толщиной 85 нм, поверх 2D Mg₂Si.

Образец с внедренным слоем 2D Mg₂Si в кремниевую матрицу характеризуется проводимостью носителей заряда по слою двумерного силицида и коэффициентом термо-эдс в 3-4 раза большем, чем для подложки (Рис. 4б). Отжиг данной структуры при 550 °С приводит к частичной потере сплошности слоя двумерного силицида и к увеличению коэффициента термо-эдс в 2-2.5 раза по сравнению с образцом без отжига, что обусловлено легированием слоя 2D Mg₂Si атомами бора из кремния. Образец, выращенный по двухступенчатой технологии, с толщиной кремниевого слоя 25 нм характеризуется таким же характером изменения коэффициента $\alpha(T)$, что и образец толщиной кремния 20 нм и дополнительным отжигом при 550 °С. Увеличение толщины покрывающего слоя кремния (до 85 нм) приводит к уменьшению значений α , что обусловлено уменьшением влияния слоя 2D Mg₂Si на суммарную термо-эдс системы.

Основные результаты и выводы

- При скоростях осаждения Mg на Si(111)7x7 не более 0.06 нм/мин формирование границы раздела идет в три стадии: на первой стадии – формирование атомарных кластеров, которые заполняют всю поверхность при покрытии 0.12 МС; на второй стадии – формирование и рост островков силицида магния, поверх которых на третьей стадии растут островки металлического магния. При увеличении скорости осаждения формирование границы раздела проходит в две стадии: зарождение и рост островков силицида магния нестехиометрического состава, поверх которого на второй стадии растут островки металлического магния.
- В системе Mg/Si(111) возможно формирование двух типов силицида магния: объемноподобного и двумерного со структурой $\frac{2}{3}\sqrt{3}$ -R30°, которые

характеризуются различными максимальными температурами стабильности в условиях сверхвысокого вакуума: 180 и 230 °С, соответственно. Двумерный силицид магния имеет ограниченную толщину (порядка 0.5 нм) и характеризуется меньшей плотностью носителей заряда и фиксированными химическими связями Mg-Si в отличие от объемноподобного силицида магния.

- С помощью метода ТФЭ при температурах не выше 550 °С удастся встроить НК Mg_2Si в кремниевую матрицу поликристаллического качества на заданную глубину, тогда как при температурах 650 °С и выше происходит разложение силицида магния и диффузия атомов магния по кремнию, что приводит к произвольному распределению НК Mg_2Si по всему объему кремниевой матрицы и к легированию кремния атомами магния.
- С помощью метода МЛЭ ($V_{Si}=0.17$ нм/мин) при температурах не выше 160-215 °С удастся встроить 2D Mg_2Si в кремниевую матрицу, состоящую из монокристаллических блоков. Однако из-за не соответствия решеток Si(111) и 2D Mg_2Si в 1.9% не удастся вырастить слой кремния с атомарно-гладкой поверхностью даже при толщине 85 нм.
- Наногетероструктуры Si-p/2D Mg_2Si /Si(111)-p характеризуются большими значениями коэффициента термо-эдс ($\alpha \sim 130$ мкВ/К) по сравнению с наногетероструктурами Si-p/НК Mg_2Si /Si(111)-p ($\alpha = 20-30$ мкВ/К), что обусловлено большим количеством силицида магния и лучшим кристаллическим качеством покрывающего слоя кремния.

Материалы диссертационной работы полностью отражены в следующих публикациях:

- 1 Галкин Н.Г., Галкин К.Н., Маслов А.М., Давыдов В.А., Машковский А.А., Чередниченко А.И., Гутаковский А.К. и Латышев А.В. “Формирование, структура и оптические свойства многослойных материалов на основе кремния и наноразмерных кластеров Mg_2Si ” // **Вестник ДВО РАН**, №6 (2005) с.12-22.
- 2 Galkin N.G., Galkin K.N. and Vavanova S.V. “Multilayer Si(111)/ Mg_2Si clusters/Si heterostructures: formation, optical and thermoelectric properties” // e-journal of Surface Science and Nanotechnology, Vol. 3 (2005) pp. 12-20.
- 3 Галкин К.Н., Маслов А.М., Давыдов В.А. “Оптические свойства мультислойных материалов на основе кремния и наноразмерных кристаллитов Mg_2Si ” // **Журнал прикладной спектроскопии** Т. 73, №2 (2006) с. 204-209.
- 4 Галкин К.Н., Mahesh Kumar, Govind, Shivaprasad S.M., Коробцов В.В. «Влияние скорости осаждения магния на формирование границы раздела Si(111)/Mg» // Труды 10-ой Конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов. Владивосток,

ИАПУ ДВО РАН, 2006, с. 22-28.

- 5 Галкин К.Н., Mahesh Kumar, Govind, Shivaprasad S.M., Коробцов В.В., Галкин Н.Г. “Формирование силицидной фазы ($\frac{2}{3}\sqrt{3} \times \frac{2}{3}\sqrt{3}$)-R30° и ее термическая стабильность” // Материалы 6 региональной научной конференции “Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование, 26-28 сентября 2006, Благовещенск, с.37-39.
- 6 Galkin K.N., Mahesh Kumar, Govind, Shivaprasad S.M., Korobtsov V.V., Galkin N.G. “Temperature dependence of adsorption and silicidation kinetics at the Mg/Si(111)” // **Thin Solid Films**, 515 (2007) 8192 – 8196.
- 7 Galkin K.N., Korobtsov V.V., Mahesh Kumar, Govind, Shivaprasad S.M. “Influence of evaporation conditions on Mg/Si(111) interface formation” // Proceedings of Nanomeeting-2007. Editors: V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin. World Scientific Publishing Company, Singapore, 2007, pp. 215-218.
- 8 Галкин К.Н., Доценко С.А., Галкин Н.Г., Mahesh Kumar, Govind, Shivaprasad S.M. “Исследование начальных стадий роста Mg на Si(111) при комнатной температуре методами оптической и электронной спектроскопии” // **Физика и техника полупроводников**, №42 (2008) с. 485-490.
- 9 Galkin K.N., Dotsenko S.A., Galkin N.G., Korobtsov V.V., Mahesh Kumar, Govind and Shivaprasad S.M. “Formation, structural and optical properties of two-dimensional silicide phases in Si(111)/ Mg system” // 16th Int. Symp. “Nanostructures: Physics and Technology”, Vladivostok, Russia, July 14–19, 2008, pp. 112-113.
- 10 Galkin K.N., Dotsenko S.A. “Silicon overgrowth atop low-dimensional Mg₂Si” // Proceedings of Nanomeeting-2009. Editors: V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin. World Scientific Publishing Company, Singapore, 2009, pp. 92-95.
- 11 Галкин Н.Г., Галкин К.Н., Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А., Шамирзаев Т.С., Гутаковский А.К., Латышев А.В. “Кремний – силицидные наногетероматериалы: формирование, структура, оптические и электрические свойства” // тезисы докладов Третьей всероссийской конференции по наноматериалам “НАНО-200”, Екатеринбург, 20-24 апреля 2009, с.139-141.
- 12 Галкин К.Н., Доценко С.А., Галкин Н.Г., “*In situ* ДОС и ХПЭЭ исследования десорбции и роста в системе Si(111)/2D Mg₂Si/Si” // **Химическая физика и мезоскопия**, Том 11, №3 (2009) с. 334-344.

Список цитируемой литературы

- [1] Au-Yang M.Y., Cohen M.L. "Electronic structure and optical properties of Mg_2Si , Mg_2Ge , and Mg_2Sn " // *Phys. Rev.* 178 (1969). pp. 1358-1364.
- [2] Mahan J.E., Vantomme A., Lagouche G., Becker J.P. "Semiconducting Mg_2Si thin films prepared by molecular beam epitaxy" // *Phys. Rev.B* 54 (1996). pp. 16965-16971.
- [3] Galkin N.G., Vavanova S.V., Maslov A.M., Galkin K.N., Gerasimenko A.V. and Kaidalova T.A. "Solid phase growth and properties of Mg_2Si films on Si(111)" // *Thin Solid Films* 515 (2007) pp. 8230-8236.
- [4] Ваванова С.В., Галкин Н.Г., Галкин К.Н., Маслов А.М. и Кайдалова Т.А. "Формирование, оптические, электрические и термоэлектрические свойства тонких пленок силицида магния на Si(111) и SiO_2 " // *Вестник ДВО РАН*, №6. прил. (2005) с. 85-92.
- [5] Goranova E., Amov B., Baleva M., Trifonova E.P., Yordanov P., "Ion beam synthesis of Mg_2Si " // *Journal of Materials Science* 39 (2004), pp. 1857-1859.
- [6] *Semiconducting silicides.* / Ed. by Borisenko V.E. – Berlin: Springer-Verlag, 2000. – 362p.
- [7] Vandr  D., Incoccia L. and Kaindl G. "Structural studies of the Mg/Si(111) interface formation" // *Surface Science* 225 (1990), pp. 233-241.
- [8] Quinn J. and Jona F. "New results on the reaction of Si(111) with Mg" // *Surface Science Letters* 249 (1991), pp. L307-L311.
- [9] Kubo O., Saranin A.A., Zotov A.V., Ryu J.-T., Tani H., Harada T., Katayama M., Lifshits V.G., Oura K. "Mg-induced Si(111)-(3x2) reconstruction studied by scanning tunneling microscopy" // *Surface Science* 415 (1998) pp. L971-L975.
- [10] An K.S., Park R.J., Kim J.S., Park C.Y., Lee S.B., Abukawa T., Kono S., Kinoshita T., Kakizaki A., Ishii T. "Initial interface formation study of the Mg/Si(111) system" // *J. Appl. Phys.* 78 (1995) pp. 1151-1155.
- [11] Бутман М.Ф., Кудин Л.С. "Масс-спектрометрическое исследование термической диссоциации Mg_2Si " // *Журнал физической химии* 77 (2003) с. 610-616.
- [12] Фотоэлектрические явления в полупроводниках и размерно-квантованных структурах: Учеб.пособие / Воробьев Л.Е., Данилов С.Н., Зегря Г.Г., Фирсов Д.А., Шалыгин В.А., Яснеевич И.Н., Берегулин Е.В., - СПб.: Наука, 2001, с.11
- [13] Iqbal Z., Vepřek S., Webb A.P. and Capezzuto P. "Raman scattering from small particle size polycrystalline silicon" // *Solid State Communications* 37 (1981) pp. 993-996.

Галкин Константин Николаевич

Формирование низкоразмерного полупроводникового силицида
магния и наногетероструктур на его основе

Автореферат

Подписано к печати 23.09.2009 г. Усл. п. л. 1,0. Уч. изд. л. 0,8
Формат 60×84/16. Тираж 100. Заказ № 32.

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

Отпечатано группой оперативной полиграфии ИАПУ ДВО РАН.

690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5

