

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт автоматики и процессов управления
Дальневосточного отделения
Российской академии наук

На правах рукописи
Горошко Дмитрий Львович

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ
КРЕМНИЯ И СИЛИЦИДОВ

Специальность 01.04.10 - физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант
доктор физ.-мат. наук, профессор
Галкин Н.Г.

Владивосток 2014 год

Введение	5
Глава 1. Процессы самоорганизации высокоплотных массивов наноразмерных островков дисилицида железа β -FeSi ₂ и хрома CrSi ₂ на поверхности монокристаллического кремния Si(001) и Si(111)	15
1.1 Процессы формирования наноразмерных островков силицида железа на кремнии.....	16
1.2 Процессы самоорганизации nanoостровков CrSi ₂ на кремнии	31
1.3 Влияние поверхностных реконструкций на формирование островков полупроводникового дисилицида железа	40
1.3.1 Влияние поверхностной реконструкции Si(111)-3×3/30°-Cr на формирование островков полупроводникового дисилицида железа	40
1.3.2 Влияние поверхностной реконструкции Al-Si(001) на электрические свойства тонких покрытий железа	43
1.3.3 Влияние поверхностной реконструкции Si(111)-(2×2)-Fe на свойства тонких пленок железа.....	55
Выводы по главе	64
Глава 2. Изучение формирования нанокристаллитов полупроводниковых дисилицидов железа и хрома в кремниевой матрице при зарращивании эпитаксиальным кремнием	67
2.1 Кремниевые нанокомпозиты со встроенными нанокристаллитами β -FeSi ₂	67
2.1.1 Встраивание дисилицида железа в виде наноразмерных кристаллитов в эпитаксиальный слой кремния	67
2.1.2 Изучение зарращивания кремнием островков β -FeSi ₂ , сформированных на модифицированной поверхности Si(111)	85
2.2 Нанокомпозитные кремниевые структуры на основе дисилицида хрома.....	90

2.2.1 Изучение процесса встраивания островков CrSi_2 в кремний с ориентацией поверхности (111)	90
2.2.2 Формирование эпитаксиального слоя кремния поверх высокоплотных островков CrSi_2 , сформированных на $\text{Si}(001)$	110
Выводы по главе.....	116
Глава 3. Формирование монокристаллических наноконструкций на основе $\beta\text{-FeSi}_2$ и CrSi_2 методом молекулярно-лучевой эпитаксии	121
3.1 Особенности формирования наноконструкций на основе $\beta\text{-FeSi}_2$	122
3.1.1 Влияние ориентации подложки на структуру наноконструкций на основе $\beta\text{-FeSi}_2$	122
3.1.2 Механизм миграции нанокристаллитов дисилицида железа при заращивании кремнием	141
3.2 Многопериодные наноконструктивы на основе дисилицида хрома на $\text{Si}(001)$	152
Выводы по главе.....	156
Глава 4. Многопериодные наноконструктивы с двумя типами кристаллитов, сформированными методами молекулярно-лучевой эпитаксии и ионной имплантации.....	160
4.1 Влияние импульсного отжига на ионно-имплантированные образцы.....	163
4.2 Формирование и свойства структур $\text{Si}/\text{CrSi}_2/\text{Si}(111)$, полученных методом ионной имплантации.....	171
4.3 Формирование и свойства наноконструктивов, содержащих преципитаты силицидов с разной шириной запрещенной зоны.....	177
Выводы по главе.....	186
Глава 5. Приборные свойства наноконструктивов на основе полупроводниковых силицидов железа, хрома и магния.....	190
5.1 Исследование люминесцентных и электрических свойств наноконструктивов на основе дисилицида железа	190

5.2 Электролюминесценция наногетероструктур со встроенными в кремний нанокристаллитами β -FeSi ₂	208
5.3 Термоэлектрические свойства нанокомпозитов на основе силицида магния и хрома	217
5.4 Расширение спектральной чувствительности нанокомпозитов на основе силицидов хрома и железа в ближней ИК области.....	233
Выводы по главе.....	239
Общие выводы	243
Список сокращений и условных обозначений	245
Список литературы.....	246

Введение

Актуальность работы

В настоящее время требуется наличие не только высокоэффективных, но и оптимальных по соотношению КПД/стоимость полупроводниковых приборов для генерации и детектирования излучения, и для фотоэлектрического преобразования. Особое внимание также уделяется экологическим аспектам производства и эксплуатации таких изделий. С этой точки зрения нетоксичные силициды железа, хрома и магния, состоящие из широко распространенных в земной коре элементов, обладают неоспоримым преимуществом перед полупроводниками на основе арсенида галлия и соединений теллура. Кроме того, традиционная кремниевая технология с учетом накопленного опыта все еще имеет значительный потенциал развития.

Создание эпитаксиальных пленочных гетероструктур связано, прежде всего, с особенностями формирования интерфейса кремний/силицид, бездефектное создание которого осложнено как несоответствием размеров кристаллических решеток подложки и пленки, так и различной их кристаллографической симметрией. Сопрягающие буферные слои в настоящее время успешно применяются для некоторых полупроводников, однако не являются универсальным способом формирования эпитаксиальных структур в силу редкости такого удачного совпадения. Альтернативным решением проблемы формирования бездефектного гетероинтерфейса для кристаллов с различной симметрией элементарных ячеек является эффект объемного псевдоморфизма, аналогичный явлению псевдоморфизма в тонких пленках на ориентирующих подложках.

В случае кремния, бездефектная граница раздела может сформироваться при встраивании в кремниевую матрицу силицидных кристаллитов с размерами менее 40 нм (нанокристаллитов). За счет развития в них упругих напряжений под действием окружающей решетки кремния они будут деформироваться и бездефектно встраиваться в объем кремния. Следствием такого упругого встраивания является изменение зонной энергетической структуры силицида из-за

появления нового, отличного от релаксированного, периода решетки в нанокристаллитах (НК), а также значительные изменения оптических и электрических свойств как самих НК, так и кремний-силицидных нанокомпозитов, созданных на их основе.

Одним из основных методов формирования преципитатов и сплошных слоев силицидов переходных металлов в кремнии является метод ионной имплантации [1]. В частности, данный метод позволяет сформировать кремниевые гетероструктуры со встроенными нанокристаллитами или сплошными слоями β -FeSi₂, обладающие полосой электролюминесценции в области 1.5-1.6 мкм. Однако, для синтеза β -FeSi₂ и рекристаллизации кремния после имплантации требуется высокотемпературный (до 900 °С) и длительный (до 20 часов) отжиг, который может привести к значительной диффузии примеси в кремнии, а значит, он практически полностью исключает возможность интеграции излучающей кремниевой гетероструктуры с другими элементами интегральной микросхемы. Преодолеть это затруднение позволит формирование полупроводниковых силицидов в виде НК, встроенных в кремниевую матрицу методом молекулярно-лучевой эпитаксии, который не требует высокотемпературного отжига.

Кремниевые гетероструктуры со встроенными нанокристаллитами полупроводниковых силицидов фактически являются новыми композитными материалами для кремниевой микро- и наноэлектроники; на момент начала данной работы не были определены подходы к их созданию и не были исследованы особенности их оптических и электрических свойств, а также не было попыток использовать такие материалы для создания приборных структур, что является актуальным для физики полупроводников и полупроводниковых приборов на базе кремниевой планарной технологии.

Целью диссертационной работы является создание нанокомпозитов на основе нанокристаллитов полупроводниковых силицидов, встроенных в кремниевую матрицу, и определение общих закономерностей формирования

кристаллической структуры матрицы с нанокристаллитами и изменения их оптических, электрических, люминесцентных и термоэлектрических свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить возможность создания высокоплотных массивов наноразмерных островков полупроводниковых силицидов железа и хрома на монокристаллическом кремнии; установить влияние ориентации подложки и предварительно сформированных поверхностных реконструкций на формирование таких островков.

2. Исследовать процесс зарастивания кремнием массива островков полупроводниковых силицидов железа и хрома, сформированных на поверхности монокристаллического кремния. Создать многопериодные нанокompозиты со встроенными НК полупроводниковых силицидов в кремниевой матрице.

3. Определить параметры фундаментальных межзонных переходов нанокompозитов с нанокристаллитами одного и двух полупроводниковых силицидов.

4. Исследовать морфологию, структуру и свойства нанокompозитов на основе преципитатов полупроводниковых силицидов, полученных ионной имплантацией железа и хрома с последующим импульсным ионным отжигом.

5. Установить особенности механизмов переноса носителей заряда при низких и высоких температурах в нанокompозитах со встроенными нанокристаллитами полупроводниковых силицидов железа и хрома.

6. Разработать способ селективного легирования нанокompозитов со встроенными нанокристаллитами силицида магния и дисилицида хрома и изучить его влияние на термоэлектрические свойства.

7. Изучить влияние параметров формирования нанокompозитов на электролюминесцентные свойства светодиодов на основе кремния со встроенными нанокристаллитами полупроводникового дисилицида железа.

8. Исследовать в ближней инфракрасной области спектральные характеристики фотодиодов, созданных на основе нанокристаллитов, встроенных в р-слой кремниевого р-n перехода.

Научная новизна. Диссертационная работа содержит новые результаты, наиболее важными из которых являются:

1. Установлено, что на монокристаллическом кремнии возможно формирование островков дисилицида железа и хрома с латеральными размерами от 30 до 100 нм и высотой от 2 до 9 нм с концентрацией не менее $1 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$. При одинаковых условиях формирования на поверхности кремния с ориентацией (001) по сравнению с (111) получается на порядок более высокая концентрация островков, что связано с их меньшей диффузионной подвижностью на Si(001). Применение модификации поверхности кремния поверхностной реконструкцией Si(001)-(4×12)-Al или упорядоченным двумерным силицидом железа Si(111)-(2×2)-Fe приводит к блокированию перемешивания атомов железа и подложки, что способствует формированию резкого интерфейса между пленкой железа и подложкой.

2. Заращивание эпитаксиальным кремнием высокоплотных массивов наноструктур дисилицида железа и хрома позволяет получить в кремниевой матрице упруго встроенные нанокристаллиты этих силицидов с размерами 15-40 нм.

3. Выращенные образцы наноконкомпозитов, содержащих как НК $\beta\text{-FeSi}_2$, так и CrSi_2 , характеризуются поглощением в ближнем инфракрасном диапазоне, вклад в который дают прямые переходы с энергией 0.83 эВ в $\beta\text{-FeSi}_2$ и непрямые с энергией 0.33 эВ в CrSi_2 .

4. Показана возможность селективного легирования наноконкомпозитов на основе CrSi_2 и Mg_2Si при многократном использовании поверхностных реконструкций Si(001)-(2×2)-Al и Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Sb, соответственно.

5. Обнаружено увеличение концентрации основных носителей заряда в наноконкомпозитах со встроенными НК полупроводниковых силицидов железа и

хрома по сравнению с чистой кремниевой подложкой при температуре 300-500 К. Рост концентрации связан с инжекцией дополнительных носителей заряда в кремний из этих узкозонных соединений.

6. Проводимость в кремнии со встроенным квазидвумерным массивом НК CrSi_2 в плоскости (111) при температурах 20-40 К обеспечивается переходами дырок с локализованных состояний на гетерогранице НК/Si в кремний с энергией активации 17 мэВ. Неоднородность распределения в слое заряженных НК CrSi_2 является причиной возникновения линейного магнитосопротивления, которое составляет 600% при температуре 25 К и магнитном поле 4 Тл. В диапазоне температур 40-80 К наблюдается переходная область, связанная с истощением носителей заряда в локализованных состояниях и началом примесной проводимости основных носителей в подложке ($E_a=42$ мэВ), которые доминируют в проводимости начиная с температуры 90 К.

7. Интенсивная электролюминесценция многопериодных (4-8 шт.) кремниевых светодиодов с НК $\beta\text{-FeSi}_2$ в p-слое кремния, сформированных твердофазной эпитаксией, наблюдается вплоть до комнатной температуры в диапазоне энергий 0.70-1.05 эВ и определяется вкладами от $\beta\text{-FeSi}_2$ и примесно-дислокационных комплексов.

8. При температуре 480 К нелегированные трехпериодные наноконпозиты толщиной 600 нм на основе НК CrSi_2 , выращенные на подложке p-типа, имеют эффективный термоэлектрический фактор мощности, превышающий кремниевый в 5 раз, а легированные – в 20 раз, что достигается термоэмиссией носителей заряда из НК и увеличением электропроводности за счет легирования.

9. Расширение диапазона спектральной чувствительности кремниевых фотодиодов в ближней инфракрасной области (0.6-1.0 эВ) происходит при последовательным встраивании преципитатов или нанокристаллитов дисилицидов железа и хрома в p-слой кремниевого p-n перехода независимо от способа встраивания.

Практическая значимость работы:

Сформированы многопериодные (8-15 слоев) наноккомпозитные образцы на основе встроенных НК CrSi_2 и $\beta\text{-FeSi}_2$ на монокристаллическом кремнии с ориентацией поверхности (001) и (111). Установлено, что малые НК CrSi_2 (диаметром до 20 нм) преимущественно мигрируют к поверхности, а крупные (более 30 нм) расположены в области интерфейса подложка-эпитаксиальный Si. Определены режимы формирования встроенных в эпитаксиальный слой Si НК $\beta\text{-FeSi}_2$, при которых можно получать их различное пространственное распределение в кремнии: (1) отдельные слои НК формируются в случае использования подложки Si(001) и реактивной эпитаксии для выращивания $\beta\text{-FeSi}_2$; (2) на Si(111) и при скорости осаждения кремния до 20 нм/мин НК $\beta\text{-FeSi}_2$ проявляют тенденцию к сегрегации на поверхности эпитаксиального слоя не зависимо от способа формирования; (3) равномерное распределение НК, выращенных методом твердофазной эпитаксии, наблюдается на подложке Si(001). Уменьшение температуры эпитаксии кремния до 500-550 °С позволяет избежать выхода НК на поверхность структур, сформированных на Si(111). Установлено, что поверхностные реконструкции сурьмы и алюминия можно использовать для селективного послойного легирования кремний—силицидных наноккомпозитов. По сравнению с кремниевыми подложками, в легированных наноккомпозитах на основе НК CrSi_2 зафиксировано 20-ти кратное увеличение эффективного фактора мощности термоэлектрического преобразования при температуре 480 К. Эпитаксиальный слой кремния на ионно-имплантированных хромом (железом) образцах Si(111) после импульсного ионного отжига можно сформировать при дозе имплантации до 1×10^{16} см⁻². Межа-диоды на основе многопериодных наноккомпозитов с НК $\beta\text{-FeSi}_2$ проявляют интенсивную электролюминесценцию в области 0.8-0.85 эВ при комнатной температуре в результате излучательной рекомбинации в НК этого дисилицида. Показана возможность формирования наноккомпозитов, содержащих нанокристаллиты или преципитаты различных силицидов, как методом молекулярно-лучевой эпитаксии, так и методом ионной

имплантации. В этом случае вклад в оптические и фотоэлектрические свойства данных структур вносят нанокристаллиты обоих силицидов. За счет этого наблюдается расширение спектрального диапазона чувствительности в ближней ИК области нанокompозита со встроенными каскадами полупроводниковых силицидов с разной шириной запрещенной зоны.

Защищаемые положения. На защиту выносятся следующие научные положения:

1. Распределение нанокристаллитов в эпитаксиальных многопериодных нанокompозитах на основе полупроводникового силицида железа и кремния зависит от способа формирования силицида и ориентации подложки Si: квазиравномерное по толщине на Si(001) и приповерхностное на Si(111) - при твердофазном отжиге металла и сосредоточенное по слоям на Si(001) – при реактивном осаждении металла.

2. Нанокристаллиты полупроводниковых силицидов CrSi_2 и $\beta\text{-FeSi}_2$, сформированные твердофазной эпитаксией 0.1-0.8 нм металла на Si(111) или Si(001), упруго встраиваются в эпитаксиальный слой кремния. Несоответствие решеток матрицы Si и CrSi_2 приводит к формированию НК, сжатых на 3.2% в направлении [001], а НК $\beta\text{-FeSi}_2$ в кремнии сжаты на 2.7% в направлении [100].

3. Электронная структура нанокompозитов со встроенными НК как $\beta\text{-FeSi}_2$, так и CrSi_2 , характеризуются непрямым межзонным переходом с энергий 0.3 эВ в НК CrSi_2 и прямым межзонным переходом с энергией 0.83 эВ в $\beta\text{-FeSi}_2$ независимо от способа их встраивания.

4. Переходы дырок между локализованными состояниями на гетерогранице НК CrSi_2/Si и кремнием p-типа проводимости обеспечивают транспорт дырок в нанокompозите при температурах 20-40 К с энергией активации 17 мэВ. При этом неоднородность распределения заряженных НК CrSi_2 в квазидвумерном слое является причиной возникновения линейного магнитосопротивления величиной до 600% при температуре 25 К и магнитном поле 4 Тл.

5. Многократное селективное легирование кремниевых нанокompозитов на

основе CrSi_2 и Mg_2Si с использованием поверхностных реконструкций сурьмы или алюминия позволяет получить на порядок больший, чем в кремниевой подложке эффективный фактор мощности термоэлектрического преобразования за счет увеличения электропроводности и термоэдс.

6. Широкий пик электролюминесценции (0.70-1.05 эВ) при комнатной температуре многопериодных (4-8 шт.) светодиодов со встроенными в p-слой кремния НК $\beta\text{-FeSi}_2$, сформированных твердофазной эпитаксией, определяется вкладами от НК дисилицида железа и примесно-дислокационных комплексов.

7. Увеличение фотоотклика в ближней инфракрасной области спектра (0.6-0.9 эВ) кремниевых фотодиодов обеспечивается последовательным встраиванием в p-слой кремниевого p-n перехода НК или преципитатов CrSi_2 и/или $\beta\text{-FeSi}_2$.

Научная обоснованность выводов, изложенных в диссертационной работе, и достоверность представленных экспериментальных результатов обеспечивается корректным использованием методик проведения экспериментов и обработки их результатов, применением взаимодополняющих методов исследования вместе с надежным контролем условий выполнения измерений, а также непротиворечивостью полученных данных с общепризнанными экспериментальными результатами и теоретическими расчетами.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы были представлены на региональных, российских и международных конференциях, среди которых: 4-ая Международная конференция по физике и применению тонких пленок (г. Шанхай, Китай, 8-11 мая 2000 г.); 10-ая Международная конференция по пленкам и поверхностям (г. Принстон, США, 9-13 июля 2000 г.); Совещание по росту кристаллов пленок и дефектам структуры кремния КРЕМНИЙ –2002 (г. Новосибирск, Россия, 9-12 июля 2002 г.); Симпозиум по оптоэлектронике материалов 4-ой группы MRS Spring Meeting 2003 (г. Сан-Франциско, США, 21-24 апреля 2003 г.); 9-ая Международная конференция по пленкам, поверхностям и интерфейсам (г. Мадрид, Испания, 15-20 сентября 2003 г.); 7-ая Международная конференция по атомно-контролируемым поверхностям, интерфейсам и

наноструктурам (г. Нара, Япония, 16-20 ноября 2003 г.); 2-ая и 4-ая Азиатско-тихоокеанская конференция "Фундаментальные проблемы опто- и микроэлектроники" (2002 и 2004 гг.); Совещание «Кремний-2004» (г. Иркутск, Россия, 5-9 июля 2004 г.); 1-ый международный семинар по полупроводникам и нанокристаллам SEMINANO-2005 (г. Будапешт, Венгрия, 10-12 сентября 2005 г.); Международный семинар по наноструктурированным материалам NANOMAT 2006 (г. Анталия, Турция, 21-23 июня 2006 г.); Региональная научная конференция «Физика: фундаментальные и прикладные исследования» (2001, 2007 гг.); 7-ая Международная конференция по твердотельным излучателям (г. Сан-Диего, США, 27-29 августа 2007 г.); 16th International Symposium Nanostructures: Physics and Technology (г. Владивосток, Россия, 14-18 июля 2008 г.); International conference "Physics, Chemistry and Applications of Nanosrtuctures" (Nanomeeting) (г. Минск, Белоруссия, 2003, 2005, 2009 гг.); IX, X, XI и XII конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов (2005, 2006, 2007, 2009 гг.); 3-я Всероссийская конференция по наноматериалам Нано 2009 (г. Екатеринбург, Россия, 20-24 апреля 2009 г.); 10-ый Китайско-Российский симпозиум по передовым материалам и технологиям (г. Джаксин, Китай, 20–24 октября 2009 г.); 5, 9 Русско-Японский семинар по физике поверхности полупроводников (2002, 2010 гг.); Международный симпозиум по физике поверхности и нанотехнологиям ISSS-4 и 6 (Япония, 2005, 2011 гг.); 4, 6, 8, 10 Японско-Русский семинар по физике поверхности полупроводников (2000, 2004, 2008, 2012 гг.); Азиатская школа-конференция по физике и технологии наноструктурированных материалов ASCO-NANOMAT (г. Владивосток, 2011, 2013 гг.); Азиатско-тихоокеанская конференция по полупроводниковым силицидам APAC-SILICIDE (г. Цукуба, Япония, 2010, 2013 гг.); VII, VIII, XI Российская конференция по физике полупроводников (2005, 2007, 2013 гг.).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 27 работ в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень изданий ВАК, 6 патентов РФ на изобретение и 3 патента РФ на полезную модель.

Личный вклад автора. Автором спланированы, подготовлены и проведены экспериментальные работы по формированию образцов и исследованию их свойств. Он принимал участие в работе на всех этапах получения и анализа экспериментальных данных, написании статей и материалов заявок на изобретения и полезные модели. Вклад соавторов, внесших значительную составляющую в экспериментальную работу и публикации по теме диссертационной работы, заключается в следующем: доктором физико-математических наук Н.Г. Галкиным предложена идея формирования полупроводниковых силицидов в виде наноразмерных кристаллитов, встроенных в кремниевую матрицу и их использования для построения новых видов полупроводниковых приборов, он участвовал в обсуждении результатов и написании статей; к.ф.-м.н., доцент ДВФУ В.А. Иванов разрабатывал аппаратную и программную часть установки для измерения эффекта Холла. Изображения поверхности образцов методом атомно-силовой микроскопии регистрировались к.ф.-м.н. Е. А. Чусовитиным и аспирантом ИАПУ ДВО РАН А.В. Шевлягиным. Оптические спектры пропускания и отражения снимались к.ф.-м.н. К.Н. Галкиным. Д.ф.-м.н. Р.М. Баязитов и к.ф.-м.н. Р. И. Баталов выполняли работы по ионной имплантации и ионному отжигу. Спектры люминесценции были получены при участии д.ф.-м.н. Т.С. Шамирзаева. Д.ф.-м.н. А.К. Гутаковский выполнял пробоподготовку и получал изображения просвечивающей электронной микроскопии. В.В. Андриевский, Ю.Ф. Хомник, И.Б. Беркутов, И.Г. Мирзоев выполняли низкотемпературные измерения. Сотрудники лаборатории оптики и электрофизики ИАПУ ДВО РАН, кандидаты физ.-мат. наук А.М. Маслов, С.В. Ваванова, С.А. Доценко принимали участие в проведении ряда экспериментов и обсуждении полученных результатов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 267 страниц, включая 125 рисунков, 13 таблиц и список литературы из 207 наименований.

Глава 1. Процессы самоорганизации высокоплотных массивов наноразмерных островков дилицида железа β -FeSi₂ и хрома CrSi₂ на поверхности монокристаллического кремния Si(001) и Si(111)

Изготовление кремний-силицидных гетероструктур выполняется с использованием всех технологий, которые применяются при производстве микроэлектронных приборов. Деление на основные технологические группы базируется на основополагающих физических и химических процессах, которые при этом используются. Традиционно такими группами являются диффузионный синтез, ионно-лучевая имплантация и атомное или молекулярное осаждение. Считается, что диффузия атомов, внедрение ионов и реакция на поверхности подложки являются основными движущими силами процессов в каждой из групп. Третья группа, к которой относится молекулярно-лучевая эпитаксия, является наиболее распространенным методом формирования эпитаксиальных структур в условиях сверхвысокого вакуума на поверхности кремния. В зависимости от типа температурной обработки (осаждение при комнатной или повышенной температуре, использование дополнительного прогрева в послеростовых обработках) можно получить широкое разнообразие гетероструктур, отличающихся по своим кристаллическим, электрическим и оптическим свойствам. Существенные изменения свойств также ожидаются при использовании легирования или одновременного нанесения на подложку нескольких элементов одновременно. Поэтому не существует универсального метода изготовления силицидосодержащих гетероструктур. Гибкий учет различных аспектов обычно невозможен при использовании только одной технологии, поэтому на разных этапах изготовления гетероструктур используют разные подходы.

В данной работе были опробованы несколько методов формирования полупроводникового дилицида железа, основанных на молекулярно-лучевом

осаждении атомов адсорбата в условиях сверхвысокого вакуума. Первый метод предусматривает выращивание силицида путем осаждения железа из эффузионной ячейки со скоростью 0.2-1 нм/мин на подогретую кремниевую подложку, температура которой поддерживается во время осаждения на уровне 475 °С (реактивная эпитаксия). При такой температуре железо интенсивно реагирует с атомами подложки, формируя β -FeSi₂. Вторым методом является адсорбция железа на кремнии при комнатной температуре, после чего образец прогревают при температуре 630 °С 20 мин, в результате чего так же получается β -FeSi₂ (твердофазная эпитаксия). Третьим методом является комбинация первых двух с небольшими изменениями, заключающимися в том, что реактивная эпитаксия выполняется при температуре 375 °С (образуется моносилицид железа). После этого на него добавочно осаждается тонкий слой кремния при комнатной температуре с последующим прогревом при 475 °С в течение 2 мин.

1.1 Процессы формирования наноразмерных островков силицида железа на кремнии

Основное внимание при формировании образцов было уделено выращиванию островков β -FeSi₂ на кремниевых подложках с ориентацией поверхности (001) [2; 3] и обусловлено тем, что она является основой для промышленного формирования интегральных схем. В связи с трехосной симметрией расположения атомов на подложке Si(111) и несколько другим эпитаксиальным соотношением растущего на ней дисилицида железа исследование на такой поверхности представляет определенный интерес в связи с возможным получением результатов, отличающихся от Si(001).

Параметры образцов, полученных с использованием каждого метода, представлены в таблице 1. Данная серия выращивалась на подложках Si(111) и Si(001) с разным количеством железа, осажденного с разной скоростью, чтобы определить влияние этих параметров на плотность и размеры формирующихся островков β -FeSi₂.

Таблица 1. Основные параметры незарощенных образцов с островками полупроводникового дисилицида β -FeSi₂.

Образец	Подложка/тип проводимости	Метод	Порция Fe, нм	Скорость осаждения Fe, нм/мин	Доп. отжиг, °С/мин
№ 1	Si(111)/p	1	0.2	0.6	-
№ 2	Si(001)/p	1	0.8	0.12	-
№ 3	Si(001)/p	1	0.8	1.1	-
№ 4	Si(001)/p	1	0.8	2.4	-
№ 5	Si(001)/p	1	0.8	5.0	-
№ 6	Si(001)/p	1	0.8	1.2	800/2
№ 7	Si(001)/p	1	0.2	1.3	700/2
№ 8	Si(001)/p	2	0.2	0.25	-
№ 9	Si(111)/p	2	0.8	0.6	-
№ 10	Si(111)/p	2	0.8	0.6	750/2
№ 11	Si(001)/p	3	0.2	0.32	-
№ 12	Si(001)/n	3	0.2	0.37	700/2

Рассмотрим каждый метод отдельно.

Метод 1. Формирование полупроводникового дисилицида железа методом реактивной эпитаксии осуществляется при температуре подложки 475 °С – по данным многочисленных исследований эта температура является оптимальной для выращивания такой фазы [4; 5; 6]. Осаждение 6-13 нм железа при таких условиях с последующим зарощиванием кремнием дает шарообразные кристаллиты размером 100-1000 нм [4]. Использование существенно меньших порций железа должно привести к формированию кристаллитов нанометрового размера с напряженной решеткой, что обеспечит их бездефектное встраивание в кремний.

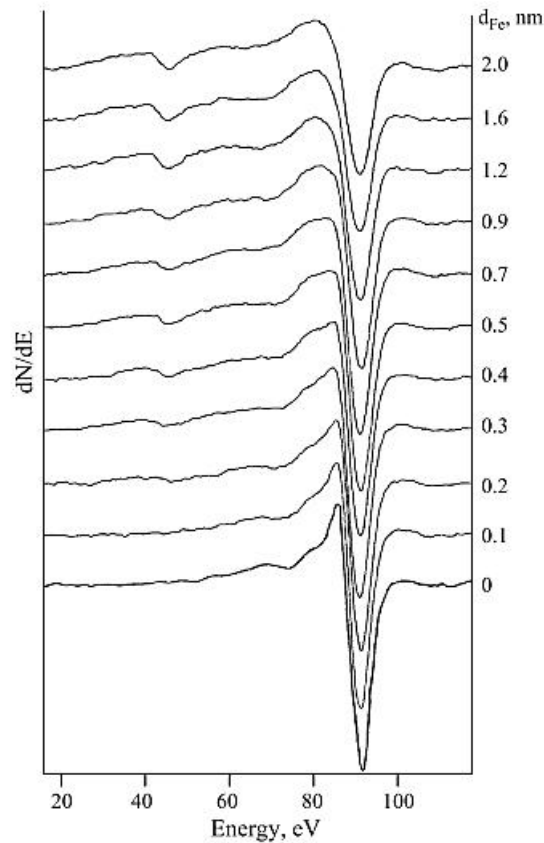


Рисунок 1. Спектры ЭОС, полученные при последовательном осаждении Fe на Si(111) при температуре 475 °С [7].

Прежде всего, рассмотрим процесс формирования массивов наноразмерных островков полупроводникового дисилицида железа на подложке с ориентацией поверхности (111). При этом для получения островков β -FeSi₂ использовался первый метод. При помощи последовательного осаждения малых порций железа анализировались изменения состава поверхности при регистрации электронных Оже-спектров (ЭОС) и спектров характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ) [7]. Скорость напыления железа в этих экспериментах составляла 0.6 нм/мин. Типичный результат зависимости спектров ЭОС от толщины осажденного железа представлен на рисунке 1. Видно, что левая (положительная) и правая (отрицательная) часть кремниевого пика (L2V, 91 эВ) с увеличением толщины формируемого силицида меняются неодинаково. Минимум правой части сохраняет свое энергетическое положение и форму; его амплитуда уменьшается. По мере осаждения железа левая часть становится шире; исчезает острый пик,

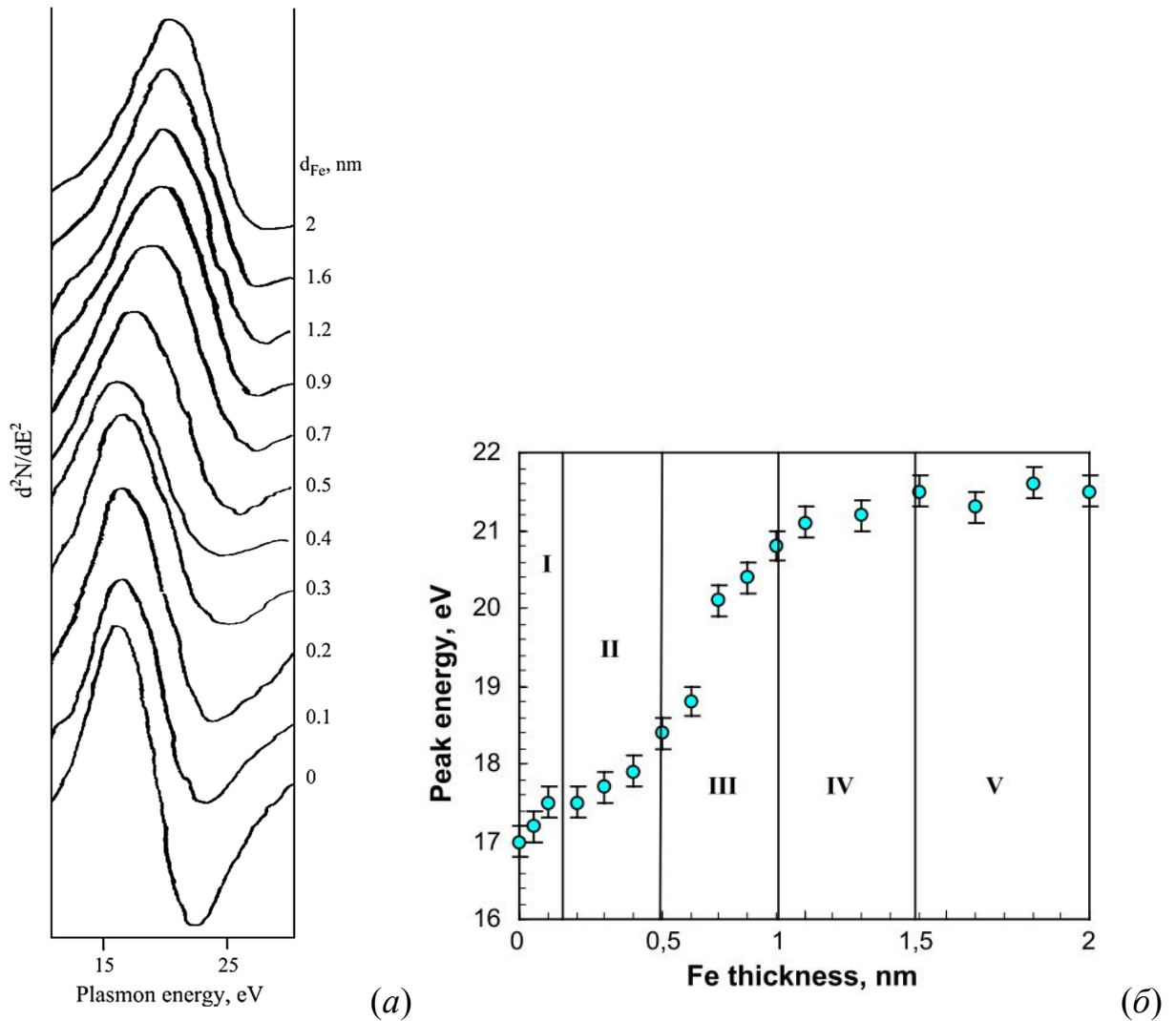


Рисунок 2. (а) - спектры ХПЭЭ ($E_p=500$ эВ), полученные при последовательном осаждении Fe методом реактивной эпитаксии на Si(111) при температуре 475 °С; (б) - положение пиков на спектрах ХПЭЭ из рисунка (а) в зависимости от толщины осажденного железа. Римскими цифрами отмечены стадии формирования силицида [7].

характерный для атомарно чистого кремния. Наибольшие изменения с левой частью пика происходят при толщине железа 0.4 нм, что связывается с увеличением вклада от атомов кремния, входящим в состав β -FeSi₂.

На спектре характеристических потерь энергии электронами (рисунок 2 а) был зарегистрирован один широкий пик, смещающийся по мере роста железа в сторону высоких энергий [7]. Предполагается, что данный пик есть суперпозиция

двух неразрешенных пиков от объемного кремниевого плазмона (17 эВ [8]) и плазмона β -FeSi₂ (21.8 эВ [8]). Увеличение энергетического положения пика при допылении железа (рисунок 2 б) объясняется относительным изменением амплитуды этих пиков в ходе формирования островков силицида: для атомарно-чистого кремния его положение соответствует объемному плазмону такой поверхности, а при 2 нм железа – положению плазмона β -FeSi₂. Таким образом, данные ХПЭЭ подтверждают формирование на поверхности кремния полупроводникового дисилицида железа.

На основе полученных данных электронной спектроскопии авторы в [7] выделили несколько стадий формирования островков β -FeSi₂, включающие формирование двумерной пленки силицида, зарождение объемных островков, их разрастание в латеральном направлении и вверх, зарождение новых островков и увеличение размеров сформировавшихся на предыдущей стадии, коалесценция могут происходить по-разному в зависимости от температуры эпитаксии и скорости осаждения железа (рисунок 2 б). В результате, при определенном соотношении параметров роста могут быть получены высокоплотные массивы наноразмерных островков β -FeSi₂ [9].

В наших экспериментах реактивная эпитаксия 0.2 нм железа на Si(111) привела к формированию двух типов островков с малой плотностью. Изображение поверхности соответствующего образца, полученное методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) приведено на рисунке 3.

Использованная для образца №1 скорость осаждения 0.6 нм/мин является промежуточной между скоростями осаждения железа на образцы №2 и 3. Независимо от типа подложки при выбранной температуре в процессе эпитаксии происходит разрастание и повторное зарождение островков. Как будет показано далее, в отличие от поверхности (001), размер получившихся на (111) островков больше, что связано с большей диффузионной подвижностью островков β -FeSi₂ на такой поверхности. Вполне закономерно, что плотность получившихся на (111) островков меньше, чем на (001), поскольку у них выросли средние размеры, а

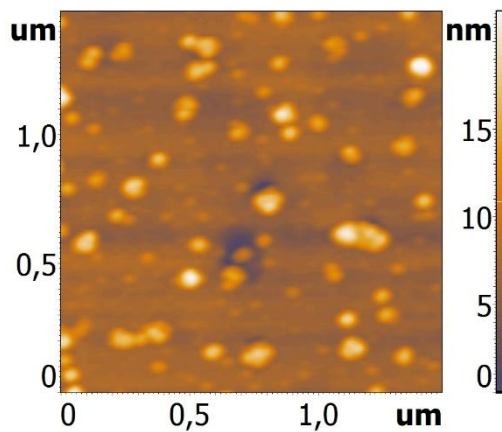


Рисунок 3. АСМ изображение поверхности образца №1 с островками β -FeSi₂, сформированными на Si(111) первым методом.

количество напыленного железа были одинаковыми (таблица 1 и 2). Шероховатость у данного образца максимальная из всех перечисленных в таблице 1. Это объясняется тем, что на его поверхности получились самые крупные островки.

Рассмотрим образцы №2, 3, 4 и 5, полученные после осаждения одинаковой порции железа (0.8 нм) с разной скоростью на подложку Si(001) [3]. Изображения их поверхностей приведены на рисунке 4, а морфологические характеристики и параметры островков и их плотность - в таблице 2.

При минимальной из использованных скоростей осаждения железа (0.12 нм/мин) поверхность равномерно заполнена округлыми островками с плотностью до 10^{10} см⁻² и средним латеральным размером около 76 нм. Некоторые из островков проявляют тенденцию к коагуляции, выстраиваясь в цепочки. Также наблюдаются более крупные островки средним диаметром 115 нм и плотностью 10^8 см⁻², которые могут быть результатом коалесценции более мелких.

Результат осаждения при умеренной скорости (1.1 и 2.4 нм/мин) представлен на рисунках 4 б и в. В обоих случаях крупные островки получились примерно одинаковых размеров 59-65 нм и плотности $8.2-8.7 \times 10^9$ см⁻², однако на поверхности образца №3 между ними наблюдаются более мелкие с концентрацией около 10^{12} см⁻². Регистрация островков с такими размерами осуществляется на пределе разрешающей способности использованного атомно-силового микроскопа,

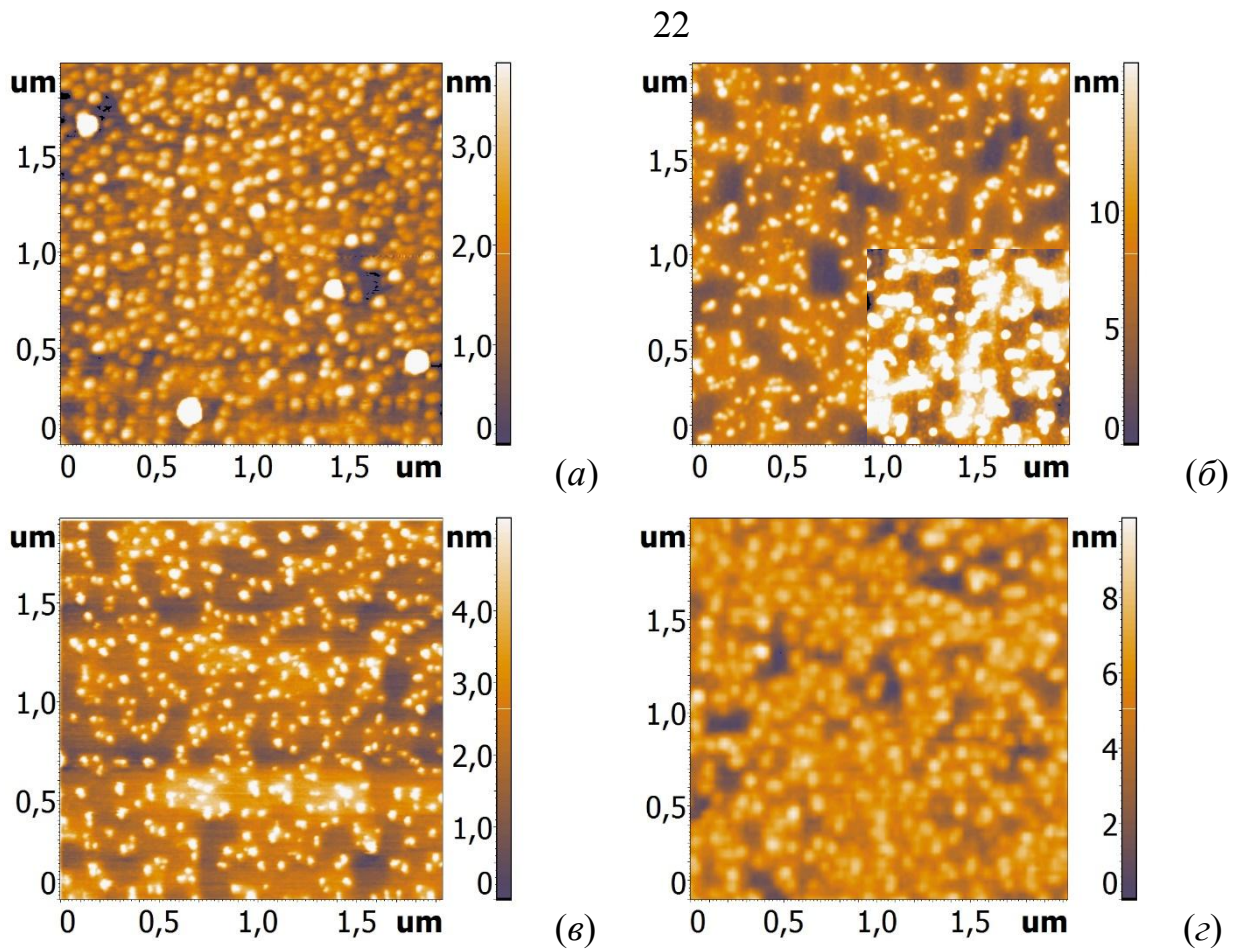


Рисунок 4. Изображение поверхности образцов после осаждения 0.8 нм железа с разной скоростью при температуре 475 °С (первый метод). (а) – 0.12 нм/мин, образец №2; (б) – 1.1 нм/мин, образец №3, в правом нижнем углу контрастом выделены мелкие островки; (в) – 2.4 нм/мин, образец №4; (г) – 5.0 нм/мин, образец №5.

поэтому вполне возможно, что на поверхности образца №4 между крупными островками также находятся и мелкие, разрешить которые не удалось из-за недостаточно острого зонда, использованного для сканирования.

Увеличение скорости осаждения железа до 5 нм/мин при сохранении количества железа в порции на уровне 0.8 нм привело к получению поверхности, изображение которой представлено на рисунке 4 г. Хорошо видно, что крупные островки с латеральным размером 50 нм и концентрацией $7 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ расположены на некотором пьедестале из почти сплошного силицида. Возможно, что образование пьедестала связано с быстрым срастанием мелких островков

дисилицида железа, образовавшихся на начальных стадиях осаждения. Из-за ограниченной диффузии атомов кремния сквозь слой силицида, сформировавшиеся на нем впоследствии островки должны быть обогащены железом и обладать металлической проводимостью. Поэтому увеличение скорости осаждения железа более 2.4 нм/мин при использованной температуре неблагоприятно сказывается на процессе формирования островков полупроводникового дисилицида железа. Все последующие эксперименты с использованием первого метода выполнялись при скорости осаждения железа не более 3 нм/мин.

В связи с тем, что впоследствии поверх выращенных островков необходимо было формировать слой эпитаксиального кремния (покрытия хорошего качества были получены при температурах 500-750 °С [10; 4]) с целью выращивания на нем следующих массивов островков, была выполнена проверка влияния повышенной температуры на морфологию сформированных образцов.

Для изучения влияния температуры эпитаксии кремния поверх сформированных островков $\beta\text{-FeSi}_2$ на Si(001) в рамках первого метода подготовили образцы №6 и 7 которые после осаждения железа при 475 °С кратковременно отжигались при 800 и 700 °С, соответственно. На образец №7 осаждали 0.2 нм железа, чтобы посмотреть, как влияет уменьшение порции железа на плотность и размеры силицидных островков.

При использовании стандартной порции 0.8 нм островки остались разделенными (рисунок 5 а, образец №6) с плотностью, в три раза превышающую плотность островков на неотожженном образце (рисунок 4 б, образец №3). Наиболее вероятной причиной увеличения плотности является разрыв слоя соприкасающихся мелких островков, замеченных на образце №3, с последующей их коалесценцией. Такой вывод следует из сравнения объема мелких и объема прибавки крупных островков на отожженном образце (таблица 2).

Уменьшенная до 0.2 нм порция железа, осажденного на образец №7, и его отжиг при температуре 700 °С в течение 2 мин (рисунок 5 б) привели к

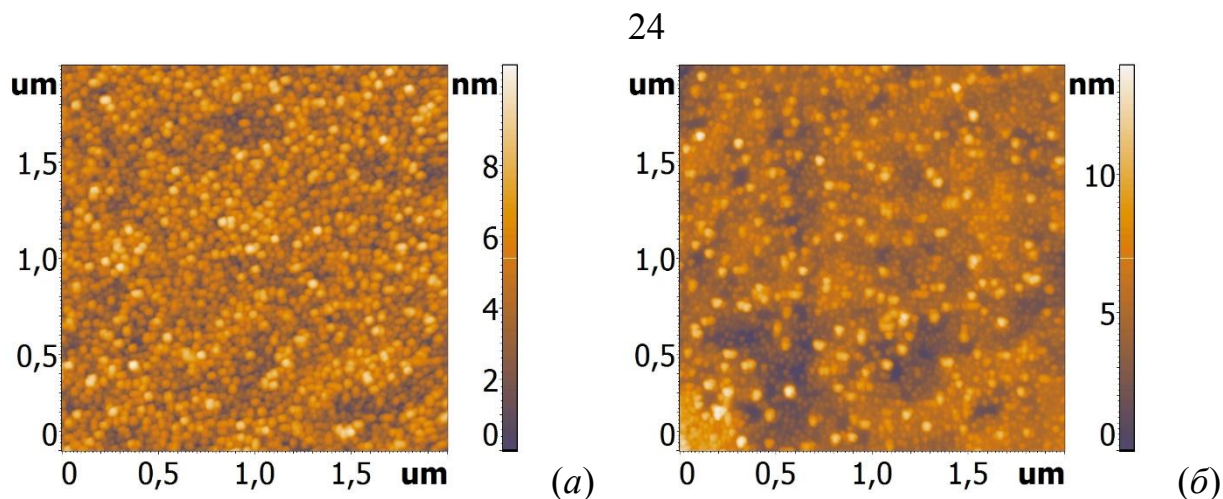


Рисунок 5. АСМ изображение поверхностей образцов с островками β -FeSi₂ (первый метод), дополнительно отожженных в течение 2 мин. (а) - №6, T=800 °C; (б) - №7, T=700 °C.

формированию массива островков с двумя преимущественными размерами (таблица 2). Крупные островки с латеральными размерами 50 нм и плотностью $5 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ очевидно являются результатом коалесценции более мелких. Плотность мелких островков с латеральными размерами 37 нм и высотой 2 нм составляет $6 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, что является максимумом среди всех выращенных островков. Поэтому все последующие образцы на Si(001) формировались путем осаждения железа с порцией равной 0.2 нм.

Результаты исследований дополнительного отжига образцов с островками β -FeSi₂, сформированных первым методом, подтверждают предположение о формировании сплошного слоя силицида (или почти сплошного, в случае умеренных скоростей осаждения железа) при увеличении скорости роста железа. При этом термообработка массива островков приводит к увеличению плотности островков, в то время как их размеры практически не изменяются.

Метод 2. Твердофазное формирование островков β -FeSi₂ выполнялось путем осаждения 0.2 нм железа на подложку при комнатной температуре с последующим прогревом в течение 20 мин при 630 °C. Типичные спектры Оже и ХПЭЭ, наблюдаемые в ходе таких экспериментов представлены на рисунке 6. После осаждения железа на спектре Оже наблюдается уменьшение амплитуды кремниевого пика (91 эВ) и возникновение характерных для железа трех пиков в

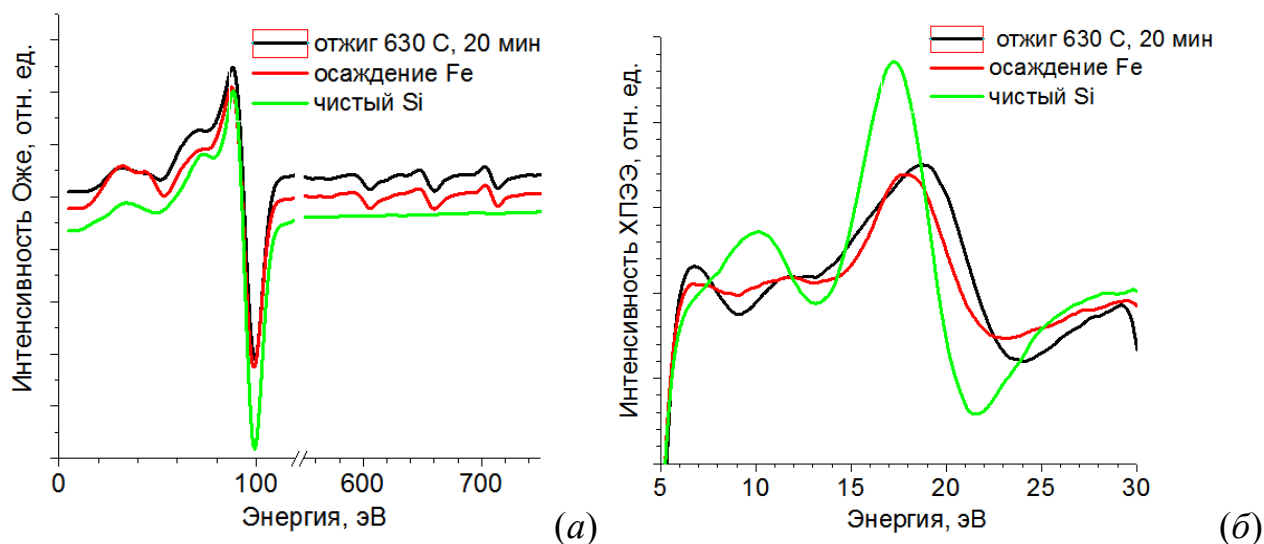


Рисунок 6. Оже (а) и ХПЭЭ (б) спектры, снятые от чистой подложки Si(001), после осаждения 0.4 нм железа на комнатную температуру и отжига для формирования островков β -FeSi₂.

области 575-730 эВ, которые сохраняются и после отжига образца (рисунок 6 а). Ослабление Оже-пика кремния связано с частичным затенением слоем железа кремниевой подложки, а неизменность амплитуды пиков железа указывает на отсутствие его заметной десорбции с поверхности.

Изменения в спектрах ХПЭЭ (рисунок 6 б) отражают процесс силицидообразования на подложке, который начинается сразу после осаждения железа: при этом исчезает кремниевый поверхностный плазмон (10 эВ), а объемный сдвигается в сторону больших энергий. Формирование пиков с энергиями 6.8 и 12 эВ, а также положение объемного плазмона 17.9 эВ указывает на формирование силицида и совпадает с данными, приведенными в [11] для пленки железа аналогичной толщины. После отжига объемный плазмон смещается еще дальше до 18.7 эВ, а амплитуда низкоэнергетических пиков увеличивается. Положение объемного плазмона достаточно хорошо совпадает с его энергией в случае формирования островков на Si(111) (рисунок 2 б). Отличие в энергии связано с тем, что положение этого пика определяется совокупностью вкладов объемных плазмонов подложки и силицидных островков, а именно степенью затенения кремния последними. Плотность островков β -FeSi₂ в случае

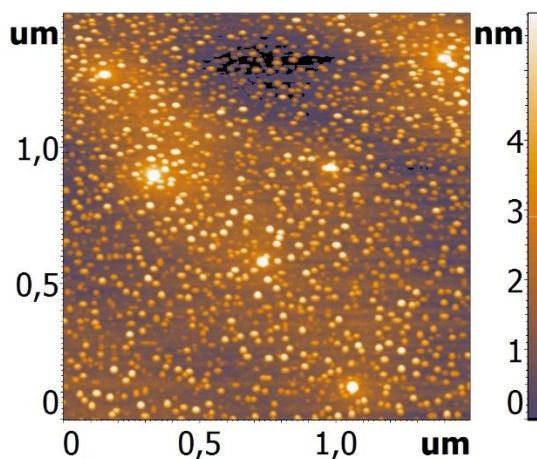


Рисунок 7. АСМ изображение поверхности образца №8 (подложка Si(001)), подготовленного вторым методом: $d_{\text{Fe}}=0.2$ нм, $T_{\text{отжига}}=630$ °С, $t_{\text{отжига}}=20$ мин.

формирования на Si(001), как будет показано далее, больше. Соответственно, при одинаковом количестве осажденного железа вклад от островков на S(001) будет больше, а значит, пик сдвинется сильнее.

АСМ изображение поверхности образца №8, подготовленного 2 методом на Si(001) представлено на рисунке 7. Образец получился достаточно гладким со среднеквадратичной шероховатостью 1.2 нм. Основное место на поверхности образца занимают округлые островки с плотностью 4.7×10^{10} см⁻², латеральными размерами 24 нм и высотой 4 нм. Так же на поверхности присутствуют более крупные островки с размерами приблизительно вдвое превышающими мелкие. Концентрация таких островков не велика и не превышает 2×10^8 см⁻².

Результат формирования островков $\beta\text{-FeSi}_2$ вторым методом на поверхности Si(111) подтверждает предположение о повышенной диффузии островков дисилицида железа на Si(111) по сравнению с Si(001). На поверхности образца №9 (рисунок 8 а) присутствуют малые и большие округлые островки со средними размерами больше, а концентрацией меньше, чем на Si(001) (таблица 2, образцы №8 и 9), при том, что на образец №9 осаждено железа в 4 раза больше, чем на №8. Между островками находится нереконструированная и частично разупорядоченная поверхность образца, от которой наблюдается размытая картина дифракции медленных электронов (ДМЭ) 1×1 с сильным фоном (вставка на рисунке 8 а). Наличие двух типов островков на поверхности (111) указывает на повторную

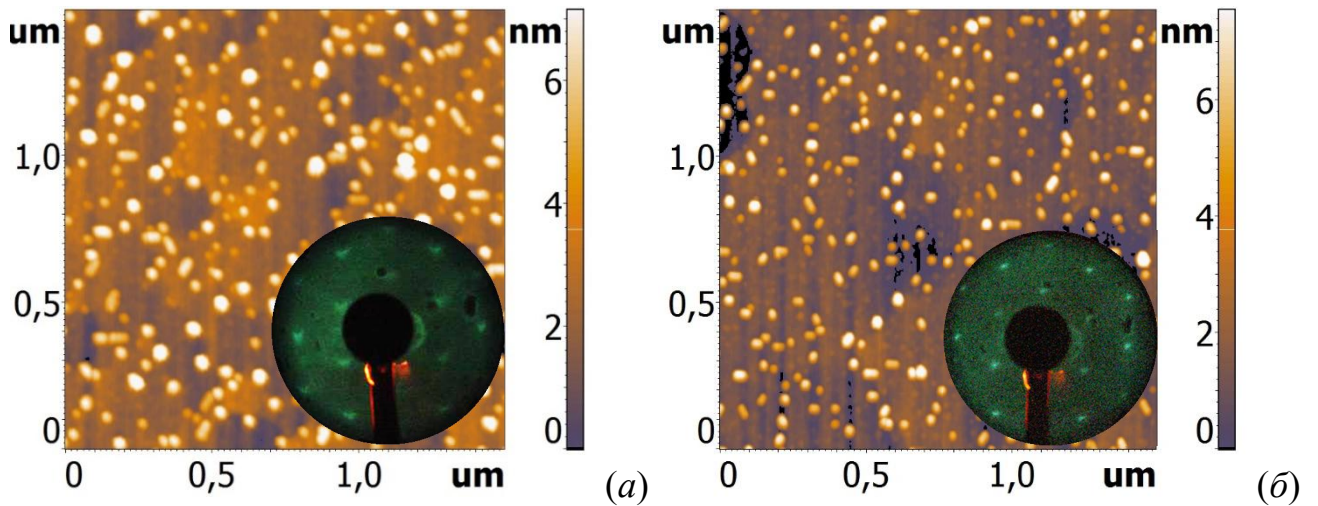


Рисунок 8. АСМ изображение поверхностей образцов с островками β -FeSi₂, сформированных на Si(111) вторым методом: (а) - №9, (б) - №10. Образец на рисунке (б) аналогичен (а), но был дополнительно отожжен в течение 2 мин при 750 °С. Вставки на рисунках иллюстрируют картины ДМЭ от соответствующих поверхностей.

преципитацию островков дисилицида в процессе напыления железа, однако, их меньшая концентрация (по сравнению с (001)) говорит о большей диффузионной подвижности либо адсорбированных атомов железа, либо преципитатов дисилицида.

В пользу последнего предположения свидетельствуют данные АСМ о поверхности образца №10, сформированного вторым методом и аналогичного образцу №9, но дополнительно отожженному в течение 2 мин при 750 °С (рисунок 8 б). Концентрация как малых, так и больших островков после отжига уменьшилась, однако размеры и форма больших существенно изменились. Эти островки приобрели ярко выраженную вытянутую форму с шириной 30 нм и длиной 50-100 нм. Хорошо заметна 60° взаимная разориентация крупных островков по трем выделенным направлениям, которыми на данной поверхности, очевидно, являются эквивалентные направления [110]. Для объяснения полученного результата необходимо отметить, что отжиг образца производился путем пропускания через него постоянного тока. Хорошо известно, что это приводит к электромиграции атомов кремния по поверхности образца, т.е.

направленному движению ступеней [12]. Вероятно, перемещающиеся ступени увлекают за собой островки β -FeSi₂, которые соприкасаются и коалесцируют, увеличиваясь в размерах. При этом они занимают такое положение на поверхности, которое обеспечивает наилучшее эпитаксиальное соотношение между решеткой островка и подложки. Известно [13], что на поверхности Si(111) минимальное рассогласование решеток β -FeSi₂ и кремния получается, когда β -FeSi₂[010] или [001] || Si[110], что и наблюдается на рисунке 8 б. Относительно короткий по продолжительности отжиг (2 мин), возможно, оказался недостаточен для коалесценции всех островков, поэтому на поверхности наблюдается некоторое количество малых островков. В пользу частичного восстановления поверхности образца между островками в процессе рекристаллизации говорит картина ДМЭ (вставка на рисунке 8 б) с точечными рефлексами 1×1 и меньшим, по сравнению с неотожженным образцом, уровнем фона.

Метод 3. Для апробации комбинированного способа формирования полупроводникового дисилицида железа в виде островков с высокой плотностью были подготовлены образцы №11 и 12. Для этого на нагретую до 375 °С подложку осадили 0.2 нм железа (реактивная эпитаксия), после чего при комнатной температуре дополнительно нанесли 0.2 нм кремния и отожгли в течение 2 минут при 475 °С (твердофазная эпитаксия). Отличие двух образцов состояло в том, что по завершении процедуры формирования силицида, образец №12 подвергся двухминутному отжигу при температуре 700 °С. Предпосылки для применения такого совмещенного метода заключались в следующем: предполагалось, что на этапе реактивной эпитаксии железа на поверхности образуется моносилицид железа [14; 15]. Последующее осаждение кремния и отжиг должны перевести моносилицид в дисилицид в виде островков с высокой плотностью.

На рисунке 9 а представлено АСМ изображение поверхности образца №11. На поверхности наблюдаются островки β -FeSi₂ с плотностью 1.6×10^9 см⁻², средним латеральным размером 45 нм и высотой 9 нм. Гладкая поверхность между крупными островками покрыта мелкими высокоплотными (2×10^{10} см⁻²) островками

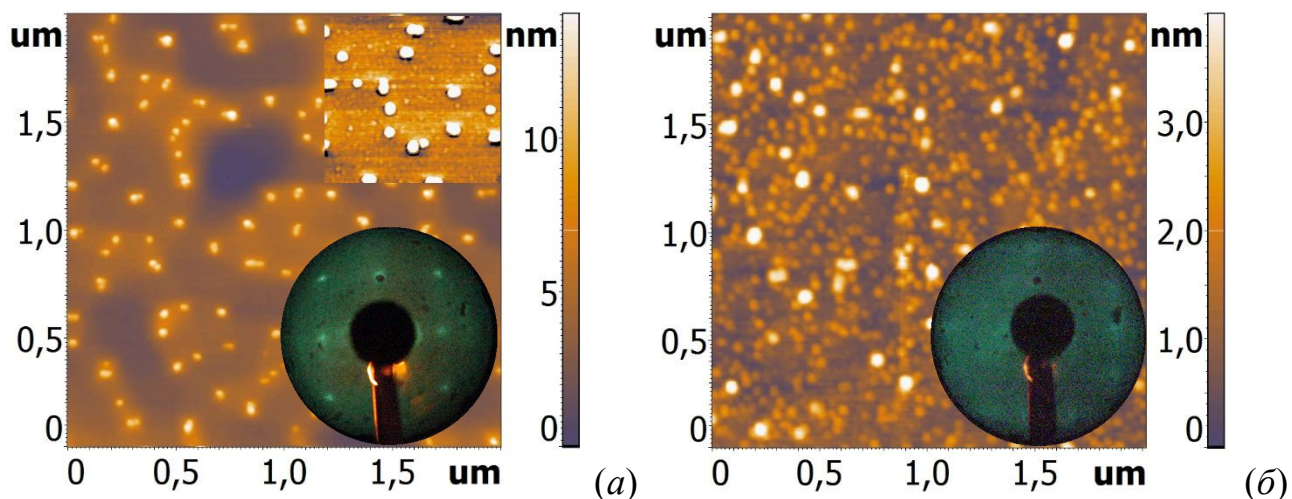


Рисунок 9. АСМ изображение поверхности образца №11 после формирования $\beta\text{-FeSi}_2$ третьим методом (а) и образца №12 после дополнительного отжига при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 мин (б). Оттененная область на (а) иллюстрирует наличие мелких островков с высокой плотностью на ровных участках поверхности. Вставки на рисунках иллюстрируют картины ДМЭ от соответствующих поверхностей.

с диаметром 30 нм, высотой 1 нм. На рисунке 9 а они хорошо заметны на вставке, полученной методом фазового контраста от соответствующей части изображения. Вероятно, данные островки представляют собой непрореагировавший кремний, а поверхность, на которой они расположены – эпитаксиальный силицид железа (от образца на этой стадии была получена картина ДМЭ с рефlekсами (1×1)).

Изображение на рисунке 9 б иллюстрирует поверхность образца №12 – аналогичного образцу №11, но с дополнительным отжигом при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 мин. Видно, что такая обработка приводит к разрыву сплошной силицидной пленки и формированию двух типов островков. Размеры и плотность более крупных из них совпадает с таковыми для образца №11, а более мелкие представляют собой массив наноразмерных островков $\beta\text{-FeSi}_2$ (средние латеральные размеры 45 нм, высота 1 нм, плотность $1.2\times 10^{10}\text{ см}^{-2}$).

Фон, наблюдавшийся на картине ДМЭ от такой поверхности, совпадает с отсутствием упорядочения, которое продемонстрировано методом АСМ (вставка на рисунке 9 б).

Таблица 2. Основные параметры поверхности образцов с островками β -FeSi₂, сформированных разными методами.

Образец	Подложка	Метод	Скорость осаждения Fe, нм/мин	Fe, нм	Средний латеральный размер островков, нм	Средняя высота островков, нм	Концентрация островков, $\times 10^8$ см ⁻²	Среднеквадратическая шероховатость, нм
№1	Si(111)	1	0.6	0.2	50×180/ 30×70	10/2.5	30/10	4.85
№2	Si(001)	1	0.12	0.8	115/76*	11/3*	1/105*	1.3
№3	Si(001)	1	1.1	0.8	59/25*	8/1*	82/100*	3.3
№4	Si(001)	1	2.4	0.8	65	4.6	87	1.4
№5	Si(001)	1	5.0	0.8	79	4	70	1.4
№6	Si(001)	1	1.2	0.8	50	5	320	1.6
№7	Si(001)	1	1.3	0.2	50/37*	6/2*	50/600*	1.5
№8	Si(001)	2	0.25	0.2	39/24*	9/4*	2/470*	1.3
№9	Si(111)	2	0.6	0.8	50/30	6/2	60/40	1.63
№10	Si(111)	2	0.6	0.8	50- 100×30/20	5/2	30/20	1.91
№11	Si(001)	3	0.32	0.2	45/30*	9/1*	16/200*	2.1
№12	Si(001)	3	0.37	0.2	77/45*	3/1*	10/120*	0.6

* большие/маленькие островки

1.2 Процессы самоорганизации наностроек CrSi_2 на кремнии

Дисилицид хрома CrSi_2 является одним из наиболее широко изученных соединений, одной из особенностей которого является наименьшее, по сравнению с другими силицидами переходных металлов, несоответствие постоянных решеток с монокристаллическим кремнием [16; 17]. Кроме кристаллического, соединения Cr-SiO и Cr-Ge в виде тонких пленок изучались в аморфном и нанодисперсном состоянии [18; 19]. По данным теоретических расчетов [20; 21; 22] и экспериментальных исследований [23; 24] дисилицид хрома CrSi_2 является непрямозонным полупроводником с энергией первого перехода 0.35 эВ. На монокристаллическом кремнии с ориентацией поверхности (111) CrSi_2 может быть выращен в виде эпитаксиальных пленок двух кристаллических ориентаций относительно подложки. Авторы работы [24] предложили способ получения пленок этого силицида с преимущественной ориентацией, что позволило сформировать тонкие эпитаксиальные пленки $\text{CrSi}_2(0001)$ А-типа на $\text{Si}(111)$ [25; 26]. В этих образцах была обнаружена высокая подвижность дырок при уменьшении их концентрации, что объяснялось изменениями в электронной структуре и механизме рассеяния носителей заряда в полученных пленках по сравнению с объемными кристаллами CrSi_2 . Эти изменения являлись следствием развивающихся в пленке силицида напряжений, возникающих при эпитаксиальном росте: кристаллическая решетка CrSi_2 в пленке А-типа повернута относительно решетки кремния на 30° и отличается от нее на 0.1%. Наличие в таких пленках некоторого количества CrSi_2 В-типа с ориентацией решетки, совпадающей с кремниевой, не позволяет выращивать толстые эпитаксиальные пленки А-типа и, соответственно, гетероструктуры на их основе.

Исследование начальных стадий осаждения хрома на подогретую поверхность кремния (111) методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) было выполнено в [27], где авторы показали, что до покрытий хрома 0.008-0.032 нм, осажденного на $\text{Si}(111)$ при температуре 450-550 $^\circ\text{C}$, происходит формирование наноразмерных островков силицида неопределенного состава, а при

больших толщинах хрома – островков CrSi_2 . Таким образом, альтернативным подходом формирования напряженного дисилицида хрома является создание сверхрешетки, состоящей из высокоплотных нанокристаллитов CrSi_2 , упруго встроенных в кремниевую матрицу. В такой системе можно ожидать изменения электрических и оптических свойств гетероэпитаксиальных структур, что может быть использовано в новых приборах.

В данном разделе приводятся результаты экспериментов по формированию и исследованию свойств островков дисилицида хрома CrSi_2 , сформированного на кремниевых подложках с ориентацией поверхности (111) и (001) [28; 29]. Хром осаждался из эффузионной ячейки на атомарно-чистую поверхность кремния, температура которой поддерживалась равной $500\text{ }^\circ\text{C}$, со скоростью 0.017-0.023 нм/мин до толщины 0.01-0.18 нм.

Начальные стадии формирования массива высокоплотных островков силицида хрома на $\text{Si}(111)$ исследовались методом дифференциальной оптической спектроскопии (ДОС) в диапазоне энергий 1.1-2.8 эВ. Спектры ДОС регистрировались непосредственно в ходе осаждения хрома через 10-15 секунд. Результаты исследования данным методом представлены в виде зависимости дифференциального коэффициента отражения (ДКО) от энергии фотона [30], которая содержит информацию об оптических переходах: их энергии и силе осцилляторов.

На рисунке 10 *а* представлены спектры ДКО, зарегистрированные при разных толщинах осажденного хрома. Видно, что при толщине 0.06 нм и более на кривых появляются хорошо различимые пики при 1.3, 1.7 и 2.3 эВ, которые соответствуют межзонным оптическим переходам в энергетической структуре CrSi_2 [20]. Из этого следует, что при данных толщинах на поверхности образца формируются островки полупроводникового силицида хрома, а металлическая фаза не наблюдается. Относительно слабое изменение ДКО при толщинах хрома до 0.065 нм (рисунок 10 *б*) соответствует двумерному росту CrSi_2 на $\text{Si}(111)7\times 7$, что коррелирует с результатами СТМ исследований в [27]. После резкого увеличения ДКО при толщине 0.08-0.09 нм второй диапазон умеренного роста

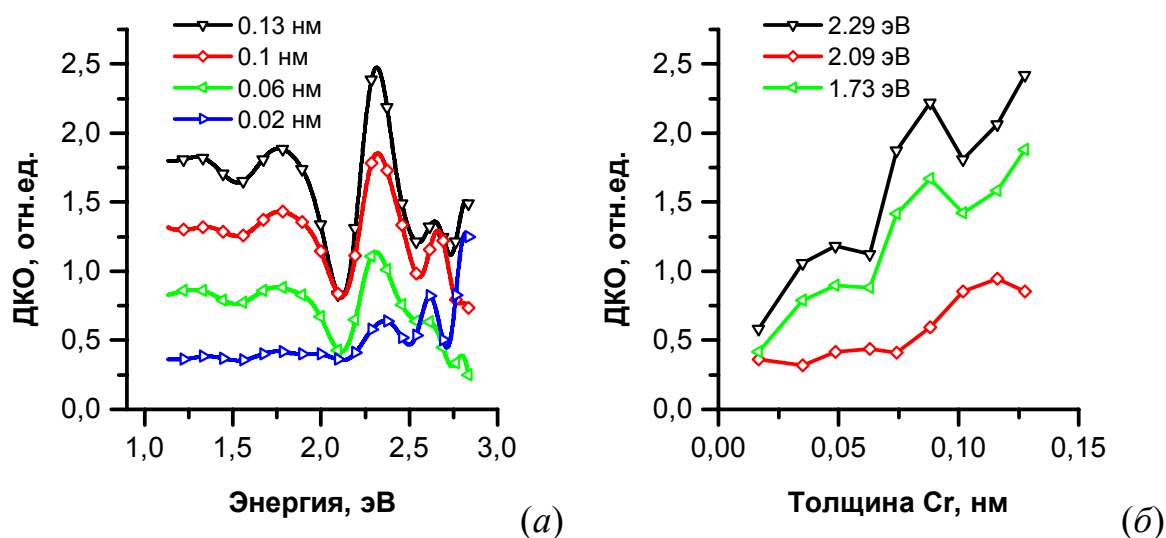


Рисунок 10. (а) - спектр дифференциального коэффициента отражения при различных толщинах хрома, напыленного при температуре 500 °С. (б) - дифференциальный коэффициент отражения в зависимости от толщины осажденного хрома при некоторых энергиях.

дифференциального коэффициента отражения наблюдается при толщинах более 0.1 нм (рисунок 10 б), что соответствует началу объемного разрастания островков CrSi_2 .

Морфология поверхности кремния со сформированными на нем островками CrSi_2 была изучена на двух образцах с толщинами хрома 0.12 и 0.18 нм (рисунок 11 а, б). При толщине слоя хрома 0.12 нм на поверхности кремния сформировались островки CrSi_2 с плотностью $4-5 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$, высотой 1-3 нм и латеральными размерами 30-50 нм. Заполнение поверхности составляет порядка 17-18%. При увеличении толщины слоя хрома до 0.18 нм плотность и высота островков практически не изменились (рисунок 11 б), а увеличились их латеральные размеры до 50-100 нм и островки приобрели овальную форму. Занимаемая островками площадь увеличилась до 25-26%, что коррелирует с увеличением дифференциального коэффициента отражения при увеличении покрытия хрома. Исходя из данных АСМ и ДОС, при критической толщине хрома 0.06-0.07 нм происходит коалесценция двумерных островков CrSi_2 и формирование объемных островков CrSi_2 после их кристаллизации со средней высотой около 2 нм, что

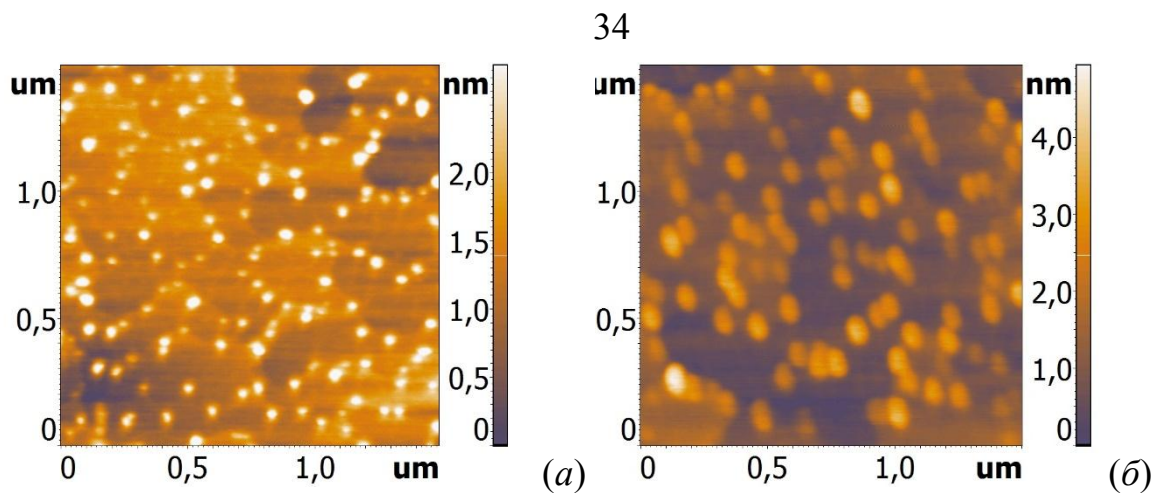


Рисунок 11. АСМ изображения поверхности Si(111) с островками CrSi₂, выращенными методом реактивной эпитаксии хрома на подложку при температуре 500 °С. Толщина осажденного хрома составляет 0.12 нм (а) и 0.18 нм (б).

соответствует 6 монослоям в направлении [0001] в кристаллической решетке дисилицида хрома, или трем постоянным решеткам CrSi₂ в том же направлении [20].

Увеличение толщины хрома вплоть до 0.6 нм может привести к укрупнению островков и их срастанию, т.е. формированию пленки силицида. Однако, из-за того, что осаждение кремния для заравнивания островков силицида проводится при температуре 750 °С, то увеличение температуры подложки может привести к изменению распределения островков по размерам. Поэтому было выполнено исследование влияния повышения температуры на изменение морфологии поверхности образцов со сформированными на них островками в зависимости от толщины осажденного слоя хрома.

Рассмотрим морфологию образцов с островками CrSi₂, которые дополнительно отжигались при температуре 750 °С. На рисунке 12 а, б представлены АСМ изображения поверхностей образцов, отличающихся количеством осажденного хрома. При толщине хрома 0.1 нм на поверхности наблюдаются островки с размерами 20-30 нм, высотой 4-7 нм и концентрацией $4 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ (рисунок 12 а). На этом рисунке хорошо видны кремниевые террасы, вдоль краев которых расположено большинство островков. Среди них встречаются группы из 2-4 коагулировавших островков. Таким образом, на образце,

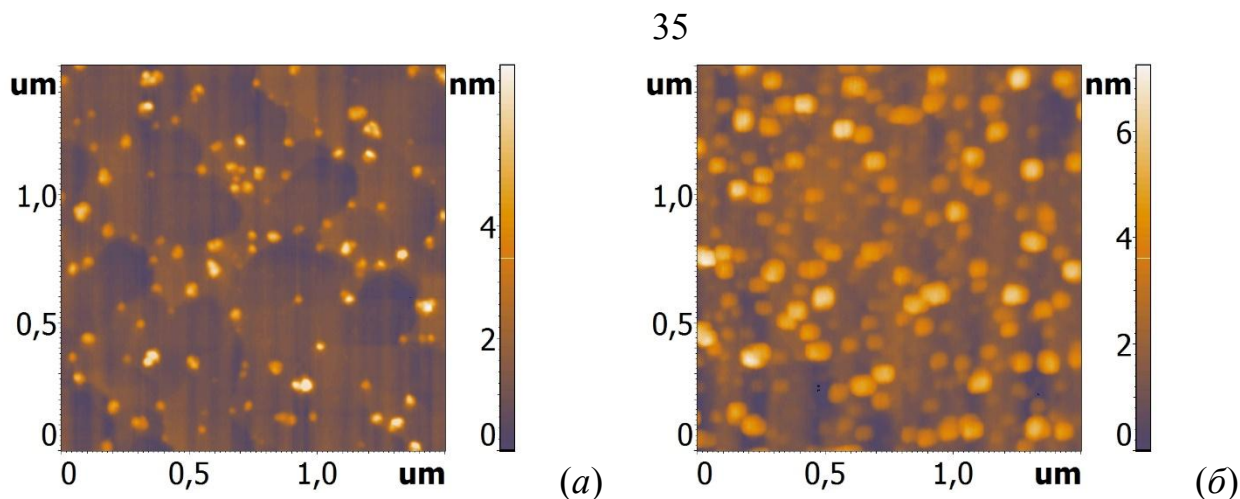


Рисунок 12. АСМ изображения поверхности образцов с островками CrSi_2 , сформированными на $\text{Si}(111)$ при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ и дополнительно отожженными при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 мин. Толщина хрома составляет 0.1 нм (а) и 0.6 нм (б).

сформированном с использованием 0.1 нм хрома дополнительный отжиг при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$ привел к уменьшению латеральных размеров и увеличению высоты островков при сохранении их плотности.

В случае формирования островков с использованием покрытия хрома 0.6 нм после дополнительного отжига при $750\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается примерно 2–3 кратное увеличение плотности островков ($8\text{--}12 \times 10^9\text{ см}^{-2}$) и их латеральных размеров (до $30\text{--}60\text{ нм}$). Высота островков остается на уровне $3\text{--}7\text{ нм}$. При этом часть островков при одинаковых латеральных размерах имеет заметно меньшую высоту (рисунок 12 б), что говорит о повторном зарождении островков на более поздней стадии осаждения хрома. Поверхность образца не имеет упорядоченной структуры, что коррелирует с фоном на картине ДМЭ. Таким образом, увеличение толщины хрома до нескольких монослоев (0.6 нм хрома соответствует 7.5 монослоям на $\text{Si}(111)$) в процессе реактивной эпитаксии совместно с дополнительным отжигом при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$ приводят к формированию наноразмерных островков, а также к разупорядочению поверхности кремния за счет процесса диффузии кремния в зоне формирования островков дисилицида хрома.

Из анализа процесса формирования островков дисилицида хрома можно сделать вывод о существовании толщины слоя хрома, когда еще возможна частичная реконструкция кремниевой поверхности либо после процедуры осаждения хрома (0.07 нм) при 500 °С, либо после осаждении 0.1 нм хрома при 500 °С и дополнительного кратковременного отжига при 750 °С. Реконструированная поверхность кремния между островками дисилицида хрома может способствовать эпитаксиальному послойному характеру роста кремния между островками. В случае толщины хрома 0.6 нм и дополнительного отжига при температуре 750 °С наблюдается увеличение плотности и латеральных размеров островков дисилицида хрома, но и в этом случае не менее 50% поверхности образца свободно от островков.

Формирование наноразмерных кристаллитов дисилицида хрома также было выполнено на кремниевых подложках с ориентацией поверхности (001). Проведение этих экспериментов обусловлено большей распространенностью кремния с такой ориентацией в полупроводниковой промышленности и возможными особенностями при выращивании высокоплотных массивов островков CrSi_2 , а также необходимостью изучения процессов зарождения их эпитаксиальным кремнием. В этих экспериментах островки силицида хрома формировались на Si(001) двумя методами. Первый – реактивная эпитаксия при температуре 500 °С, а второй – твердофазная эпитаксия при температуре 550 °С в течение 20 мин. В обоих случаях использовалось 0.2-0.4 нм хрома, осаждаемого со скоростью 0.2 нм/мин.

На рисунке 13 представлены АСМ изображения поверхностей образцов с островками дисилицида хрома, выращенными методами реактивной и твердофазной эпитаксии 0.4 нм хрома.

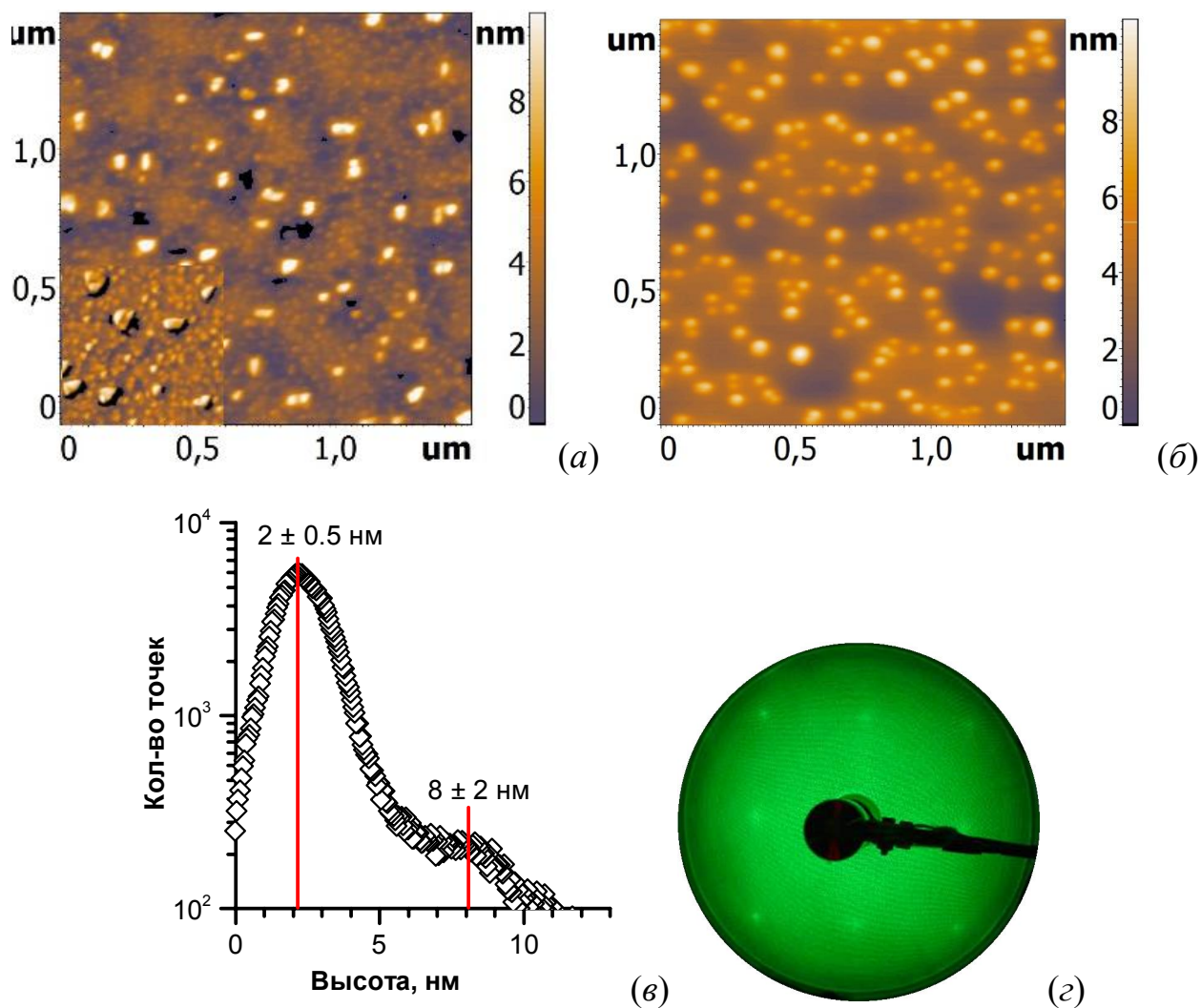


Рисунок 13. АСМ изображения поверхностей образцов с островками дисилицида хрома, выращенными на Si(001) методами реактивной (а) и твердофазной (б) эпитаксии 0.4 нм хрома. Вставка на (а) иллюстрирует наличие массива высокоплотных островков с малыми размерами. (в) – распределение высот на изображении (а), отражающее наличие двух типов островков с разными размерами. (г) – картина ДМЭ от поверхности, изображенной на (б).

В обоих случаях на образцах наблюдаются островки дисилицида хрома, что подтверждается спектрами ХПЭЭ (рисунок 14). После формирования островков объемный пик кремния на спектре образца сдвигается в сторону больших энергий на 0.6 эВ, что по данным [8] указывает на перераспределение электронных плотностей в результате прошедшей реакции силицидообразования.

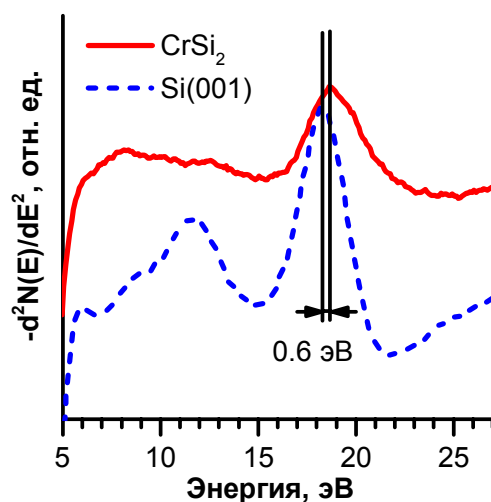


Рисунок 14. Спектры характеристических потерь энергии электронами от атомарно-чистой подложки (кривая Si(001)) и от поверхности со сформированными островками дисилицида хрома (кривая CrSi₂).

Существенное отличие между образцами заключается в плотности и размерах сформировавшихся островков. Видно, что при использовании реактивной эпитаксии на поверхности получаются два типа островков с разными размерами и плотностью (таблица 3). Это наблюдение подтверждается графиком распределения высот на АСМ изображении (рисунок 13 в), на котором отчетливо видно пик около 2 нм, отражающий среднюю высоту мелких островков и плечо в районе 8 нм – характерной высоте крупных. Концентрация мелких и крупных островков на этом образце составляет соответственно 2×10^{11} и 2×10^9 см⁻² (таблица 3). В случае твердофазной эпитаксии обнаружены островки промежуточного размера (относительно малых и больших на предыдущем образце) с концентрацией 2×10^{10} см⁻².

Формирование малых островков с высокой плотностью методом реактивной эпитаксии объясняется ограниченной диффузией атомов хрома по поверхности. Крупные островки с концентрацией на порядок меньше являются результатом коалесценции нескольких мелких. В случае твердофазной эпитаксии 20-ти минутный отжиг позволил мелким островкам дисилицида хром коалесцировать, в

результате чего получился массив островков с некоторыми средними размерами и концентрацией.

Таблица 3. Морфологические параметры поверхностей, изображения которых приведены на рисунке 13.

	Тип островка	Плотность островков, $\times 10^9 \text{ см}^{-2}$	Средняя высота островка, нм	Средний латеральный размер, нм	Среднеквадратическая шероховатость поверхности, нм
Реактивная эпитаксия	большой	2	8 ± 2	90 ± 8	1.49
	малый	200	2 ± 0.5	20 ± 2	
Твердофазная эпитаксия	средний	10	4 ± 1	90 ± 10	1.41

Анализ АСМ изображения поверхности образца с островками CrSi_2 , выращенными на $\text{Si}(001)$ методом твердофазной эпитаксии (ТФЭ), позволяет сделать предположение, что ровная поверхность между островками представляет собой тонкий слой эпитаксиального псевдоморфного силицида хрома. Из анализа объема островков по данным таблицы 3 и вычисления содержащегося в них хрома обнаружен двукратный дефицит количества хрома по сравнению с осажденным. При этом в случае формирования островков методом реактивной эпитаксии недостаток составлял только 5%, что может быть связано либо с погрешностью в определении осажденного металла, либо десорбции Cr с поверхности во время роста. Таким образом, обнаруженный 50% дефицит в случае ТФЭ не связан с десорбцией хрома и объясняется участием атомов Cr в формировании псевдоморфного слоя силицида хрома. Его эпитаксиальное соответствие с подложкой подтверждается наблюдаемой картиной ДМЭ с рефлексами 1×1

(рисунок 13 з). Ранее формирование поверхностной реконструкции вида 2×1 при осаждении хрома на Si(001) при $T=600-800$ °C было обнаружено в [31].

1.3 Влияние поверхностных реконструкций на формирование островков полупроводникового дисилицида железа

1.3.1 Влияние поверхностной реконструкции Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}/30^\circ$ -Cr на формирование островков полупроводникового дисилицида железа

Особую важность представляет изучение влияния предварительно сформированных поверхностных реконструкций на процессы зарождения островков β -FeSi₂. Именно Si(111) является той площадкой, на которой возможно получение большого количества упорядоченных структур. Модификация выполняется с целью изменения диффузионных характеристик атомов адсорбата как вдоль поверхности подложки, так и вглубь. В работе [32] было показано, что пассивация поверхности атомами серебра Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Ag позволяет получить плотность островков силицида железа Fe₃Si на уровне $3-8 \times 10^{11}$ см⁻². В данном исследовании для этих целей мы использовали упорядоченную поверхностную реконструкцию (ПР), созданную субмонослойными покрытиями атомов хрома.

Были опробованы две реконструкции, сформированные методом реактивной и твердофазной эпитаксии Cr на атомарно чистой поверхности Si(111) 7×7 . Первая создавалась путем осаждения 0.02 нм Cr при температуре 500 °C [33]. Картина ДМЭ от такой поверхности отражала сверхструктуру 7×7 с более яркими, чем на чистой поверхности, рефлексами. Предполагается, что при этом получается субмонослойный моносилицид хрома [24] (далее данная реконструкция будет называться как (7×7) -Cr). Вторая реконструкция формировалась путем осаждения 0.3 нм Cr со скоростью 0.1 нм/мин на при комнатной температуре с последующим отжигом при 400 °C в течение 0.5 мин [34]. Данная реконструкция имела картину ДМЭ с рефлексами $\sqrt{3} \times \sqrt{3}/30^\circ$ и по данным [24] представляет собой тонкий моносилицид хрома (далее $\sqrt{3}$ Cr). Формирование островков дисилицида железа на

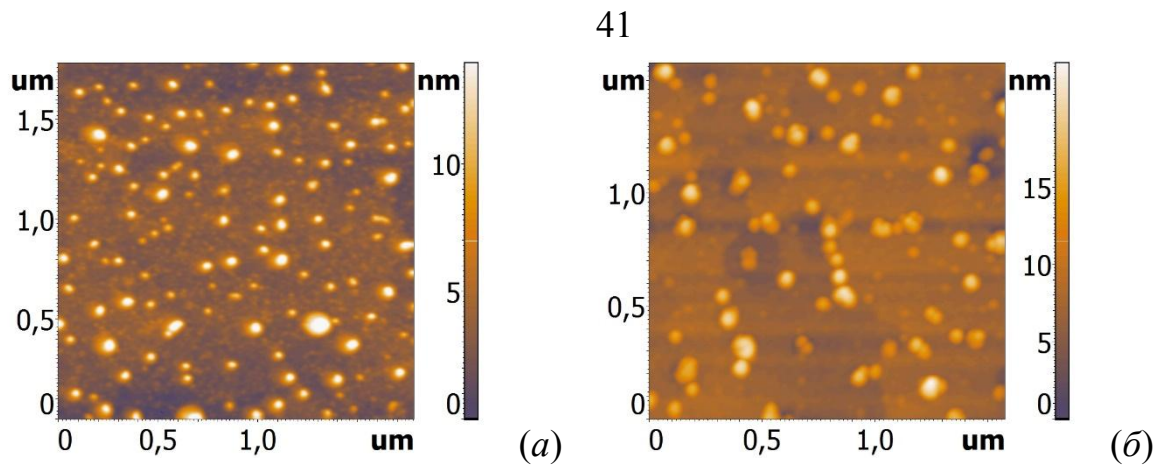


Рисунок 15. АСМ изображение островков β -FeSi₂ на модифицированной поверхности кремния (7×7) -Cr (a) и $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Cr (б).

этих поверхностях выполнялось методом реактивной эпитаксии путем осаждения 0.2 нм железа при температуре 475 °С.

После осаждения железа на (7×7) -Cr рефлексы (7×7) пропали, а интенсивность (1×1) сильно ослабла. Это означает, что основная часть поверхности стала разупорядоченной. Анализ АСМ изображения этой поверхности (рисунок 15 а) показал, что на образце присутствуют островки с латеральными размерами 40-80 нм и высотой 10 нм. Их концентрация составляет около 4×10^9 см⁻².

Осаждение железа на $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Cr привело к полному разупорядочению поверхности, что отразилось в полном исчезновении рефлексов ДМЭ. На рисунке 15 б представлено АСМ изображение поверхности соответствующего образца. Видно, что концентрация островков уменьшилась, и составляет 2×10^9 см⁻², латеральные размеры в среднем практически не изменились, однако наблюдаются островки с двумя преимущественными размерами. Приблизительно вдвое увеличилась средняя высота островков, так что объем силицида, входящий в состав всех островков, остался таким же, как и при осаждении железа на (7×7) -Cr. По данным сканирующей туннельной микроскопии [27] поверхностная реконструкция Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}/30^\circ$ -Cr представляет собой двумерный слой, занимающий не более 75% поверхности. Вероятно, коэффициент диффузии атомов железа по такой поверхности больше, чем на поверхности Si(111)- 7×7 , поэтому зарождение островков происходит в промежутках между реконструированными частями

поверхности. Адсорбированные впоследствии атомы железа имеют возможность либо продиффундировать до сформировавшихся островков и увеличить их размер, либо сформировать новый островок на реконструированной части. Последнее вполне вероятно, поскольку рост железа осуществляется при достаточно высокой температуре, и этот процесс сопровождается разрушением реконструкции $\sqrt{3}\text{Cr}$. Такой вывод подтверждается данными ДМЭ, картина которой представляла собой только фон.

Таблица 4. Параметры островков $\beta\text{-FeSi}_2$, сформированных при реактивной эпитаксии 0.2 нм железа на атомарно чистом кремнии $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ и реконструированной поверхности.

Поверхность кремния	Латеральные размеры островков, нм	Высота островков, нм	Концентрация островков, $\times 10^9 \text{ см}^{-2}$
$\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$	30×60	8	12
$\text{Si}(111)\text{-}(7\times 7)\text{-Cr}$	40×80	10	4
$\text{Si}(111)\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}/30^\circ\text{-Cr}$	большие: 60×80 малые: 30×40	25 10	2

Сводные данные по размерам и концентрации островков $\beta\text{-FeSi}_2$, сформированных при реактивной эпитаксии 0.2 нм железа на атомарно чистом кремнии $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$, а также поверхностях $(7\times 7)\text{-Cr}$ и $\sqrt{3}\text{Cr}$ представлены в таблице 4. Видно, что минимальные размеры островков и их максимальная концентрация получается при осаждении железа на атомарно-чистую поверхность $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$. Во всех остальных случаях концентрация островков становится в 2-5 раз меньше; при этом увеличиваются их латеральные размеры и высота. Вероятнее всего данное явление объясняется маскирующим действием поверхности использованных реконструкций, представляющих собой барьер для атомов

адсорбата и увеличенной поверхностной диффузией железа на модифицированной поверхности.

1.3.2 Влияние поверхностной реконструкции Al-Si(001) на электрические свойства тонких покрытий железа

В данной части работы были исследованы процессы адсорбции железа на поверхностную реконструкцию Si(001)-c(4×12)-Al [35; 36]. Интерес к данной системе обусловлен тем, что по данным [37] она обладает высокой температурной стабильностью до 800 °С при содержании железа в 0.5 монослоя (0.055 нм). Эта ее особенность означает сильную межатомную связь атомов адсорбата и подложки. Таким образом, можно ожидать, что эта ПР будет существенно менять условия зарождения и формирования островков при осаждении на нее железа либо пассивировать поверхность кремния и уменьшать (или даже блокировать) силицидообразование. Анализ процессов, происходящих на поверхности Si(001)-c(4×12)-Al в ходе осаждения железа, можно выполнить на основе данных измерения эдс Холла и проводимости в зависимости от толщины железа, осажденного на Si(001)-c(4×12)-Al, и сравнить их с результатами измерений на чистом кремнии.

Эксперименты выполнялись в сверхвысоковакуумной (СВВ) камере с базовым давлением 1×10^{-9} Торр, оснащенной анализатором дифракции медленных электронов, СВВ приставкой для регистрации эффекта Холла [38], а также сублимационными источниками Fe и Al. Подложки размером 15×5×0.35 мм вырезались из кремниевых пластин Si(001) p-типа удельной проводимости 4.5 Ом×см. Перед загрузкой в СВВ камеру образцы очищались органическими растворителями. В условиях СВВ проводили дегазацию образцов при температуре 650 °С в течение 10 часов. После этого выполнялось несколько кратковременных отжигов при температуре 1200 °С. В результате наблюдалась картина ДМЭ, характерная для Si(001)2×1.

Алюминий осаждался из покрытой Al вольфрамовой спирали, прогреваемой постоянным током. ПР Si(001)-c(4×12)-Al формировалась при нанесении

1 монослоя (0.11 нм) Al на горячую поверхность Si(001)2×1 ($T=700-800$ °C) [37]. Железо (99.99%) осаждалось со скоростью 0.08 нм/мин из покрытой Fe вольфрамовой проволоки. Скорость осаждения Fe и Al калибровалась при помощи кварцевых микровесов.

Холловское напряжение U_H и продольное напряжение U_p (пропорциональное сопротивлению) регистрировалось при помощи СВВ приставки [38]. Зависимость электрофизических свойств от растущей пленки железа были получены путем повторения процедур осаждения и последующего измерения Холловских параметров. Химическую и температурную стабильность ПР Si(001)-с(4×12)-Al изучалась с помощью ДМЭ после осаждения различного количества железа при повышенной температуре. Морфология поверхности изучалась сразу после выгрузки образца из СВВ камеры на атомно-силовом микроскопе в контактном и полуконтактном режимах.

Картины ДМЭ от поверхности образцов перед осаждением железа показаны на рисунках 16 *a* и *д*. На рисунке 16 *a* приведена двухдоменная фаза Si(001)2×1, сформированная при высокотемпературной очистке подложки Si(001). Точечные рефлексы и отсутствие фона свидетельствуют о хорошем качестве поверхности. Картина ДМЭ на рисунке 16 *д* получена от Si(001)-с(4×12)-Al сразу после ее формирования. Хорошо видны рефлексы, характерные для этой поверхностной реконструкции. АСМ изображение поверхности этого образца приведено на рисунке 17 *a*. Видно, что поверхность достаточно гладкая, и средне-квадратическое отклонение высот (СКО) составляет около 0.14 нм. На изображении не замечено дефектов, которые могли бы быть зарегистрированы с помощью АСМ.

Холловское и продольное напряжения приведены на рисунке 18 в зависимости от толщины железа как для чистого кремния, так и для ПР Si(001)-с(4×12)-Al. Очевидно, что зависимость Холловского напряжения от толщины существенно отличается для этих двух поверхностей (см. рисунок 18 *a*). Холловское напряжение для Si(001)2×1 с учетом экспериментальных разбросов практически постоянно до $d_{Fe} \sim 1$ нм, затем оно уменьшается на $\sim 5\%$. Начиная с $d_{Fe} \sim 1.6$ нм наблюдается некоторое увеличение U_H и при 2.3 нм оно достигает

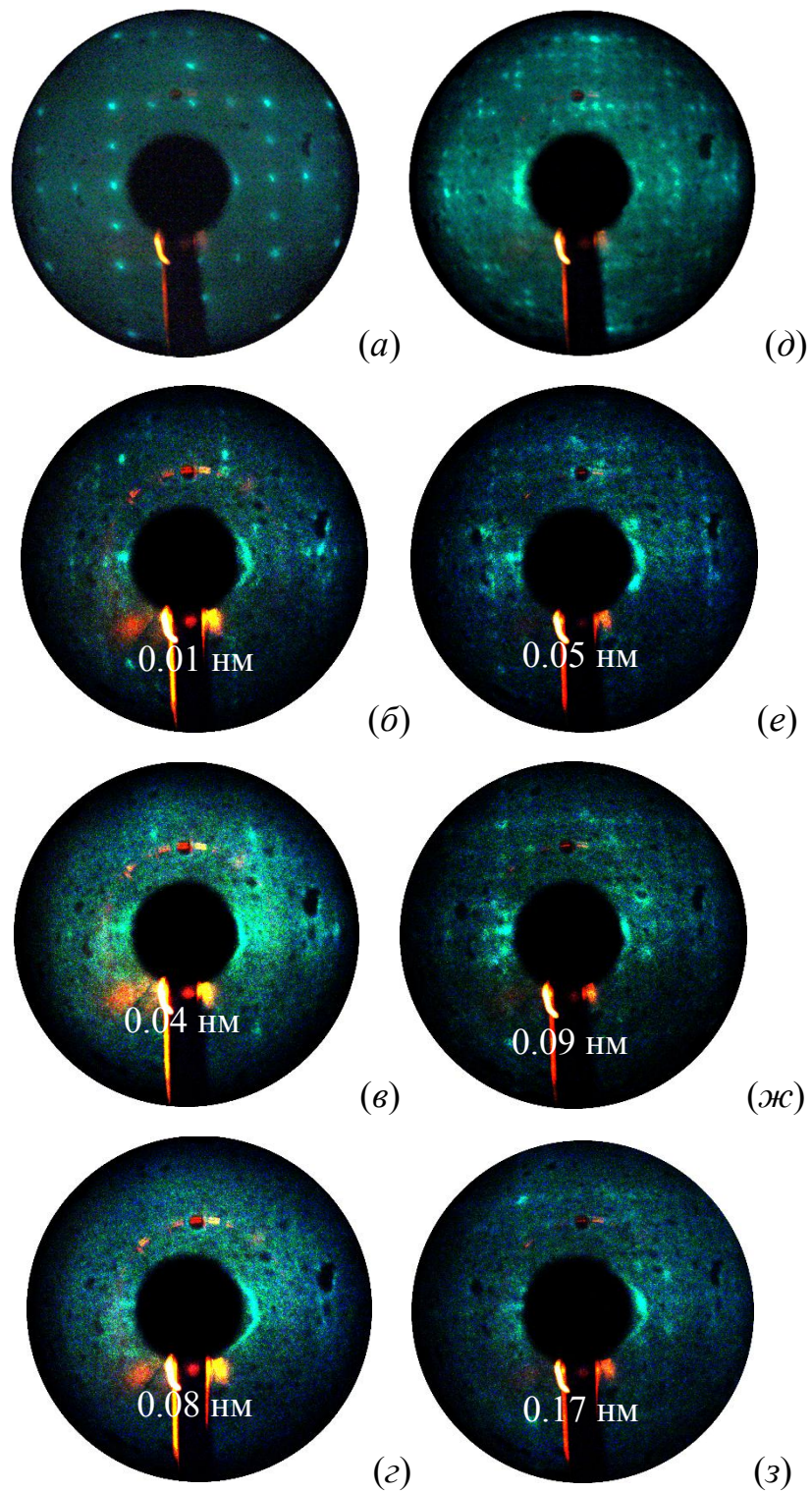


Рисунок 16. Картины ДМЭ от атомарно-чистой поверхности $\text{Si}(001)2 \times 1$ (a) и ПР $\text{Si}(001)\text{-c}(4 \times 12)\text{-Al}$ (d). Эволюция картин ДМЭ при осаждении железа на $\text{Si}(001)\text{-c}(4 \times 12)\text{-Al}$ при комнатной температуре (б-г) и при 300°C (e-з).

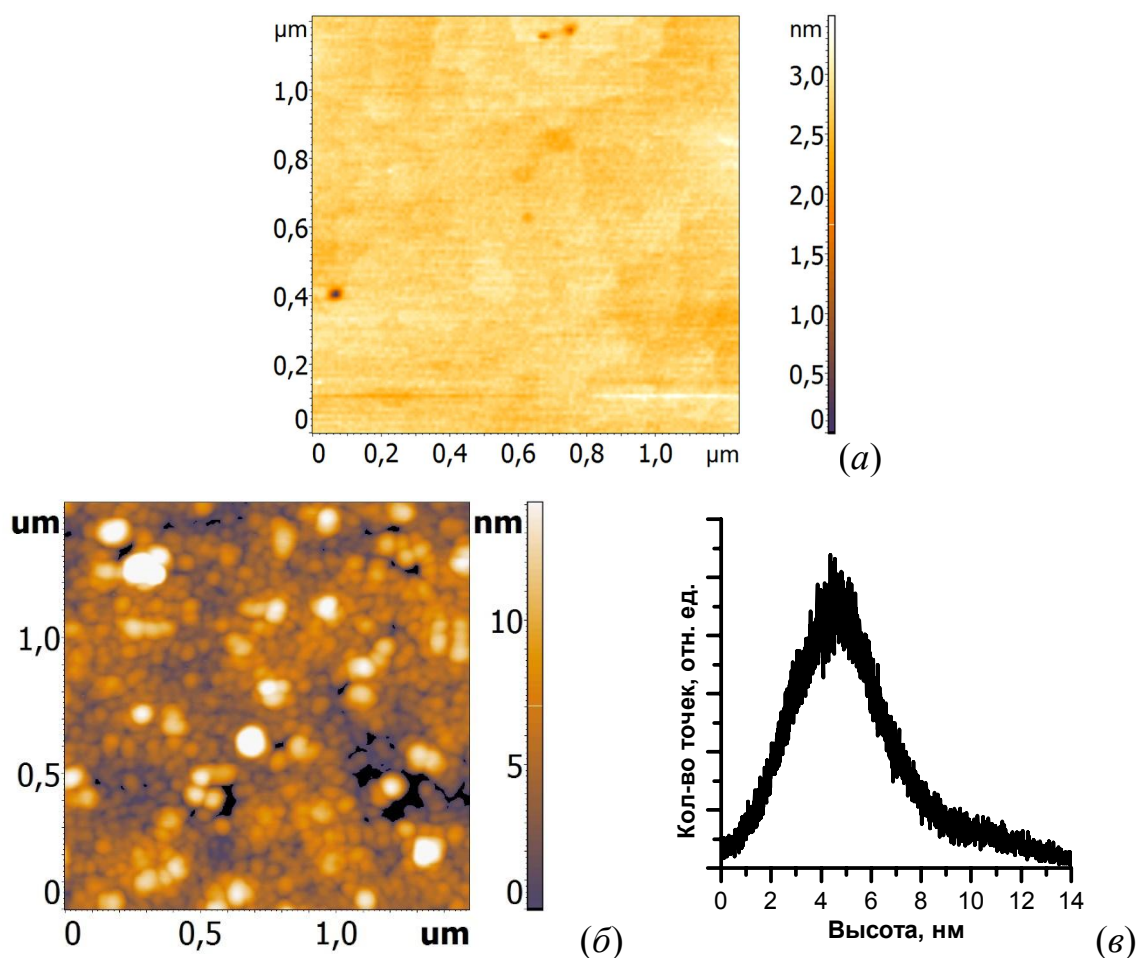


Рисунок 17. АСМ изображение образца со сформированной поверхностной реконструкцией Si(001)-с(4×12)-Al (а); и пленкой железа толщиной 1.8 нм, выращенной на ней (б). (в) - гистограмма распределения высот поверхности образца, изображенного на (б).

исходного уровня. На образце с ПР Si(001)-с(4×12)-Al U_H монотонно уменьшается во всем диапазоне покрытий железа. Для того, чтобы исключить вклад в измеряемые величины аномального эффекта Холла, были выполнены измерения Холловского напряжения при изменении магнитного поля. Оказалось, что во всем диапазоне используемых магнитных полей (до 0.01 Тл) эта зависимость линейна, что означает отсутствие аномального эффекта Холла.

Величины U_p для этих двух образцов так же значительно отличаются (рисунок 18 б). В случае чистого Si(001) увеличение U_p наблюдалось сразу после осаждения первой порции железа. Следующее увеличение на 8% было в диапазоне от 0.8 нм до 1 нм. После этого происходило постепенное уменьшение U_p при

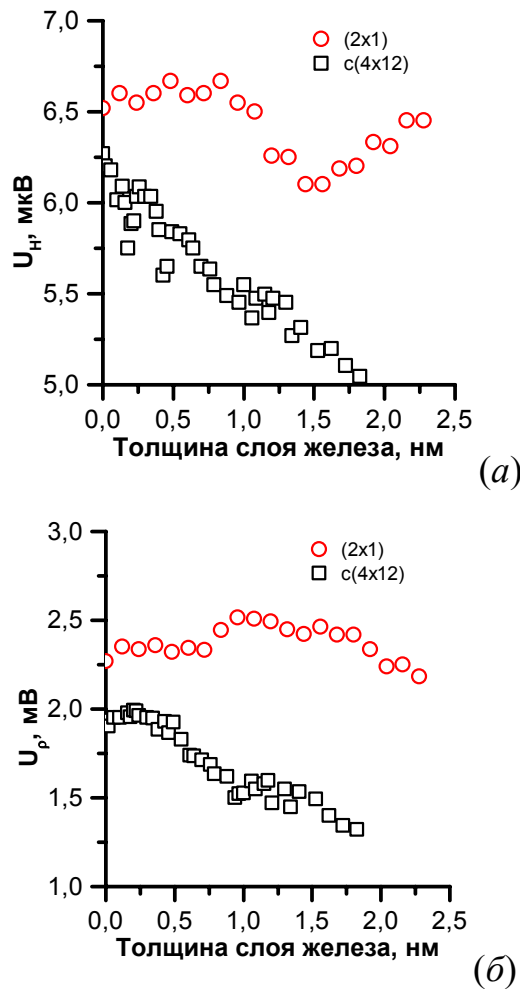


Рисунок 18. Зависимость Холловского напряжения U_H (а) и продольного напряжения U_p (б) от толщины железа. Кружочки и квадратики соответствуют результатам измерений при осаждении железа на $\text{Si}(001)2 \times 1$ и $\text{Si}(001)\text{-}c(4 \times 12)\text{-Al}$, соответственно. Среднеквадратическое отклонение в каждой точки менее 5%.

толщинах от 1 нм до 1.8 нм. Для поверхности $\text{Si}(001)\text{-}c(4 \times 12)\text{-Al}$ U_p было постоянно при $d_{\text{Fe}} \leq 0.4$ нм, после чего упало на $\sim 25\%$ при $0.4 \text{ нм} \leq d_{\text{Fe}} \leq 1$ нм; при последующем осаждении железа до 1.8 нм скорость уменьшения U_p ослабла.

Для проверки стабильности ПР $\text{Si}(001)\text{-}c(4 \times 12)\text{-Al}$ от разрушения при осаждении железа были изучены два образца при комнатной температуре и 300°C . Несколько порций железа было осаждено при каждой температуре; после каждой регистрировались картины ДМЭ. Результаты этих экспериментов приведены на рисунках 16 б-г и рисунках 16 е-з. Из рисунка 16 б-г видно, что при комнатной температуре (КТ) интенсивность картины дифракции $\text{Si}(001)\text{-}c(4 \times 12)\text{-Al}$

ослабевает после осаждения 0.04 нм железа и исчезает при $d_{\text{Fe}} = 0.08$ нм. При осаждении на 300 °C Si(001)-с(4×12)-Al хорошо видна при $d_{\text{Fe}} = 0.09$ нм (рисунок 16 ж). Некоторые рефлексы различимы даже при $d_{\text{Fe}} = 0.17$ нм (рисунок 16 з). Таким образом, картина дифракции от ПР Si(001)-с(4×12)-Al остается видимой при осаждении более толстого слоя железа при температуре выше, чем комнатная.

Измеренные на чистой подложке U_{H} и U_{p} являются некоторыми эффективными значениями, включающими вклад от объема, объемного заряженного слоя и поверхностных состояний [39]. При осаждении железа такие явления, как изменения морфологии пленки, фазовые переходы, упругие напряжения, перколяционная проводимость, увеличение толщины пленки и т.п. приводят к перераспределению токов в подложке, объемном заряженном слое, поверхностных состояниях и пленке. Поэтому интерпретация результатов таких измерений является сложной задачей. В работе [40] было показано, что для выделения компоненты, относящейся только к процессам, происходящим на поверхности, необходимо уменьшать расстояние между измерительными зондами до долей микрона. Расстояние между измерительными зондами в нашей установке составляет от 5 до 10 мм при толщине подложки 0.35 мм. Таким образом, вклад подложки в измеряемые величины значителен. Тем не менее, можно считать, что на измеряемый сигнал влияют только изменения, происходящие в поверхностных слоях образца, в то время как вклад подложки остается неизменным. Поэтому изменения U_{H} и U_{p} связаны только с процессами, происходящими на поверхности.

Используя хорошо известные уравнения, описывающие классический эффект Холла, мы рассчитали проводимость и подвижность носителей заряда (рисунок 19). Вычисления выполнялись в приближении однородной проводимости всего образца, не зависимо от того, нанесен ли на него слой адсорбата (ПР или пленка железа) или нет. Этот простой подход (однослойная модель) к такой системе сильно упрощен, однако он кажется наиболее правильным, поскольку описывает только поведение системы, не внося никаких искусственных результатов, относящихся к той или иной модели [41]. Таким образом,

эффективные (т.е. рассчитанные для всей системы пленка-адсорбат) величины проводимости и подвижности основных носителей заряда, описываются следующими выражениями:

$$\sigma = \frac{k_{\sigma} I_0}{d U_{\rho}} \quad (1)$$

$$\mu = k_{\mu} \frac{U_H}{U_{\rho}} \frac{1}{B_z} \quad (2)$$

где k_{σ} и k_{μ} – коэффициенты формы, определяемые геометрией измерительных зондов и образца; U_H и U_{ρ} – напряжения, измеряемые на Холловских и потенциальных зондах, соответственно; I_0 – измерительный ток; B_z – индукция магнитного поля. Связь между проводимостью, подвижностью и концентрацией основных носителей заряда дается хорошо известным выражением:

$$\sigma = en\mu/r_H, \quad (3)$$

где e – заряд электрона, r_H – Холл фактор, который в наших условиях измерений близок к единице [42].

Изменение проводимости для системы Fe/Si(001) представлено на рисунке 19 *a* в зависимости от толщины железа. Проводимость при КТ чистого образца Si(001)2×1, рассчитанная по данным из рисунка 18 составляет $\sigma_{\text{Si}(001) 2 \times 1} = 3.9 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}$ (первая точка на рисунке 19 *a*) что удовлетворительно соответствует величине $\approx 3 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}$ приведенной в [43]. Проводимость падает на $\sim 3.4 \%$ после осаждения самой первой порции железа, затем остается практически неизменной до $d_{\text{Fe}} \leq 0.7 \text{ нм}$, после в диапазоне 0.7–1 нм уменьшается еще на $\sim 10\%$ и при $1 \text{ нм} \leq d_{\text{Fe}} \leq 2.3 \text{ нм}$ вновь возрастает.

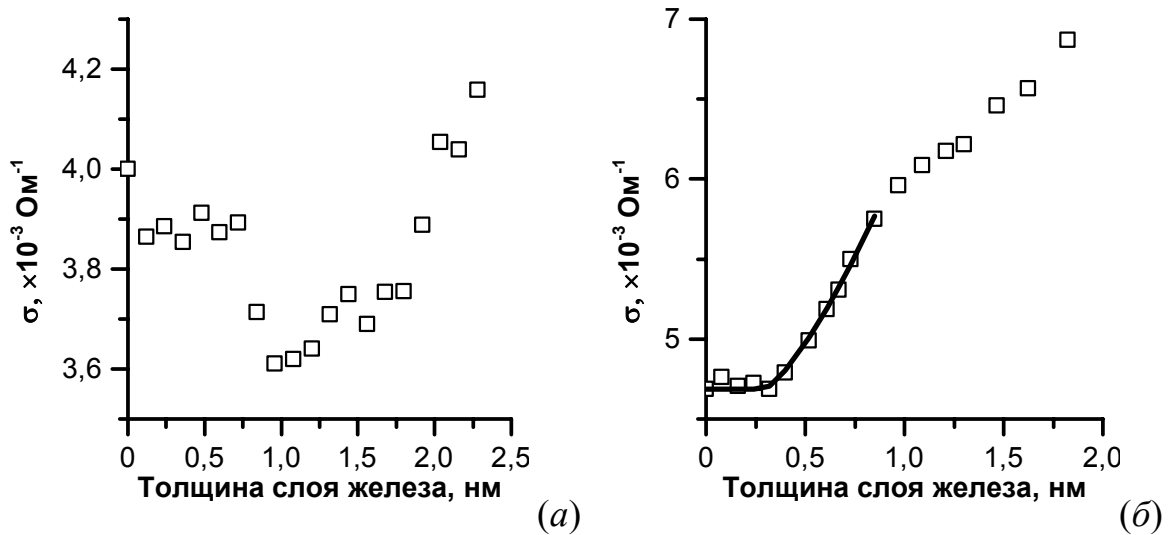


Рисунок 19. Изменения проводимости от толщины железа при осаждении на чистую поверхность Si(001)2×1 (а) и ПР Si(001)-c(4×12)-Al (б). Аппроксимация в соответствии с перколяционной теорией проводимости представлена на (б) в виде сплошной линии.

На графике с рассчитанной по формуле (1) подвижностью дырок μ_H (рисунок 20) видно 3 интервала с различным характером поведения. μ_H не изменяется при $d_{Fe} < 0.8$ нм, в диапазоне $0.8 < d_{Fe} < 1.5$ нм падает на $\sim 8\%$, и, наконец, при $1.6 < d_{Fe} < 2.3$ нм увеличивается на 20%. Три эти интервала коррелируют с изменением эффективной концентрации дырок, приведенной на рисунке 21 а.

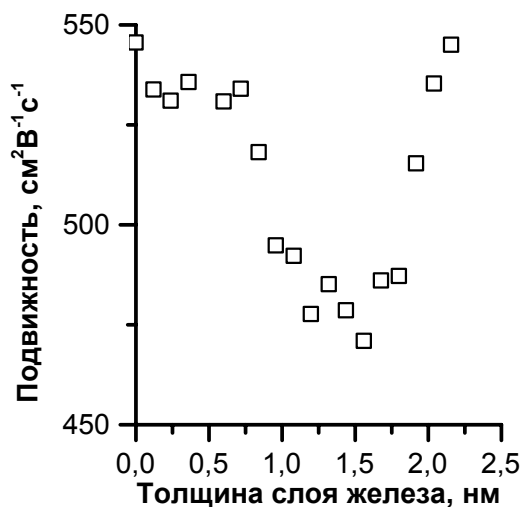


Рисунок 20. Зависимость эффективной подвижности дырок от толщины железа для системы Fe/Si(001).

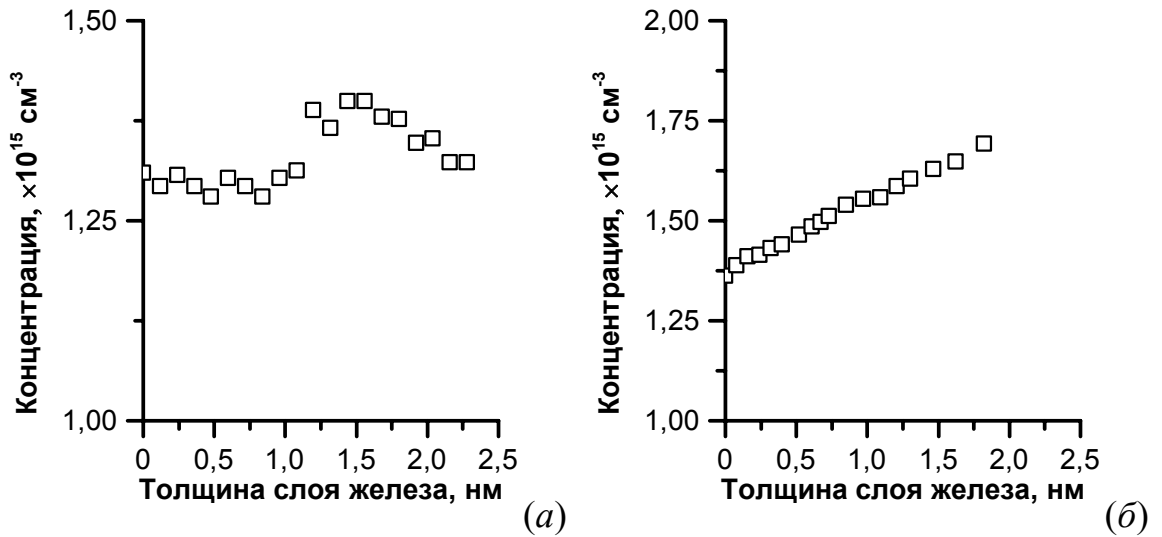


Рисунок 21. Зависимость концентрации дырок от толщины железа для Fe/Si(001) (а) и для Fe/Si(001)-с(4×12)-Al (б).

Характер изменения проводимости и подвижности носителей заряда совпадает с известной трехстадийной моделью роста железа на Si(001)2×1. В соответствии с ней, сначала образуется разупорядоченный твердый раствор FeSi, затем ферромагнитный силицид Fe₃Si, за которым следует рост пленки железа [44; 45]. Уменьшение проводимости при осаждении первой порции железа (рисунке 19 а) объясняется разрушением упорядоченной поверхности со структурой 2×1, которая является дополнительным (к объему) каналом проводимости. Такой эффект ранее наблюдался в [43], где показано, что проводимость Si(001)2×1 уменьшается сразу после начала окисления поверхности.

Уменьшение проводимости в диапазоне $0.7 < d_{\text{Fe}} < 1$ нм объясняется уменьшением подвижности μ_{H} (см. рисунок 20). В свою очередь падение подвижности происходит из-за рассеяния на границах зерен и, возможно, нарушения сплошности пленки при формировании Fe₃Si, чья кристаллическая решетка существенно плотнее, чем у кремния или FeSi. Формирование новых гранул Fe₃Si приводит к дальнейшему уменьшению μ_{H} в диапазоне $1 < d_{\text{Fe}} < 1.5$ нм.

При толщине $1.6 \leq d_{\text{Fe}} \leq 2.3$ нм и проводимость и подвижность увеличиваются (рисунки 19 а и 20). Можно предположить, что это соответствует формированию сплошной пленки железа. Удельная проводимость, рассчитанная из наклона

графика на рисунке 19 *а* в диапазоне 1.8–2.3 нм составляет 7.5×10^3 (Ом×см)⁻¹ что в 13 раз меньше по сравнению с чистым железом. Это связано, возможно, с тем, что пленка не является полностью сплошной и происходит рассеяние носителей заряда на межзеренных границах.

Границы трех областей на кривой, приведенной на рисунке 20, находятся в хорошем соответствии с данными фотоэмиссионной спектроскопии [46]. Авторы этой работы указывают, что в диапазоне $0 < d_{\text{Fe}} < 0.9$ нм происходит перемешивание атомов железа с кремнием, формирование силицида состава Fe₃Si и, наконец, при $d_{\text{Fe}} > 1.6$ нм – рост пленки железа. Соответствие наших данных (рисунок 20) с результатами [44], так же свидетельствующих о трех стадиях формирования, является в основном качественным. В соответствии с [44] формирование Fe₃Si начинается при $d_{\text{Fe}} \approx 0.43$ нм, а пленка железа растет при $d_{\text{Fe}} \approx 1$ нм. Такая разница объясняется неточностью при определении скорости роста железа (~ 20% в обоих случаях).

По результатам Холловских измерений при осаждении железа на с(4×12) установлено, что дырки остаются основными носителями заряда. Их эффективная подвижность постепенно растет от $620 \text{ см}^2 \times \text{В}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ (для чистой с(4×12)) до $725 \text{ см}^2 \times \text{В}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ (при толщине Fe 1.8 нм). Концентрация дырок так же монотонно увеличивается от $1.36 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ до $1.7 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (рисунок 21 *б*).

Зависимость проводимости σ от покрытия железа для образца с(4×12) представлена на рисунке 19 *б*. В самом начале роста (менее 0.3 нм) никаких изменений проводимости не наблюдается. Начиная с $d_{\text{Fe}} = 0.4$ нм, проводимость увеличивается, однако некоторое уменьшение наклона происходит при покрытии 1 нм. Следует заметить, что такое поведение отличается от данных из [47] для роста Al или In на ПР Si(001)-с(4×12)-Al, где проводимость системы уменьшалась сразу после начала осаждения.

Зависимость проводимости слоя железа может быть описана в терминах перколяционной теории [48], которая указывает, что увеличение проводимости в районе начала перколяции дается следующим выражением:

$$\Delta\sigma(d) \propto (d - d_c)^t, \quad (4)$$

для $d \geq d_c$, где d – толщина слоя адсорбата, d_c – критическое покрытие (соответствующее началу проводимости по перколяционным путям срастающихся островков железа).

Теоретические оценки для случая двумерных треугольных островков дают $d_c=0.5$ монослоя и показатель степени $t \approx 1.3$ [48]. В нашем случае критическое покрытие должно составлять 0.04 нм (1 монослой = 6.78×10^{14} см⁻² для поверхности Si(001)). Наши расчеты дают $t = 1.36 \pm 0.09$ что хорошо совпадает с теорией, однако критическое покрытие получается 0.3 ± 0.02 нм. Кривая перколяционной проводимости, построенная с использованием данных параметров, представлена на рисунке 19 б в виде сплошной линии. Существенное расхождение значений критического покрытия связано с принципиально трехмерным, а не двумерным (как в теории) росте островков железа. В начальных стадиях роста атомы Fe агломерируют в островки с некоторой плотностью. Латеральные размеры островков по мере напыления железа увеличиваются, но не настолько быстро, как в случае полностью плоских треугольников. Существенная часть осажденных атомов остается на поверхности островков, поэтому они растут не только в ширину, но и в высоту. Таким образом, трехмерный рост требует гораздо больше, чем 0.5 монослоя железа для формирования перколяционных путей. Результат, полученный для других систем, также говорит о том, что критическое покрытие всегда больше теоретических оценок [39]. Не смотря на это несоответствие, хорошее совпадение показателя степени t с теоретическим свидетельствует о том, что при начальных стадиях роста железа некоторая часть проводимости обеспечивается за счет перколяционных путей.

Перколяционный характер проводимости является свидетельством неактивного интерфейса между железом и поверхностью $c(4 \times 12)$, поскольку в случае формирования твердого раствора (как при осаждении на чистый кремний) проводимость уменьшалась сразу после осаждения первой порции, как показано

выше. Поэтому мы предполагаем, что ПР с(4×12) блокирует перемешивание атомов железа с подложкой.

В свою очередь, исчезновение картины ДМЭ с(4×12) при толщине железа 0.08 нм при осаждении на КТ (рисунок 16 з) говорит о том, что либо: (1) ПР разрушается, либо (2) атомы железа равномерно распределяются по поверхности, постепенно скрывая часть, занятую этой ПР. Поскольку картина ДМЭ с(4×12) ясно видна после осаждения 0.17 нм железа при 300 °С (рисунок 16 з), мы делаем вывод о том, что при повышенной температуре из-за усиления термически активированной поверхностной диффузии, атомы железа агломерируют в трехмерные островки, оставляя больше поверхности, занятой с(4×12). Поэтому, поскольку данная ПР не разрушается при повышенной температуре, логично предположить, что и при КТ она сохраняется под слоем железа.

Эти аргументы соответствуют данным, приведенным в [49] для Со, выращенного на с(4×12). При помощи сканирующего туннельного микроскопа авторы показали, что при температурах менее 370 °С атомы Со мигрируют по поверхности и собираются в трехмерные островки с латеральными размерами ~2-5 нм. Поверхность, свободная от островков, остается покрытой ПР с(4×12). Учитывая сходство этих двух систем, можно ожидать такой же механизм роста и для железа.

После того, как островки стали достаточно большими, чтобы сформировать сплошную пленку (при $d_{Fe} = 1$ нм), проводимость линейно увеличивается при дальнейшем осаждении железа. Такое увеличение связано с ростом толщины пленки железа. Это естественным образом описывается выражением

$$\Delta\sigma(d) = a \cdot d + b, \quad (5)$$

где d - толщина пленки, a и b - константы. Величина a представляет собой удельную проводимость материала. По углу наклона линейной части зависимости проводимости от толщины на рисунке 19 б было найдено, что удельная проводимость составляет 1×10^4 (Ом×см)⁻¹, что на порядок меньше удельной

проводимости объемного железа. Данное расхождение объясняется гранулированной структурой пленки.

АСМ изображение поверхности образца $c(4\times 12)$ с 1.8 нм железа поверх приведено на рисунке 17 б. Видно большое количество островков, плотность которых составляет 2×10^{10} см⁻². Островки имеют круглую или овальную форму со средним диаметром 60 нм и высотой 4.5 нм, которая определена по гистограмме на рисунке 17 в и соответствует максимуму распределения.

Предполагая форму островка в виде сегмента сферы, оценочно количество железа, которое они содержат, составляет 0.56 нм, т.е. 1/3 от общего количества осажденного материала. Значит, остальное железо должно быть под островками в виде пленки, обеспечивающей дополнительную проводимость, что соответствует данным электрических измерений.

На основе электрических измерений, данных АСМ и ДМЭ, предлагается модель формирования пленки железа на $Si(001)-c(4\times 12)-Al$, содержащую три этапа. На первом (0–0.3 нм) происходит зарождение островков железа. Перемешивание атомов железа с подложкой при этом блокируется ПР $Si(001)-c(4\times 12)-Al$, которая представляет собой диффузионный барьер. Проводимость системы практически не изменяется, поскольку пленка пока еще не сплошная. На втором этапе (0.3–1 нм) латеральные размеры островков и их высота достаточны для формирования перколяционных путей проводимости. Каналы проводимости, формирующиеся на этой стадии, способствуют быстрому росту эффективной проводимости системы. На третьей стадии (1–1.8 нм) толщина сплошной пленки железа монотонно увеличивается. Проводимость линейно возрастает с толщиной осажденного железа.

1.3.3 Влияние поверхностной реконструкции $Si(111)-(2\times 2)-Fe$ на свойства тонких пленок железа

Преимущество использования барьерных слоев из поверхностных реконструкций атомов того же химического элемента, что и растущая пленка, заключается в сохранении однородности всей системы. В случае железа, такой ПР

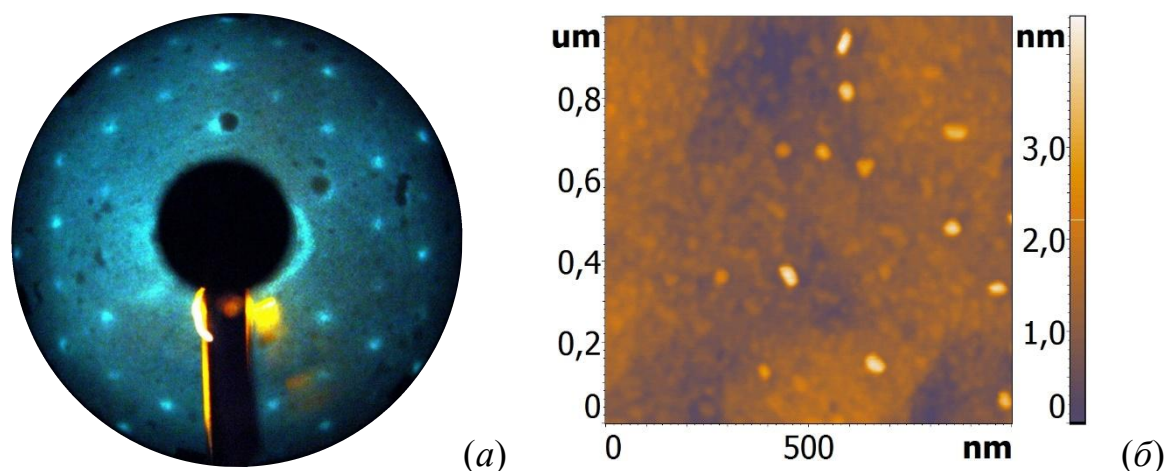


Рисунок 22. (а) - Картина дифракции медленных электронов со структурой (2×2) от поверхности образца с 0.18 нм железа, осажденного при КТ и отожженного при 550°C в течение 20 мин. (б) – АСМ изображение поверхности данного образца.

является $\text{Si}(111)-(2 \times 2)\text{-Fe}$ и $\text{Si}(111)c(4 \times 8)\text{-Fe}$, которая формируется в диапазоне покрытий железа 0.12-1.36 нм при температуре $450\text{-}600^{\circ}\text{C}$ [50; 51]. Аналогично высокотемпературной ПР $\text{Si}(001)\text{-}c(4 \times 12)\text{-Al}$, данные упорядоченные покрытия могут стать базой для эпитаксиального формирования полупроводникового дисилицида железа.

Проведенные эксперименты по формированию упорядоченных реконструкций на основе железа на $\text{Si}(111)$ привели к получению покрытий, от которых наблюдалась картина ДМЭ со структурой (2×2) (рисунок 22 а) [52]. Было опробовано осаждение порций железа в диапазоне 0.1-2.0 нм при различных температурах из интервала $400\text{-}650^{\circ}\text{C}$, перекрывающих диапазон формирования ПР $\text{Si}(111)c(4 \times 8)\text{-Fe}$, однако картину дифракции с такой структурой получить не удалось. Тем не менее, наилучшее качество картины ДМЭ с рефлексами 2×2 (рисунок 22 а) было зарегистрировано именно в диапазоне покрытий и температур, которые по литературным данным [50; 53] соответствуют области формирования $\text{Si}(111)c(4 \times 8)\text{-Fe}$. В связи с тем, что регистрируемая методом ДМЭ структура данной поверхностной реконструкции определяется упорядочением вакансий Fe в решетке FeSi_{1+x} типа CsCl [54], вероятно, формирование этой ПР в условиях нашей экспериментальной установки (базовый вакуум 1×10^{-9} Торр) не привело к

получению указанного упорядочения на участках поверхности образца, больших длины когерентности электронного пучка ДМЭ анализатора.

Морфология образца со сформированной поверхностной реконструкцией Si(111)-(2×2)-Fe приведена на рисунке 22 б. Большую часть поверхности занимает однородное покрытие со среднеквадратической шероховатостью 0.2 нм. На поверхности есть разориентированные островки с латеральными размерами 20 – 40 нм, высотой 2-3 нм и плотностью $1 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$. Вероятно, они состоят из невстроившихся атомов железа и кремния, не вошедших в слой со структурой (2×2) [51]. С учетом малой плотности этих островков они не могут дать наблюдаемую картину ДМЭ с рефлексами высокой интенсивности, а значит полученная картина отражает упорядочение в двумерном слое, состоящем из плоских когерентно ориентированных доменов с размерами 30-50 нм и плотностью $1 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

Рассмотрим результаты *in situ* измерений электропроводности и параметров основных носителей заряда в сформированной поверхностной реконструкции в сравнении с чистой поверхностью Si(111)7×7. Расчеты выполнялись в приближении однослойной модели по формулам (1) и (2). На рисунке 23 представлены зависимости электропроводности, а также подвижности и концентрации основных носителей заряда от температуры. Обнаружено, что в диапазоне температур 20-150 °С проводимость образца со сформированной на нем поверхностной реконструкцией 2×2 ниже проводимости чистой подложки (рисунок 23 а). При комнатной температуре эта разница составляет $2 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}$ (минус 14%). Аналогичное явление наблюдалось при начальных стадиях осаждения железа на атомарно-чистую поверхность Si(111), когда проводимость системы адсорбат-подложка уменьшилась на 6% при нанесении 0.1 нм железа при КТ [55; 56].

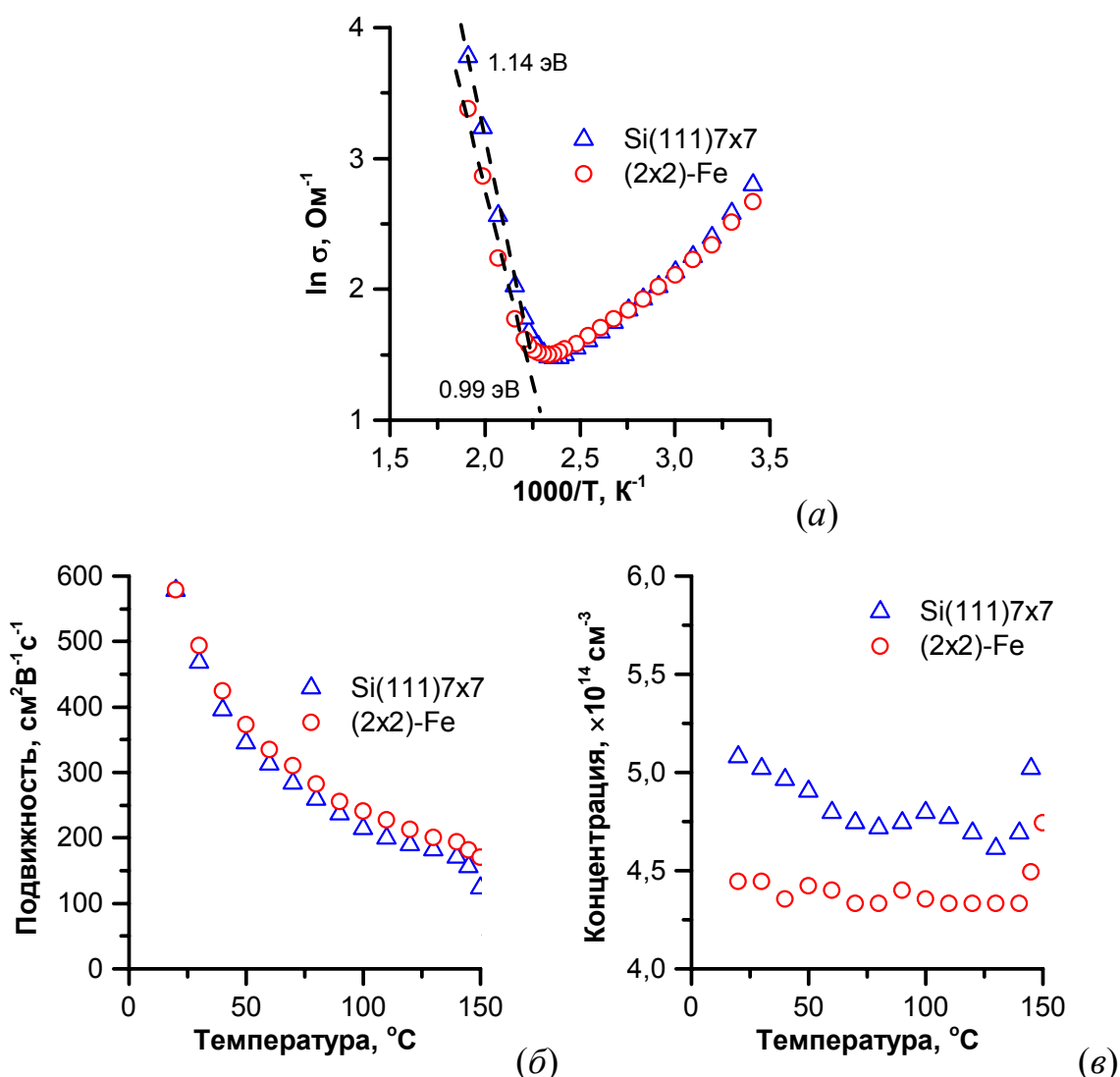


Рисунок 23. Температурные зависимости электропроводности (а), подвижности (б) и концентрации (в) дырок от температуры в чистом кремнии Si(111)7×7 и образце со сформированной поверхностной реконструкцией Si(111)-(2×2)-Fe. На (а) обозначены ширины запрещенной зоны для Si(111)7×7 (1.14 эВ) и Si(111)-(2×2)-Fe (0.99 эВ), определенные в области собственной проводимости.

Изменения проводимости при формировании ПР железа по порядку величины совпадают с результатами решения уравнения Пуассона для области пространственного заряда в приповерхностной области кремния [39]. В этой работе рассматривалась перезарядка локализованных поверхностных состояний сверхструктуры 7×7, которая приводила к изменению изгиба энергетических зон и образованию у поверхности слоя, обедненного основными носителями заряда. В

нашем случае падение электропроводности является следствием формирования дополнительных ловушечных уровней в виде сети дефектов в сформированной ПР.

Образец с ПР Si(111)-(2×2)-Fe имеет более высокую подвижность основных носителей (дырок) (рисунок 23 б), по сравнению с Si(111)7×7. Концентрация дырок в исследованном температурном диапазоне оказалась в Si(111)-(2×2)-Fe ниже, чем в чистом кремнии (рисунок 23 в). При комнатной температуре эта разница составляет около 15%. По данным расчета электропроводности в области собственной проводимости (рисунок 23 а) были определены эффективные ширины запрещенных зон для чистого кремния и образца со сформированной на нем ПР железа. Рассчитанная $E_g=1.14\pm 0.05$ эВ для кремния совпадает с хорошо известными литературными данными [57]. Для образца с ПР Si(111)-(2×2)-Fe обнаружено уменьшение ширины запрещенной зоны до 0.99 ± 0.06 эВ, что указывает на полупроводниковый характер сформированной реконструкции.

Исследование электрофизических свойств кремниевых образцов с тонкими покрытиями железа, осажденными как на предварительно сформированную ПР Si(111)-(2×2)-Fe так и на чистую поверхность Si(111)7×7 [58], выполнялось в условиях СВВ методом последовательного осаждения малых порций железа при комнатной температуре [59]. Здесь представлены результаты экспериментов с двумя образцами со сформированными на них ПР железа. Отличие между ними заключалось в продолжительности отжига железа для формирования Si(111)-(2×2)-Fe: образец А отжигался 45 мин, а образец В – 20 мин. Соответственно, образец А должен обладать лучшим кристаллическим качеством с более однородной по всему образцу реконструкцией поверхности. Образец сравнения Si(111)7×7 обозначен как В.

На рисунке 24 представлены результаты измерения Холловского и продольного напряжений от толщины осажденного железа. На данных кривых прослеживается общий характер поведения, независимо от состояния подложки. Для Холловского напряжения это некоторое снижение при начальных толщинах, за которым следует пик разной степени интенсивности (рисунок 24 а). Для образца А снижение происходит до 1 нм, а пик приходится на 1.35 нм. Холловское

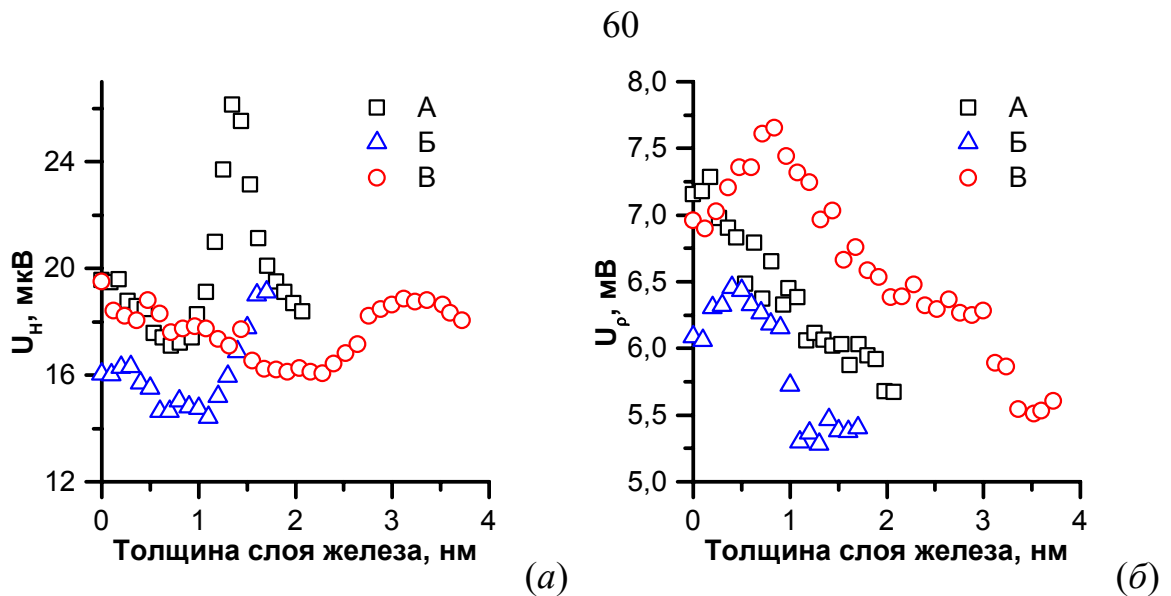


Рисунок 24. Зависимости Холловского (а) и продольного (б) напряжений от толщины железа, осажденного на образцы со сформированной ПР Si(111)-(2×2)-Fe (кривые А и Б) и на атомарно-чистый кремний (кривая В). Время отжига ПР 45 мин (кривая А) и 20 мин (кривая Б).

напряжение на образце В падает до толщины железа 2.3 нм, а максимум находится около 3.2 нм. Образец Б занимает промежуточное положение между ними. Немонотонное изменение характера поведения продольного напряжения (пропорционального сопротивлению) также отмечается для всех трех образцов (рисунок 24 б): вначале идет увеличение, которое после пика при разных толщинах для разных образцов, меняется на падение.

Резкие изменения Холловского напряжения (рисунок 24 а) для образца А отражают сильные изменения, происходящие в нем по сравнению с чистой подложкой. Предполагается, что эти изменения объясняются накоплением механических напряжений и процессов их релаксаций в силициде железа [60; 61]. Наибольшие напряжения возникают в образце А с лучшим кристаллическим качеством ПР. Некоторое ухудшение стехиометрии или нарушение сплошности ПР Si(111)-(2×2)-Fe приводит к меньшим напряжениям в образце Б. Практически отсутствующие (по сравнению с образцами А и Б) напряжения в слое железа, осажденного на Si(111)7×7 (образец В) приводят к плавному изменению Холловского напряжения в нем.

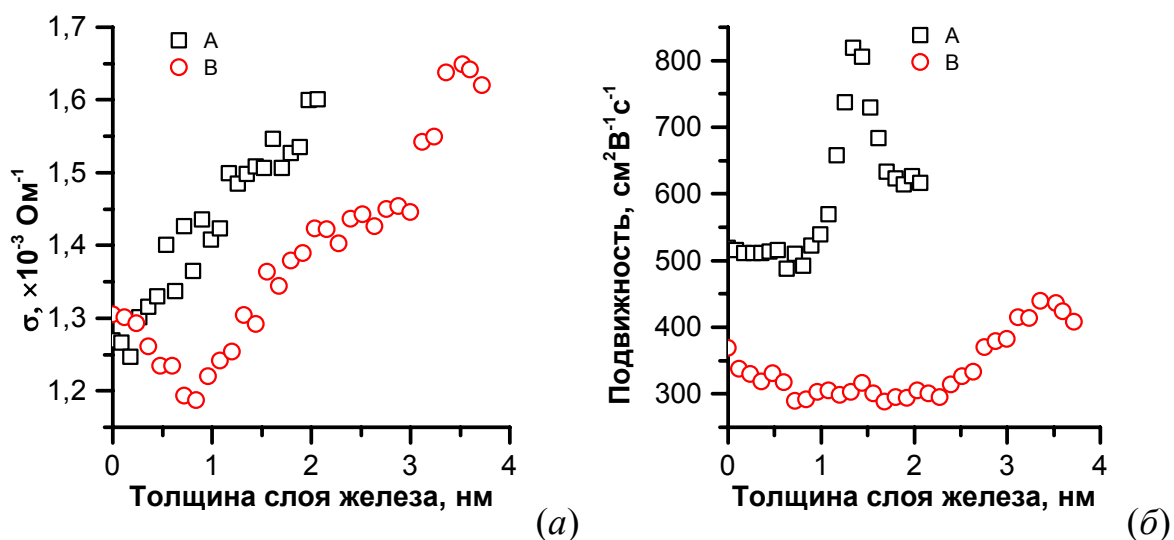


Рисунок 25. Изменение проводимости (а) и подвижности дырок (б) в зависимости от толщины железа, осажденного на образцы *A* и *B* со сформированной на них ПР Si(111)-(2×2)-Fe.

Немонотонное изменение характера поведения продольного напряжения (пропорционального сопротивлению) также отмечается для всех трех образцов (рисунок 24 б): вначале идет увеличение, которое после пика при разных толщинах для разных образцов, меняется на падение. Минимальный рост наблюдался для образце *A*, а максимальный – для *B*. Проводимость системы пленка подложка для этих двух образцов представлена на рисунке 25 а. Уменьшение проводимости при осаждении железа на Si(111)7×7 (образец *B*) до толщины 0.8 нм связано с интенсивным перемешиванием атомов железа и подложки и формированием твердого раствора Fe-Si [44; 62]. Аналогичное явление наблюдалось и при осаждении железа на Si(001) (рисунок 19 а). Минимум проводимости там наблюдался при близкой толщине осажденного железа (1 нм). Линейное увеличение проводимости в образце *B* при толщине железа 0.8-2.5 нм указывает на формирование сплошной металлической пленки. В случае образца *A* наблюдается линейное увеличение проводимости образца во всем диапазоне осажденных толщин железа. При этом наклон кривых для этих образцов совпадает, что говорит об одинаковых характеристиках растущей пленки. По формуле (5) была определена удельная проводимость, которая оказалась равна $0.16 \times 10^4 \text{ (Ом} \times \text{см)}^{-1}$, что на два

порядка меньше проводимости объемного железа. Такое отличие можно объяснить еще более сильным, чем в случае осаждения железа на Si(001)-c(4×12)-Al, рассеянием на межзеренных границах пленки.

Принципиальное сходство в свойствах образцов со сформированной на них поверхностной реконструкцией Si(111)-(2×2)-Fe и Si(001)-c(4×12)-Al при осаждении железа заключается в том, что обе эти модификации поверхности блокируют перемешивание атомов адсорбата и подложки, что выражается в формировании проводящей пленки железа сразу после начала осаждения.

При увеличении толщины железа более 0.8 нм в такой псевдоморфной пленке начинают развиваться механические напряжения, поскольку постоянные решетки любого из силицидов железа и кремния отличаются [63]. Именно данные напряжения являются причиной существенного увеличения подвижности дырок в образце *A*. При толщине железа 1.35 нм эффективная подвижность достигает $820 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ (рисунок 25 б), в то время как подвижность для Si(111)-(2×2)-Fe составляла $520 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$. С учетом того, что наши оценки касаются всего образца в целом, включая толстую подложку с низкой подвижностью носителей заряда, а все наблюдаемые изменения возникают за счет тонкой пленки на поверхности, можно предположить, что реальные изменения подвижности еще более сильные. Проверку этого тезиса можно было бы выполнить с привлечением более сложного экспериментального оборудования [40], позволяющего надежно выделить вклад приповерхностной области образца.

Появление сильных напряжений в растущей пленке приводит к изменению параметров кремниевой решетки в приповерхностной области. О таком явлении сообщалось ранее в [61], где изгиб кремниевой подложки непосредственно наблюдался при осаждении на нее железа. Изменения в периоде решетки приводят к изменению дисперсии энергетических зон и появлению долин с легкими носителями заряда. Именно дырки с уменьшенной эффективной массой являются причиной увеличения подвижности в наших экспериментах.

Меньший по амплитуде пик Холловского напряжения (рисунок 24 а) был зарегистрирован в образце *B*, где ПР Si(111)-(2×2)-Fe не покрывала всю

поверхность образца. Взаимодействие атомов железа с чистым кремнием не позволило сформироваться сплошной пленке железа, поэтому напряженная структура возникала только на отдельных доменах этой ПР. В результате, максимум Холловского напряжения сдвинут в сторону больших толщин железа (1.7 нм). Слабое увеличение Холловского напряжения также отмечено при осаждении на чистый кремний (образец *B*) при толщине 3.3 нм, причем в этом состоянии U_H достигает исходного уровня. Механическое напряжение в этом образце невелико, поскольку наличие реактивного интерфейса благоприятствует перемешиванию Fe и Si.

По данным [64], полученным методом рентгеновской дифракции, релаксация напряжений в пленке железа, выращенной на предварительно сформированном ультратонком силициде железа, начинается при толщине 2.3 нм. Вместе с релаксацией начинается формирование эпитаксиальной пленки железа с постоянной решетки, близкой к объемному металлу. Указанная граница перехода может быть и другой, в зависимости от реактивности интерфейса. Например, в [60] пики, характерные для объемного железа, были обнаружены на спектрах рентгеновской фотоэлектронной дифракции при толщине 1.8 нм. В нашем случае при наличии ПР Si(111)-(2×2)-Fe эта граница сдвигается до 1.35 нм. Следует отметить, что даже после этой толщины некоторое напряжение сохраняется, что выражается в несколько увеличенной подвижности после резкого падения при 1.7 нм.

Изображение поверхности образца *A* с пленкой железа толщиной 2.07 нм, выращенной на поверхностной реконструкции Si(111)-(2×2)-Fe, представлено на рисунке 26. Видно, что выращенный слой состоит из двумерных островков с размерами 20-30 нм, которые равномерно покрывают поверхность. При этом образец обладает очень малой шероховатостью порядка 0.11 нм. Следовательно, рост железа на такой поверхности при комнатной температуре происходит путем зарождения и разрастания двумерных островков по механизму Вольмера-Вебера.

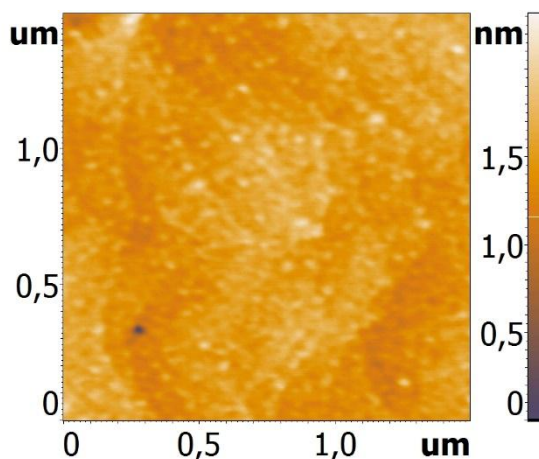


Рисунок 26. АСМ изображение поверхности образца *A*, полученного осаждением 2.07 нм железа на Si(111)-(2×2)-Fe при комнатной температуре.

Выводы по главе

Островки β -FeSi₂ выращивались методами реактивной эпитаксии, твердофазной эпитаксии и совмещением первых двух. В первом случае железо осаждалось на подогретую до 475 °С подложку (реактивная эпитаксия), во втором – на подложку при комнатной температуре с последующим прогревом в течение 20 мин при 630 °С (твёрдофазная эпитаксия). Третий метод включал осаждение железа при 375 °С, осаждение кремния при комнатной температуре и кратковременный отжиг при 475 °С (РЭ + ТФЭ). Было проанализировано влияние скорости осаждения железа в диапазоне 0.1-5 нм/мин, и показано, что наибольшая плотность островков получается при умеренной скорости до 3 нм/мин. При одинаковых толщинах железа и скоростях его осаждения не зависимо от метода формирования более крупные островки с наименьшей концентрацией формируются на поверхности Si(111), что объясняется их увеличенной диффузионной подвижностью на этой грани. Во всех случаях высота островков не превышает 10 нм, а концентрация составляет не менее 10⁹ см⁻². Дополнительный отжиг массива островков на Si(001) при температуре 700 и 800 °С показал, что уменьшения концентрации островков, сформированных первым методом, не происходит, а наоборот, наблюдается трехкратное увеличение их концентрации, связанное с разрывом сплошного слоя силицида. Третий метод также позволяют сформировать

на поверхности монокристаллического кремния (001) массив наноразмерных островков с плотностью не менее чем 10^{10} см⁻², что достигается после дополнительного отжига образца.

Формирование наноразмерных островков дисилицида хрома было выполнено на Si(001) двумя методами. Первый – реактивная эпитаксия при температуре 500 °С, а второй – твердофазная эпитаксия при температуре 550 °С в течение 20 мин. В обоих случаях использовалось 0.2-0.4 нм хрома, осаждаемого со скоростью 0.2 нм/мин. Существенное отличие между образцами заключается в плотности и размерах сформировавшихся островков: при использовании реактивной эпитаксии на поверхности получают два типа островков с разными размерами и плотностью. Формирование малых островков с высокой плотностью методом реактивной эпитаксии объясняется ограниченной диффузией атомов хрома по поверхности. Крупные островки с концентрацией на порядок меньше являются результатом коалесценции нескольких мелких островков. В случае твердофазной эпитаксии отжиг продолжительностью 20 минут позволил мелким островкам дисилицида хрома коалесцировать, в результате чего получился массив островков, между которыми расположен смачивающий слой псевдоморфного дисилицида хрома. Такое поведение объясняется малым (0.6-0.9%) несоответствием постоянных решетки CrSi₂ и поверхности Si(001). При формировании островков CrSi₂ методом реактивной эпитаксии при температуре 500 °С на Si(111) было обнаружено, что по сравнению с поверхностью (001), латеральные размеры островков получаются больше, а их концентрация меньше даже при использовании в два раза меньшего количества хрома. Аналогично случаю формирования островков дисилицида железа, меньшая концентрация островков также объясняется их увеличенной диффузионной подвижностью на Si(111) по сравнению с Si(001). Сформированные из 0.1 нм островки на Si(111) проявляют стабильность при последующих температурных обработках: двухминутный отжиг при повышенной температуре не приводит к существенному изменению их концентрации.

Применение поверхностных реконструкций Si(111)-(7×7)-Cr и Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}/30^\circ$ -Cr с целью модификации условий зарождения и роста наноразмерных островков дисилицида железа показало, что плотность сформированных на них островков меньше, а высота и латеральные размеры больше по сравнению со случаем формирования на чистой поверхности Si(111)-7×7. Данный результат связан с барьерными свойствами использованных ПР, которые оказались достаточно устойчивы к разрушению при температуре формирования островков (475 °C), и уменьшают энергию связи атомов железа с подложкой.

Барьерные свойства ПР хорошо видны на примере осаждения железа на Si(001)-c(4×12)-Al. Данная ПР эффективно блокирует перемешивание атомов железа и подложки в интервале температур от комнатной до 300 °C. Проводимость в системе железо/ПР алюминия и подвижность основных носителей заряда в ней выше, чем при осаждении на чистую поверхность как при комнатной, так и при повышенных температурах. Рост железа на данной ПР характеризуется резким нарастанием проводимости в области 0.3-1 нм, и объясняется перколяционной проводимостью по срастающимся железным островкам, после чего следует линейный участок с умеренным наклоном и проводимостью по сплошному слою железа.

Преимущество использования барьерных слоев из поверхностных реконструкций атомов того же химического элемента, что и растущая пленка, заключается в сохранении однородности всей системы. В случае железа, такой ПР является Si(111)-(2×2)-Fe. Процесс роста железа на поверхностной реконструкции Si(111)-(2×2)-Fe сопровождается развитием сильных напряжений в приповерхностной области, приводящих к изменению дисперсии энергетических зон и появлению легких носителей заряда. Максимум этого процесса наблюдается при толщине адсорбированного железа 1.35 нм, когда наблюдается высокая эффективная подвижность дырок, достигающая 820 см²/(В·с), после чего пленка релаксирует, и подвижность носителей заряда падает.

Глава 2. Изучение формирования нанокристаллитов полупроводниковых дисилицидов железа и хрома в кремниевой матрице при заращивании эпитаксиальным кремнием

2.1 Кремниевые наноконпозиты со встроенными нанокристаллитами β -FeSi₂

2.1.1 Встраивание дисилицида железа в виде наноразмерных кристаллитов в эпитаксиальный слой кремния

Решение задачи создания многослойных наногетероструктур на основе массивов встроенных в кремниевую матрицу преципитатов полупроводникового дисилицида железа требует определение оптимальных параметров заращивания высокоплотных массивов островков. Основные требования, которые здесь выдвигаются, это получение гладких эпитаксиальных слоев кремния минимальной толщины. С целью экспериментального определения этих параметров была выращена серия образцов, основные характеристики которых приведены в таблице 5.

Определение толщины кремния, необходимого для полного закрытия островков β -FeSi₂, выращенных на Si(001) было сделано на образце №13 [3; 65]. Этот образец формировали вторым методом и заращивали при температуре 600 °С. Такая величина была выбрана в качестве некоторой средней из встречающихся в литературе в диапазоне от 500 °С [10] до 750 °С [4]. Номинальная толщина кремния составляла 80 нм, но для определения минимального необходимого покрытия взаимное расположение образца и источника кремния выбиралось так, чтобы на поверхности образовалась пленка переменной толщины.

Таблица 5. Перечень образцов нанокompозитов со встроенным массивом β -FeSi₂.

Образец	Подложка/тип проводимости	Метод	Порция Fe, нм	Толщина Si, нм	Скорость осаждения Si, нм/мин	T _{эпитаксии} Si, °C
№ 13	Si(001)/n	2	0.2	80	20	600
№ 14	Si(001)/p	1	0.8	200	8	700
№ 15	Si(001)/p	1	0.8	400	8	600
№ 16	Si(001)/p	1	0.8	400	8	700
№ 17	Si(001)/p	1	0.8	400	6	800
№ 18	Si(001)/p	-	-	400	8	700
№ 19	Si(001)/n	3	0.8	800	15	700
№ 20	Si(111)/p	2	0.2	400	11	750
№ 21	Si(111)/p	1	0.8	400	8.5	800

На рисунке 27 приведены картины ДМЭ, иллюстрирующие кристаллическое состояние поверхности образца в процессе его формирования. Атомарно-чистая поверхность характеризуется точечной картиной (2×1) (рисунок 27 а). После осаждения 0.2 нм железа интенсивность рефлексов (2×1) заметно уменьшилась, и увеличился фон (рисунок 27 б). Это означает что железо, осажденное при комнатной температуре в таком количестве (0.2 нм Fe на Si(001) соответствует 2.5 монослоям), не образует сплошную пленку, а собирается в островки. Рефлексы (2×1) дает частично разупорядоченная поверхность между островками. После отжига и формирования силицида фон сохранился, но интенсивность (2×1) существенно увеличилась, что говорит о появлении дальнего порядка на кремнии, не занятом островками (рисунок 27 в). Заращивание образца слоем Si привело к восстановлению исходной картины ДМЭ и, соответственно, формированию сплошной эпитаксиальной пленки. Изображение на рисунке 27 г было получено от той части образца, где толщина клина была максимальна. Таким образом, 80 нм

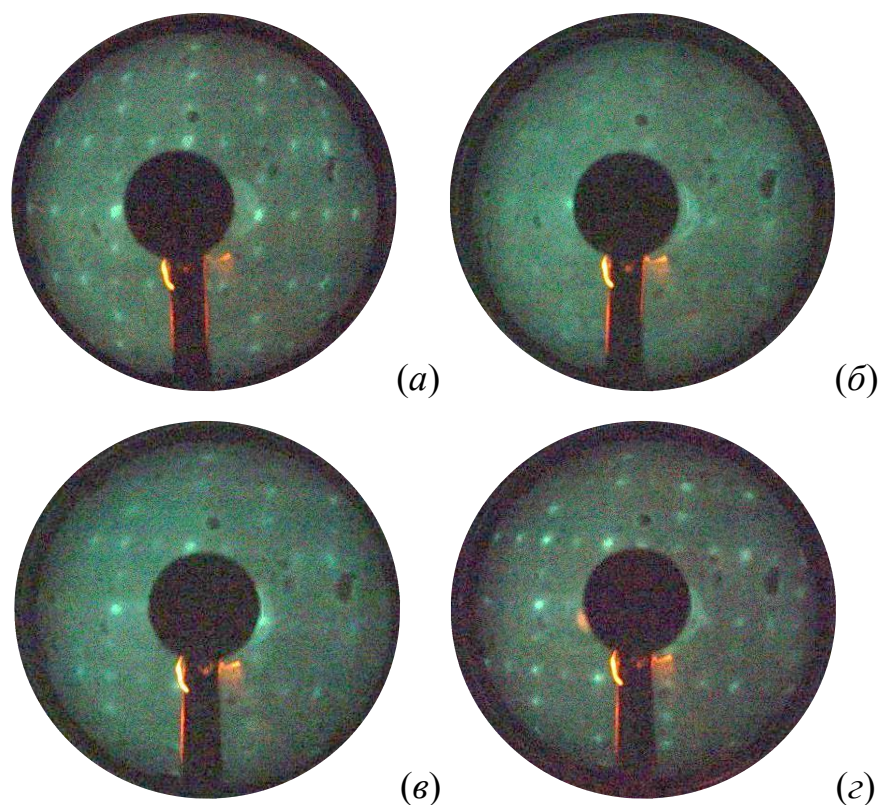


Рисунок 27. Эволюция картин ДМЭ в процессе формирования массива островков $\beta\text{-FeSi}_2$ вторым методом и их зарощивания эпитаксиальным слоем кремния при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ (образец №13). (а) – атомарно-чистая подложка; (б) – после осаждения 0.2 нм железа при КТ; (в) – после отжига $630\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 мин ; (г) – после зарощивания кремнием при $600\text{ }^\circ\text{C}$.

кремния оказалось достаточно для закрытия островков $\beta\text{-FeSi}_2$, выращенных вторым методом.

Изображение поверхности образца №13, снятое в разных его точках вдоль клина, приведено на рисунке 28. Минимальная толщина слоя кремния, оцененная по глубине провалов на поверхности, изображенной на рисунке 28 а, составляет 15 нм . По мере увеличения покрывающего слоя происходит срастание отдельных островков кремния (рисунки 28 б и в). Можно предположить, что проколы, наблюдающиеся на этих рисунках, располагаются над самыми крупными из островков, а преципитация кремния и распространение фронта роста происходит на свободной поверхности подложки между островками. На краю образца с максимальной толщиной кремния (рисунок 28 г) получалось ровная пленка с малой

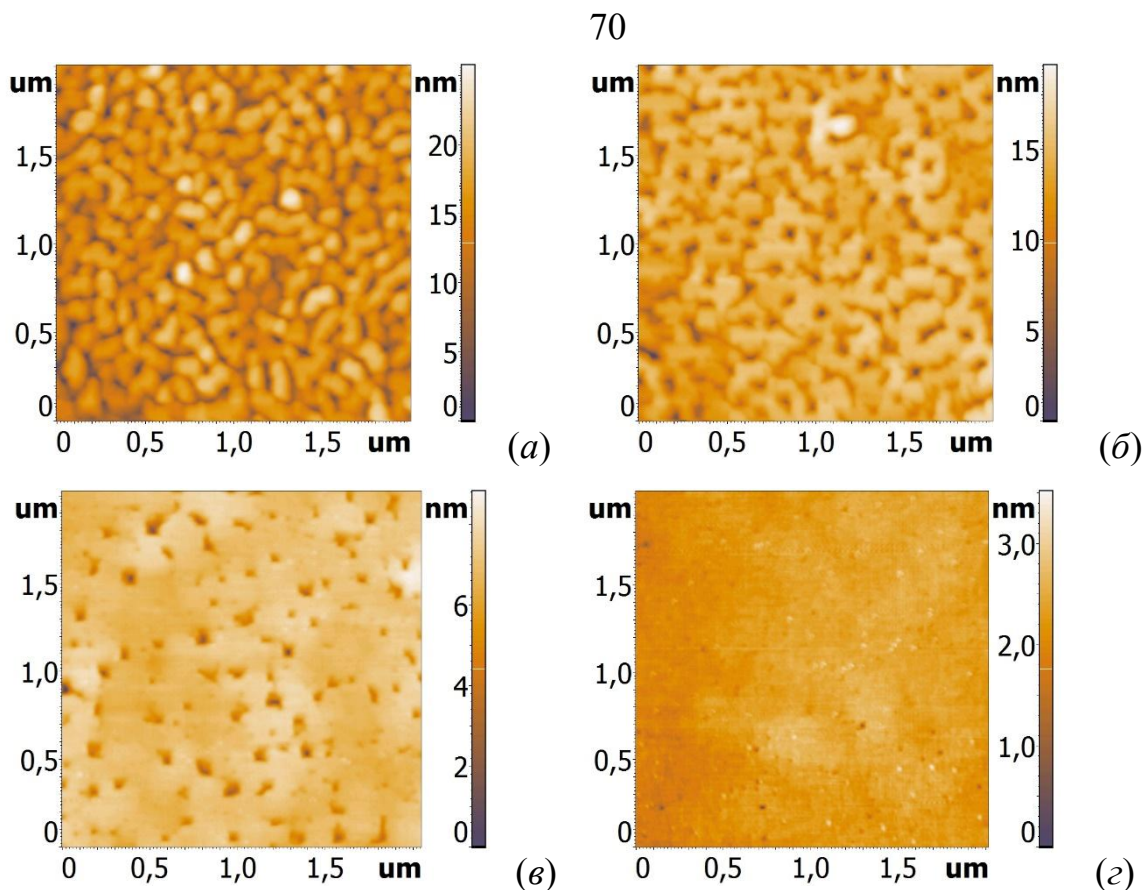


Рисунок 28. АСМ изображения поверхности образца №13 (второй метод), снятые в разных его точках и соответствующие различной толщине осажденного кремния: последовательность от (а) до (д) соответствует утолщению слоя кремния от 15 до 80 нм.

шероховатостью (0.1 нм). Такой результат находится в соответствии с данными дифракционного анализа (рисунок 27 з) и подтверждает формирование сплошного эпитаксиального слоя, полученного методом реактивной эпитаксии 80 нм кремния.

Сильное влияние метода формирования островков $\beta\text{-FeSi}_2$ на результат зарастивания эпитаксиальным кремнием иллюстрирует образец №14 (рисунок 29). Островки силицида железа на этом образце были сформированы первым методом с толщиной осажденного железа 0.8 нм и толщиной покрывающего кремния 200 нм [66]. При толщине кремния в 2.5 раза больше, чем на образце №13, кроме глубоких проколов на поверхности присутствуют островки с размерами 40 нм, высотой 1 нм и концентрацией $2 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$. Если происхождение проколов в образце №14 по аналогии с клином кремния на образце №13 можно объяснить недостаточной

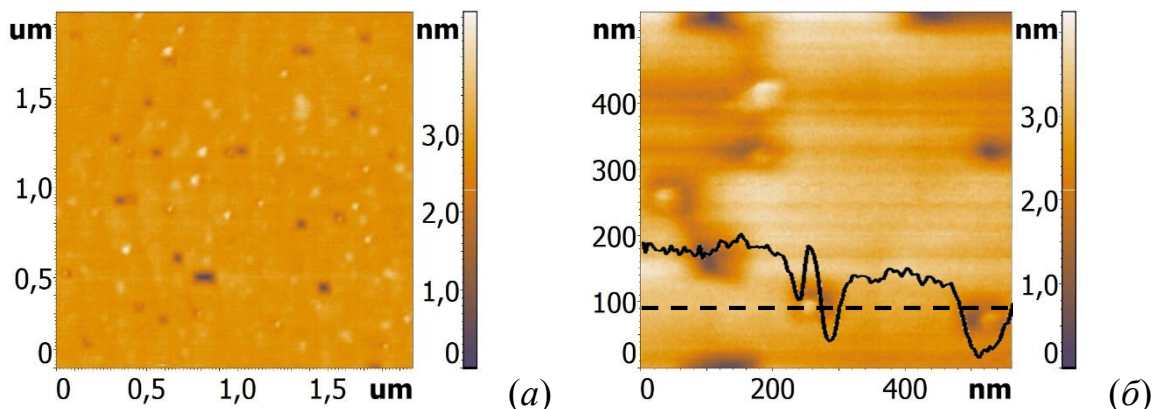


Рисунок 29. АСМ изображения поверхности с островками β -FeSi₂, сформированными на Si(001) первым методом и заращенных 200 нм кремния при температуре 700 °С (образец №14). (а) – общий вид, (б) – увеличенный фрагмент с островками, расположенными в ямках; показан профиль поверхность вдоль пунктирной линии.

толщиной слоя Si, то происхождение островков остается под вопросом из-за того, что абсолютно достоверно определить состав этих островков из-за их малого эффективного объема не представляется возможным. Однако по ряду косвенных признаков можно предположить, что данными островками являются вышедшие на поверхность в ходе заращивания островки β -FeSi₂, а не агрегированный в островки кремний. С одной стороны, при использованных скоростях осаждения кремния (5-15 нм/мин) и температуре эпитаксии 700 °С реализуется послойный рост Si за счет движения ступеней по механизму Франка – ван дер Мерве [67], что подтверждается отсутствием островков на образце №13 (рисунок 28 з). С другой стороны, на это указывает сравнение образцов №14 (рисунок 29 а) и №16 (рисунок 30 в), сформированных при одинаковых условиях, но отличающихся толщиной покрывающего кремния.

Видно, что слоя 400 нм хватает, чтобы закрыть островки, сформированные осаждением 0.8 нм железа первым методом, однако получить гладкую поверхность при этом все еще не удается. Связано это с тем, что непосредственно под

поверхностью образца находятся "всплывающие" островки, формирование эпитаксиального кремния над которыми затруднено из-за различия в постоянных решеток силицида и кремния. В результате на поверхности образуются проколы, располагающиеся над всплывшими островками. На АСМ изображении образца №14 есть островки, занимающие промежуточное положение между частично выращенными и полностью всплывшими. Эти островки видны на поверхности, но находятся в некотором углублении в ямках (рисунок 29 б), что также говорит в пользу движения островков к поверхности при их выращивании.

Серия из образцов №15, 16 и 17 была сформирована для выяснения влияния температуры эпитаксии кремния на кристаллическое совершенство покрывающих слоев поверх островков, выращенных на подложке с ориентацией поверхности (001). Эти образцы выращивались первым методом (реактивная эпитаксия железа при 475 °С), а кремний напылялся при температурах 600, 700 и 800 °С. Толщина железа для формирования силицидных островков в этих образцах составляла 0.8 нм. Исходя из данных, полученных для образца №14, толщина кремния в данной серии была выбрана равной 400 нм (таблица 5). Также, по сведениям из [10] такой толщины было достаточно для выращивания островков дисилицида железа, сформированных при осаждении $d_{Fe}=1.6$ нм.

Сводные данные морфологических параметров поверхности образцов приведены в таблице 6, а анализ АСМ изображения поверхностей образцов – на рисунке 30.

Полученные после завершения ростовых процедур картины дифракции медленных электронов продемонстрировали формирование эпитаксиального кремния разного структурного совершенства. Минимальный фон и наибольшая интенсивность рефлексов наблюдалась от поверхности образца №16 (рисунок 30 з), выращенного при 700 °С. Температура 800 °С для образца №17 также способствовала эпитаксиальному упорядочению сформированной кремниевой поверхности (точечные рефлексы (2×1) , рисунок 30 е). Минимальное эпитаксиальное упорядочение, по данным ДМЭ, наблюдалось на поверхности

образца №15, выращенного при 600 °С (рисунок 30 б). Об этом свидетельствовал сильный фон и слабые рефлексy (2×1).

Прямые данные о структуре поверхности образцов подтвердили предварительные выводы, полученные методом ДМЭ. Для всех образцов наблюдалась сплошная кремниевая пленка с разным количеством дефектов. Наименьшая шероховатость поверхности была у образца №16 (рисунок 30 в), выращенного при температуре 700 °С. Поверхность образца №15, выращенного при 600 °С (рисунок 30 а), представляла собой блочную структуру с хорошо заметными межзеренными границами.

Повышение температуры до 800 °С (образец №17, рисунок 30 д) привело к формированию поверхности с развитым рельефом, образованным кремниевыми террасами, расположенными на разных уровнях и, как следствие, максимальной из трех образцов шероховатостью (таблица 6). На поверхности присутствуют ямы глубиной более 30 нм. Вероятно, в данном случае при использованной скорости осаждения кремния и температуре эпитаксии имеет место не послойный, как в предыдущих двух случаях, а многослойный характер формирования пленки [68].

Несмотря на различающуюся морфологию, поверхность всех образцов имеет общую особенность: наличие проколов разной концентрации и глубины. Отмечено, что с ростом температуры эпитаксии кремния размеры проколов уменьшаются, а их концентрация увеличивается.

Подобный дефект поверхности присутствует на образце №13 при некотором промежуточном покрытии между 15 и 80 нм (рисунок 28 в). Принципиальная разница здесь заключается в том, что образцы №15, 16 и 17 выращивались с покрытием кремния в 5 раз больше, чем №13. И если в последнем случае проколы можно объяснить несросшимся над крупными островками кремнием из-за недостатка его толщины, то использованных 400 нм кремния для последних трех образцов с запасом должно было хватить для полного закрытия островков.

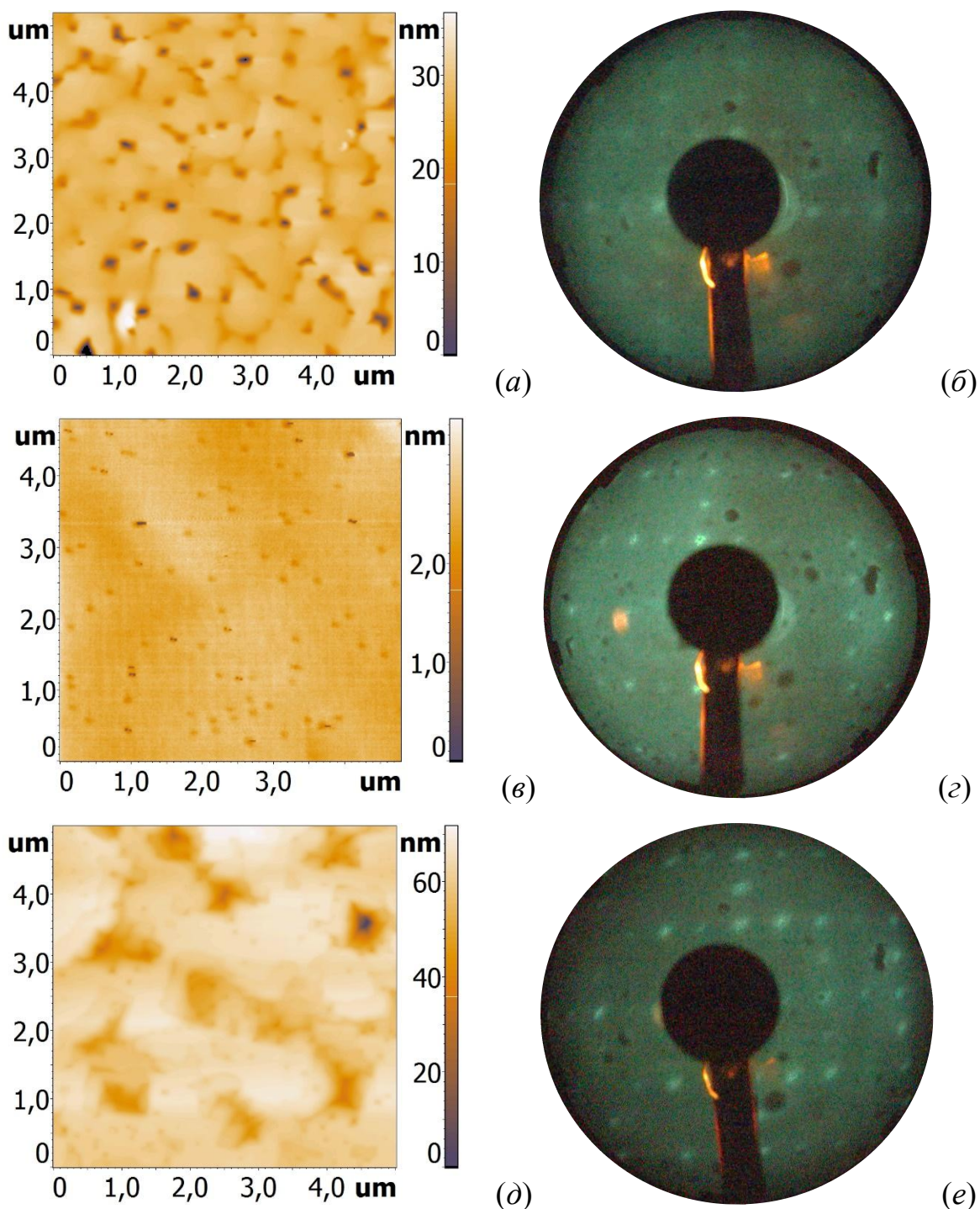


Рисунок 30. АСМ изображения поверхностей и картины ДМЭ от образцов с островками $\beta\text{-FeSi}_2$, сформированными на Si(001) первым методом и выращенных слоем кремния 400 нм при разных температурах. (а), (б) - №15, $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$. (е), (з) - №16; $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$. (д), (е) - №17; $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Чтобы исключить возможность образования дефектов на поверхности эпитаксиального слоя кремния в виде проколов из-за каких-либо особенностей

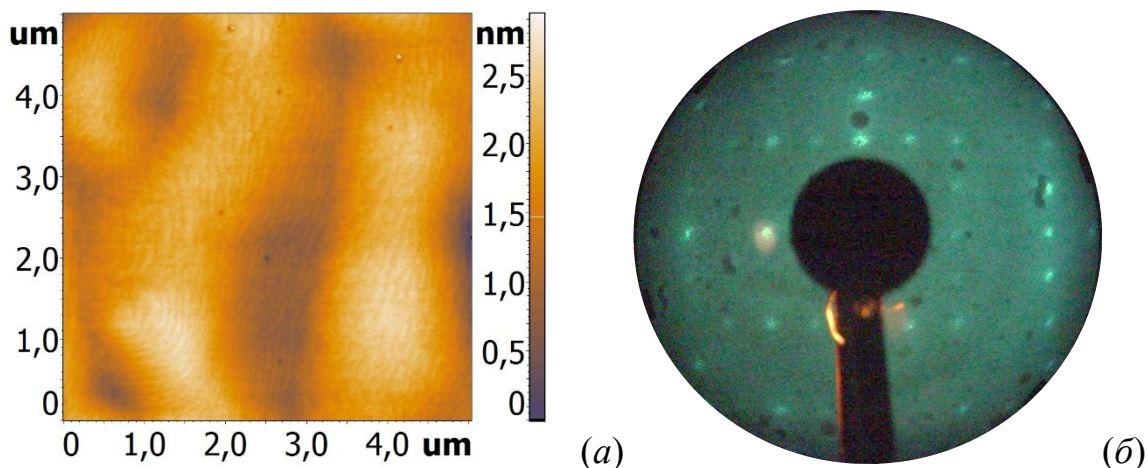


Рисунок 31. АСМ изображение поверхности образца сравнения №18, зарощенного слоем кремния 400 нм при температуре 700 °С (а) и картина ДМЭ от этой поверхности (б).

роста в наших условиях самого по себе кремния, был сформирован образец сравнения №18, который изготавливался из той же пластины кремния, что и остальные образцы и в тех же условиях, за исключением этапа напыления железа и формирования островков $\beta\text{-FeSi}_2$. Поверхность образца после осаждения 400 нм кремния получилась ровной и гладкой со среднеквадратической шероховатостью несколько ангстрем (таблица 6). На образце видны эпитаксиальные кремниевые террасы, распространяющиеся во всех направлениях (рисунок 31 а), которые дают двухдоменную точечную (2×1) картину ДМЭ (рисунок 31 б). Зарегистрированные на поверхности проколы по размерам меньше, чем в остальных образцах, а их плотность ниже на порядок. Таким образом, за появление проколов на поверхности эпитаксиальных слоев отвечают островки силицида, поверх которых они выращены.

В случае применения третьего метода формирования островков FeSi_2 на $\text{Si}(001)$ и использовании для этого 0.8 нм железа, для получения ровной эпитаксиальной поверхности не хватает даже 800 нм кремния [69]. На рисунке 32 представлено АСМ изображение поверхности такого образца №19. Толщина осажденного на него слоя кремния на порядок превосходит толщину на образце №13 (рисунок 28 з), однако на поверхности присутствуют проколы со средней

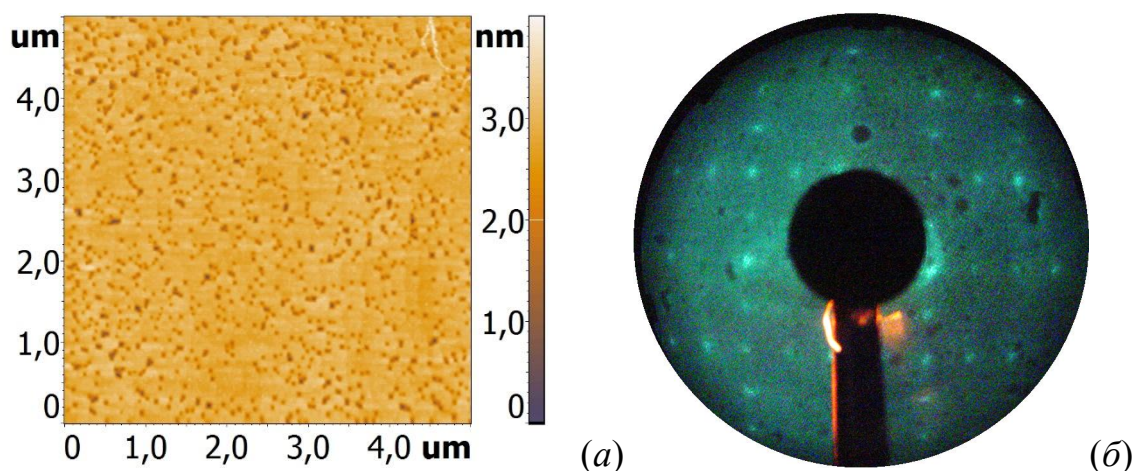


Рисунок 32. АСМ изображение поверхности образца №19 с островками β -FeSi₂, сформированными на Si(001) третьим методом и выращенных при температуре 700 °С, $d_{Si}=800$ нм (а). Картина ДМЭ от этой поверхности (б).

глубиной 1.2 нм, шириной 70 нм и концентрацией 2×10^9 см⁻² (таблица 6). Эпитаксиальность получившегося покрытия подтверждается точечной картиной ДМЭ с рефлексами 2×1 и малой шероховатостью поверхности. На поверхности отсутствуют островки, поэтому покрытия 800 нм достаточно для их полного выращивания.

АСМ изображение поверхностей выращенных образцов с островками β -FeSi₂, сформированными на Si(111) первым и вторым методом, представлено на рисунке 33 [33]. В отличие от образцов, выращенных на подложках (001) с использованием аналогичных толщин железа и кремния, здесь на поверхностях наблюдается большая концентрация островков. Для образца №20, выращенного вторым методом и закрытого слоем кремния 400 нм она достигает 1×10^{10} см⁻² (рисунок 33 а). Для сравнения, на поверхности образца №13, сформированного на подложке (001) (рисунок 28 з) с такой же толщиной железа и слоем кремния в 10 раз меньше, островки полностью отсутствуют. Более крупные островки с меньшей, чем на №20, концентрацией обнаружены на поверхности образца №21, выращенного первым методом (рисунок 33 б). По сравнению с аналогичным образцом №17 на Si(001) (рисунок 30 д), его поверхность менее развита и содержит широкие гладкие ступени со среднеквадратической

шероховатостью между островками не более 0.5 нм. Также на поверхности присутствуют проколы размером в несколько сотен нанометров и глубиной до 50 нм (рисунок 33 б) с концентрацией не более $2 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$. Отличительной особенностью некоторых из таких проколов является наличие в них островков (или нескольких сросшихся островков, как показано на рисунке 33 в). Хорошо заметна шестиугольная огранка краев таких проколов, отражающая гексагональную симметрию поверхности (111).

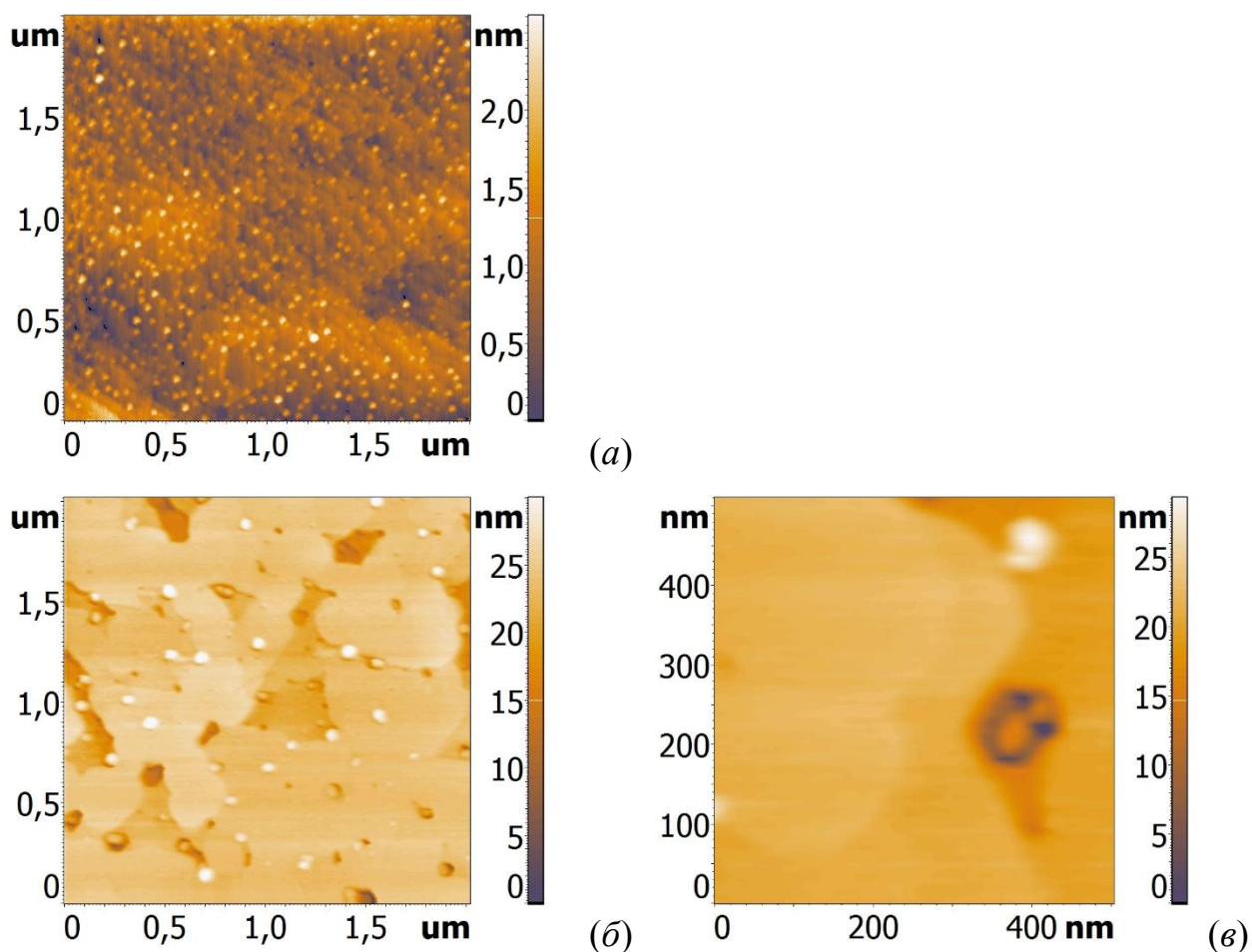


Рисунок 33. АСМ изображения поверхностей зарощенных образцов, сформированных на Si(111). (а) – образец №20, второй метод; (б) и (в) – образец №21, первый метод. На (в) приведен увеличенный фрагмент из (б) со встроенными в прокол островками.

Таблица 6. Морфологические параметры образцов, выращенных эпитаксиальным кремнием.

Образец	Температура роста кремния, °С	Средние размеры проколов: ширина × глубина, нм	Концентрация проколов, ×10 ⁸ см ⁻²	Средний размер островка: диаметр × высота, нм	Концентрация островков, ×10 ⁸ см ⁻²	Среднеквадратическая шероховатость, нм
№15	600	202×14	2	-	-	3.28
№16	700	132×4	4	-	-	0.10
№17	800	66×3	8	-	-	4.88
№18	700	70×1	0.1	-	-	0.40
№14	700	80×1.5	10	40×1	2	0.86
№19	700	70×1.2	20	-	-	0.24
№20	750	-	-	40×1.5	100	0.36
№21	800	250×50	2	150×7.5	4	0.50

Изображение планарного среза образца №21, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии, представлено на рисунке 34. Хорошо видно, что выращенные островки трансформировались в кристаллиты с преимущественной шестиугольной огранкой. Именно такая огранка определяет ориентацию краев проколов с находящимися там всплывшими кристаллитами β-FeSi₂ (рисунок 33 в). Преимущественные размеры кристаллитов составляют 50×25 нм, а концентрация в плоскости сечения порядка 2×10⁹ см⁻². С учетом малых размеров и кристаллической природы данных образований в дальнейшем будем называть их нанокристаллитами.

Упорядоченная структура кристаллитов подтверждается картиной Муара, возникающей в результате интерференции между плоскостями кремния и

кристаллита, имеющими близкий период [70]. В общем случае период картины Муара определяется следующим образом:

$$D = \frac{d_1 d_2}{\sqrt{d_1^2 + d_2^2 - 2d_1 d_2 \cos\varphi}}, \quad (6)$$

где d_1 и d_2 – периоды плоскостей, φ – угол между ними.

В нашем случае видно, что кристаллиты имеют три преимущественных ориентации (рисунок 34 б), причем длинная сторона ориентирована вдоль плоскостей семейства $\{112\}$ в кремнии с углом разориентации около 1° . Этот вывод был сделан из анализа Фурье-преобразования (рисунок 34 з) и фотографии НК, от которого оно было выполнено (рисунок 34 в). Таким образом, наблюдаемая интерференционная картина является изображением ротационного Муара, возникающего от плоскостей в НК и кремниевых плоскостей семейства $\{110\}$. Принимая угол φ между этими плоскостями равным нулю, и учитывая, что период картины Муара на рисунке 34 б составляет $D=3.8\pm 0.05$ нм, а также $d_1=d_{\text{Si}[110]}=0.38402$ нм, получим $d_2=0.34877\pm 0.0004$ нм. Эта величина удовлетворительно совпадает с величиной межплоскостного расстояния в $\beta\text{-FeSi}_2$ в направлении $[021]$.

Латеральные размеры островков $\beta\text{-FeSi}_2$ (таблица 6) и размеры продольного сечения сформировавшихся из них НК достаточно хорошо совпадают, однако плотность нанокристаллитов на рисунке 34 а в шесть раз меньше, чем островков на незарощенной поверхности (рисунок 3). Информация, которую можно получить только из изображения продольного среза недостаточна для объяснения причин такой разницы, однако, как будет показано в разделе 3.1.2 с привлечением данных поперечных сечений просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), после зарощивания кремнием нанокристаллиты активно мигрируют вслед за фронтом роста эпитаксиального кремния и оказываются распределенными в его объеме. В результате плотность нанокристаллитов в плоскости сечения становится меньше, чем плотность исходных островков.

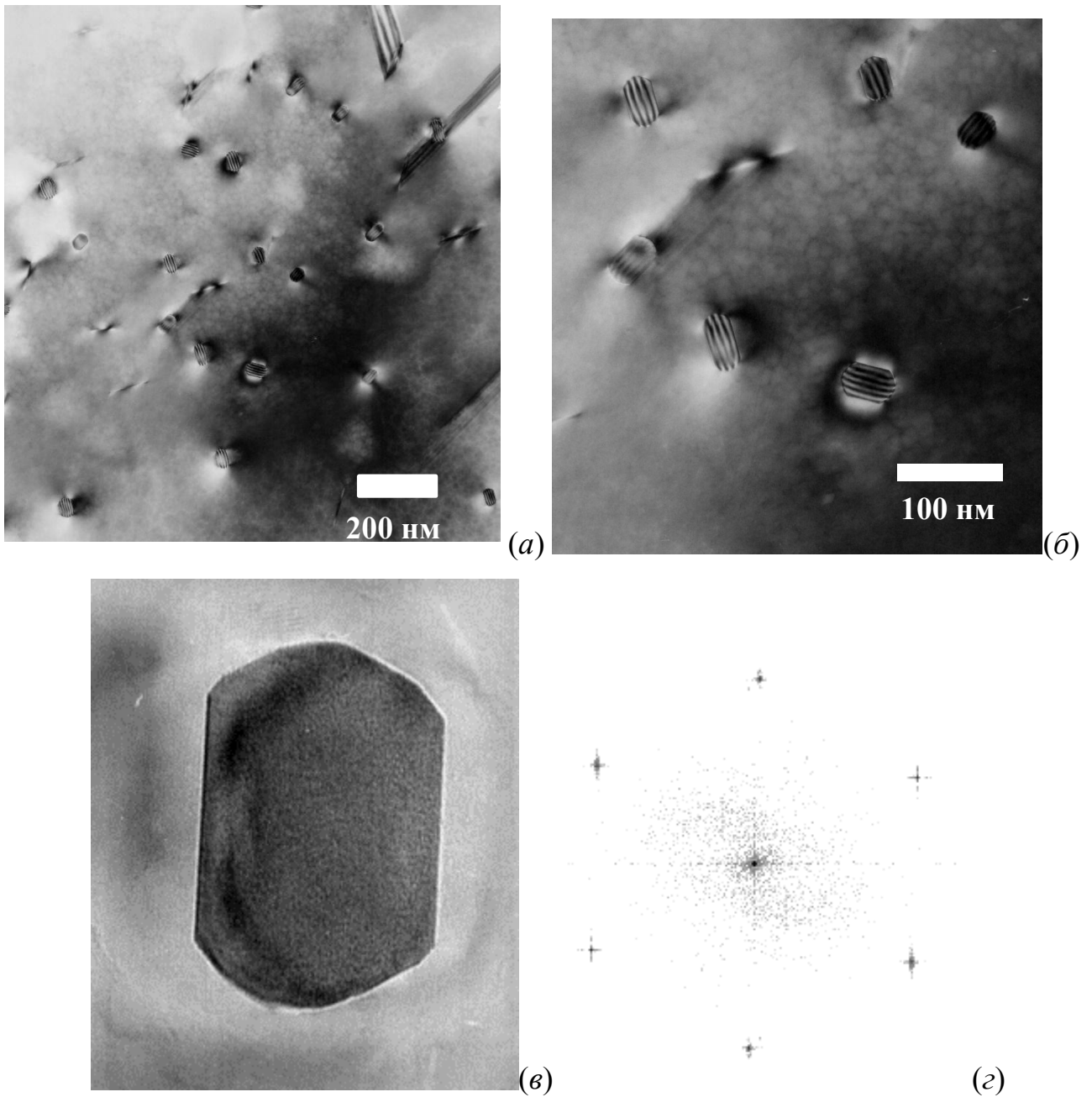


Рисунок 34. ПЭМ изображение планарного сечения выращенного образца №21 с островками β -FeSi₂, сформированными на Si(111) первым методом. (а) – общий вид образца; (б) – увеличенное изображение, иллюстрирующее возможные варианты ориентации встроенных нанокристаллитов. Изображение нанокристаллита β -FeSi₂ (в) и Фурье-преобразование, полученное от кремниевой решетки на этом изображении (г). Направление электронного пучка совпадает с Si[111].

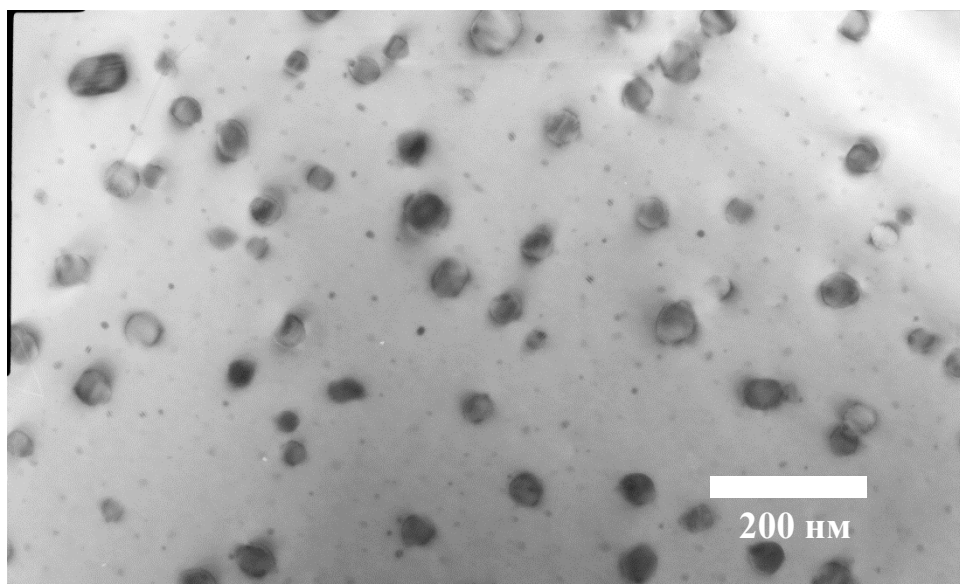


Рисунок 35. ПЭМ изображение образца №17: Si(001), первый метод, $d_{\text{Fe}}=0.8$ нм, $d_{\text{Si}}=400$ нм.

Коалесценции мелких островков, сформированных на Si(001), в процессе зарастивания кремнием на этой поверхности происходит менее интенсивно. Об этом свидетельствуют данные изображений планарных срезов, полученных методом ПЭМ. На рисунке 35 приведено обзорное ПЭМ изображение образца №17, сформированного на кремнии с ориентацией (001). В отличие от образца, сформированного на Si(111), в выращенном слое кремния полностью отсутствуют дислокационные дефекты, что объясняется более высокой температурой зарастивания образца.

Видно, что в объем образца встроены крупные и мелкие нанокристаллиты округлой формы. Концентрация крупных НК в плоскости сечения ПЭМ составляет 5×10^9 см⁻², а их средний диаметр 50 нм. Концентрация мелких НК, определенная по рисунку 35, составляет 7×10^{10} см⁻², а средний размер 6 нм. Сделанные оценки очень хорошо совпадают с параметрами незарастивших островков, сформированных при аналогичных условиях на образце №3 (рисунок 4 б и таблица 2). Также данные ПЭМ образца №17 коррелируют с изображением его поверхности (рисунок 30 д), на которой отсутствуют всплывшие островки. Таким образом, все островки, сформированные методом реактивной эпитаксии 0.8 нм

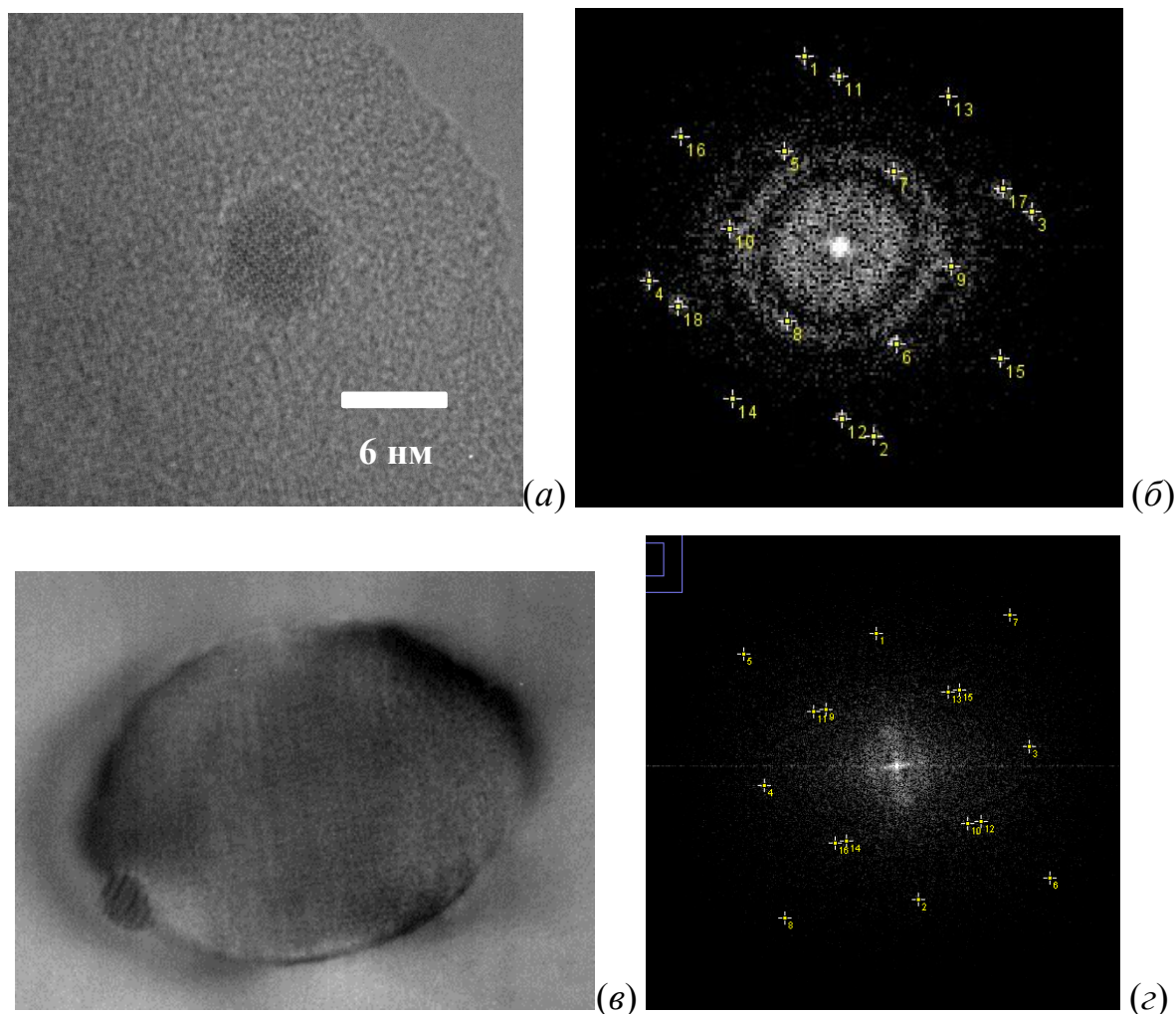


Рисунок 36. ВРПЭМ изображения типичных представителей нанокристаллитов, обнаруженных в объеме образца №17: (а) – мелкий; (в) – крупный. (б) и (г) – Фурье-преобразование от (а) и (в), соответственно. Ось электронного пучка совпадает с направлением Si[001].

железа, удалось полностью зарастить эпитаксиальным слоем кремния толщиной 400 нм.

По результатам анализа изображений просвечивающей электронной микроскопии с высоким разрешением (ВРПЭМ) нанокристаллитов, сформированных в объеме образца №17 (рисунок 36 а), установлено, что мелкие НК представляют собой полупроводниковый дисилицид железа β -FeSi₂. Эпитаксиальное соотношение, определенное из анализа Фурье-изображения (рисунок 36 б), соответствует β -FeSi₂(100)||Si(111), что является одним из вариантов эпитаксиального встраивания этого дисилицида в кремний [71].

На рисунке 36 в приведено изображение крупного НК, к которому примыкает мелкий. Определенная выше как $\beta\text{-FeSi}_2$ структура мелких нанокристаллитов в данном образце подтверждается наблюдающимися на рисунке 36 в на малом нанокристаллите интерференционными полосами Муара. Хорошо видно, что малый и большой кристаллиты имеют четкую границу, что может указывать на их разную структуру. Это предположение прямо подтверждается данными, полученных из анализа Фурье-преобразования от крупного НК (рисунок 36 з). Межплоскостные расстояния, полученные из этого рисунка, соответствуют гранецентрированной кубической ячейке обогащенного железом силицида Fe_3Si с эпитаксиальным соотношением решеток $\text{Fe}_3\text{Si}(001)\|\text{Si}(001)$ и $\text{Fe}_3\text{Si}[100]\|\text{Si}[010]$. Кристаллическая решетка Fe_3Si релаксирована и имеет высокую плотность двойниковых дефектов с плоскостью, параллельной плоскости $\text{Si}(110)$.

Измерение электрофизических параметров образцов с островками $\beta\text{-FeSi}_2$, сформированными на $\text{Si}(001)$ было выполнено как до, так и после их заращивания эпитаксиальным кремнием. По данным Холловских измерений основными носителями заряда в этих образцах являются дырки. Этот результат находится в соответствии с большинством известных из литературы данных, касающихся типа проводимости нелегированного полупроводникового дисилицида железа [72; 73; 74]. На рисунке 37 представлены температурные зависимости подвижности дырок в образцах с незаращенными и заращенными островкам $\beta\text{-FeSi}_2$; также для сравнения приведена зависимость для подложки, на которой выращивались образцы.

Видно, что в температурной области истощения примесей (320 – 490 К) подвижности мало отличаются для всех образцов, однако при комнатной температуре подвижность дырок в образце с незаращенными островками меньше, чем в подложке и заращенном образце. Характер зависимости подвижности описывается как $\mu \sim T^{-1.16}$, что означает суперпозицию вкладов в рассеяние в этом диапазоне акустических фононов и нейтральных примесей [75].

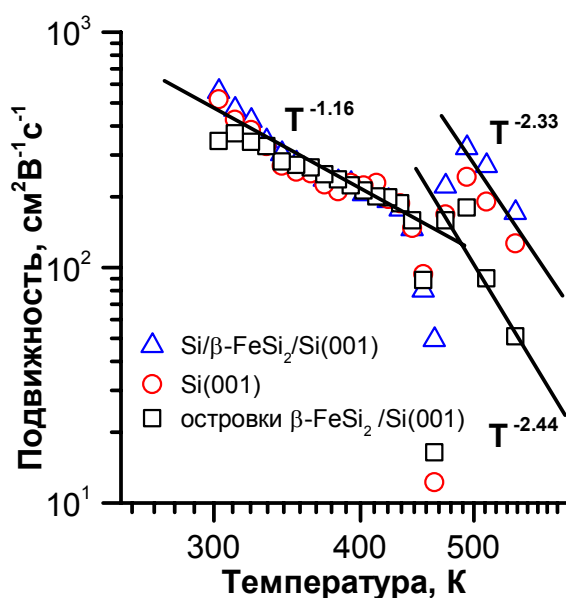


Рисунок 37. Зависимость холловской подвижности от температуры для чистого кремния, образца с незаращенными и заращенными островкам β -FeSi₂.

Переход в область собственной проводимости происходит в исследованных структурах при температуре 460 К и определяется в основном удельным сопротивлением подложки (4.5 Ом×см) [76]. В этом диапазоне (490-540 К) наблюдается существенное уменьшение подвижности в образце со сформированными островками дисилицида железа, что вызвано дополнительным рассеянием электронов на новых рассеивающих центрах. Изменение подвижности с температурой в этом образце определяется соотношением $\mu \sim T^{-2.44}$, в то время как для чистой подложки в области собственной проводимости наблюдалась зависимость $\mu \sim T^{-2.33}$. Рассеяние может происходить как на точечных дефектах на поверхности (повышенная шероховатость на разупорядоченной поверхности [77]) так и в поле области пространственного заряда, возникшего под островками β -FeSi₂ из-за их перезарядки [39].

После заражения эпитаксиальным кремнием островков β -FeSi₂ наблюдается увеличение подвижности основных носителей заряда как при комнатной температуре, так и в области собственной проводимости. Наклон кривой подвижности от температуры для этого образца совпадает с наклоном для чистого кремния, что означает исчезновение или уменьшение влияния

рассеивающих центров. Влияние встроенных в эпитаксиальный кремний нанокристаллитов железа на транспорт зарядов в образце может быть определен при охлаждении до гелиевых температур [78].

2.1.2 Изучение зарастивания кремнием островков β -FeSi₂, сформированных на модифицированной поверхности Si(111)

Покрывающие слои кремния поверх массивов островков полупроводникового дисилицида железа выращивались методом эпитаксии 200-400 нм кремния со скоростью 6 нм/мин при температуре 800 °С [33]. После зарастивания кремнием толщиной 200 нм островков дисилицида железа, сформированных на 7×7-Cr, была получена яркая картина ДМЭ с рефlekсами 7×7, сравнимыми по интенсивности с рефlekсами от чистой поверхности, что свидетельствует о хорошем эпитаксиальном упорядочении покрывающего слоя. По данным АСМ (рисунок 38 а) поверхность получилась довольно гладкая (среднеквадратическая шероховатость составляет 3.5 нм). На ней присутствуют островки с латеральными размерами 50×80 нм, высотой 30 нм и концентрацией 4×10^8 см⁻². Количество островков здесь совпадает с их количеством на незарастившем образце, однако островки получились более высокие. Концентрация ямок на поверхности также увеличилась до 8×10^8 см⁻² (рисунок 38 б). Хорошо видно, что внутри ямок расположен вытянутый островок, в 2-3 раза превышающий размер островка на поверхности. Встроенные в ямки островки и края ямок, их обрамляющие, имеют шестиугольную огранку. Эпитаксиальное встраивание островков, расположенных в таких углублениях, подтверждается их преимущественной ориентацией с углом между длинными сторонами островков 60° (рисунок 38 б, островки в центре и в левом верхнем углу).

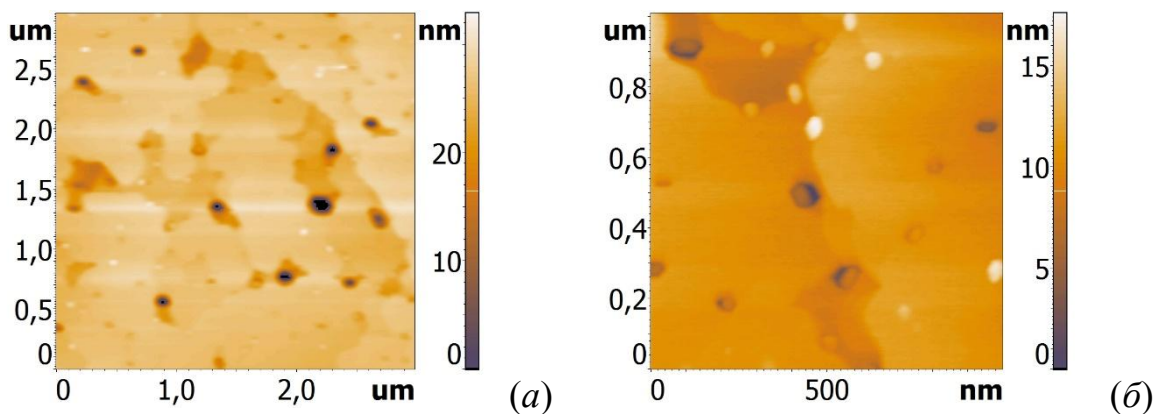


Рисунок 38. АСМ изображение поверхности выращенного образца с островками β -FeSi₂, сформированными на поверхностной реконструкции 7×7 -Cr; толщина слоя кремния 200 нм, температура роста 800 °С. (а) – общий вид поверхности, (б) – увеличенное изображение ямок с ограниченными стенками разной ориентации.

Аналогично рассмотренной в разделе 2.1.1 поверхности Si(001), появление проколов и островков на поверхности выращенного образца с ориентацией поверхности Si(111) объясняется эффектом всплытия НК. В зависимости от размеров нанокристаллитов они могут всплыть полностью, частично или остаться выращенными в объеме кремния. Дополнительная температурная обработка должна повлиять на морфологию образца: частично всплывшие, находящиеся на дне ямок нанокристаллиты должны выйти на поверхность. Кроме того, отжиг образца должен привести к уменьшению плотности дислокаций в эпитаксиальном слое кремния, большое количество которых было обнаружено в выращенном образце. Из рисунка 34 а плотность дислокаций была оценена на уровне 5×10^8 см⁻².

После отжига при температуре 800 °С в течение 12 часов (рисунок 39) было обнаружено, что такая процедура действительно способствует сегрегации нанокристаллитов на поверхности эпитаксиального слоя кремния. Шероховатость образца увеличилась до 1.2 нм из-за наличия большого количества ограниченных островков β -FeSi₂, вышедших на поверхность в ходе отжига. Разупорядочение поверхности было подтверждено затуханием рефлексов 1×1 на картине ДМЭ после

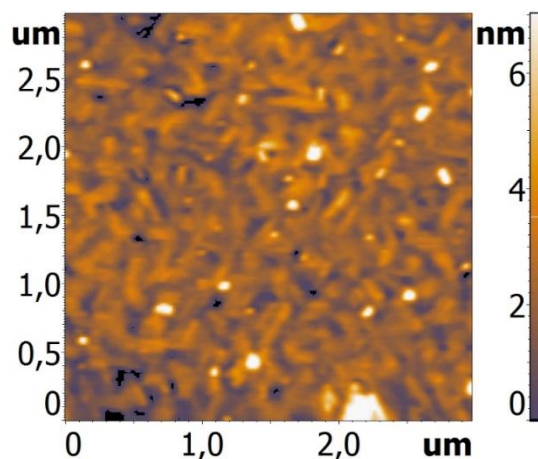


Рисунок 39. АСМ изображение поверхности зарощенного образца с островками β -FeSi₂, сформированными на реконструкции 7×7 -Cr и дополнительно отожженного при температуре 800 °C в течение 12 часов.

отжига. По сравнению с не отожженным образцом, концентрация островков увеличилась до 28×10^8 см⁻². Островки приобрели хорошо заметную вытянутую форму. Длина некоторых из них составляет 200 нм при ширине 60 нм и высоте 2 нм. Возможно, это связано с особенностями кристаллизации β -FeSi₂ на поверхности Si(111) из-за присущих этой системе несоответствий решеток в плоскости поверхности. Решетка β -FeSi₂[110] больше на 5.3% (или 5.5%) относительно направления Si[1-12] и β -FeSi₂[010] меньше на 1.4% (или 2% в зависимости от того, какой плоскостью она сопрягается с кремнием) в направлении Si[110]. Аналогичный эффект наблюдался в [79], где методом сканирующей туннельной микроскопии на Si(110) были обнаружены нанопроволоки дисилицида железа β -FeSi₂, сформированного реактивной эпитаксией при 700-800 °C.

Заращивание островков β -FeSi₂, сформированных на реконструкции $\sqrt{3}\text{Cr}$, выполнялось кремнием толщиной 400 нм. По завершении ростовой процедуры от пленки была получена ДМЭ 7×7 с малым уровнем фона. Гладкий эпитаксиальный слой кремния между островками был зарегистрирован и методом АСМ (рисунок 40). Среднеквадратическая шероховатость поверхности в этих областях составляет 0.5 нм. На поверхности присутствуют беспорядочно распределенные мелкие островки с латеральными размерами 20×60 нм, высотой 5 нм и

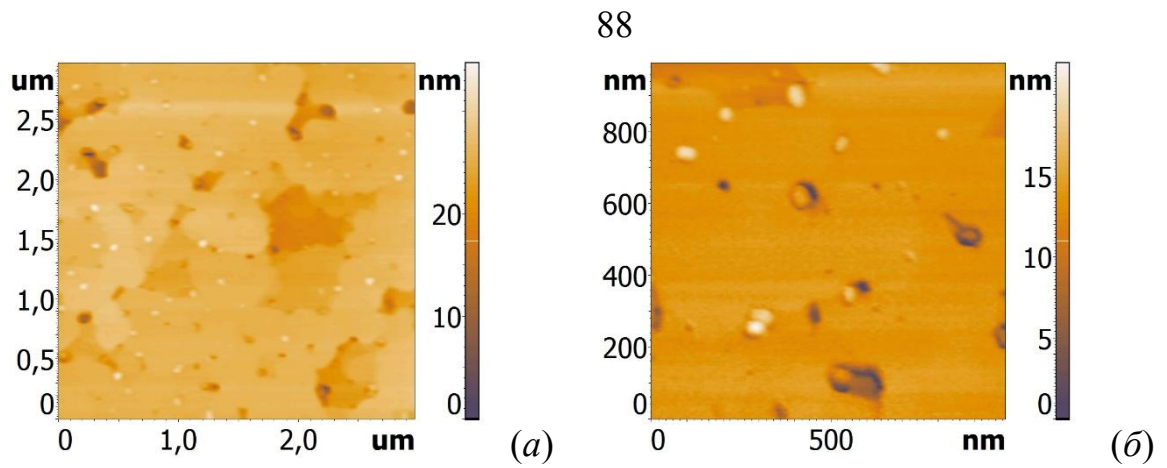


Рисунок 40. АСМ изображение поверхности заращенного образца с островками $\beta\text{-FeSi}_2$, сформированными на реконструкции $\sqrt{3}\text{Cr}$; толщина слоя кремния 400 нм, температура роста 800 °С. (а) – общий вид поверхности, (б) – увеличенное изображение островков и проколов с НК внутри.

концентрацией $7 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$ (рисунок 40 а). Кроме таких выдающихся над поверхностью островков на образце есть нанокристаллиты, заглубленные в покрывающем слое кремния на разную глубину (рисунок 40 б). Такие НК расположены в больших углублениях на поверхности. Кроме больших, на поверхности также присутствуют малые проколы с диаметром не более 50 нм. Предполагается, что под ними находятся частично заращенные кремнием НК. Соотношение больших углублений с нанокристаллитами в них и малых проколов примерно одинаковое, а их общая концентрация $4 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$.

Параметры поверхности всех заращенных кремнием образцов сведены в таблицу 7. В экспериментах по заращиванию островков кремнием использовались толщины покрывающего слоя 200 и 400 нм. С учетом средней высоты островков $\beta\text{-FeSi}_2$ даже минимальное из этих покрытий должно было полностью закрыть островки. Тем не менее, на поверхности покрывающего слоя всех образцов, сформированных на кремнии Si(111), наблюдается достаточно высокая концентрация всплывших островков. Дополнительный высокотемпературный отжиг приводит к появлению большого количества крупных НК на поверхности из-за сегрегации и коалесценции мелких.

Таблица 7. Параметры поверхностей образцов после заращивания кремнием островков β -FeSi₂, сформированных на реконструированной поверхности кремния.

Состояние поверхности кремния	Толщина слоя Si, нм	Латеральные размеры островков, нм	Высота островков, нм	Концентрация островков, $\times 10^8 \text{ см}^{-2}$	Концентрация проколов, $\times 10^8 \text{ см}^{-2}$	Шероховатость, нм
Si(111)-7 \times 7	400	120 \times 200	5-10	3	2	0.4
(7 \times 7)-Cr	200	50 \times 80	30	5	8	0.5
(7 \times 7)-Cr + отжиг	200	60 \times 200	2	28	-	1.2
$\sqrt{3}$ Cr	400	20 \times 60	5	7	4	0.6

Во всех случаях покрывающие слои кремния получились эпитаксиальными с низкой шероховатостью, однако при заращивании островков, сформированных на реконструкциях (7 \times 7)-Cr и $\sqrt{3}$ Cr, поверхность образца между островками содержит обширные долины и широкие террасы (рисунки 38 и 40). Вероятно, это связано с нарушением однородности фронта роста кремния, который начинается не от всей поверхности одновременно, а при некотором покрытии смыкается над областями, занятыми поверхностной реконструкцией.

2.2 Нанокompозитные кремниевые структуры на основе дисилицида хрома

2.2.1 Изучение процесса встраивания островков CrSi_2 в кремний с ориентацией поверхности (111)

Определение оптимальной температуры формирования слоя кремния поверх предварительно сформированных наноразмерных островков CrSi_2 было выполнено с использованием покрытия Si 50 нм и двух фиксированных температур его эпитаксии, равных 700 и 750 °С. Островки дисилицида хрома в этих экспериментах формировались осаждением слоя хрома толщиной 0.06 нм [80].

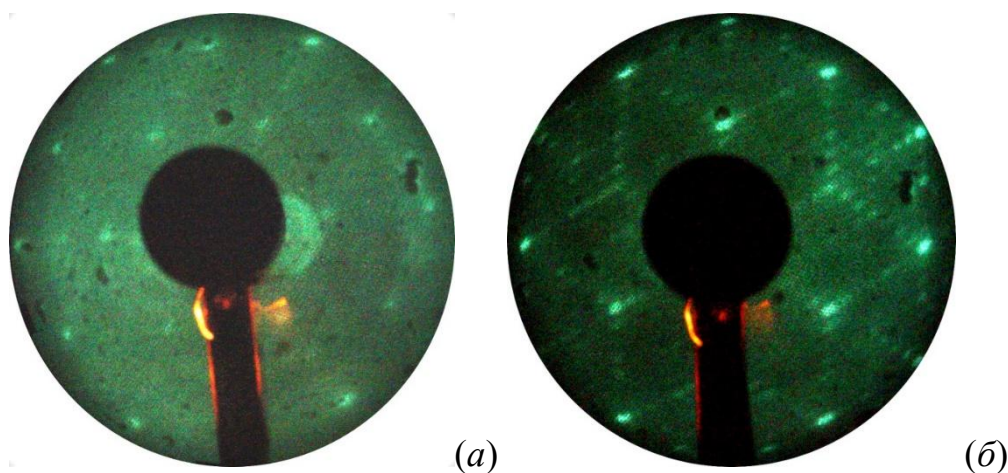


Рисунок 41. Картины дифракции медленных электронов ($E_p=104$ эВ) от поверхности кремния с островками CrSi_2 ($d_{\text{Cr}}=0.06$ нм, $T_{\text{Si}}=500$ °С) – (a) и от эпитаксиального слоя кремния поверх этих островков ($d_{\text{Si}}=50$ нм, $T_{\text{Si}}=750$ °С) – (б).

По данным ДМЭ после формирования наноразмерных островков CrSi_2 на поверхности наблюдалась картина $\text{Si}(111)1\times 1$ с увеличенным фоном (рисунок 41 a), что соответствует частичному разупорядочению поверхности кремния между островками из-за вовлечения кремния в зону реакции за счет поверхностной диффузии и коррелирует с морфологией поверхности, зарегистрированной АСМ (рисунок 11 a).

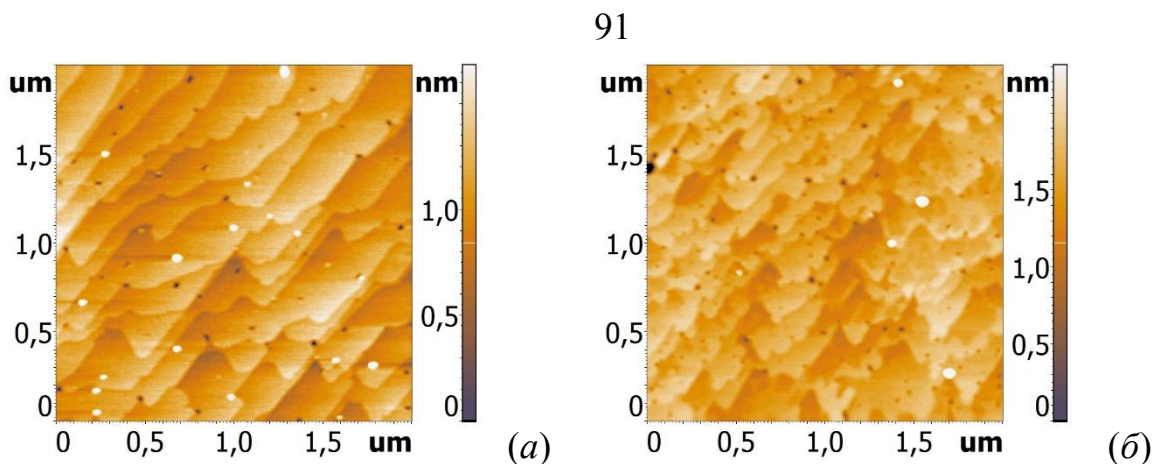


Рисунок 42. АСМ изображения поверхности образцов с зарощенными островками CrSi_2 кремнием толщиной 50 нм при температуре 750 и 700 °С – (a) и (б), соответственно.

Осаждение кремния при всех температурах подложки приводило к восстановлению картины $\text{Si}(111)7\times 7$, что свидетельствует об его эпитаксиальном росте поверх островков CrSi_2 . Однако максимальная интенсивность рефлексов 7×7 и минимальный фон соответствовал температуре подложки 750 °С (рисунок 41 б). Исследования морфологии поверхности зарощенных образцов методом АСМ показали, что наиболее гладкая монокристаллическая пленка кремния со среднеквадратичной шероховатостью 0.212 нм была получена при 750 °С (рисунок 42 а). При температуре эпитаксии кремния 700 °С наблюдалось незначительное увеличение рельефа поверхности, что отразилось в увеличении шероховатости до 0.245 нм (рисунок 42 б). В целом это соответствует некоторому разупорядочению на поверхности за счет существования невстроенных атомов и кластеров и некоторой плотности проколов глубиной 2-4 нм.

На основе полученных результатов для роста кремния поверх островков дихлорида хрома в дальнейшем использовалась температура эпитаксии 750 °С, скорость осаждения кремния 3-4 нм/мин и толщина слоя кремния 100 нм. Эта величина в два раза больше, чем использованная для определения оптимальной температуры формирования покрывающего слоя Si. Данный выбор был обусловлен тем, что на поверхности образца со слоем кремния 50 нм поверх островков CrSi_2 , выращенных с использованием 0.06 нм хрома, были обнаружены проколы с

концентрацией на поверхности около $8 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$. Было предположено, что они появляются над нанокристаллитами CrSi_2 , поверх которых кремний срастись не успел. С учетом того, что впоследствии планировалось увеличить толщину хрома для формирования островков силицида, толщина покрывающего кремния также была увеличена.

Основная цель исследований на данном этапе – получение эпитаксиальных пленок кремния поверх островков дисилицида хрома и проверка влияния толщины слоя хрома на морфологию и структуру пленок кремния. Для этого островки CrSi_2 формировались путем осаждения разных порций хрома на подложку при температуре $500 \text{ }^\circ\text{C}$ и заращивались слоем кремния толщиной 100 нм при температуре $750 \text{ }^\circ\text{C}$. В данных экспериментах использовались толщины хрома 0.1 , 0.3 , 0.6 и 1.5 нм [81].

После заращивания кремнием островков CrSi_2 картина, соответствующая сверхструктуре $\text{Si}(111)7 \times 7$ и характерная для атомарно-чистой поверхности кремния наблюдалась для всех использованных толщин хрома (рисунок 43 *a*). Это говорит об эпитаксиальном росте кремния и о возможном гетероэпитаксиальном встраивании наноразмерных островков CrSi_2 в кристаллическую решетку кремния и превращению их в процессе встраивания в нанокристаллиты, аналогично случаю формирования НК полупроводникового дисилицида железа $\beta\text{-FeSi}_2$, эпитаксиально встроенных в кремниевую матрицу на подложках с ориентацией (001) и (111) , описанному в разделе 2.1.1.

Рассмотрим морфологию образцов после роста кремния (рисунок 43 *б-е*). Пленки кремния являются сплошными, но имеют некоторое количество дефектов в виде ямок и островков, которое изменяется немонотонно от толщины слоя хрома (рисунок 44). Плотность ямок максимальна ($4 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$, рисунок 44 *a*, вставка) при минимальной толщине осажденного слоя хрома и совпадает с плотностью наноразмерных островков после двухминутного отжига при $750 \text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 12 *a*).

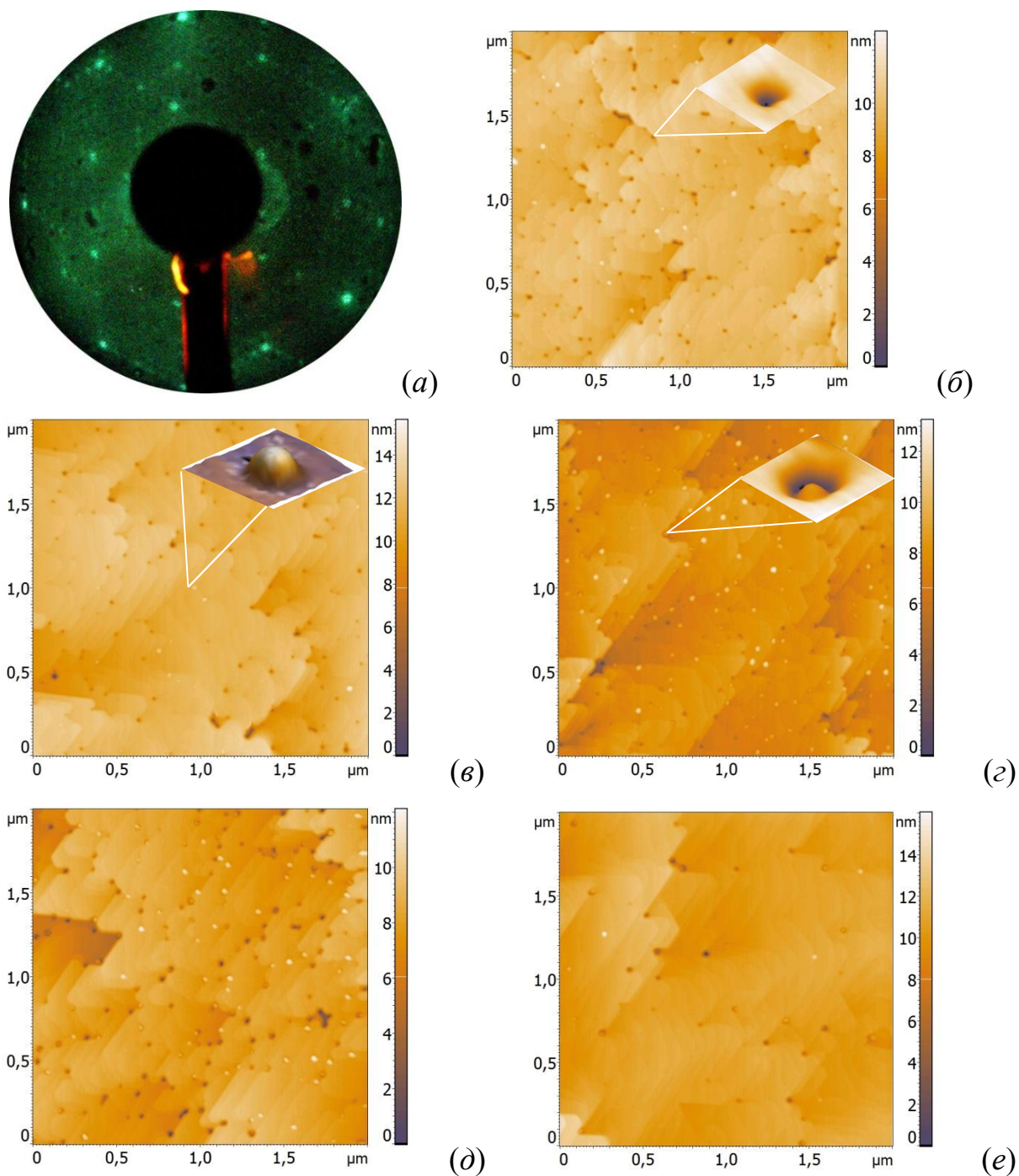


Рисунок 43. Картина ДМЭ после роста кремния толщиной 100 нм поверх островков CrSi₂ (a); АСМ изображения поверхностей образцов с осажденным при 750 °С кремнием поверх островков CrSi₂ на Si(111) с различными толщинами хрома: (б) - 0.1 нм, (в) - 0.3 нм, (г) - 0.6 нм, (д) - 1.0 нм и (е) - 1.5 нм. На вставках приведены увеличенные изображения характерных дефектов поверхности: ямки, островки, островки в ямках.

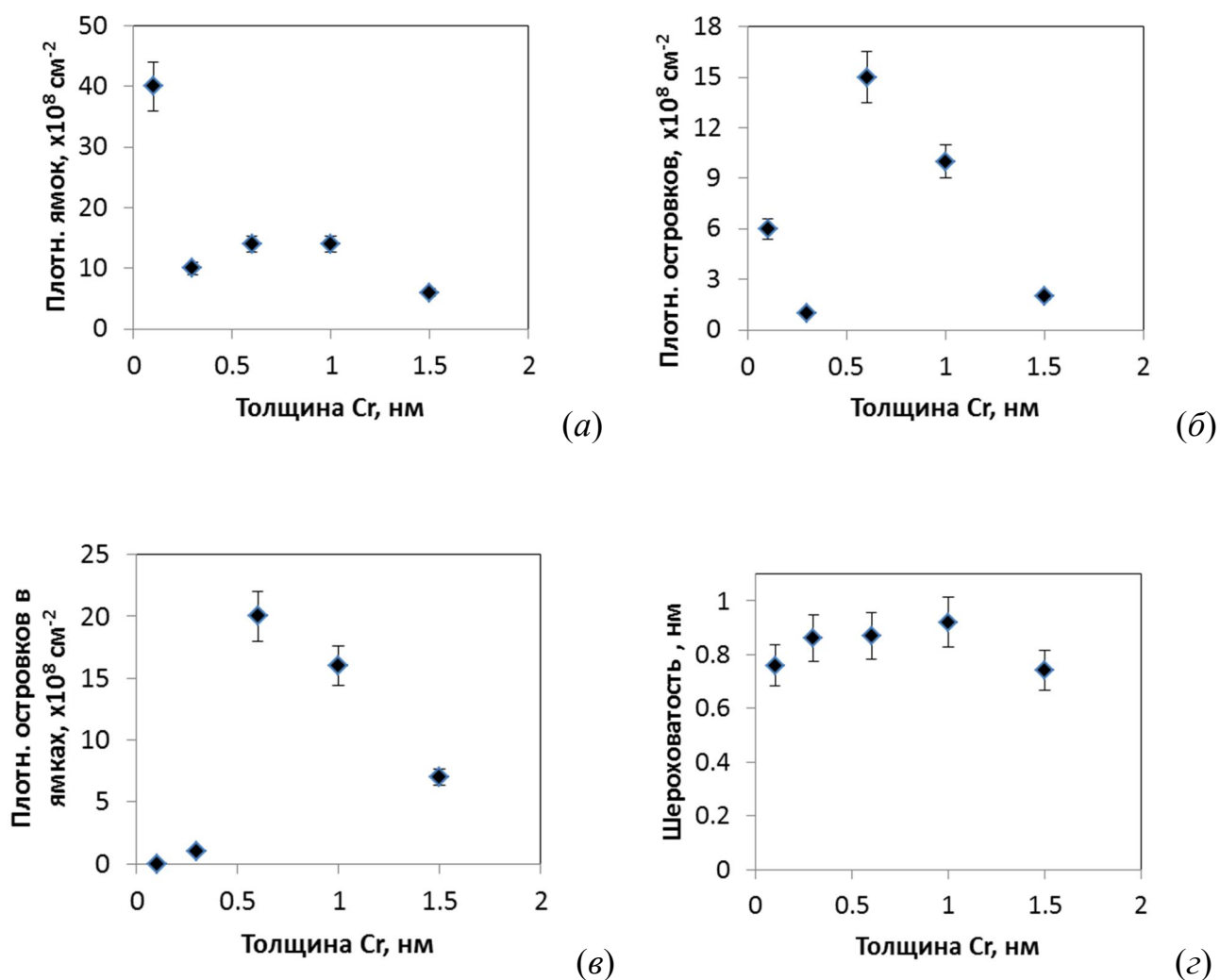


Рисунок 44. Зависимости от толщины осажденного хрома плотности ямок (а), островков на ровной поверхности (б), островков в ямках (в) и среднеквадратической шероховатости поверхности выращенных образцов (г). Островки на ровной поверхности идентифицированы как скопления нестроившегося в эпитаксиальный слой кремния, а островки в ямках – как вышедшие на поверхность нанокристаллиты CrSi_2 .

Во всех образцах размеры ямок составляют 20-25 нм и глубину 6-8 нм (рисунок 43 в, вставка). Характерные латеральные размеры островков 30-35 нм, а

высота – 3-4 нм. Максимальная плотность дефектов на поверхности наблюдается для образца, сформированного с использованием 0.6 нм хрома.

При толщинах хрома 0.6 нм и более (рисунок 43 *з*, вставка) на поверхности пленки кремния появляются островки, находящиеся в ямках. Максимальная плотность островков на ровной поверхности и островков, расположенных в ямках обнаружена при толщине хрома 0.6 нм (рисунок 44 *б*, *в*). Различная локализация островков, а соответственно и характер роста, может свидетельствовать об их разной природе. Если островки, расположенные на кремнии являются, как будет показано далее, кремнием, не успевшим встроиться в решетку, то островки в ямках, по-видимому, являются вышедшим на поверхность дисилицидом хрома. Расчет среднеквадратичной шероховатости для всех образцов показал (рисунок 44 *з*), что она является немонотонной функцией толщины осажденного хрома. Максимальная шероховатость наблюдается для $d_{Cr} = 1.0$ нм. Это коррелирует с плотностями островков на поверхности и в углублениях, которые имеют максимум при 0.6 нм хрома, что свидетельствует об их основном вкладе в шероховатость. Одновременное увеличение плотности кремниевых островков и невстроенных НК $CrSi_2$ при 0.6 нм хрома свидетельствует об ухудшении встраивания атомов кремния при эпитаксиальном росте кремния в процессе выхода НК $CrSi_2$ в приповерхностную область. При толщине слоя хрома 1.5 нм плотность ямок, плотность островков кремния и нанокристаллитов $CrSi_2$ уменьшаются, что и приводит к уменьшению шероховатости поверхности слоя кремния. Увеличение толщины хрома выше 0.6 нм приводит к монотонному уменьшению плотности невстроенных нанокристаллитов (рисунок 44 *в*). Такое поведение свидетельствует о некотором распределении НК по толщине образца и существовании оптимального размера НК, выше которого их появление на поверхности кремния осложнено.

Выращенные образцы со встроенными НК $CrSi_2$ в зависимости от толщины хрома, использованного для их формирования имеют различную морфологию поверхности. Эти различия обусловлены предполагаемым выходом части НК в приповерхностную область кремниевой эпитаксиальной пленки. Оптическая

спектроскопия на просвет и отражение позволяет провести анализ свойств материалов в области их прозрачности, а в случае эпитаксиальных пленок – в области прозрачности пленки при анализе спектров отражения [82].

В спектре отражения образцов с толщинами слоя хрома выше 0.3 нм наблюдается появление нового пика при 1.8 эВ (рисунок 45 *a*), который соответствует наблюдаемому в спектре отражения эпитаксиальной пленки CrSi₂ в этом диапазоне энергий максимуму [83]. Этот пик нельзя отнести к началу появлению интерференционных особенностей в пленке кремния толщиной 100 нм при многократном отражении от границы раздела между нанокристаллитами CrSi₂ и кремнием, поскольку он не наблюдается для образцов с НК CrSi₂, полученными при осаждении слоя хрома 0.1 и 0.3 нм (рисунок 45 *a*). Кроме того, нанокристаллиты CrSi₂ внутри кремниевой решетки не представляют собой сплошного слоя, от которого могла бы происходить интерференция падающей световой волны. Если бы интерференция от такой границы раздела все же имела место, то при переходе в область прозрачности кремния (менее 1 эВ) интенсивность интерференции должна была возрасти, однако этого не наблюдается.

Для анализа природы пика 1.8 эВ рассмотрим дополнительно данные спектров коэффициента поглощения (рисунок 45 *б*), полученные после расчетов спектральных зависимостей коэффициента экстинкции с использованием интегральных соотношений Крамерса-Кронига и данных спектра пропускания (рисунок 45 *a*). Для образца с толщиной слоя хрома 0.3 нм на данной зависимости при энергиях 1.5-3.0 эВ не существует особых точек. Для образца с толщиной 1.5 нм на спектральной зависимости коэффициента поглощения (рисунок 45 *б*) появляется заметный максимум с энергией около 1.8 эВ, как и на спектре отражения (рисунок 45 *a*). Аналогичная зависимость наблюдалась и для образца с толщиной слоя хрома 0.6 нм. Максимум в спектре отражения должен соответствовать определенным межзонным переходам с большой силой осциллятора [82].

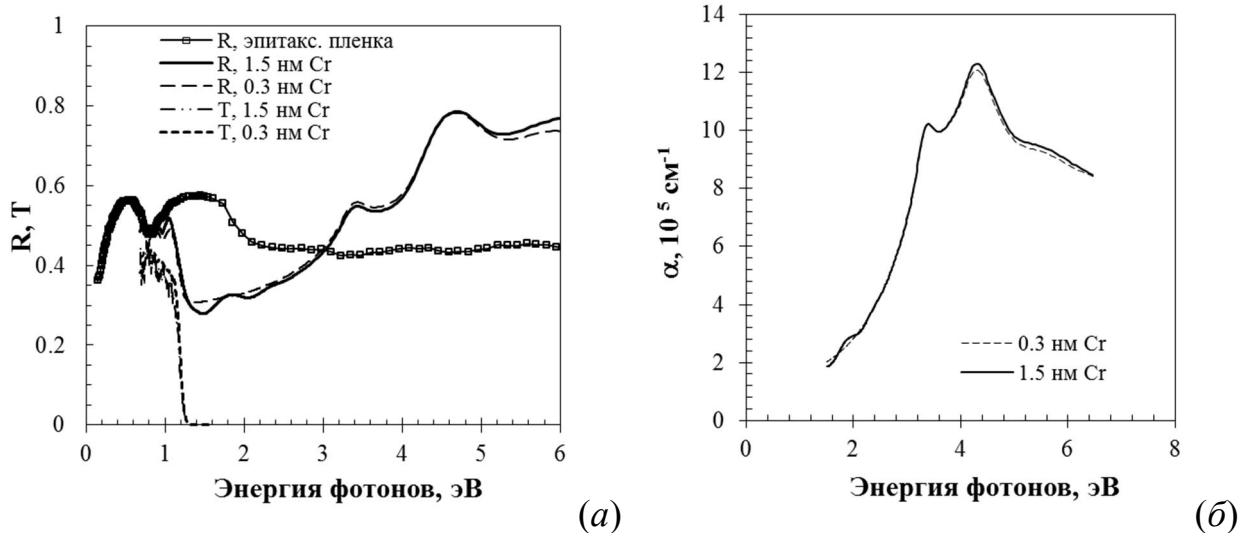


Рисунок 45. Спектральные зависимости коэффициента отражения R , коэффициента пропускания T (а) и коэффициента поглощения α (б) для образцов со встроенными НК CrSi_2 , сформированных с использованием слоя хрома 0.3 нм и 1.5 нм. На рисунке (а) также приведен коэффициент отражения для эпитаксиальной пленки CrSi_2 [29].

Для определения типов наблюдаемых переходов и их энергий были построены зависимости величин $(\alpha \times hv)^{1/2}$ и $(\alpha \times hv)^2$ от энергии фотонов. Для образца с толщиной слоя хрома 0.3 нм линейных участков обнаружено не было как на кривых $(\alpha \times hv)^{1/2}$ (не показано) так и $(\alpha \times hv)^2$ (рисунок 46 а). Такая же ситуация была для образца с толщиной слоя хрома 0.1 нм. Поэтому в этих образцах нет заметного вклада от межзонных переходов в CrSi_2 . Заметные линейные участки были обнаружены на зависимостях $(\alpha \times hv)^2$ от энергии фотонов для образца с толщиной слоя хрома 1.5 нм (рисунок 46 б), которые свидетельствуют о существовании прямых межзонных переходов с энергиями 1.5 и 1.95 эВ. Близкие энергии прямых межзонных переходов величиной 1.4 и 1.9 эВ были обнаружены для эпитаксиальной пленки $\text{CrSi}_2(0001)$ на $\text{Si}(111)$ [83] и монокристалла CrSi_2 [84]. Аналогичные величины переходов были получены и для толщин хрома, равных 0.6 и 1.0 нм.

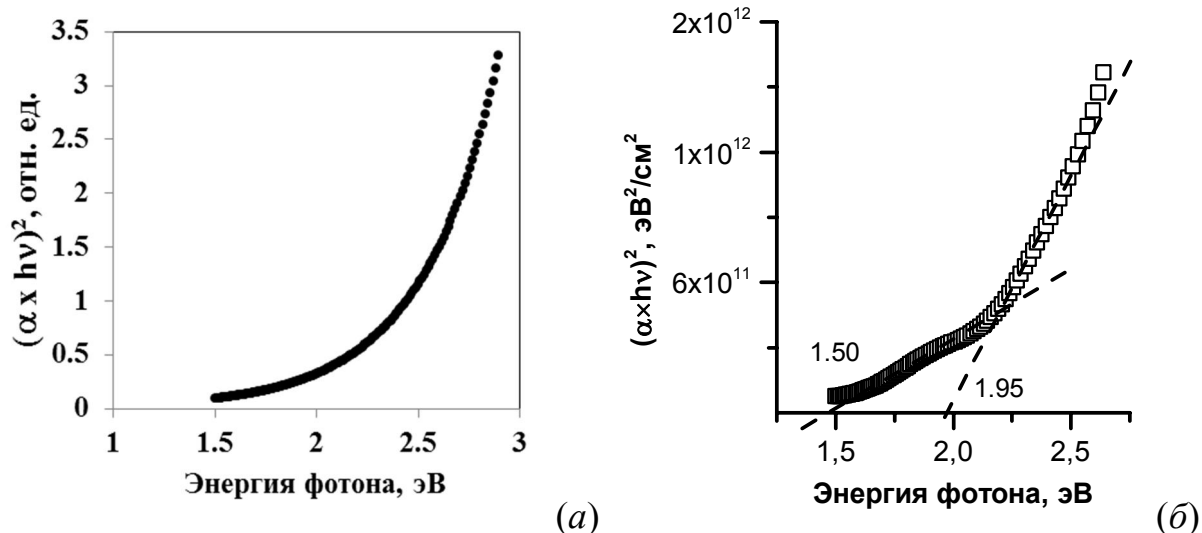


Рисунок 46. Зависимости величины $(\alpha \times hv)^2$ от энергии фотонов, определенной из данных рисунка 45 *a* для образцов с толщинами слоев хрома 0.3 нм (*a*) и 1.5 нм (*б*). Пунктирными линиями на графике (*б*) показаны прямые межзонные переходы с энергиями 1.5 и 1.95 эВ.

Следовательно, по данным расчетов коэффициента поглощения на поверхности кремния и в приповерхностной области кремния действительно находятся нанокристаллиты CrSi_2 , которые дают вклад в эффективный коэффициент поглощения выращенных образцов с толщинами слоев осажденного хрома 0.6 - 1.5 нм. Отсутствие такого вклада для образцов с толщинами хрома 0.1 и 0.3 нм указывает на то, что обнаруженные на поверхности кремния островки с плотностью 6×10^8 и $1 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$ (рисунок 43 *б* и *в*, соответственно) могут быть идентифицированы как кремниевые, а формирующиеся при данных толщинах хрома нанокристаллиты CrSi_2 не дают заметный вклад в сигнал отражения из-за малого суммарного объема.

Интенсивность обнаруженного пика 1.8 эВ в спектре отражения (рисунок 45 *a*) имеет локальный максимум при 0.6 нм хрома (рисунок 47), что коррелирует с максимальной плотностью обнаруженных на картинах АСМ островков в ямках (рисунок 44). Следовательно, такие островки являются нанокристаллитами CrSi_2 . Уменьшение интенсивности пика 1.8 эВ при 1.0 нм хрома соответствует незначительному снижению плотности НК CrSi_2 в ямках, но

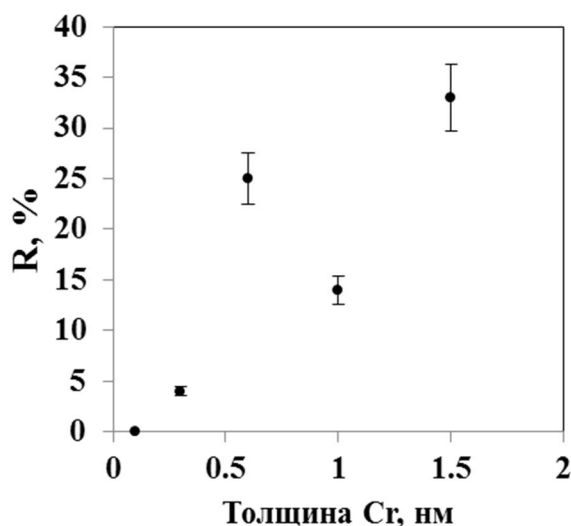


Рисунок 47. Зависимость интенсивности максимума 1.8 эВ в спектре отражения от толщины слоя хрома, использованного для формирования образцов Si(111)/НК CrSi₂/Si.

при этом увеличивается суммарный объем сформированных НК CrSi₂. Поскольку при энергии 1.8 эВ глубина зондирования света в кремнии составляет порядка 1 мкм [85], а глубина залегания не превышает толщины покрывающего слоя кремния (в нашем случае 100 нм), то вклад от встроенных в кремний НК CrSi₂ увеличивается с ростом их общего объема. Эта тенденция лучше просматривается при толщине слоя хрома 1.5 нм, когда интенсивность пика 1.8 эВ вновь возрастает (рисунок 47) при уменьшившейся плотности НК CrSi₂ в ямках (рисунок 44 в).

Следовательно, можно утверждать, что в образцах со встроенными НК CrSi₂ существует распределение НК по глубине, которое зависит от толщины слоя хрома и определяется смещением нанокристаллитов от исходной границы раздела с подложкой по направлению к поверхности. При некотором критическом размере плотность вышедших на поверхность НК становится сравнимой с плотностью сформированных островков CrSi₂ на поверхности кремния.

Наличие полупроводниковой фазы CrSi₂ в заращенных образцах было подтверждено методом ультрафиолетовой электронной спектроскопии (УФЭС). Результаты этого исследования представлены на рисунке 48, где показаны спектры УФЭС от образца с заращенными кремнием толщиной 100 нм островки CrSi₂,

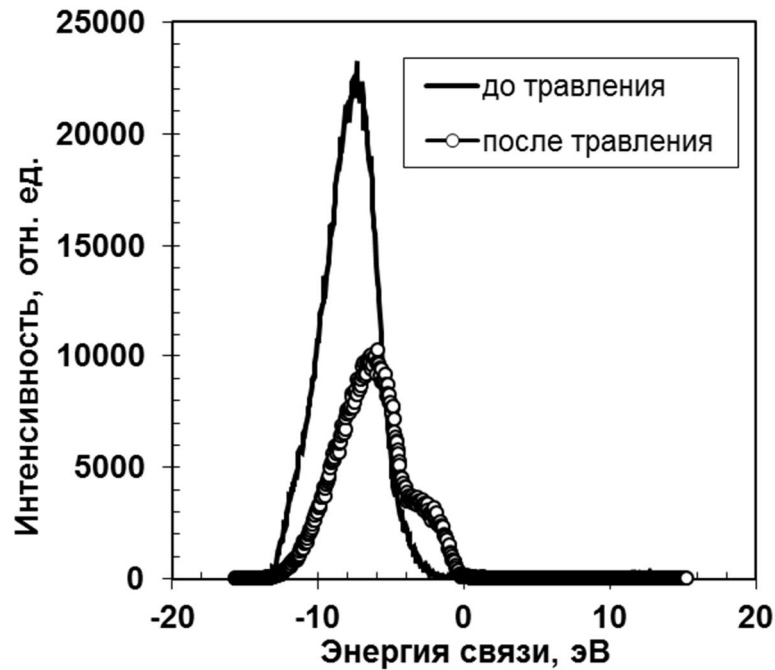


Рисунок 48. Интенсивность сигнала УФЭС в зависимости от энергии связи для образца с НК CrSi_2 , сформированными осаждением 0.3 нм хрома на $\text{Si}(111)$ при 500°C и выращенных 100 нм кремния при 750°C . Спектры сняты до и после ионного травления покрывающего слоя кремния.

сформированные осаждением 0.3 нм хрома. Для покрывающего слоя был зарегистрирован сигнал только от валентной полосы кремния. После травливания ионным пучком этого слоя сигнал от валентной зоны дисилицида хрома. Хорошо видно, что плотность состояний на уровне Ферми равняется нулю, что указывает на полупроводниковую природу нанокристаллитов. Это означает, что НК полупроводникового дисилицида хрома сохраняются в таком состоянии при выращивании 100 нм кремния при 750°C и не всплывают на поверхность по крайней мере при использовании 0.3 нм хрома для их формирования.

Для определения пространственного распределения нанокристаллитов CrSi_2 в выращенных образцах были выполнены исследования методом просвечивающей электронной микроскопии продольных и поперечных срезов. Светлопольное изображение ПЭМ продольного среза утоненного края образца, содержащего 0.1 нм Cr, представлено на рисунке 49 а. Данная фотография косвенно указывает

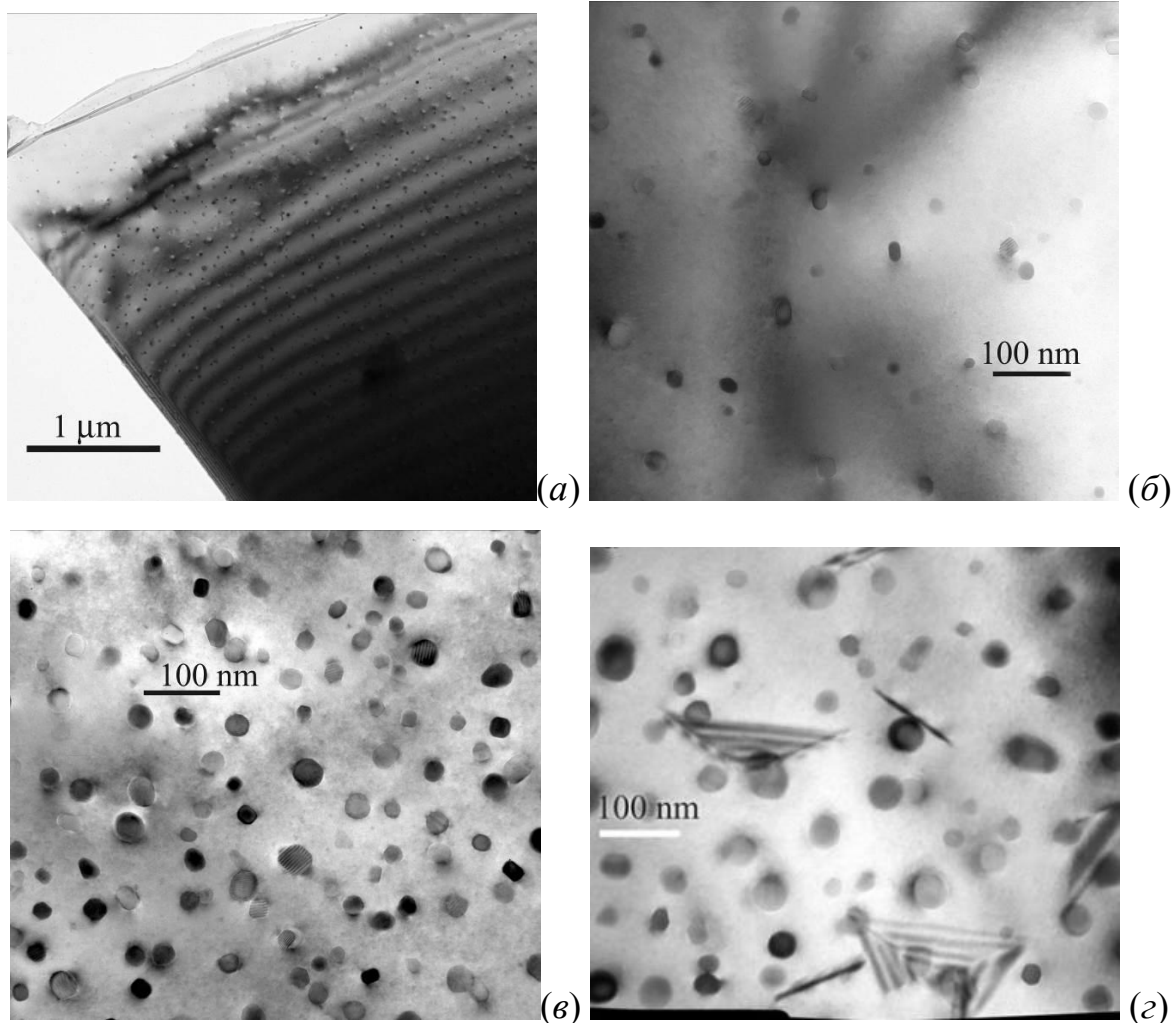


Рисунок 49. Светлопольные изображения просвечивающей электронной микроскопии продольных срезов образцов со встроенными нанокристаллитами CrSi_2 . Образцы выращены с использованием 0.1 нм Cr (фотография с малым (*a*) и большим (*б*) увеличением), 0.6 нм (*в*) и 1.5 нм (*г*).

на характер распределения НК по глубине, поскольку рядом с наиболее утоненным краем образца (ближе к поверхности покрывающего слоя – на фотографии это левый верхний угол) плотность нанокристаллитов уменьшается.

На рисунке 49 *б* приведена ПЭМ фотография этого же образца с большим увеличением. Оценка максимальной плотности НК по этому изображению дает величину $6 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$, что хорошо совпадает с плотностью островков CrSi_2 , определенной по картинам АСМ на незаращенном образце (рисунок 11 *а*).

Нанокристаллиты имеют размеры от 5 до 15 нм. ПЭМ изображение образца, содержащего 0.6 нм хрома, показано на рисунке 49 *в*. Плотность НК составляет $2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, а их диаметр 20-40 нм. Увеличение плотности НК очевидно связано с большим количеством хрома, использованного для их формирования. При этом плотность НК и их размеры, определенные по данным ПЭМ, также хорошо совпадает с плотностью и размерами (в пересчете из плоских островков в сферические НК) островков, наблюдаемых на АСМ изображении (рисунок 12 *б*). Образец, содержащий 1.5 нм хрома, по данным ПЭМ поперечного среза (рисунок 49 *г*), содержит $1.3 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ нанокристаллитов дисилицида хрома. Размеры НК находятся в интервале 20-50 нм, однако доля крупных частиц превосходит долю мелких, что очевидно связано с коалесценцией НК. В отличие от предыдущих двух, в структуре данного образца обнаружены дефекты в виде дислокационных петель.

Изображения ПЭМ поперечных срезов образцов, содержащих 0.1, 0.6 и 1.5 нм хрома представлены на рисунке 50. Видно, что в образце с 0.1 нм Cr большинство НК расположены около поверхности (рисунок 50 *а*), а в образце с 0.6 нм – частично у поверхности и около границы раздела эпитаксиального слоя кремния и подложки (рисунок 50 *б*). В образце с 1.5 нм Cr практически все НК расположены в глубине эпитаксиального слоя, у подложки (рисунок 50 *в*).

Отличительной чертой изображений ПЭМ всех образцов является наличие плоских НК, расположенных на границе раздела подложка/эпитаксиальный слой кремния и видимых на рисунках 50 *а*, *б* и *в* как пунктирная линия. Таким образом, некоторые из островков силицида хрома стабилизируются в двумерном состоянии при их заращивании кремнием. Однако большинство островков трансформируются в сферические нанокристаллиты в ходе эпитаксии кремния. Такая трансформация наиболее активно проходит в образце с максимальным количеством хрома (рисунок 50 *в*).

Распределение атомов хрома в выращенных образцах было определено методом просвечивающей электронной микроскопии с фильтрацией электронов по энергии. На рисунке 51 *а* приведено изображение поперечного среза образца с 1.5 нм хрома, полученное методом ПЭМ, а на рисунке 51 *б* – изображение

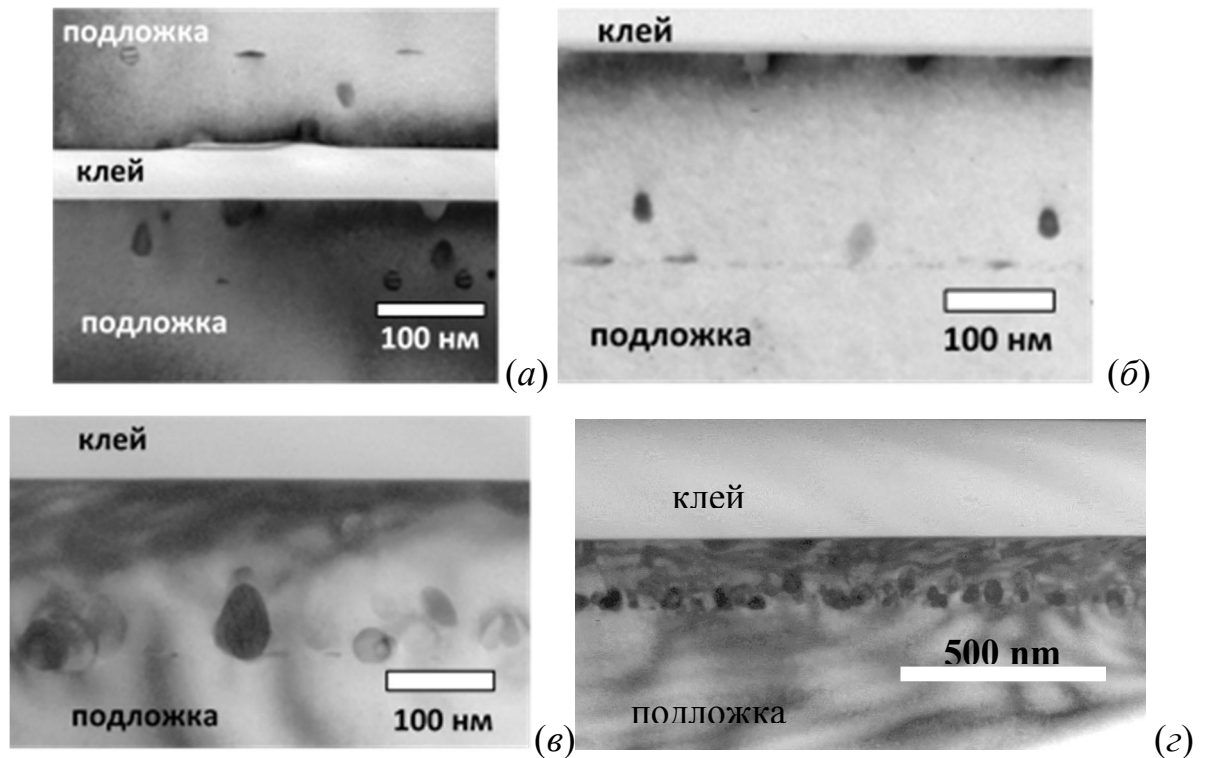


Рисунок 50. Светлопольные изображения ПЭМ поперечных срезов образцов со встроенными нанокристаллитами CrSi_2 . Образцы выращены с использованием 0.1 нм Cr (а), 0.6 нм (б) и 1.5 нм (в и з).

распределения атомов Cr на картине ПЭМ с фильтрацией по энергии. Видно, что хром локализован в сферических нанокристаллитах, а плоские НК, обнаруженные в виде пунктирной линии на рисунке 50, на картинах с энергетической фильтрацией отсутствуют (рисунок 51 б).

Распределение НК CrSi_2 по глубине на картине ПЭМ с фильтрацией по энергии совпадает с таковым на фотографии ПЭМ поперечного среза – весь хром находится в сферических нанокристаллитах. В образце с 1.5 нм хрома большинство НК расположены на глубине около 130 нм, однако некоторые из них смещены в сторону поверхности.

Изображение нанокристаллита CrSi_2 , полученное методом ПЭМ с высоким разрешением представлено на рисунке 52. Данный НК имеет гексагональную решетку с параметрами $a=0.4428$ нм и $c=0.6369$ нм, эпитаксиально ориентированную относительно $\text{Si}(111)$ с периодом $d=0.3135$ нм. Несоответствие решеток составляет около 1.5%, таким образом, кристаллическая решетка крупных

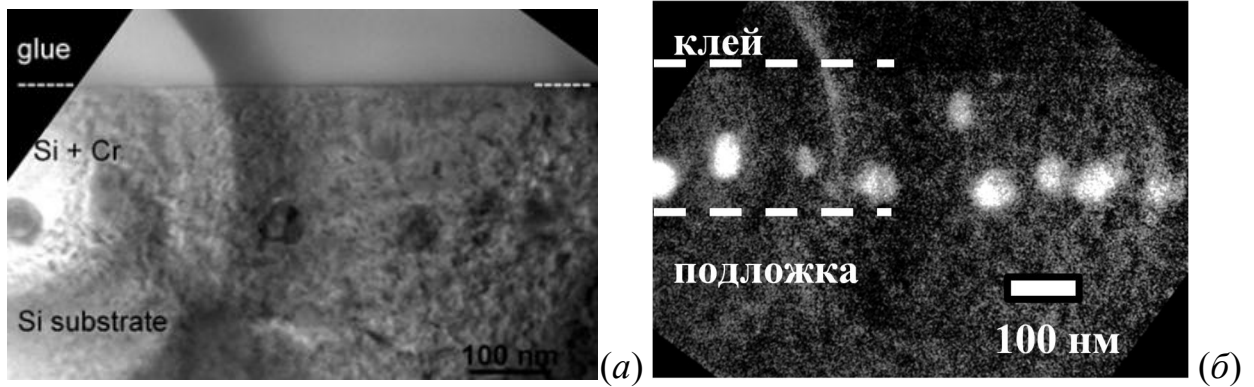


Рисунок 51. Изображение ПЭМ (а) и распределение Cr, полученное ПЭМ с фильтрацией по энергии (б) поперечного сечения образца с НК CrSi_2 , сформированными реактивной эпитаксией 1.5 нм хрома на $\text{Si}(111)$ и выращенными 100 нм кремния. Светлые окружности в левой части изображений - фоновая засветка фокусированным электронным пучком.

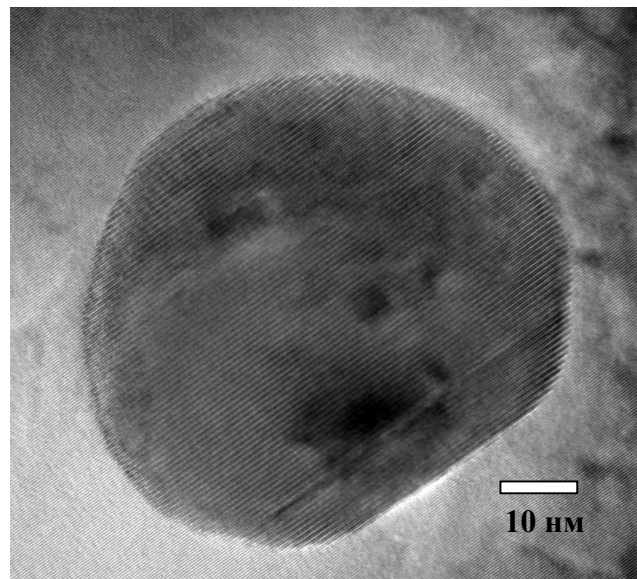


Рисунок 52. Фотография ВРПЭМ нанокристаллита дисилицида хрома в образце, выращенным с использованием 1.5 нм Cr.

НК CrSi_2 является анизотропно сжатой в направлении оси c . Форма этого нанокристаллита в виде усеченной сферы характерна для всех НК в данном образце; плоская его часть ориентирована параллельно поверхности подложки. В образцах с 0.1 и 0.6 нм хрома кристаллическая решетка НК с плоской стороной, параллельной кремниевой плоскости $\{111\}$, также гексагональная. Такие

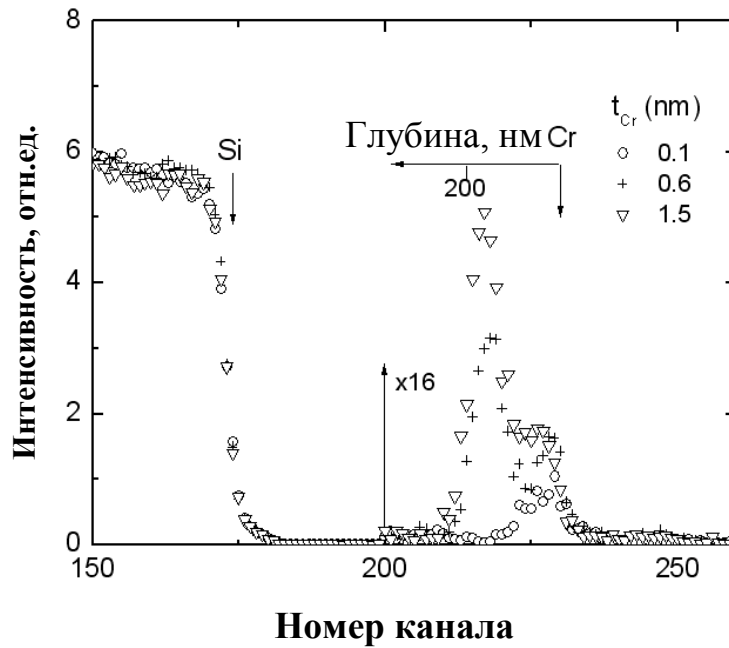


Рисунок 53. Спектры резерфордовского обратного рассеяния для образцов, сформированных реактивной эпитаксией 0.1, 0.6 и 1.5 нм хрома. Условия регистрации: $\Theta=165^\circ$, $E=2$ МэВ, ${}^4\text{He}^+$.

гексагональные НК расположены в районе интерфейса подложка/эпитаксиальный покрывающий слой.

Дополнительные данные по распределению хрома в сформированных образцах были получены методом резерфордовского обратного рассеяния (ROR). В некоторых случаях достаточно большая концентрация Cr была обнаружена под поверхностью образца (рисунок 53). На данном рисунке для образцов, сформированных реактивной эпитаксией 0.1, 0.6 и 1.5 нм хрома, приведены спектры ROR, сняты под углом 165° . При такой величине угла сигнал Cr и Si может быть хорошо разделен. Общее количество хрома, зарегистрированное ROR, составляет 1.1×10^{16} , 7.8×10^{15} и 1.8×10^{15} см^{-2} , что соответствует 1.3, 0.9 и 0.2 нм Cr для образцов с номинальной толщиной хрома 1.5, 0.6 и 0.1 нм, соответственно. Разрешение по глубине при определении распределения хрома составляет 35 нм. Из рисунка 53 видно, что большинство атомов хрома в образце с 0.1 нм Cr диффундировало в направлении поверхности образца в процессе эпитаксиального роста кремния. Другой пик хрома находится на глубине 170 нм для образцов с 0.6

и 1.5 нм Cr. Для образца с 0.6 нм хрома пик у поверхности несколько больше, чем для образца с 0.1 нм, а в 1.5 нм образце избыточный хром находится на границе между подложкой и покрывающим слоем кремния.

Развитие технологии сделало возможным создание разнообразных монокристаллических полупроводников, в которых атомы примеси находятся в одной кристаллографической плоскости (дельта-легирование). Существенным недостатком таких систем является низкая подвижность носителей заряда в дельта-слое из-за рассеяния на ионизированных атомах примеси [86]. В связи с этим, структура, в которой в широкозонном полупроводнике вдоль выделенного направления расположены не отдельные атомы, а нанокристаллиты, может обладать новыми электрофизическими свойствами. Низкотемпературные (до 10 К) исследования проводимости, магнитосопротивления и эффекта Холла выполнялись на образце, в котором НК CrSi₂ формировались реактивной эпитаксией 0.1 нм хрома при температуре 500 °С на Si(111) и заращивались 100 нм кремния [87]. Проводимость в таком образце осуществлялась в плоскости встроенных нанокристаллитов, представлявших собой квазидвумерную систему. Для электрических измерений в образце на его поверхности вытравливались контактные и проводящие площадки в виде Холловского креста длиной 9 мм и шириной 1.5 мм. Магнитное поле с индукцией до 5 Тл создавалось сверхпроводящим соленоидом.

На рисунке 54 представлены температурные зависимости слоевого сопротивления и магнитосопротивления для этого образца. Хорошо видно, что в диапазоне температур 10-200 К имеется несколько участков, на каждом из которых наблюдается температурно-активируемая проводимость в соответствии с соотношением Аррениуса [88]:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_b T}\right), \quad (7)$$

где E_a – энергия активации проводимости на разных участках.

В области температур менее 20 К энергия активации очень мала (~ 0.9 мэВ), что указывает на прыжковый характер проводимости с переменной длиной прыжка. Электроны (или дырки), локализованные около НК CrSi_2 совершают перемещения по вакантным состояниям в запрещенной зоне кремния. В диапазоне 20-40 К $E_a = 17$ мэВ, но при температурах 40-70 К она снова уменьшается до 6.8 мэВ. После промежуточной области 70-100 К в диапазоне 100-200 К энергия активации становится 42 мэВ (рисунок 54 а).

Необходимо отметить, что наличие растворенного хрома в виде отдельных примесных атомов дает донорные уровни, расположенные на 410 мэВ ниже дна зоны проводимости [89], и могут быть ионизированы только при высоких температурах. Поэтому наблюдаемые изменения энергии активации проводимости определяются эмиссией носителей из нанокристаллитов CrSi_2 .

Прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка описывается законом Мотта [90]:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^\alpha, \quad (8)$$

где α зависит от размерности системы и может меняться от 1/2 до 1 при изменении температуры для двумерных систем [91].

Видно, что при температурах 10-15 К проводимость линейризуется с показателем $\alpha=1/2$, что подтверждает предположение о прыжковом характере проводимости в этой области (рисунок 54 б).

Проводимость при температуре 20-40 К обеспечивается переходами дырок с локализованных состояний на гетерогранице НК/Si в кремний с энергией активации 17 мэВ (рисунок 54 а), а при температуре более 70 К происходит активация донорной примеси в подложке. По данным [89] акцепторные уровни бора, которым легирована подложка, расположены на 44 мэВ выше потолка валентной зоны, что очень близко к определенному по рисунку 54 а наклону кривой. Поэтому проводимость образца в диапазоне 70-200 К поддерживается за счет дырок, образовавшихся после захвата электронов на примесные атомы бора.

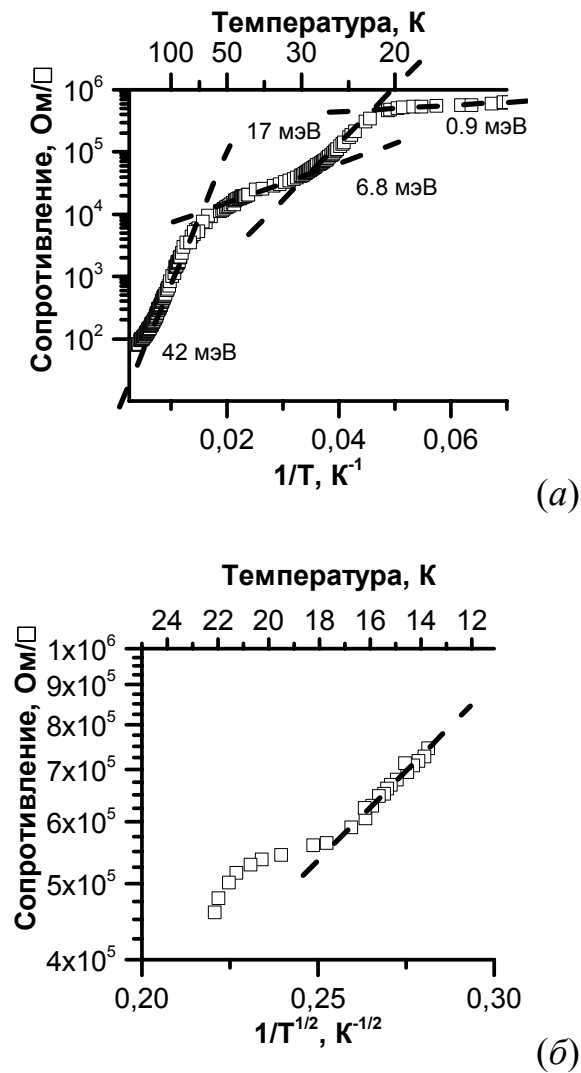


Рисунок 54. (а) - результаты расчета слоевого сопротивления в образце с двумерным массивом НК CrSi₂, встроенных в кремний в плоскости (111). Указаны энергии активации разных участков. (б) – магнитосопротивление, измеренное в этом же образце, при температурах 25 и 30 К. Измерительный ток во всех случаях 10 мкА.

Такой механизм обеспечивает, за счет наличия двух типов доноров, немонотонное изменение энергии активации проводимости.

Результаты измерения магниторезистивного эффекта в образце при температурах 25-30 К и индукции магнитного поля до 5 Тл приведены на рисунке 55. Хорошо видно, что указанных диапазонах наблюдается линейное

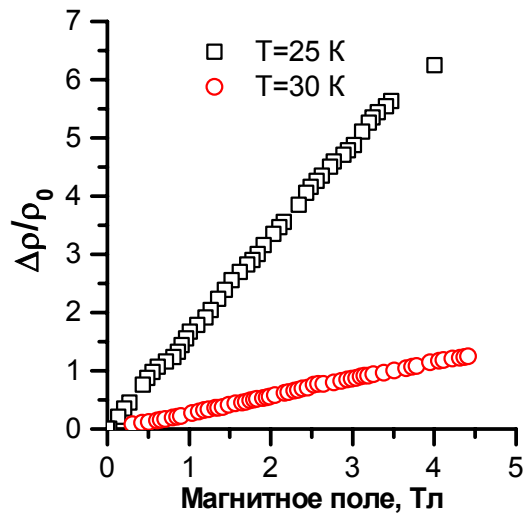


Рисунок 55. Магнитосопротивление, измеренное при температурах 25 и 30 К в образце с двумерным массивом НК CrSi_2 , встроенных в кремний в плоскости (111). Измерительный ток во всех случаях 10 мкА.

изменение магнитосопротивления, которое значительно уменьшается при увеличении температуры с 25 до 30 К.

Эффект большого магнитосопротивления в последнее десятилетие изучался достаточно интенсивно, и было обнаружен широкий спектр материалов, проявляющих его. Например, такие узкозонные полупроводники как диантимонид железа [92], халькогениды серебра [93; 94], антимонид индия [95] и арсенид индия, легированный азотом [96] проявили неожиданно высокое магнитосопротивление в широком диапазоне температур. В каждом случае в поведении магнитосопротивления не наблюдалось насыщения, оно было линейным при сильных полях и увеличивалось из-за существенного разупорядочения при добавлении примесей [97; 98] и пространственной неомогенности в стехиометрии образцов [99]. Присутствие НК CrSi_2 , представляющих собой пространственно распределенные зарядовые плотности, вызывает возникновение линейного магнитосопротивления [100] величиной до 600% при 25 К (рисунок 55).

2.2.2 Формирование эпитаксиального слоя кремния поверх высокоплотных островков CrSi₂, сформированных на Si(001)

Как было показано выше, для наращивания островков CrSi₂, сформированных при реактивной эпитаксии 1.5 нм хрома на Si(111), и получения ровной эпитаксиальной поверхности с малой плотностью дефектов, хватало слоя кремния толщиной 100 нм, осажденного при температуре 750 °С (рисунок 43 *е*). Однако в случае подложки с ориентацией поверхности (001) эти параметры формирования покрывающего слоя кремния оказались не подходящими для создания бездефектной поверхности [101].

На рисунке 56 *а* и *б* представлено АСМ изображение образца с островками CrSi₂, сформированными на Si(001) осаждением 0.4 нм хрома на подложку при 500 °С и выращенных слоем кремния толщиной 100 нм при температуре 700 °С со скоростью 2.5 нм/мин. Картина ДМЭ, полученная от такой поверхности приведена на рисунке 56 *в*. Наличие рефлексов 2×1 свидетельствует об эпитаксиальном упорядочении выращенного кремния, а сильный фон соответствует тому, что пленка получилась не сплошная.

Между кремниевыми блоками на АСМ изображении, полученном в режиме фазового контраста хорошо видны островки неопределенного состава (рисунок 56 *б*). С учетом того, что толщина осажденного кремния составляет не менее 100 нм, а высота блоков, определенная по картине АСМ – 90 нм, вероятнее всего этими островками являются преципитаты кремния. Таким образом, можно сделать вывод о том, что использованная температура формирования покрывающего слоя кремния слишком высока, а его толщина не достаточна для получения гладкой эпитаксиальной пленки.

Определение оптимальной температуры формирования покрывающего эпитаксиального слоя кремния выполняли на образце с островками дисилицида хрома, выращенными реактивной эпитаксией 0.2 нм Cr и выращенными увеличенным до 230 нм слоем кремния. Для изучения влияния температуры на процесс наращивания на образце создали градиент температуры. Более горячий

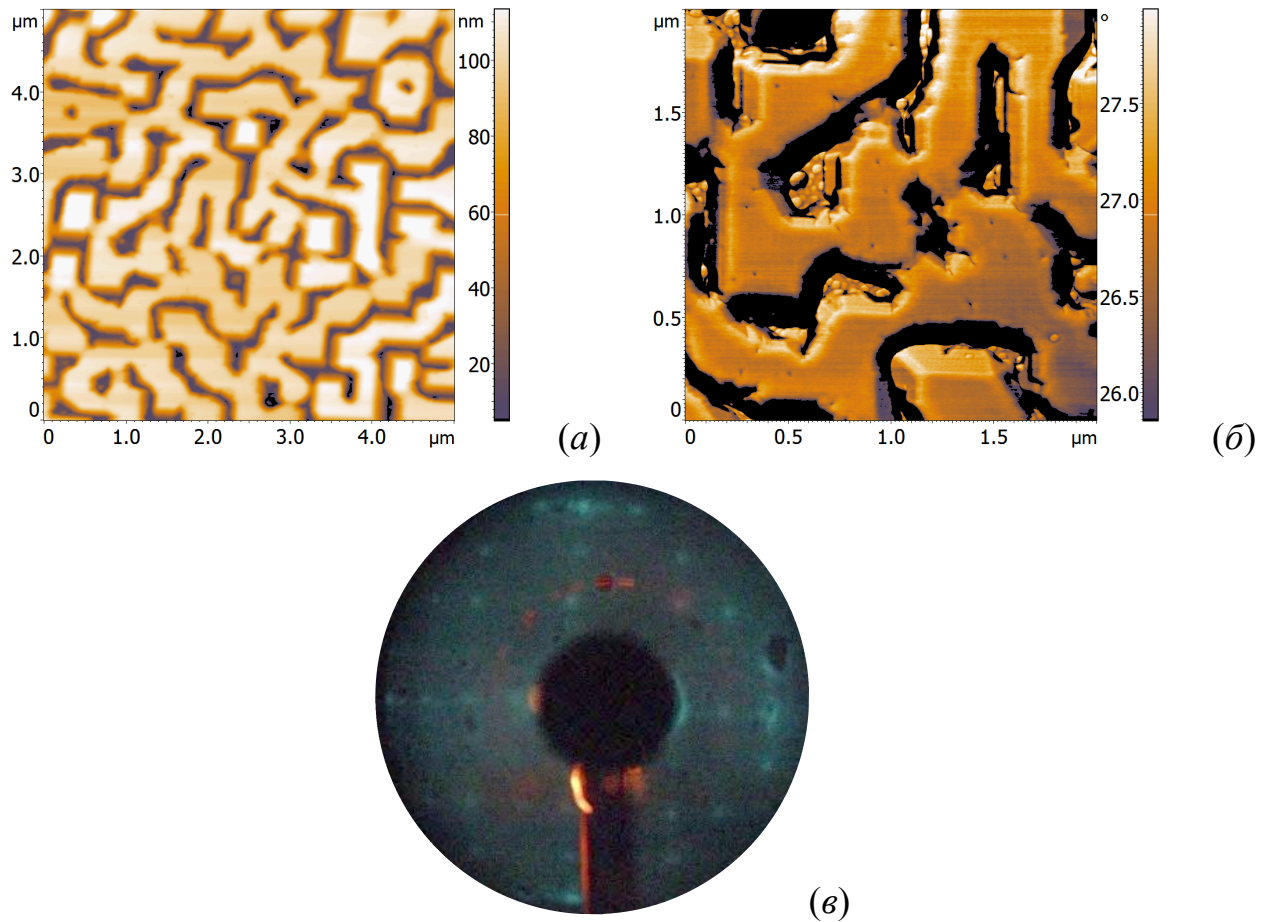


Рисунок 56. (а) - АСМ изображение образца с островками CrSi_2 , сформированными на $\text{Si}(001)$ осаждением 0.4 нм хрома на подложку при 500°C и выращенных слоем кремния толщиной 100 нм при температуре 700°C со скоростью 2.5 нм/мин. (б) – изображение того же участка поверхности, что и на (а), полученное в режиме фазового контраста, на котором видно наличие островков между несросшимися кремниевыми блоками. (в) – картина ДМЭ от данного образца.

край образца был нагрет до 670°C , а более холодный – до 600°C . На рисунке 57 а и б представлены АСМ изображения от соответствующих областей образца. От всех частей образца была получена картина ДМЭ, аналогичная представленной на рисунке 57 в, незначительно отличающаяся фоном, усиливавшимся при приближении к высокотемпературному краю. Однако рефлексы 2×1 высокой интенсивности, характеризующие эпитаксиальное состояние выращенного кремниевого слоя, наблюдались всегда.

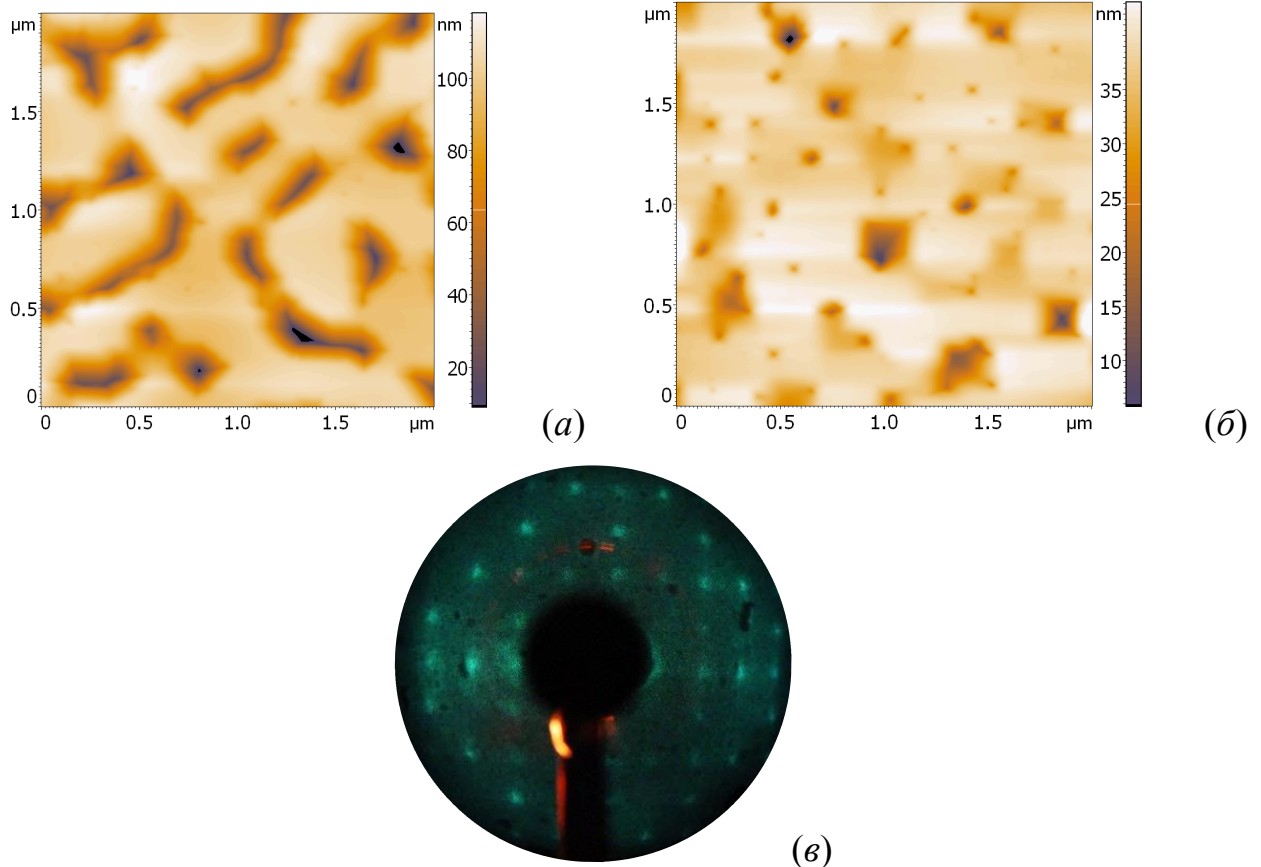


Рисунок 57. АСМ изображение образца с островками дисилицида хрома, выращенными реактивной эпитаксией 0.2 Сг и выращенными слоем кремния толщиной 230 нм: (а) – область образца с температурой эпитаксии Si 670 °С, (б) – 600 °С. (в) – картина ДМЭ от этого образца.

Поверхность эпитаксиального слоя с высокотемпературной стороны похожа на поверхность, полученную при большей температуре и меньшей толщине кремния (рисунки 56 а и 57 а). В обоих случаях пленка состоит из блоков с провалами между ними глубиной около 90 нм. Поверхность самих блоков достаточно гладкая (шероховатость не более 0.5 нм) – именно от этих частей поверхности была получена точечная картина ДМЭ. На низкотемпературной части образца наблюдается сплошная пленка кремния, содержащая до 9×10^8 см⁻² дефектов в виде ямок. Ямки имеют размеры от 30 до 200 нм у поверхности и представляют собой несросшиеся края провалов, обнаруженных на высокотемпературной части. Прямоугольная форма ямок определяется формой

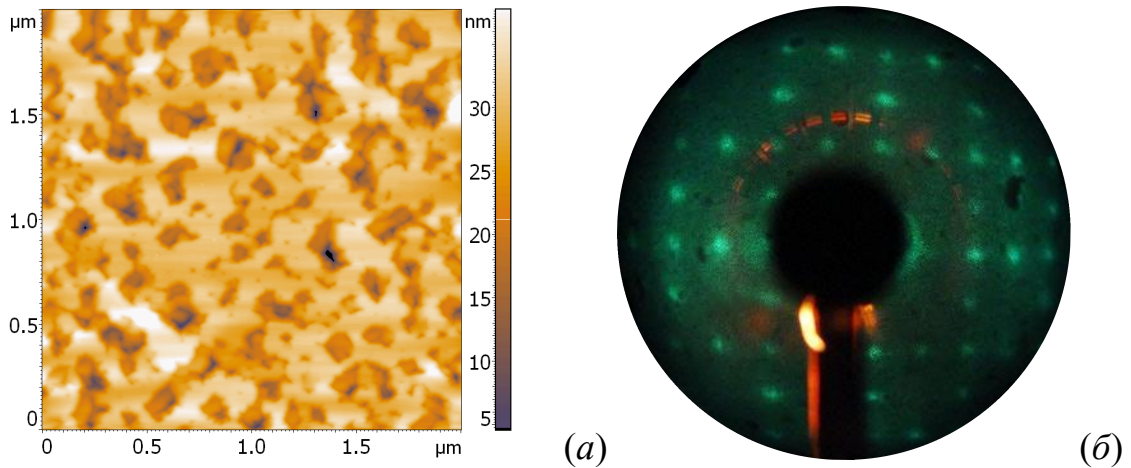


Рисунок 58. АСМ изображение образца с островками дисилицида хрома, выращенными твердофазной эпитаксией 0.2 Cr и зарощенными слоем кремния толщиной 230 нм при температуре 550 °С - (а). (б) – картина ДМЭ от этого образца.

зонда кантилевера атомно-силового микроскопа. Максимальная глубина самых больших ямок составляет 30 нм, а средняя глубина маленьких 5 ± 1 нм.

По данным АСМ исследования образца с градиентом температуры эпитаксии покрывающего слоя кремния (скорость его осаждения около 4.5 нм/мин), близкой к оптимальной является температура зарощивания 600 °С (рисунок 57). Для проверки этого предположения был выращен образец, отличающийся от приведенного на рисунке 57 пониженной температурой зарощивания, равной 550 °С. АСМ изображение его поверхности показано на рисунке 58 а. Видно, что пленка кремния получилась несплошной, состоящей из эпитаксиальных террас (по данным ДМЭ – рисунок 58 б) расположенных на разных уровнях. С четом того, что формирование слоя кремния происходит на модифицированной островками силицида поверхности, наблюдается срыв фронта роста кремния и повторное зарождение преципитатов Si с последующим разрастанием в разноуровневые террасы.

Использованная до сих пор толщина покрывающего слоя кремния, равная 230 нм, требовала уточнения с целью определения минимальной толщины, достаточной для получения гладкой пленки кремния, на которой впоследствии

можно было бы проводить повторное формирование островков силицида для создания многопериодных наноконпозитов.

Для этого был выращен образец с островками CrSi_2 , сформированными твердофазной эпитаксией 0.2 Cr и выращенными слоем кремния толщиной 230 нм при температуре 600 °С. Особенностью данного образца было то, что кремний выращивался с градиентом толщины. Дополнительно на этом слое кремния было выполнено формирование следующего периода островков дисилицида хрома. Результаты данного эксперимента приведены на рисунке 59.

На этом рисунке видно, что наиболее ровная часть образца соответствует максимальной толщине клина, т.е. 230 нм кремния. В средней части, где по приблизительным оценкам выросло около 100 нм кремния, наблюдается морфология поверхности, похожая на изображенную на рисунке 56 *а* при аналогичной толщине. При минимальной толщине клина, соответствующей 30 нм кремния, наблюдаются сросшиеся остранные кремниевые зерна с латеральными размерами 180 ± 50 нм (таблица 8). Они имеют прямоугольную форму и одинаковую ориентацию, что означает эпитаксиальное соответствие с подложкой. Преципитация кремния в областях на подложке, свободных от силицида хрома приводит к формированию отдельных блоков. В свою очередь, несоответствие симметрии решетки кремния с кубической гранью $\text{Si}(001)$ и CrSi_2 (гексагональная решетка) препятствует зарождению преципитатов Si на силицидных островках. Поэтому коалесценция отдельных кремниевых блоков происходит при относительно толстых слоях кремния. Повышенная температура эпитаксии кремния способствует увеличению диффузионной подвижности кремниевых атомов на поверхности, поэтому они встраиваются преимущественно в кремниевые блоки и тем более не создают новые преципитаты на силициде. Это приводит к тому, что при более высокой температуре получается шероховатая поверхность с глубокими канавками при одинаковых толщинах кремния (рисунок 57 *а* и *б*). Таким образом, для формирования сплошного эпитаксиального слоя требуется не менее 230 нм кремния, выращенного при температуре около 600 °С.

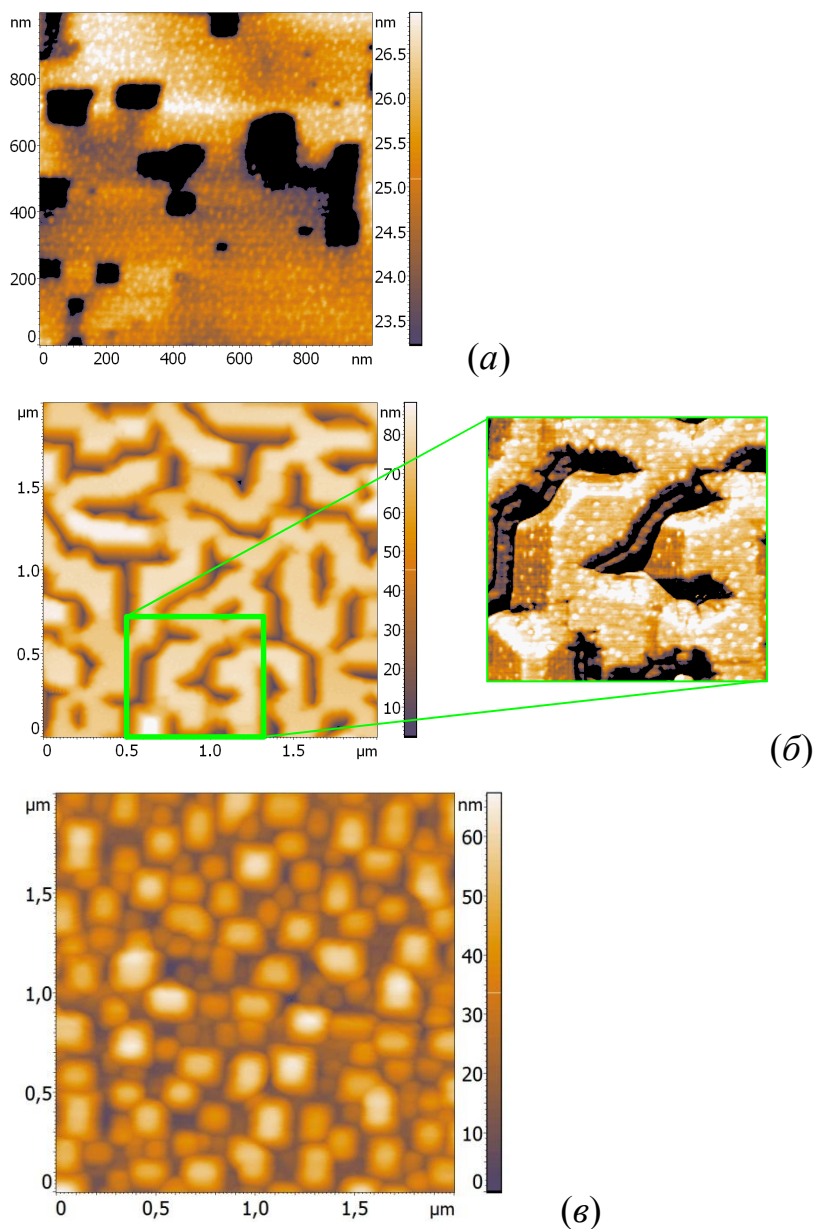


Рисунок 59. АСМ изображение различных частей образца, на который покрывающий слой кремния осаждался при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в виде клина с максимальной толщиной 230 nm , после чего на этой поверхности были сформированы островки CrSi_2 . (a) – поверхность в наиболее толстой части клина. (б) – в средней части ($d_{\text{Si}}=100\text{ nm}$); на выноске показан фрагмент поверхности с большим увеличением, где видно зарождение островков не боковых гранях кремниевых блоков. (в) - поверхность в наиболее тонкой части клина ($d_{\text{Si}}=30\text{ nm}$).

Численные данные по повторному зарождению островков дисилицида хрома на выращенной покрывающем слое кремния представлены в таблице 8. Как было

отмечено выше, островки в области с минимальной толщиной клина кремния представляют собой несросшиеся эпитаксиальные преципитаты кремния. Мелкие островки дисилицида хрома на них замечены не были. В области с наиболее ровной поверхностью кремния наблюдается успешное зарождение островков CrSi_2 с параметрами, превосходящими параметры островков, сформированных на исходной подложке (см. таблицу 3 и 8). Увеличение на полтора порядка концентрации островков и уменьшение их размеров вероятно связано с меньшим количеством хрома, использованного для их формирования в последнем случае.

Таблица 8. Параметры островков дисилицида хрома, сформированных методом ТФЭ на разных частях клинообразного покрывающего слоя кремния.

Толщина слоя Si, нм	Шероховатость поверхности, нм	Концентрация, $\times 10^9 \text{ см}^{-2}$	Высота, нм	Диаметр, нм
230	2.42	140	1 ± 0.1	13 ± 2
100	4.6	50	1.1 ± 0.2	17 ± 2
30*	11.61	3	40 ± 10	180 ± 50

* При толщине слоя кремния 30 нм приведены параметры кремниевых блоков.

Примечательной чертой повторного зарождения островков CrSi_2 на не полностью сросшейся пленке кремния в средней части образца является их зарождение не только на поверхности, но также и на боковых гранях кремниевых блоков (рисунок 59 б). Данное явление позволит впоследствии формировать равномерно распределенных высокоплотные массивы встроенных в эпитаксиальный кремний НК дисилицида хрома с использованием кремниевых прослоек уменьшенной толщины.

Выводы по главе

Результаты исследования заравнивания кремнием высокоплотных массивов островков полупроводникового дисилицида железа $\beta\text{-FeSi}_2$ показали, что оптимальной температурой формирования гладкого эпитаксиального слоя Si

является температура около 700°C . Определение минимального покрытия кремния для полного зарастивания островков составляет определенную трудность, связанную с тем, что на подложках с разной ориентацией поверхности островки $\beta\text{-FeSi}_2$, сформированные тремя методами, зарастают кремнием по-разному. Кроме того, необходимая толщина кремния зависит от количества железа, использованного для формирования островков силицида. Установлено, что островки $\beta\text{-FeSi}_2$, сформированные на $\text{Si}(001)$ вторым методом, могут быть полностью закрыты эпитаксиальным кремнием толщиной 80 нм, если толщина железа была 0.2 нм. Однако для закрытия островков, выращенных первым методом достаточным для этих целей покрытием является 400 нм при толщине железа 0.8 нм. Островки, сформированные третьим методом ($d_{\text{Fe}}=0.8$ нм), удастся закрыть при осаждении 800 нм кремния, но гладкой поверхности не получается.

На подложках с ориентацией поверхности (111) островки, сформированные вторым методом, всплывают полностью даже при покрытии кремния, пятикратно превышающее необходимое для зарастивания сформированных при тех же условиях островков на $\text{Si}(001)$. Наблюдается частичное всплытие островков $\beta\text{-FeSi}_2$, выращенных первым методом.

Анализ АСМ изображений указывает на частичную коалесценцию всплывающих островков. Этот вывод подтверждается данными изображений ПЭМ планарных срезов образцов. Установлено, что при зарастивании образца с островками, выращенными на кремнии (111) первым методом, в объеме формируются нанокристаллиты $\beta\text{-FeSi}_2$ со средними размерами 30-50 нм и тремя преимущественными ориентациями. Массив островков, сформированный первым методом на $\text{Si}(001)$ и имеющий два типа островков на поверхности, после зарастивания в таком же виде был обнаружен на изображениях ПЭМ планарных срезов. Из анализа фотографий ВРПЭМ установлено, что крупные кристаллиты являются релаксированным обогащенным железом силицидом Fe_3Si , а мелкие – полупроводниковым дисилицидом $\beta\text{-FeSi}_2$. Зарастивание островков, сформированных на модифицированном поверхностными реконструкциями

Si(111)-(7×7)-Cr и Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}/30^\circ$ -Cr на кремнии также позволило сформировать эпитаксиальные слои кремния с гладкой поверхностью. При этом наблюдается сегрегация нанокристаллитов на поверхности, не смотря на достаточно толстый (200-400 нм) слой эпитаксиального кремния. Формирование НК со структурой β -FeSi₂ в этих образцах косвенно подтверждается их формой.

Измерение холловской подвижности основных носителей заряда в образцах со сформированными островками β -FeSi₂ показало, что присутствие их на поверхности образца вызывает дополнительное рассеяние, что выражается в увеличении показателя температурной зависимости с -2.33 до -2.44 в области собственной проводимости. Формирование покрывающего слоя кремния возвращает эту величину к значению, полученному для чистого кремния из-за преобладающего влияния кремниевой матрицы на измеряемую эдс Холла.

Для полного закрытия островков CrSi₂ с концентрацией $4-6 \times 10^9$ см⁻², сформированных твердофазной эпитаксией при осаждении 0.18 нм Cr на Si(111), оказалось достаточно 50 нм кремния. Характер оптических спектров отражения и зависимость коэффициента поглощения от энергии указывает на наличие дисилицида CrSi₂ в данных образцах. Структура нанокристаллитов, соответствующая дисилициду хрома CrSi₂, достоверно подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии с высоким разрешением для образца с 1.5 нм Cr. Вывод о формировании НК CrSi₂ при остальных толщинах сделан по данным ПЭМ с фильтрацией по энергии, где показано, что весь хром сосредоточен в нанокристаллитах. Такие НК формируются при всех толщинах хрома, причем в образце с 0.1 нм Cr они наблюдаются преимущественно у поверхности, для образца с 0.6 нм – как у поверхности, так и в объеме эпитаксиального слоя кремния, а для 1.5 нм – в основном на границе раздела подложки и покрывающего кремния. С этими данными коррелируют спектры резерфордского обратного рассеяния для распределения концентрации хрома в образцах. Кроме того, данные дифференциальной оптической спектроскопии надежно указывают на формирование островков полупроводникового дисилицида хрома, начиная с

толщин 0.06 нм. С учетом фазовой диаграммы формирования соединений хрома и кремния, переход CrSi_2 , содержащегося в островках при использованной температуре эпитаксии кремния в другую фазу маловероятен. Спектры УФЭС снятые от образца, выращенного 100 нм кремния с НК, сформированными из 0.3 нм хрома до и после травления, также указывают на формирование полупроводниковой силицидной фазы.

Таким образом, используя различную толщину хрома для формирования островков CrSi_2 , можно регулировать распределение НК этого силицида по глубине образца, формируя наноконпозиты с равномерным или слоистым расположением НК в активной области. При этом в образцах с малым количеством хрома слои будут располагаться у поверхности, а при большом – около границы раздела подложка/покрывающий слой.

Низкотемпературные измерения проводимости и эффекта Холла в двумерном массиве НК CrSi_2 , встроенных в кремний в плоскости (111) показали, что при температуре 10-200 К обеспечивается переходами дырок с локализованных состояний на гетерогранице НК/Si в кремний с энергией активации 17 мэВ. При температуре более 70 К происходит активация донорной примеси в подложке. Такой механизм обеспечивает за счет наличия двух типов доноров немонотонное изменение энергии активации проводимости. Присутствие НК CrSi_2 , представляющих собой пространственно распределенные зарядовые плотности, вызывает возникновение линейного магнитосопротивления величиной до 600% при 25 К.

В случае подложки с ориентацией поверхности Si(001) параметры формирования покрывающего слоя кремния, определенные при исследовании эпитаксии Si поверх островков CrSi_2 на Si(111), оказались не подходящими для создания бездефектной поверхности. Это связано с блокированием фронта эпитаксиального роста кремния от подложки псевдоморфным слоем CrSi_2 , расположенным между островками этого силицида. Установлено, что оптимальной температурой выращивания островков CrSi_2 , сформированных на Si(001) как методом реактивной, так и твердофазной эпитаксии, является 600 °С, а толщина

слоя кремния – не менее 230 нм. Показана возможность создания нанокомпозитов на основе CrSi_2 на $\text{Si}(001)$ с высокой объемной плотностью нанокристаллитов при использовании меньших, чем 230 нм слоев кремния за счет формирования островков дисилицида хрома на боковых гранях кремниевых блоков.

Глава 3. Формирование монокристаллических нанокристаллитов на основе β -FeSi₂ и CrSi₂ методом молекулярно-лучевой эпитаксии

Увеличение интенсивности объемных светоизлучающих или фоточувствительных материалов можно осуществить путем наращивания толщины их активной области. В случае формирования излучающих или детектирующих структур в виде массивов распределенных в кремниевой матрице наноразмерных кристаллитов увеличение их эффективного объема при использовании метода молекулярно-лучевой эпитаксии возможно только путем увеличения количества периодов создаваемых нанокристаллитов. В общем виде данная процедура выглядит следующим образом: на чистую или модифицированную (например, атомами легирующей примеси) кремниевую подложку наносят первый слой островков силицида, который закрывается эпитаксиальным кремнием. В результате получается площадка для формирования следующих периодов активной области образца. Причем от качества этой площадки, т.е. кристаллического и структурного совершенства зависит качество всего образца (отсутствие центров гашения люминесценции, сети дислокаций и т.п.). В процессе наращивания кремнием островки силицида встраиваются в кремниевую матрицу, преобразуясь в объемные нанокристаллиты. В последующем на образец наносят второй и более период из силицидных островков и покрывающих слоев кремния, причем количество таких периодов теоретически неограниченно.

3.1 Особенности формирования нанокompозитов на основе β -FeSi₂

3.1.1 Влияние ориентации подложки на структуру нанокompозитов на основе β -FeSi₂

Для исследования механизма встраивания нанокристаллитов полупроводникового дисилицида железа в кремниевые многопериодные нанокompозиты была выращена серия образцов, основные параметры формирования которых приведены в таблице 9. В этой серии в качестве подложки использовался монокристаллический кремний с ориентацией поверхности (001) и (111) n- и p-типа проводимости с удельным сопротивлением от 0.5 до 10 Ом×см. Формирование дисилицида железа выполнялось с использованием всех трех апробированных методов с количеством железа в каждом периоде от 0.1 до 0.8 нм. Толщина разделяющих слоев кремния варьировалась от 100 до 800 нм. Некоторые образцы дополнительно отжигались при температуре 850 °С для исследования влияния процесса рекристаллизации на их кристаллическую структуру и приборные свойства [102].

Изображение поверхности и поперечного среза образца №22, содержащего 8 периодов нанокристаллитов (1 метод), приведено на рисунке 60. Температура эпитаксии кремния в каждом периоде равнялась 700 °С в соответствии с ранее определенной оптимальной температурой формирования гладкого покрывающего слоя (образец №16, рисунок 30 в). Плотность проколов 1×10^8 см⁻² в покрывающем слое кремния (рисунок 60 а) близка к плотности проколов в образце №16 (4×10^8 см⁻²), где островки дисилицида железа выращивались таким же методом. В ходе анализа морфологии поверхности образца №14 с толщиной кремния 200 нм и большим количеством проколов и островков на поверхности (рисунок 29), было предположено, что данного покрытия не хватает для полного закрытия островков. Многопериодный образец №22, условия формирования которого были аналогичны процедуре выращивания однопериодного образца №16, но с толщиной слоев кремния 400 нм подтвердил это предположение. Таким образом, увеличение

толщины покрывающего слоя кремния может быть использовано для полного зарастивания островков дисилицида железа, сформированных на Si(001) [103].

Таблица 9. Основные параметры формирования многопериодных нанокompозитов со встроенными нанокристаллитами β -FeSi₂.

Образец	Ориентация подложки	Метод формирования	Кол-во периодов	Толщина Fe в периоде, нм	Толщина Si в периоде, нм	Последний слой Si, нм	Скорость роста Si, нм/мин	Отжиг, °C/час
№ 22	(001)	1	8	0.8	400	400	20	-
№ 23	(001)	1	4	0.8	200	200	18	-
№ 24	(001)	1	8	0.8	400	400	20	850/12
№ 25	(001)	1	10	0.8	400	400	12	-
№ 26	(001)	3	4	0.8	800	800	10	-
№ 27	(001)	3	4	0.8	800	400	20	850/8
№ 28	(001)	3	15	0.2	100	300	11	-
№ 29	(001)	2	15	0.2	100	300	6.9	-
№ 30	(001)	2	7	0.2	100	100	8.2	-
№ 31	(111)	2	8	0.2	200	200	11.7	-
№ 32	(001)	2	4	0.2	100	200	9	-

На рисунке 60 б приведено изображение поперечного среза образца №22. Хорошо видно, что подавляющая масса нанокристаллитов сосредоточена в четко различающихся слоях. Данные слои образованы поверхностью образца со сформированными на ней островками дисилицида железа и разделенными промежутками из выращенного кремния. Разделяющие слои кремния получились высокого эпитаксиального качества, без дислокационных дефектов. В этом образце насчитывается 8 слоев в соответствии с количеством выращенных периодов

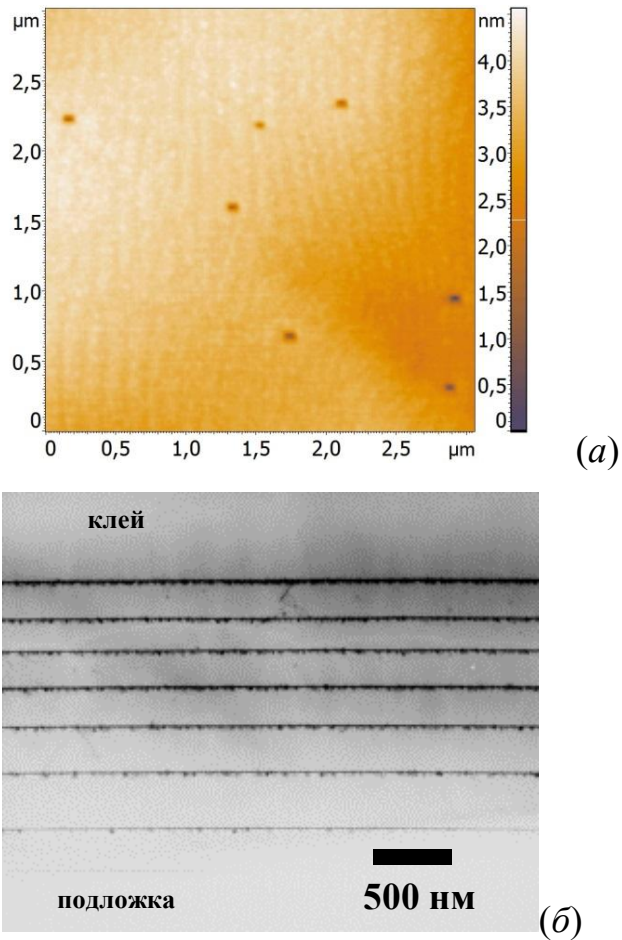


Рисунок 60. АСМ изображение поверхности (а) и фотография ПЭМ поперечного среза (б) образца №22, содержащего 8 периодов НК β -FeSi₂, сформированных первым методом на Si(001).

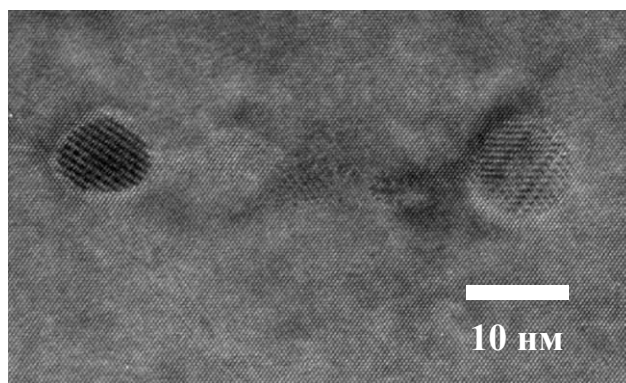


Рисунок 61. ВРПЭМ изображение нанокристаллитов в образце №22.

островков и покрывающих слоев кремния. Небольшое количество НК, однако, наблюдается в разделяющих прослойках кремния. Именно над такими НК кремний

не успевает полностью срастись в последнем слое, что приводит к появлению некоторой плотности проколов на поверхности образца.

Анализ изображений нанокристаллитов, полученных с высоким разрешением (рисунок 61), подтвердил, что мелкие НК размером до 10 нм имеют структуру $\beta\text{-FeSi}_2$. Также были замечены несовершенные по структуре нанокристаллиты с дефектами двойникования (правый НК на рисунке 61). Преимущественная ориентация этих НК соответствует $\beta\text{-FeSi}_2(100) \parallel \text{Si}(111)$.

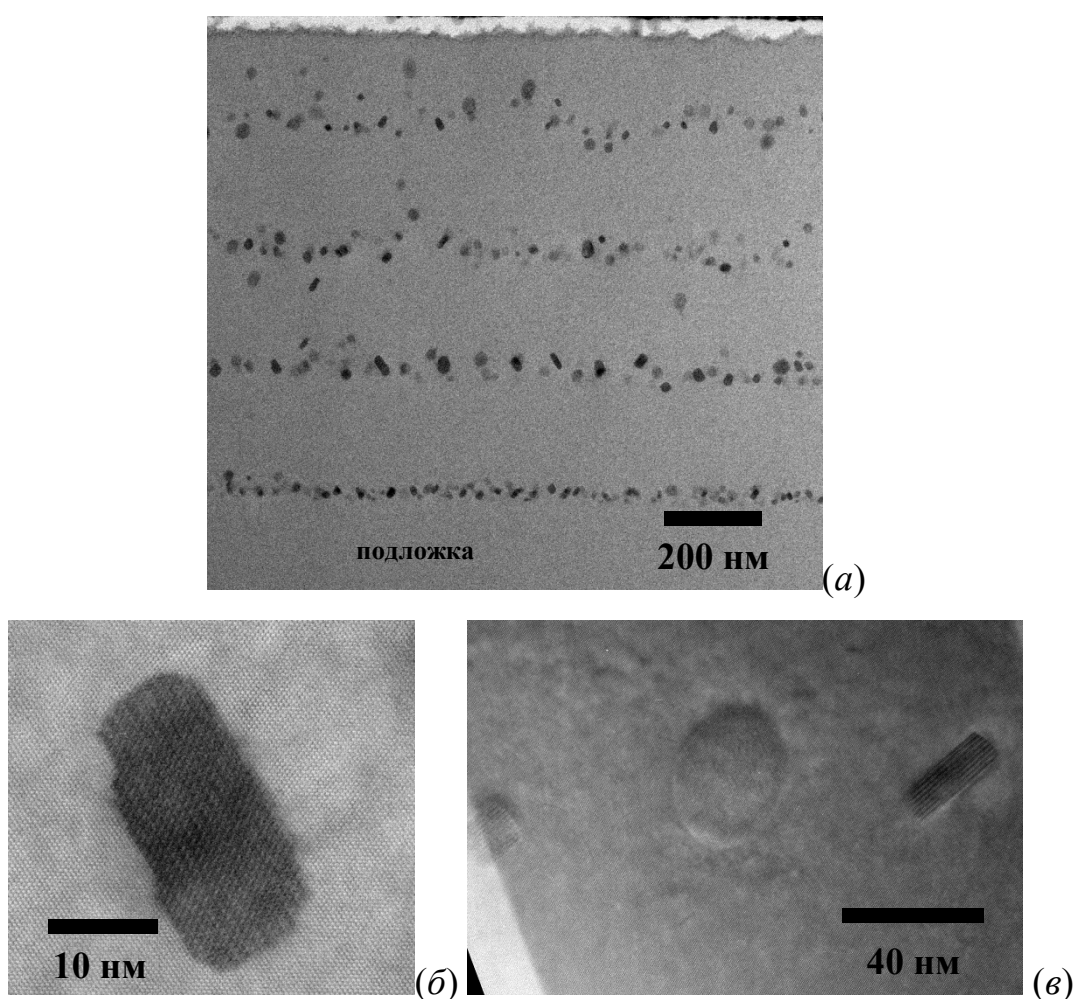


Рисунок 62. (а) - фотография ПЭМ образца №23, содержащего 4 периода НК $\beta\text{-FeSi}_2$, сформированных первым методом на $\text{Si}(001)$. (б, в) - ВРПЭМ изображения НК $\beta\text{-FeSi}_2$, ориентированных параллельно $\text{Si}\{111\}$.

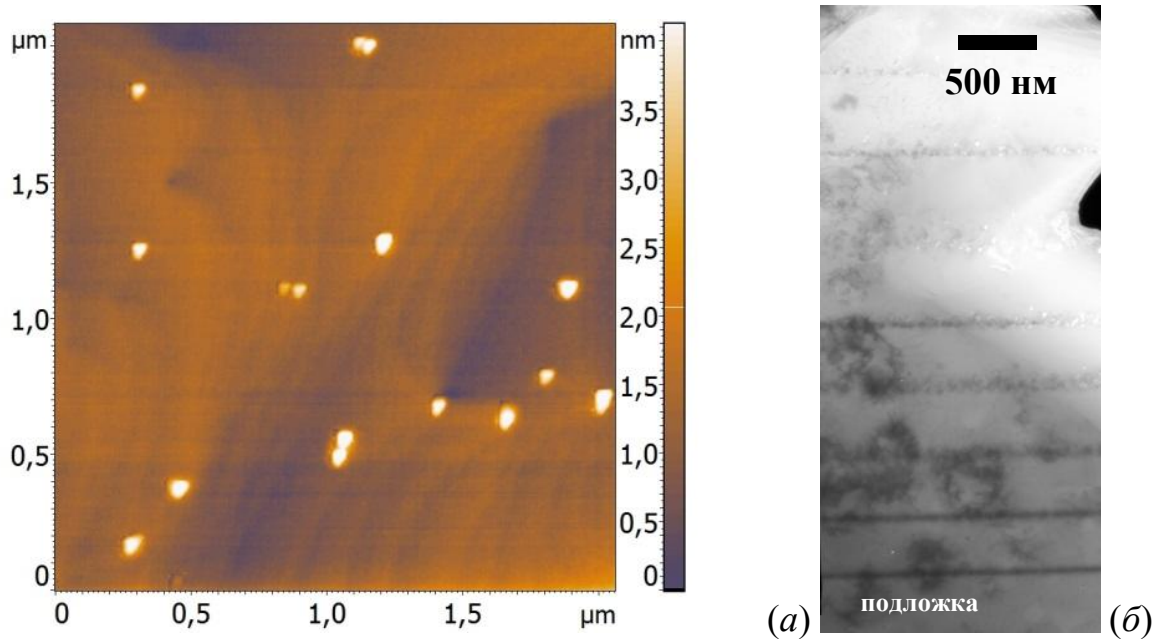


Рисунок 63. АСМ изображение поверхности (а) и фотография ПЭМ поперечного среза (б) образца №24, содержащего 8 периодов НК β -FeSi₂, сформированных первым методом на Si(001) и отожженного 12 часов при температуре 850 °С.

Такое эпитаксиальное соотношение между нанокристаллитами и кремнием с ориентацией поверхности (001) отражается в их специфической форме и огранке. На рисунке 62 а представлено поперечное изображение ВРПЭМ образца №23, выращенного первым методом с параметрами формирования, совпадающими с образцом №22, но содержащим 4 периода НК и по 200 нм разделяющих слоев кремния.

На данном изображении можно выделить продолговатые, частично ограненные, и округлые нанокристаллиты, увеличенные фотографии которых приведены на рисунках 62 б и в. Хорошо видно, что продолговатые НК имеют преимущественные наклоны влево и вправо от направления [001] на 35°. Эпитаксиальные соотношения НК и кремния, определенные по рисунку 62 б и в,

соответствует $\beta\text{-FeSi}_2(100)\|\text{Si}(111)$. Таким образом, наблюдаемые на рисунке 62 два типа НК представляют собой четыре проекции нанокристаллитов $\beta\text{-FeSi}_2$ дискообразной формы, ориентированные плоскостью (100) вдоль четырех кристаллографически эквивалентных плоскостей кремния $\{111\}$.

Влияние дополнительного отжига на морфологию и кристаллическое совершенство структуры, сформированной на образце №22, было изучено путем прогрева идентичного образца №24 при температуре 850 °С в течение 12 часов. Изображение его поверхности и поперечного среза приведено на рисунке 63. Видно, что на отожженном образце появились островки с концентрацией около $4 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$, что хорошо совпадает с концентрацией проколов на поверхности неотожженного образца (рисунок 60). На поперечном срезе образца №24, изображенного на рисунке 63 б, заметного размытия слоев нанокристаллитов за счет их диффузии в процессе 12-ти часового отжига не наблюдается. Таким образом, совпадение плотности проколов на неотожженном и островков на отожженном образце, а также отсутствие интенсивной диффузии НК в слоях указывает на то, что после длительного высокотемпературного прогрева на поверхность всплывают только те НК, которые находились под проколами.

Структура нанокристаллитов, наблюдаемых в образце №24, соответствует кристаллической решетке полупроводникового дисилицида железа. Об этом свидетельствуют данные анализа Фурье-преобразования фотографий НК, полученных ВРПЭМ. На рисунке 64 а приведено изображение типичного нанокристаллита, а на рисунке 64 б - Фурье-преобразование от него. Эпитаксиальное соотношение между НК $\beta\text{-FeSi}_2$ и кремнием, определенное по рисунку 64 б, соответствует $\beta\text{-FeSi}_2(100)\|\text{Si}(111)$.

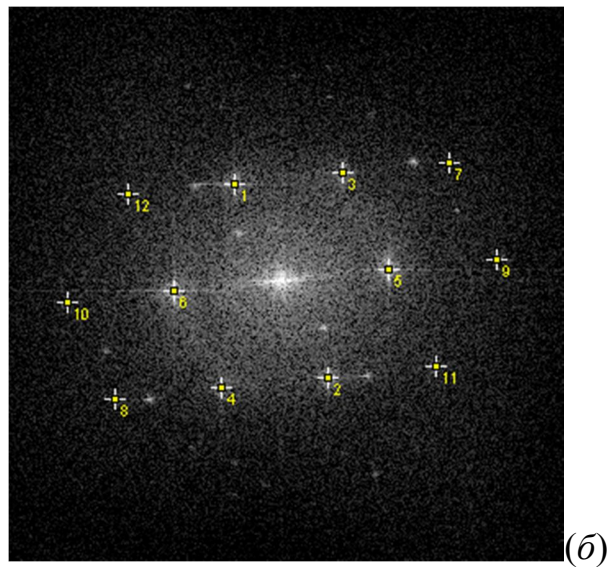
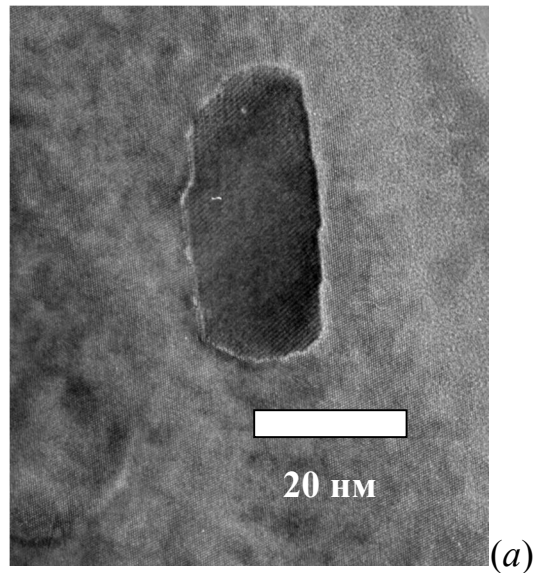


Рисунок 64. (а) - ВРПЭМ изображение НК β -FeSi₂, сформировавшегося в образце №24. (б) – Фурье-преобразование от нанокристаллита, изображенного на (а).

Многопериодные образцы со встроенными нанокристаллитами дисилицида железа, сформированными третьим методом, дали похожие на рассмотренные на примере образца №22 и №23 (первый метод, без дополнительного отжига) морфологию и распределение НК в объеме кремния [104]. На рисунке 65 представлены АСМ изображение поверхности образца №26 и фотография ПЭМ его поперечного среза.

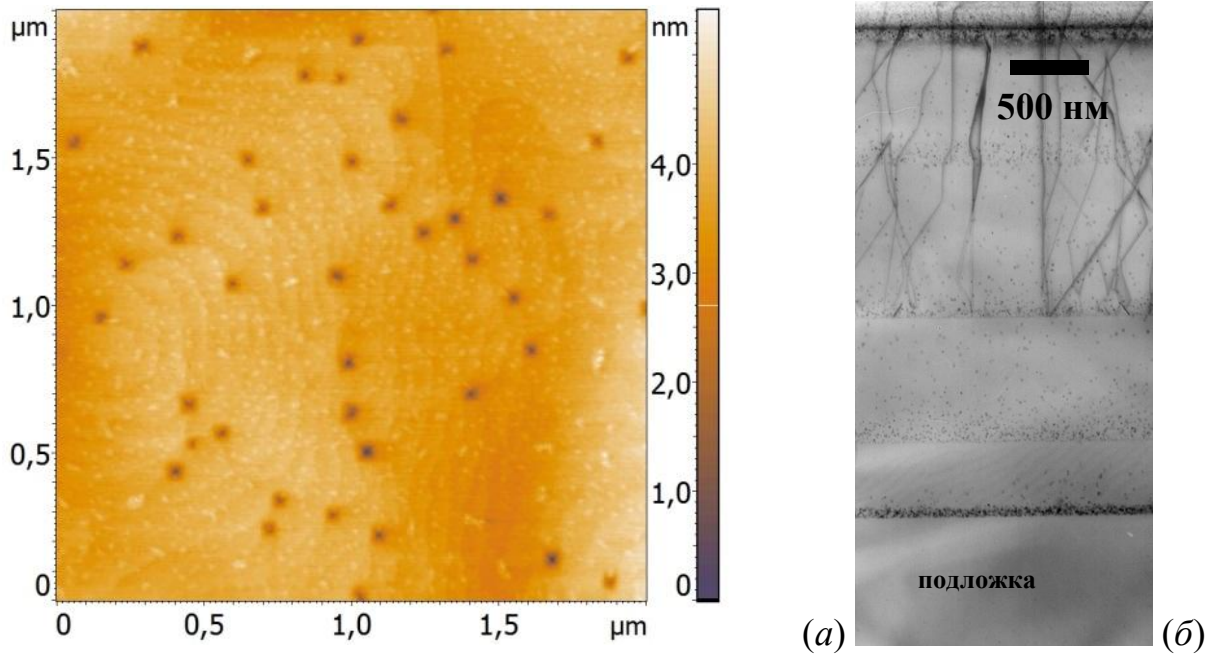


Рисунок 65. АСМ изображение поверхности (а) и фотография ПЭМ поперечного среза (б) образца №26, содержащего 4 периода НК β -FeSi₂, сформированных третьим методом на Si(001).

После формирования четырех периодов НК, разделенных прослойками кремния толщиной 800 нм поверхность образца получилась состоящей из гладких кремниевых террас со среднеквадратической шероховатостью менее 0.5 нм (рисунок 65 а). Эпитаксиальный характер роста кремния подтверждается точечной картиной ДМЭ с малым фоном, соответствующей упорядочению на поверхности (2×1). Островков на поверхности не наблюдается, однако присутствуют проколы глубиной до 2 нм и концентрацией $1 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$. Полученный результат полностью соответствует рассмотренному выше аналогичному однопериодному образцу №19 (рисунок 32), что указывает на принципиальную возможность масштабирования структур путем увеличения количества периодов НК.

Четыре хорошо различимых слоя нанокристаллитов на рисунке 65 б соответствуют 4 периодам в сформированном образце. Для данного образца получить изображение ПЭМ с высоким разрешением не удалось, однако по рисунку 65 б видно, что все НК имеют близкие размеры, которые по грубой оценке не превосходят нескольких десятков нанометров. Начиная со второго периода,

наблюдается некоторое размытие слоев НК, связанное с их всплытием. При этом наибольший контраст на изображении ПЭМ получается от первого слоя НК, что соответствует их максимальной плотности в слое.

Начиная с третьего периода, в разделяющих слоях кремния наблюдаются дефекты в виде сети дислокаций, выходящих на поверхность образца. Появление данных дефектов связано с нарушением технологических параметров роста образца, заключающееся в продолжительной (12 часов) паузе между окончанием зарощивания кремнием второго слоя НК и формированием островков силицида железа в третьем периоде. По оценкам [67], при базовом давлении в ростовой камере 1×10^{-9} Торр за указанное время на атомарно-чистой поверхности кремния адсорбируется слой атомов из остаточной атмосферы вакуумной камеры толщиной около 12 монослоев, который препятствует формированию однородного фронта эпитаксии кремния. Наличие адсорбированных газов на поверхности способствует увеличению плотности преципитатов кремния из-за увеличения количества центров кристаллизации, а также может изменять структуру зародышей, в результате чего формируются зерна с ориентацией, отличной от ориентации, имеющей место на атомарно-чистой поверхности.

Отжиг аналогичного образца №27 при температуре 850°C в течение 8 часов привел к появлению на его поверхности островков с размерами основания около 100 нм и концентрацией $0.5 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ (рисунок 66 а) Хорошо видно, что некоторые островки находятся в углублениях (см. профиль поверхности вдоль пунктирной линии на рисунке 66 а). Данное наблюдение вместе с удовлетворительным совпадением концентрации островков на поверхности неотожженных и отожженных образцов, содержащих НК, сформированные разными методами, указывает на схожесть механизмов всплытия НК при их отжиге.

Обзорная фотография ПЭМ отожженного образца №27 с НК дисилицида железа, сформированными третьим методом, приведена на рисунке 66 б. Исходно в образце было сформировано 4 периода нанокристаллитов, однако в результате неудачной пробоподготовки заключительный период был полностью стравлен, поэтому на рисунке 66 б отражены только первые три периода. С учетом этого

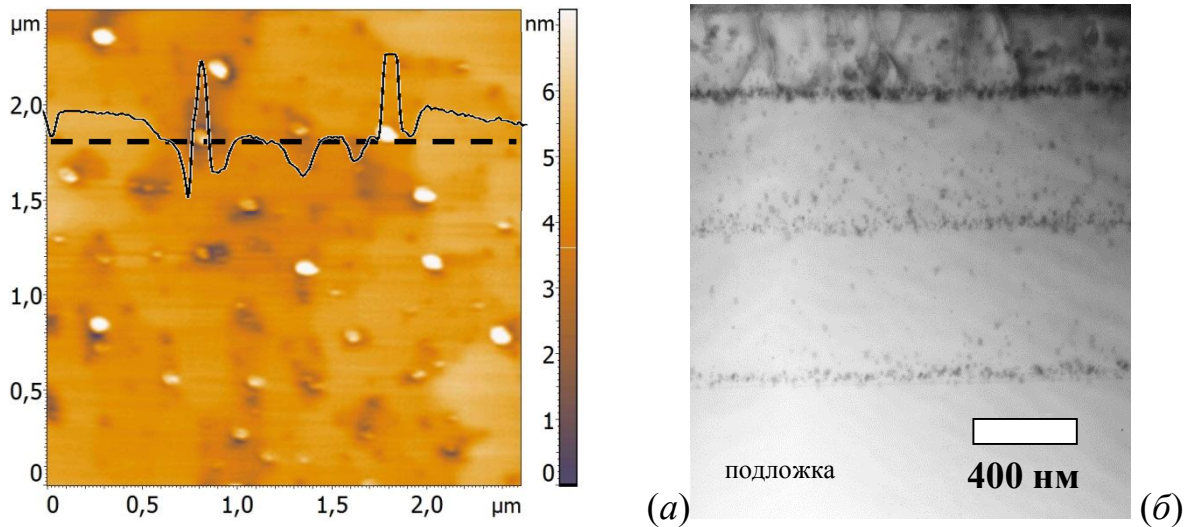


Рисунок 66. АСМ изображение поверхности (а) и фотография ПЭМ поперечного среза (б) образца №27, содержащего 4 периода НК $\beta\text{-FeSi}_2$, сформированных третьим методом на Si(001) и отожженного 8 часов при температуре 850 °С.

исключения видно, что это изображение мало отличается от фотографии ПЭМ аналогичного, но неотожженного образца №26 (рисунок 65 б). В обоих образцах размытие слоев НК происходит в основном в первой трети толщины разделяющих слоев кремния (в пределах 200-300 нм). При этом дополнительный отжиг не влияет на данный процесс. Большая плотность дислокаций в образце №27 также формируется начиная с третьего периода, поскольку процедура формирования (включая паузу в 12 часов перед выращиванием островков силицида железа третьего периода) совпадала с таковой для образца №26.

Особенности пространственного распределения нанокристаллитов дисилицида железа в разделяющих слоях кремния можно использовать для создания разных конфигураций нанокомпозитов путем варьирования тех или иных технологических параметров. Практическая реализация этого тезиса была осуществлена при формировании образца №29, в котором островки дисилицида железа выращивались вторым методом (по 0.2 нм железа в каждом периоде), а толщина разделяющих слоев кремния была уменьшена до 100 нм [105]. Данный образец содержал 15 периодов НК и прослоек кремния, однако на изображении его

поперечного среза (рисунок 67 а) границы слоев различить не удастся, за исключением границ буферного слоя эпитаксиального кремния толщиной 200 нм. Этот слой осаждался из источника кремния р-типа на поверхность подложки n-типа с целью пространственно разделить активную область будущего светодиода, содержащую массив НК $\beta\text{-FeSi}_2$, от смещенного в прямом направлении р-п перехода. Отсутствие границ между соседними слоями указывает на хорошее эпитаксиальное соответствие между ними.

Из рисунка 67 а видно, что нанокристаллиты в объеме образца распределены достаточно равномерно, имеют средние размеры 20-30 нм и концентрацию в плоскости среза $1 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Такой вид распределения НК в объеме, очевидно, происходит из-за уменьшенной толщины прослоек кремния. Поскольку в процессе эпитаксии кремния основная масса НК всплывает на расстояние до 200 нм (см. рисунок 65 б), то по окончании роста слоя кремния толщиной 100 нм на поверхности до начала формирования следующего слоя островков силицида железа уже присутствует некоторая концентрация вышедших НК (как на рисунке 29 в случае малой толщины кремния). В результате вновь осажденные островки $\beta\text{-FeSi}_2$ при последующем заращивании частично коалесцируют со всплывшими НК из предыдущего слоя, увеличиваясь в размерах и прекращая всплытие. Некоторые из них продолжают всплытие до окончания формирования текущего слоя кремния, и процесс повторяется снова. Предположение о коалесценции островков $\beta\text{-FeSi}_2$ в каждом новом периоде и всплывших НК следует из анализа увеличенного фрагмента фотографии ПЭМ в области первых эпитаксиальных слоев, приведенного на рисунке 67 б. Видно, что размер НК, сосредоточенных в самом первом слое в несколько раз меньше размера нанокристаллитов, находящихся ближе к поверхности.

Чтобы не допустить всплытие НК на поверхность образца при формировании завершающего слоя кремния, его толщина была увеличена до 300 нм. Данная предосторожность возымела успех, что подтверждается АСМ изображением поверхности образца (рисунок 67 в). На поверхности присутствуют проколы с

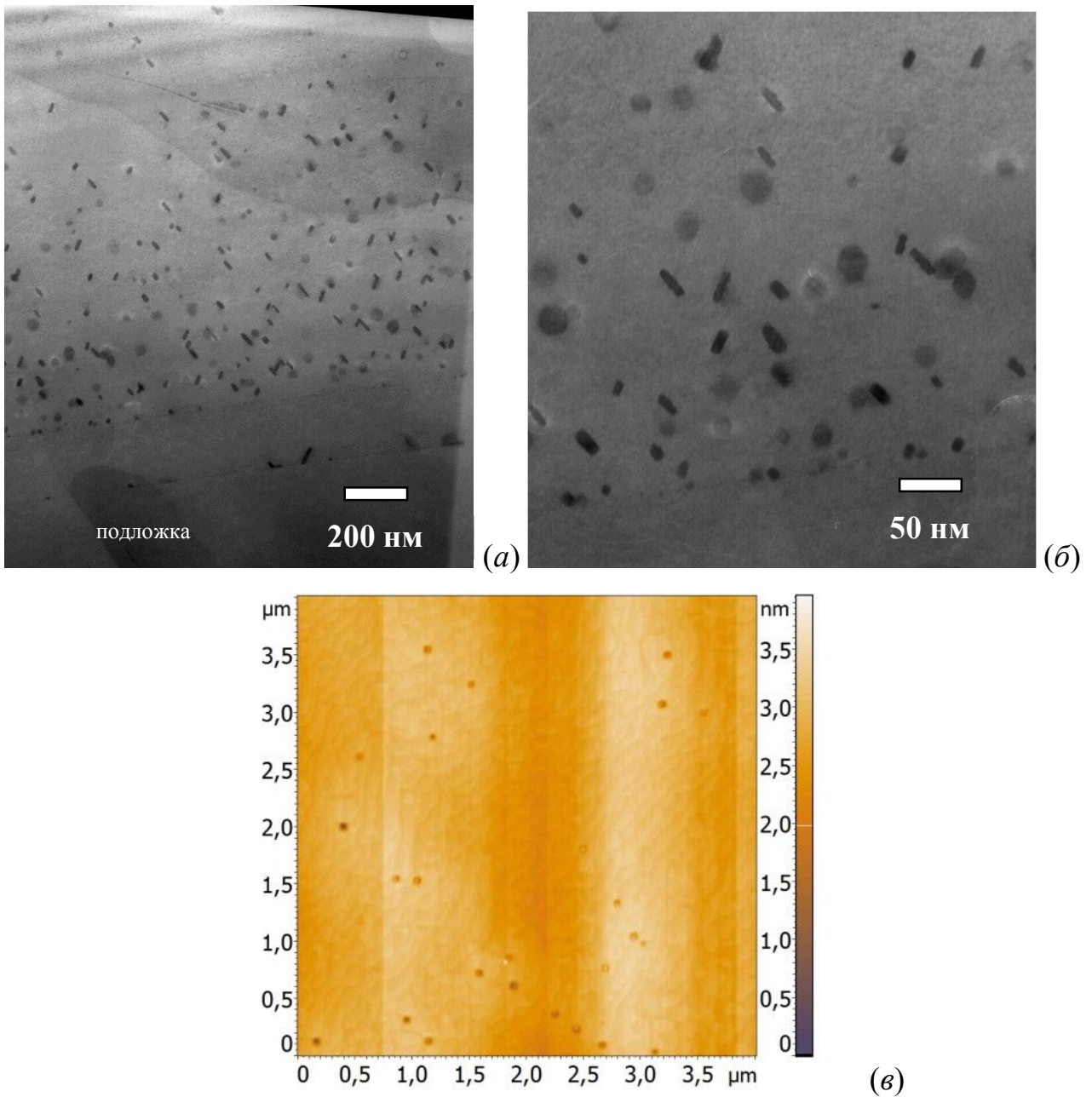


Рисунок 67. Фотографии ПЭМ поперечного среза (а) и (б) и АСМ изображение поверхности (в) образца №29, содержащего 15 периодов НК β -FeSi₂, сформированных вторым методом на Si(001) с толщиной прослойки кремния 100 нм.

диаметром основания до 100 нм, глубиной до 1 нм и концентрацией 1.2×10^8 см⁻², однако всплывших НК не обнаружено.

Увеличенный фрагмент фотографии ПЭМ образца №29 (рисунок 67 б) также позволяет определить форму и ориентацию НК. Видно, что они хорошо совпадают

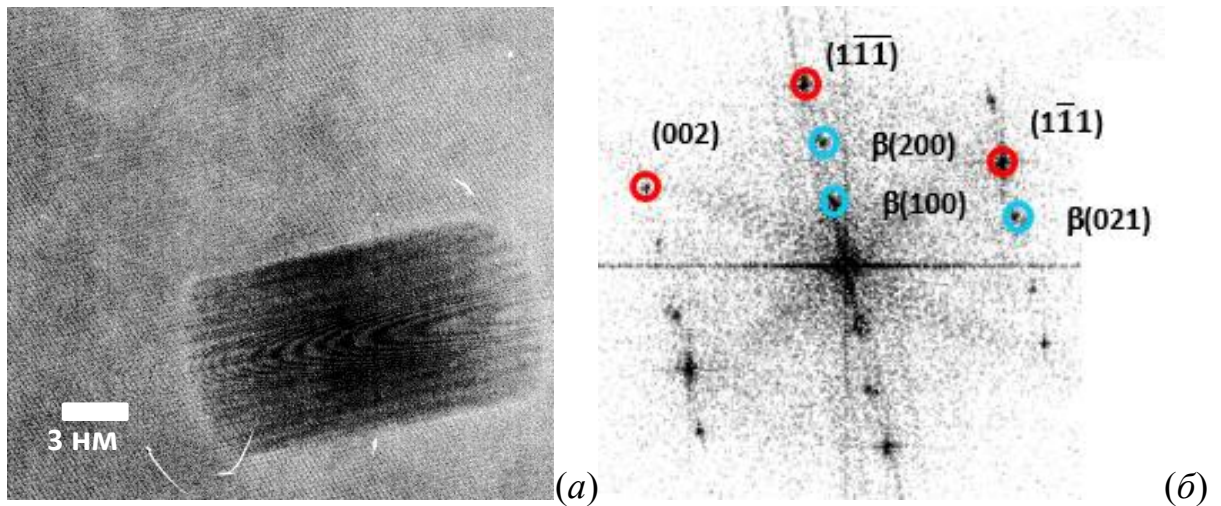


Рисунок 68. (а) - ВРПЭМ изображение нанокристаллита β -FeSi₂, сформированного в образце №29 вторым методом на Si(001). (б) - Фурье преобразование от ВРПЭМ фотографии НК β -FeSi₂. Отмечены дифракционные рефлексы от кремния и β -FeSi₂.

с таковыми в образце №23, где нанокристаллиты были сформированы первым методом (рисунок 62). В обоих случаях наблюдаются три проекции дискообразных НК округлой и продолговатой формы. Последние также разориентированы на 70° , а средние размеры НК в образцах практически не отличаются.

По данным фотографий НК, полученных с помощью ВРПЭМ от образца №29 (рисунок 68 а) и соответствующего ей Фурье-преобразованию (рисунок 68 б) установлено, что кристаллическая структура нанокристаллитов соответствует полупроводниковому дисилициду железа. При этом эпитаксиальное соотношение имеет вид: β -FeSi₂(100)||Si(111) и β -FeSi₂[021]||Si[110]. Несоответствие кристаллических решеток кремния и дисилицида железа снимается за счет возникновения упругих напряжений сжатия в нанокристаллитах, которое составляет 2.7% в направлении β -FeSi₂[100].

Известно [71], что β -FeSi₂ в виде эпитаксиальных пленок растет на поверхности Si(001) так, что β -FeSi₂(100)||Si(001). Азимутальная ориентация плоскости β -FeSi₂(100) на Si(001) дает два типа эпитаксиального сопряжения: А-тип, когда β -FeSi₂[001]||Si<110> и В-тип, когда β -FeSi₂[001]||Si<100>. Следует

отметить, что такой тип встраивания НК $\beta\text{-FeSi}_2$ в объем кремния с ориентацией подложки (001) в наших экспериментах не наблюдается. Вероятно, выстраивание плоскостей $\beta\text{-FeSi}_2$ параллельно Si(111) является энергетически более выгодным, чем параллельно Si(001). При этом способ внедрения НК в объем кремния в данном случае не важен, поскольку аналогичные эпитаксиальные соотношения были получены в [70], где преципитаты полупроводникового дисилицида железа в Si(001) формировались методом ионной имплантации.

Формирование многопериодных наноконпозитов со встроенными НК $\beta\text{-FeSi}_2$, выращенными вторым методом с другим количеством периодов выполняли на подложках с ориентацией поверхности (001) и (111). На рисунке 69 представлены АСМ изображения поверхности и фотографии ПЭМ поперечных срезов семипериодного образца №30 и восьмипериодного образца №31, выполненных на Si(001) и (111), соответственно. В обоих случаях толщина железа для формирования НК в каждом периоде составляла 0.2 нм. Толщина разделяющих слоев составляла 100 нм для №30 и 200 нм для №31, а температура эпитаксии 700-750 °С.

Структура НК, обнаруженных на фотографиях ПЭМ поперечных срезов образцов была определена по снимкам ВРПЭМ (рисунок 70) и соответствует структуре полупроводникового дисилицида железа $\beta\text{-FeSi}_2$. Эпитаксиальные соотношения НК и кремниевой матрицы также совпадают и являются следующими: $\beta\text{-FeSi}_2(100)\parallel\text{Si}(111)$.

В обоих образцах определить границы эпитаксиальных слоев, соответствующих разным периодам невозможно, что связано со всплытием НК в процессе заравнивания кремнием и хорошим эпитаксиальным сопряжением разделяющих слоев кремния между собой и с подложкой. Однако, в образце №31 на Si(111) замечены дислокации, некоторые из которых начинаются от самого первого эпитаксиального слоя кремния. В отличие от образцов №26 и 27 (рисунок 65 б и 66 б), где дислокации появились из-за неконтролируемых загрязнений поверхности, образец №31 выращивался в едином цикле. Наличие дислокаций в

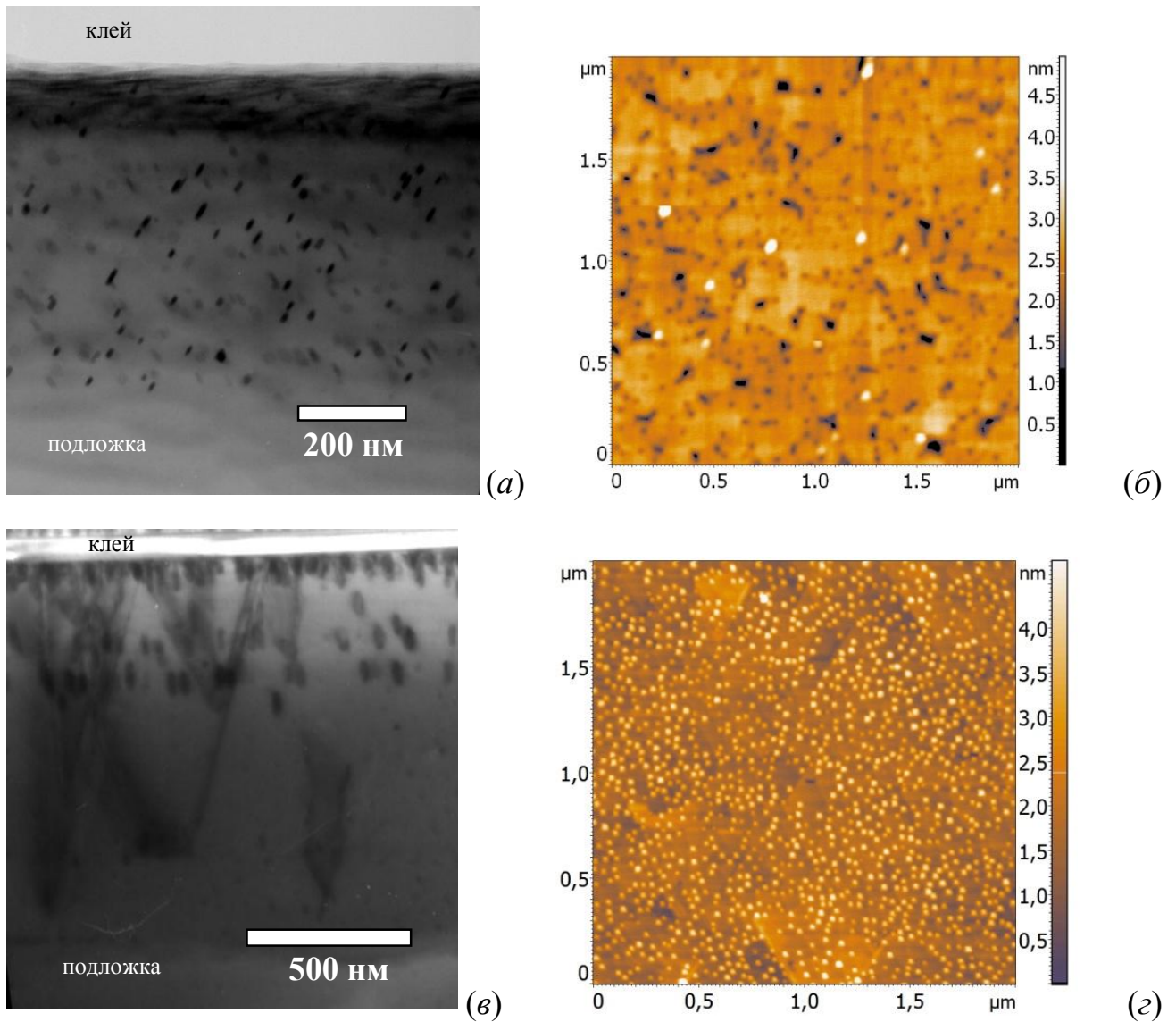


Рисунок 69. Фотографии ПЭМ поперечных срезов (а, в) и АСМ изображения поверхностей (б, г) образцов №30 (а, б) и №31 (в, г) выполненных вторым методом на Si(001) и (111), соответственно.

многопериодных образцах со встроенными НК $\beta\text{-FeSi}_2$ является характерной чертой образцов, выращенных на Si(111).

Всплытие нанокристаллитов дисицида железа в образце, сформированном на подложке (111) происходит более интенсивно, чем на (001). Такой вывод можно сделать из анализа рисунка 69 путем сравнения характера распределения НК по глубине образцов и морфологии их поверхностей. Видно, что в образце №30 на Si(001) нанокристаллиты сосредоточены в слое толщиной 700 нм, что

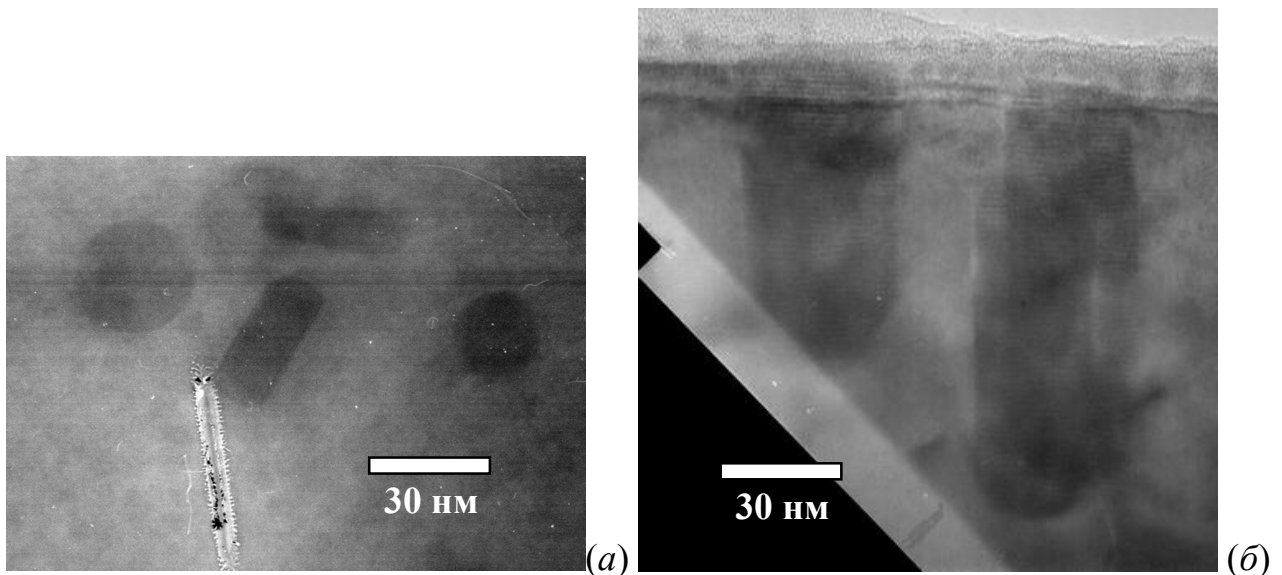


Рисунок 70. ВРПЭМ изображение нанокристаллитов β -FeSi₂, сформированных в образцах №30 (а) №31 (б) вторым методом на Si(001) и Si(111), соответственно.

соответствует толщине семи выращенных периодов. В свою очередь в образце №31 на Si(111) НК залегают на глубине до 500 нм, при том, что толщина эпитаксиальных слоев равняется 1600 нм.

Более интенсивное всплытие НК в этом случае приводит к двум последствиям: увеличению в размерах нанокристаллитов и выход их на поверхность образца. Дисквидные НК в №30 имеют средний диаметр 40 нм и толщину 10 нм (рисунок 70 а). НК в образце №31 имеют цилиндрическую форму со средней высотой 60 нм и диаметром 25 нм (рисунок 70 б). Не смотря на то, что на фотографии ВРПЭМ видна только одна проекция НК, при наличии анизотропии их формы должны были бы наблюдаться проекции другой формы в силу трехосной симметрии поверхности (111) и равновероятным распределением по этим направлениям. Кроме того, на АСМ изображении поверхности этого образца наблюдаются только островки округлой формы, соответствующие цилиндрической форме НК. Изображенный на рисунке 70 б верхний слой образца №31 с вышедшими на поверхность НК β -FeSi₂ полностью соответствует морфологическим данным, полученным с помощью АСМ (рисунок 69 з): островки

имеют средний диаметр 30 нм и высоту 2 нм; их концентрация составляет $2.8 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Структура образца №30, выращенного вторым методом, и содержащего 7 периодов, совпадает со структурой образца №29, где сформировано 15 периодов (рисунок 67 *a* и 69 *a*). В обоих случаях толщина разделяющих слоев кремния составляла 100 нм, скорость его осаждения 7-8 нм/мин, а температура эпитаксии 700 °С. На этом примере видно, что метод многопериодного формирования НК легко поддается масштабированию: есть возможность выращивать образцы с любой толщиной активной зоны. При этом характер распределения НК в образце и их эпитаксиальное встраивание при одинаковых условиях зарощивания кремнием остается одинаковым. Наблюдаемое на поверхности образца №30 большее количество крупных проколов и даже незарощенных островков объясняется меньшей толщиной последнего слоя кремния (рисунок 69 *б*). Однако даже в этом случае концентрация островков на два порядка меньше, чем на образце №31 (такой же метод, но подложка Si(111): рисунок 69 *з*).

Эксперименты по изучению оптических свойств образцов со встроенными нанокристаллитами дисилицида железа выполнялись путем регистрации спектров пропускания и отражения в диапазоне энергии фотонов 1.3-6.5 эВ. Для некоторых образцов наблюдалось увеличение коэффициента отражения в области энергий 4.5-6.5 эВ на 10-15% и синий сдвиг на 10 мэВ пика 4.5 эВ по сравнению с кремнием. Такое поведение связано с изменением электронной структуры приповерхностных слоев кремния, связанных с присутствием в них всплывших нанокристаллитов дисилицида железа, а также дефектов, связанных со всплытием.

Для образца №27 был измерен спектр отражения в диапазоне 0.5-6.5 эВ и спектр пропускания в диапазоне 0.5-1.3 эВ. Затем, с помощью интегральных соотношений Крамерса-Кронига [106], был определен спектр поглощения образца $\alpha(E)$. Представление спектра поглощения в виде $(\alpha(E) \times E)^2$ или $(\alpha(E) \times E)^{1/2}$ от энергии позволяет по наличию на них прямолинейных участков определить тип межзонного перехода: соответственно прямозонный или непрямозонный [57]. На

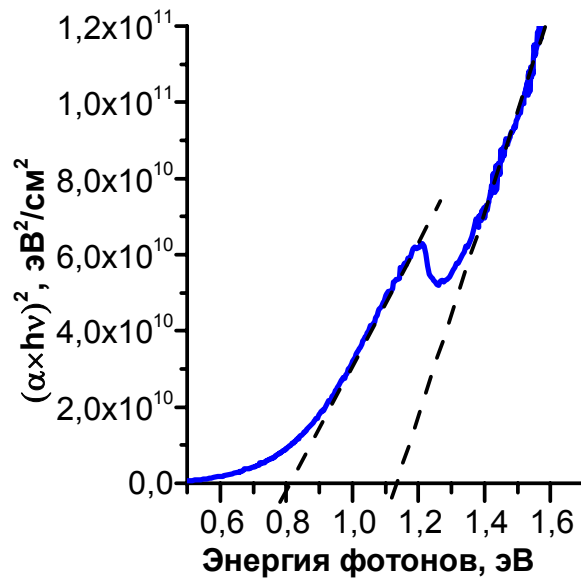


Рисунок 71. Спектр квадрата произведения коэффициента поглощения на энергию фотона вблизи фундаментального перехода для образца №27 (третий метод формирования НК β -FeSi₂ на Si(001), 4 периода). Отмечены прямые межзонные переходы 0.8 и 1.13 эВ.

рисунке 71 показано, что прямолинейные участки проявляются на зависимости $(\alpha(E) \times E)^2$, что свидетельствует о существенном вкладе прямозонного полупроводника в регистрируемый коэффициент поглощения. Экстраполяция линейных отрезков на данном рисунке до пересечения с осью энергий дает два значения энергии: 0.80 ± 0.01 и 1.13 ± 0.05 эВ. Эти величины характеризуют межзонные переходы с большой интенсивностью осцилляторов и относятся именно к нанокристаллитам β -FeSi₂, поскольку вклад кремниевой подложки в коэффициент поглощения в диапазоне 0.6-1.6 эВ сравнительно мал, и не превышает $\alpha = 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ [107]. Спектр поглощения для энергий менее 0.8 эВ не линеаризуется при построении в осях $(\alpha(E) \times E)^{1/2}$ от энергии, а значит, не связан с непрямыми переходами; поглощение в этой области обычно соотносят с поглощением на дефектах.

Результаты наших исследований хорошо согласуются с данными работы [108], в которой расчеты зонной структуры пленки β -FeSi₂ выполнялись из спектров отражения и пропускания. Энергия второго прямого межзонного

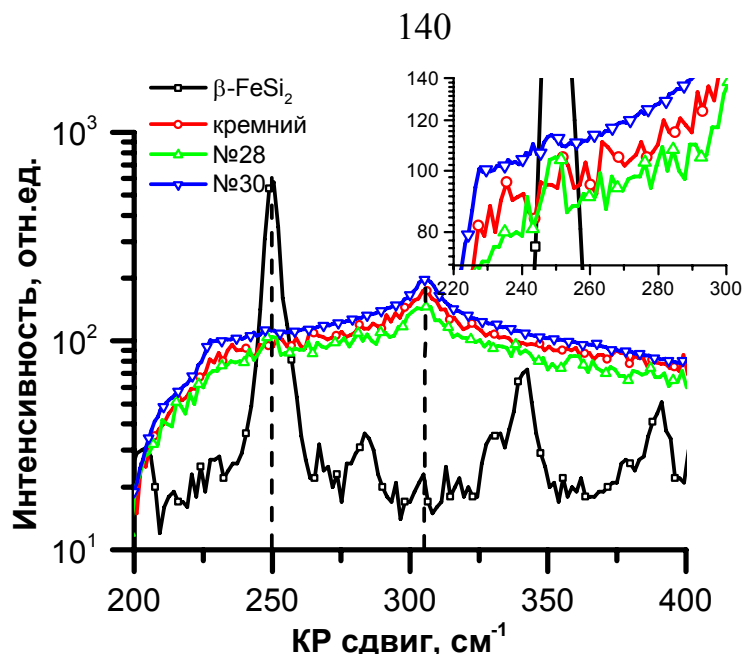


Рисунок 72. Спектры комбинационного рассеяния света, снятые для образцов №28 и №30 (3 метод, 15 периодов и 2 метод, 7 периодов, соответственно). Для сравнения приведены спектры толстой пленки β -FeSi₂ и кремниевой подложки. На вставке приведен увеличенный фрагмент спектра в области 250 см⁻¹.

перехода согласуется с расчетами, выполненными в [109], где авторы получили значение 1.04 эВ. Таким образом, данные оптической спектроскопии позволяют сделать вывод о том, что нанокристаллиты, сформированные третьим методом, имеют электронную структуру, совпадающую со структурой полупроводникового дилицида железа β -FeSi₂. Полученные результаты находятся в соответствии с данными [110], где показано наличие прямого межзонного перехода в образцах, с β -FeSi₂ сформированных высокочастотным распылением.

Дополнительное свидетельство присутствия полупроводниковой фазы дилицида железа в выращенных образцах получено из анализа спектров комбинационного рассеяния света (КРС), приведенных на рисунке 72. Спектры регистрировались от 15-ти периодного образца №28, в котором НК формировались третьим методом из 0.2 нм железа в каждом периоде и образца №30 – 7-ми периодного с β -FeSi₂, выращенным вторым методом ($d_{Fe}=0.2$ нм).

На спектре от толстой пленки β -FeSi₂ зарегистрирован интенсивный пик при 250 см⁻¹, наличие которого является отличительной особенностью данного дисилицида на спектрах КРС [111]. На вставке на рисунке 72 хорошо видно отсутствие данного пика на спектре кремниевой подложки. На спектрах образцов данный пик в области 250 см⁻¹ хорошо различим, не смотря на его малую амплитуду по сравнению с сигналом от толстой пленки. Данные спектры регистрировались при помощи сканирующего зондового микроскопа NTEGRA SPECTRA в режиме «микро-Раман» при комнатной температуре с использованием аргонового лазера ($\lambda=488$ нм) и вклад в измеряемый сигнал давали только приповерхностные области. Поэтому слабая интенсивность пиков 250 см⁻¹ от образцов связана с малым количеством нанокристаллитов β -FeSi₂, дающим вклад в его появление из-за малой глубины зондирования. Амплитуда, форма и положение пика при 305 см⁻¹ на спектрах обоих образцов говорит о хорошем кристаллическом качестве покрывающего слоя кремния.

3.1.2 Механизм миграции нанокристаллитов дисилицида железа при заращивании кремнием

Использовавшийся до настоящего момента термин "всплытие" нанокристаллитов подразумевал под собой наблюдаемый на АСМ изображениях и фотографиях ПЭМ поперечных срезов образцов результат заращивания кремнием массивов островков дисилицида железа, сформированных на поверхности Si(111) и Si(001). Предполагалось, что распределение нанокристаллитов (т.е. островков, встроившихся в кремниевую матрицу и в результате этого изменившим форму), будет похоже на слоистое, как на рисунке 60 б. Однако такая структура многопериодных образцов оказалась скорее исключением, чем правилом. В остальных случаях НК были обнаружены на удалении от границ, разделяющих периоды, что воспринимается как некоторое подобие направленного движения НК в сторону ближайшей поверхности образца, или "всплытие".

Ближе всего к процессу всплытия, как диффузии, относится явление выхода на поверхность НК после длительного отжига выращенных образцов. Как было

показано на примере образца №22 и аналогичного ему образцу №24 с дополнительным длительным отжигом (рисунок 60 и 63), всплывают только те нанокристаллиты, часть поверхности которых свободна от кремния, т.е. находящиеся в порах. При этом происходит своеобразное "выдавливание" НК из пор под действием упругих напряжений на границе НК/кремний, возникающих из-за несоответствия их решеток. По данным анализа фотографий ПЭМ нанокристаллитов с высоким разрешением, на гетерогранице существует некоторая переходная область шириной несколько атомарных слоев. В этой области, возможно, существуют краевые дислокации. Таким образом, выдавливание НК из пор на поверхности кремния во время отжига происходит подобно скольжению краевых дислокаций и выходу их на поверхность кристалла.

Однако механизм скольжения НК не объясняет, почему происходит направленное движение НК к поверхности. В частности, выход НК на поверхность происходит только после многочасового отжига при температуре не менее 850 °С, в то время как образование пор, т.е. всплытие, идет и при гораздо меньших температурах: образец №15 с НК, сформированными из слоя железа толщиной 0.8 нм, зарастивался эпитаксией 400 нм кремния при температуре 600 °С (рисунок 30 *а*). Кроме этого, распределение находящихся в объеме кремния НК, расположенных во всех, кроме последнего периода нанокompозита не изменяется после отжига (рисунки 65 *б* и 66 *б*). Отсутствие направленной диффузии преципитатов $\beta\text{-FeSi}_2$ также наблюдалось при отжиге ионно-имплантированного железом кремния [70].

Второе затруднение при объяснении всплытия НК по диффузионному механизму – это существенная разница между структурами образцов, выращенных при одинаковой температуре на подложках с разной ориентацией поверхности. Как показано на рисунке 69 *а* и *в*, в случае Si(111) наблюдается массовое всплытие НК из всех периодов и выход их на поверхность уже при температуре эпитаксии. Предварительный анализ однопериодных образцов на Si(111) указывает на то, что на данной подложке при эпитаксии кремния всплывают практически все НК:

суммарная концентрация островков $1 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ на незарощенном образце №9 (рисунок 8 *a*) совпадает с концентрацией вышедших на поверхность после эпитаксии 400 нм кремния нанокристаллитов на образце №20 (рисунок 33 *a*).

Таким образом, требуются дополнительные данные для прояснения механизмов, происходящих при формировании нанокмполитов и построения их модели. С этой целью была выращена серия из 4-х образцов, все параметры формирования которых совпадали, за исключением температуры роста покрывающего слоя кремния, которая варьировалась от 600 до 800 °С (таблица 10).

Таблица 10. Однопериодные образцы с НК дисилицида железа, сформированные на Si(111) вторым методом.

Образец	Толщина Fe, нм	Толщина Si, нм	Температура эпитаксии, °С	Концентрация островков $\times 10^9, \text{ см}^{-2}$	Средний объем островка, нм ³	Объем островков на $1 \text{ мкм}^2, \times 10^4 \text{ нм}^3$
№ 33	0.4	200	600	65±5	60±20	4.0 ± 1
№ 34			700	19±1	200±50	3.8 ± 0.9
№ 35			750	6±1	600±100	3.6 ± 0.9
№ 36			800	2.3±0.2	1600±400	3.7 ± 0.9

АСМ изображения поверхностей этих образцов приведены на рисунке 73. Качество эпитаксиального слоя кремния сильно зависит от температуры роста: при 600 °С поверхность состоит из крупных блоков и имеет максимальную шероховатость. Гладкие террасы получаются при температурах 700 и 800 °С. В отличие от серии образцов, выращенных на Si(001) (рисунок 30), вместо проколов на поверхности наблюдаются островки. Оба этих факта свидетельствуют о

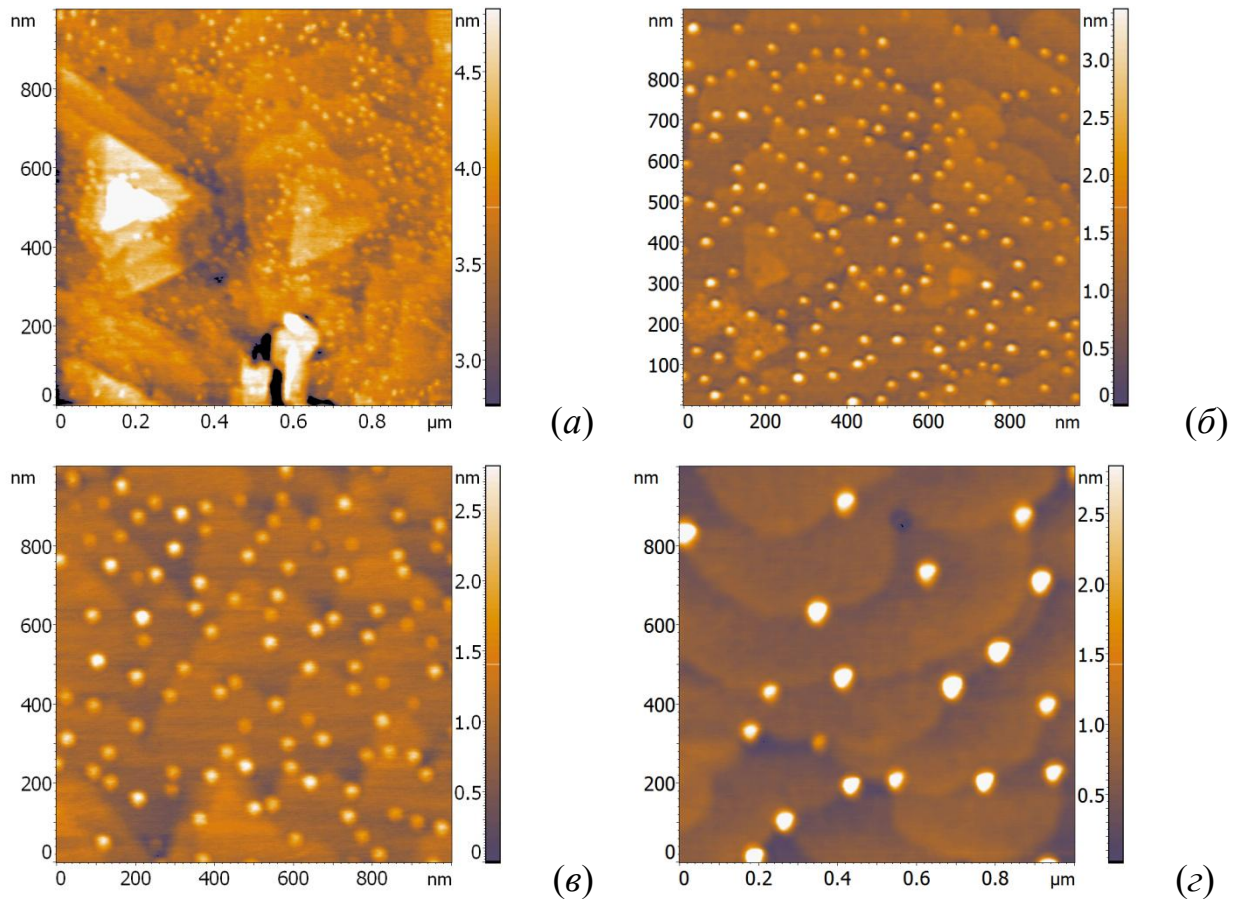


Рисунок 73. АСМ изображение образцов с вышедшими на поверхность НК дисилицида железа. (а) - №33, $T_{\text{эпитаксии}}=600\text{ }^{\circ}\text{C}$; (б) - №34, $T_{\text{эпитаксии}}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$; (е) - №35, $T_{\text{эпитаксии}}=750\text{ }^{\circ}\text{C}$; (з) - №36, $T_{\text{эпитаксии}}=800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

всплывтии НК, а также подтверждают то, что на Si(111) данный процесс происходит достаточно интенсивно.

Видно, что размеры и концентрация островков заметно отличаются на всех поверхностях. Численные оценки этих параметров сведены в таблицу 10 и представлены на рисунке 74 в зависимости от температуры эпитаксии кремния. Уменьшение концентрации островков и соответствующий рост их объема однозначно указывает на то, что происходит коалесценция НК. При этом объем, занимаемый всплывшими НК на единицу поверхности, должен сохраняться, поскольку количество железа для формирования силицида было одинаковым, что и подтверждается экспериментально (таблица 10). Стоит отметить, что при отжиге незакрытых нанокристаллитов не наблюдается значительного изменения их

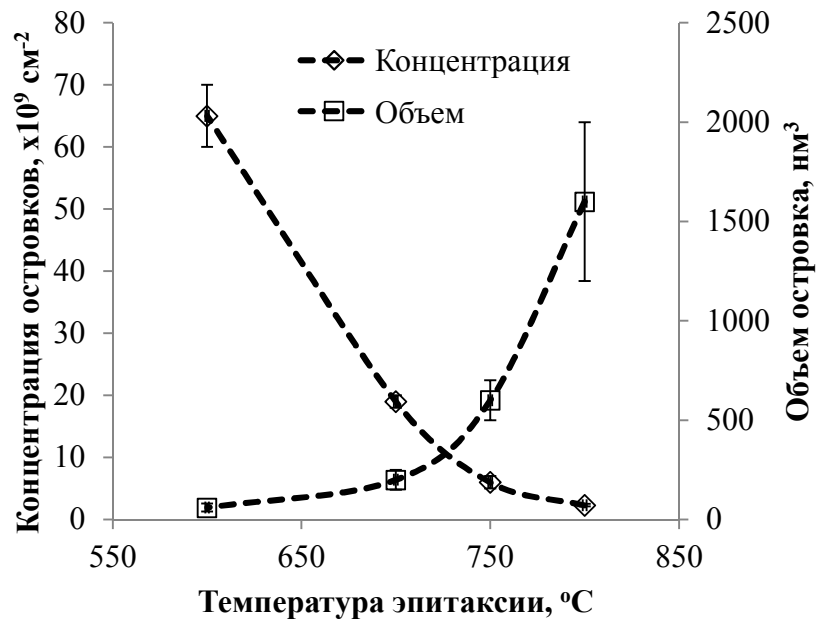


Рисунок 74. Зависимость концентрации всплывших нанокристаллитов β - FeSi_2 и их объема от температуры эпитаксии кремния.

размеров (образцы №9 и 10, рисунок 8, таблица 2), а значит, процесс коалесценции идет во время осаждения кремния.

Наиболее вероятными механизмами коалесценции могут быть или коалесценция зарощенных нанокристаллитов при непосредственном контакте в процессе всплытия или увлечение островков движущимися ступенями.

В первом случае островки сначала полностью зарастают кремнием, оказываясь ниже фронта эпитаксии. При этом они ограняются в нанокристаллиты в соответствии с энергетически более выгодным эпитаксиальным соотношением с кремнием, а над ними образуется незакрывающаяся пора, по которой НК постоянно выдавливаются в сторону поверхности. Однако, увеличение в размерах НК при таком механизме всплытия в однопериодных образцах маловероятно, поскольку требует диффузии НК в плоскости, перпендикулярной фронту роста, на что нет указаний среди полученных экспериментальных данных.

Во втором случае островок дисилицида железа может быть зарощен кремнием только при определенных условиях, без наступления которых он остается на поверхности. Здесь надо иметь в виду, что при использованных

скоростях осаждения кремния и температуры его эпитаксии конденсация кремния на подложке происходит по механизму послойного роста Франка - ван дер Мерве и сопровождается движением ступеней на ее поверхности. При этом растущие ступени взаимодействуют с островками, встречающимися на пути.

Это взаимодействие может развиваться по двум направлениям. В первом случае островок остается на месте и “продавливает” ступень, которая его огибает. В результате островок зарастивается в процессе конденсации атомов кремния при движении следующих ступеней. Во втором варианте ступени увлекают островки за собой. В процессе совместного со ступенью движения островки могут соприкоснуться и коалесцировать. Этот механизм называется «коалесценция в режиме подметания» [112]. Для данного механизма коалесценции необходимо выполнение следующего условия: скорость диффузионного слияния островков должна быть много больше скорости движения “подметающей ступеньки”. В результате за движущейся ступенью должны наблюдаться зоны, свободные от островков, а перед ступенью – укрупненные островки.

Результаты экспериментов находятся в хорошем согласии с предсказаниями теории. Скорость движения подметающей ступени ограничена скоростью конденсации атомов кремния на подложке, которая одинакова для всех трех образцов. С другой стороны, при увеличении температуры диффузионная подвижность островков силицида на поверхности возрастает. В результате скорость коалесценции увеличивается, и за одно и то же время эпитаксии при более высоких температурах получают более крупные островки (рисунок 74). Наиболее ярко коалесценция по механизму «подметания» проявилась в случае образца с максимальной температурой роста покрывающего слоя кремния. При этом наблюдается полное увлечение островков движущейся ступенью: все островки имеют большие размеры и сосредоточены на краях ступеней (рисунок 73 з).

Таким образом, исходя из полученных данных о коалесценции островков, механизм "подметания" является наиболее вероятной причиной увеличения островков в размерах. Следствием такого процесса является наблюдаемое

всплытие НК: в ходе эпитаксии кремния островки силицида постоянно находятся на поверхности образца, в то время как толщина растущего слоя кремния увеличивается. Поэтому наблюдаемое на ПЭМ распределение НК является не результатом всплытия заращенных нанокристаллитов, а продуктом последовательного зарастания диффундирующих по поверхности образца островков. В дальнейшем под термином "всплытие" будет пониматься не диффузия НК к поверхности образца, а констатация результата заращивания островков в виде того или иного распределения НК β -FeSi₂ в образце.

Продавливание растущей ступени кремния зафиксировавшимся на поверхности островком и, соответственно, начало его заращивания может наступить в том случае, когда энергия его связи с кремнием станет больше энергии активации диффузии по поверхности. Такое может случиться либо при достижении островком критического размера, определяемого несоответствием решеток силицида и направлением поверхности, либо закрепление на дефектах.

Подтверждение данных тезисов в достаточной степени присутствует в полученных экспериментальных данных. Известно, что в некоторых случаях несоответствие между эпитаксиальной пленкой β -FeSi₂ на кремнии с ориентацией (111) больше, чем (001) [20]. Это означает, что островки дисилицида железа "крепче" держатся на Si(001), что приводит к более быстрому их заращиванию кремнием, поскольку для начала продавливания растущих кремниевых ступеней требуется меньший размер островка. Используемые в наших экспериментах температуры для эпитаксии кремния и покрытия железа для формирования дисилицида не приводят к формированию на Si(111) настолько крупных островков, что бы они перестали двигаться по поверхности, поэтому наблюдается практически полное "всплытие" НК β -FeSi₂ на этой подложке.

Закрепление на дефектах даже мелких островков β -FeSi₂ хорошо заметно на фотографиях ПЭМ поперечных срезов. Например, на рисунке 62 *a* хорошо видно, что первый слой четырехпериодного образца на Si(001) содержит только мелкие НК, сосредоточенные в тонком слое. На рисунке 69 *a*, где отражен результат

"всплытия" НК на Si(111), также хорошо виден только первый слой, в то время как остальные границы восьми периодов неразличимы.

В работе [113] показано, что если формирование НК β -FeSi₂ проводить на подложке с буферным слоем нелегированного кремния, то электрические параметры диодной структуры существенно улучшаются: уменьшаются токи утечки, увеличивается интенсивность фото- и электролюминесценции. Предполагается, что улучшение люминесцентных свойств происходит благодаря уменьшению концентрации точечных дефектов, играющих роль безызлучательных центров. В нашем случае использование буферного слоя Si, помимо описанных выше улучшений, способно увеличить концентрацию всплывающих нанокристаллитов, поскольку на свежеприготовленном эпитаксиальном слое кремния дефектов должно быть заведомо меньше, чем на очищенной подложке (рисунок 31).

На рисунке 75 представлены АСМ изображения поверхностей образцов со встроенными НК β -FeSi₂, сформированными на Si(111) вторым методом. Перед формированием островков на одном из них был выращен эпитаксиальный буферный слой кремния толщиной 100 нм при температуре 750 °С. Количество железа в обоих случаях составляло 0.4 нм, а толщина покрывающего кремния 200 нм.

У образца с предварительно сформированным буферным слоем (рисунок 75 б) концентрация всплывших нанокристаллитов увеличилась в 2 раза по сравнению с образцом без буфера, и составила $(4.6 \pm 0.1) \times 10^9$ см⁻² против $(2.3 \pm 0.1) \times 10^9$ см⁻² (рисунок 75 а). Высота и средние латеральные размеры островков β -FeSi₂ при использовании буфера и без него практически не отличаются: в первом случае высота составила 2.6 ± 0.4 нм, средний латеральный размер 32 ± 4 нм, а во втором 3.6 ± 0.3 нм и 29 ± 4 нм. Однако среднеквадратичная шероховатость для образца с буфером оказывается в 4 раза ниже (0.54 нм против 2.1 нм). Таким образом, формирование буферного слоя Si перед началом формирования нанокристаллитов β -FeSi₂ улучшает качество выращенного покрывающего слоя Si

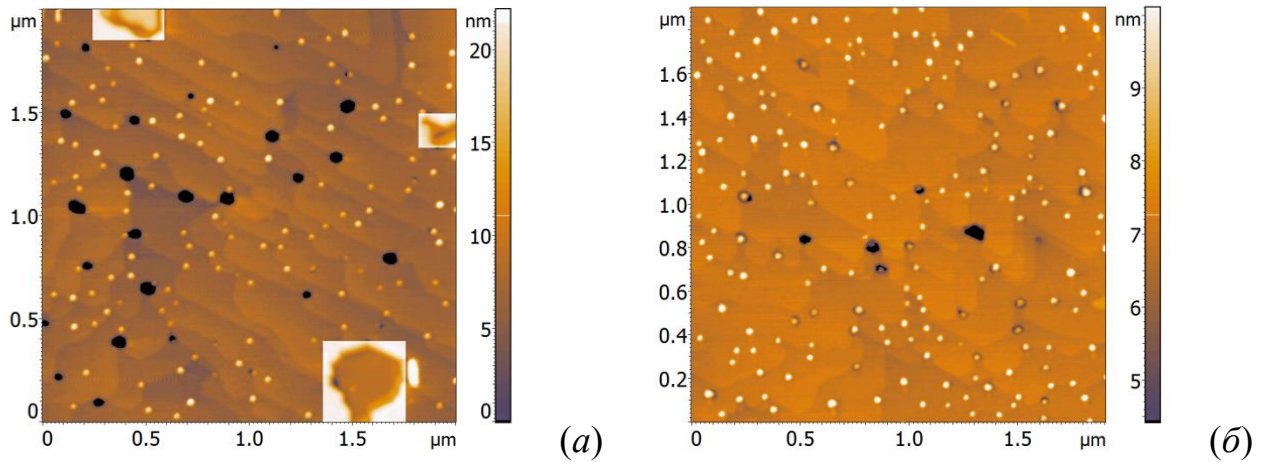


Рисунок 75. АСМ изображения поверхности образцов, выращенных без использования буфера (а) и с формированием эпитаксиального буферного слоя 100 нм (б).

за счет уменьшения его шероховатости и повышает способность нанокристаллитов к всплытию, что проявляется в росте концентрации НК β -FeSi₂ на поверхности.

Аппроксимация кривых, изображенных на рисунке 74 в левую сторону дает неограниченный рост концентрации, сопровождающееся уменьшением их объема, что при условии фиксированного количества силицида означает полное отсутствие всплытия нанокристаллитов. Максимальной из таких температур является, как видно, величина порядка 550 °С.

Определение температуры, при которой не будет наблюдаться всплытие нанокристаллитов носит практический интерес, поскольку можно предотвращать появление нанокристаллитов в слоях, где это нежелательно. Например, для создания светодиодов на основе встроенных в кремний НК β -FeSi₂ необходимо создание поверх образца эпитаксиального контактного слоя p^+ -Si, который не содержал бы структурных дефектов, которыми в данном случае являются всплывающие нанокристаллиты. Кроме того, попавшие в p^+ -Si слой НК покидают область p - n перехода, что уменьшает их концентрацию в активной зоне. В p^+ -Si слое примесь бора может образовывать комплекс В-Fe (центр безызлучательной рекомбинации), что вместе с выходом НК из p - n перехода приводит к значительному гашению электролюминесценции.

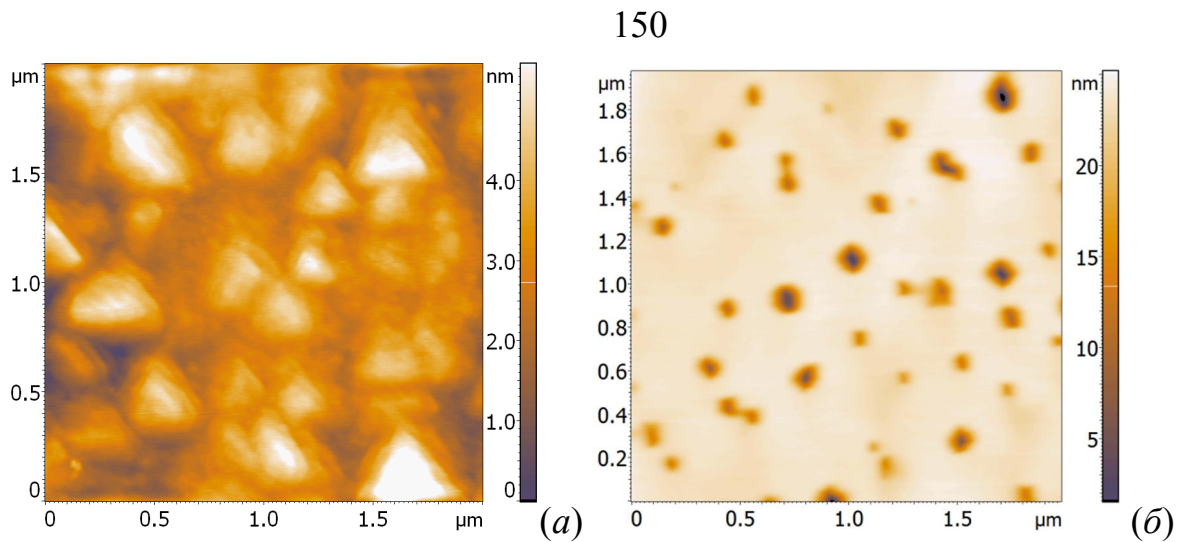


Рисунок 76. АСМ изображения поверхностей образцов со встроенными НК β -FeSi₂ с контактными слоями кремния, выращенными при температуре 550 °С. Образец сформирован на подложке Si(111) (а) и на Si(001) (б).

С другой стороны, люминесцентные и термоэлектрические свойства данных структур могут зависеть от взаимного расположения встроенных в кремний нанокристаллитов β -FeSi₂. В связи с этим может возникнуть необходимость получения слоев с большей плотностью нанокристаллитов за счет того, что нанокристаллиты из нижележащего слоя, всплывая, проникают в вышележащие слои. Таким образом с помощью регулирования температуры эпитаксии покрывающих слоев кремния можно прекращать или, наоборот, активировать всплытие нанокристаллитов. В результате можно получить различную плотность и различное распределение нанокристаллитов по глубине.

Для проверки полученного значения температуры блокирования миграции НК был подготовлен четырехпериодный образец на Si(001) и двухпериодный на Si(111) с толщиной железа 0.4 нм и кремния 100 нм в каждом периоде, заключительный p^+ -Si слой толщиной 100 нм выращивался при 550 °С. АСМ изображения поверхностей этих образцов представлены на рисунке 76.

В случае ориентации подложки (111) формируется поликристаллическая пленка с блоками, имеющими треугольную форму (рисунок 76 а). На подложке (001) вырастает практически сплошной слой, имеющий проколы глубиной не более

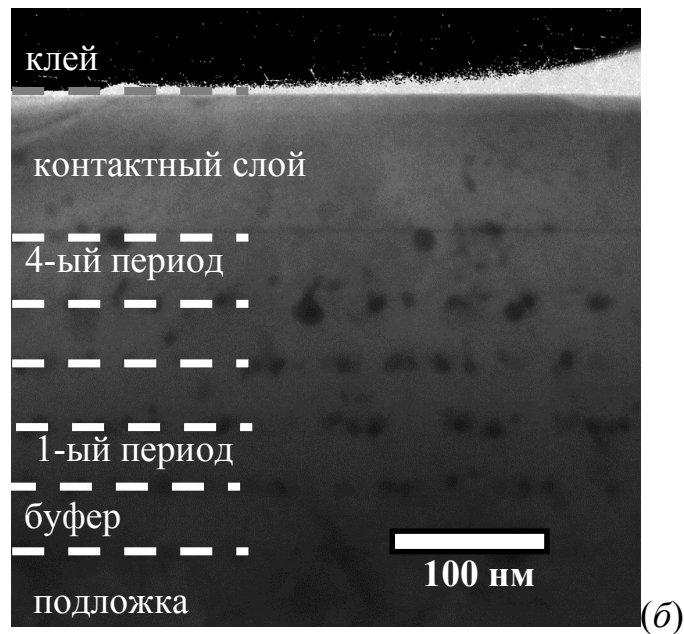
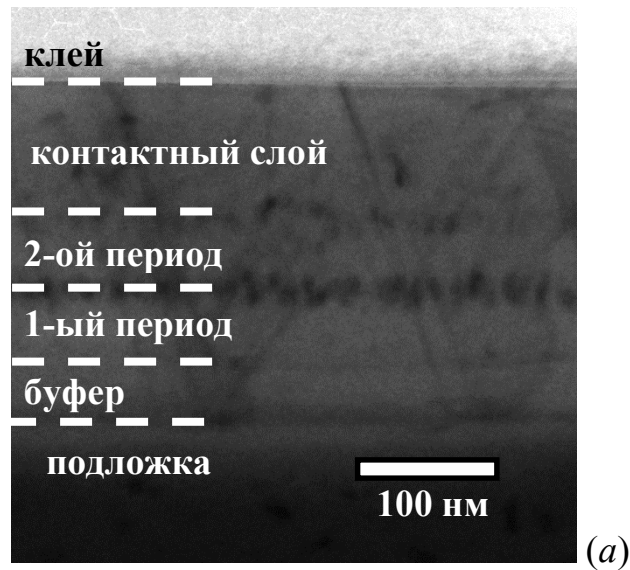


Рисунок 77. Фотография ПЭМ поперечного среза образцов, поверхности которых приведены на рисунке 76. Образец сформирован на подложке Si(111) (а) и на Si(001) (б).

10 нм и концентрацией $8 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$ (рисунок 76 б). В обоих случаях на поверхности совершенно отсутствуют всплывшие нанокристаллиты $\beta\text{-FeSi}_2$.

Фотографии ПЭМ для этих образцов (рисунок 77) также подтверждают остановку нанокристаллитов на расстоянии около 100 нм от поверхности, т.е. толщины низкотемпературного контактного слоя. Видно, что дислокации, расположенные в контактном слое на Si(111) продолжают от нижележащих

слоев, в то время как новые не образуются (рисунок 77 а). Дислокаций в контактном слое образца на подложке Si(001) замечено не было (рисунок 77 б). Таким образом, кристаллическое качество низкотемпературных контактных слоев получается не хуже, чем при обычной температуре эпитаксии.

3.2 Многопериодные наноконпозиты на основе дисилицида хрома на Si(001)

С использованием полученных данных по эпитаксиальному наращиванию высокоплотных островков CrSi₂ были выращены трехпериодные образцы, в которых НК дисилицида хрома сформированы методом реактивной и твердофазной эпитаксии. Островки дисилицида хрома (рассмотрено в разделе 1.2) наращивались кремнием методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Для этого на образец, прогретый до 700-750 °С, со скоростью 3-4 нм/мин напыляется кремний толщиной 200 нм. Многопериодные образцы формировались повторением процедур формирования островков и их наращивание кремнием несколько раз.

На рисунке 78 а и в представлены АСМ изображения поверхностей этих образцов и образца сравнения (рисунок 78 д), полученного эпитаксией трех слоев кремния при тех же режимах, что и силицидосодержащие образцы, но без формирования CrSi₂. Этот образец был выращен с целью сравнения морфологии покрывающего слоя и определения влияния на нее нанокристаллитов.

Минимальной шероховатостью поверхности обладал образец сравнения (0.26 нм). Шероховатость поверхности образцов с НК CrSi₂ была несколько выше, но не превышала в среднем 1.5 нм. Во всех случаях покрывающие слои кремния получились эпитаксиальными, что подтверждается точечной 2×1 картиной ДМЭ с малым фоном, отражающим небольшое количество дефектов, обнаруженное на АСМ. Дефекты на всех поверхностях представляют собой ямки из-за несросшегося кремния с латеральными размерами 5-30 нм и глубиной до 10 нм. Вышедшие на поверхность нанокристаллиты CrSi₂ не обнаружены.

Образец, в котором НК дисилицида хрома сформированы методом твердофазной эпитаксии, был исследован методом просвечивающей электронной

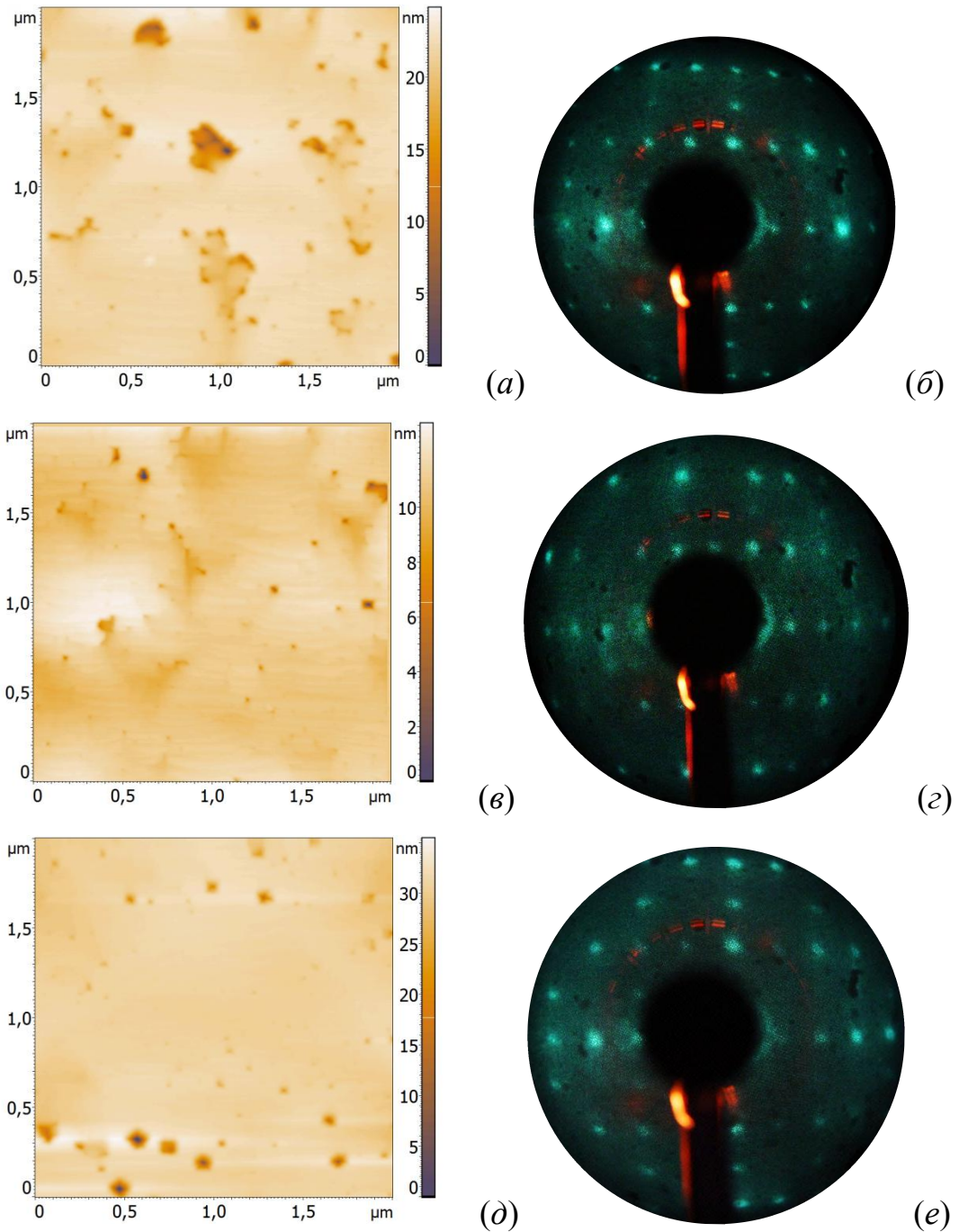


Рисунок 78. АСМ изображения поверхностей трехпериодных образцов, в которых дисилицид хрома формировался методом реактивной эпитаксии (а), твердофазной эпитаксии (б) и не формировался (д). На (б), (z) и (e) представлены картины ДМЭ от соответствующих поверхностей.

микроскопии. На рисунке 79 а и б представлены фотографии поперечного среза этого образца и изображение НК CrSi_2 , полученное с высоким разрешением.

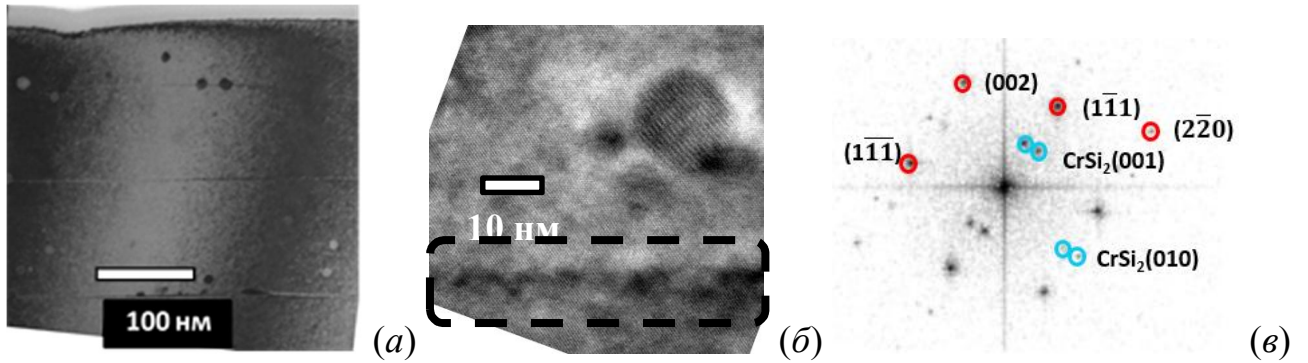


Рисунок 79. (а) – Светлопольное ПЭМ изображение поперечного среза трехпериодного образца с НК CrSi_2 , выращенными методом твердофазной эпитаксии 0.2 нм Cr. (б) – ВРПЭМ изображение нанокристаллита CrSi_2 . (в) – Фурье-преобразование от (б). Отмечены дифракционные рефлексы от кремния и CrSi_2 .

На рисунке 79 а хорошо видно, что три кремниевых слоя разделены четкими границами. Эти границы соответствуют поверхности, на которой происходило формирование НК. На изображении присутствуют большие НК сферической формы. Увеличенное изображение таких НК представлено на рисунке 79 б. Средний диаметр нанокристаллитов составляет $D = 15 \pm 3$ нм. Средняя линейная концентрация НК в одном слое, рассчитанная по изображению рисунке 79 а, составляет $1.6 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$. Величина линейной концентрации хорошо согласуется с концентрацией нанокристаллитов, рассчитанной по АСМ изображению гетероструктуры с незакрытыми нанокристаллитами (рисунке 13 б): $\sqrt{1 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}} = 10^5 \text{ см}^{-1}$ (таблица 3). Более того, средний объем незакрытых островков $\bar{V}_{uncov.} = \pi h^2 \left(\frac{D}{2} - \frac{1}{3}h \right) \approx 940 \text{ нм}^3$, рассчитанный исходя из данных таблицы 3 и предположения, что НК имеют форму сферического сегмента, близок по величине к среднему объему встроенных нанокристаллитов $\bar{V}_{cov.} = \frac{4}{3}\pi \times \left(\frac{D}{2} \right)^3 \approx 905 \text{ нм}^3$. Соответствие объема и концентрации НК, рассчитанных по данным ПЭМ, с объемом и концентрацией островков, полученных из анализа АСМ изображений, указывает на то, что незакрытые

плоские островки и встроенные в слой кремния нанокристаллиты сферической формы – являются одними и теми же частицами CrSi_2 .

Структуру НК CrSi_2 довольно сложно определить методами микро- или рентгеновской дифракции, поскольку суммарное количество вещества CrSi_2 , заключенное в НК мало. Здесь структура нанокристаллитов также была определена с помощью Фурье преобразования от ВРПЭМ изображений (рисунок 79 в). Оказалось, что НК CrSi_2 имеют следующие эпитаксиальные соотношения с кремниевой решеткой: $\text{CrSi}_2(001)\|\text{Si}(111)$ и $\text{CrSi}_2[010]\|\text{Si}[112]$. Период атомных плоскостей CrSi_2 в направлении $[001]$ составляет 0.6173 нм, в то время как для объемного CrSi_2 эта величина составляет 0.6374 нм $[114]$. Таким образом, в направлении $\text{CrSi}_2[001]$ несоответствие решеток составляет около 3.2%, которое приводит к сжатию нанокристаллита в направлении $[001]$. Несмотря на сжатие, нанокристаллиты имеют резкую границу с кремнием и встроены в его решетку без формирования протяженных дислокационных дефектов.

Некоторые нанокристаллиты находятся на глубине, где происходило их зарождение, в то время как другие обнаруживаются внутри эпитаксиального покрывающего слоя. Данный результат согласуется с результатом, полученном в экспериментах по формированию НК CrSi_2 на подложке $\text{Si}(111)$ $[115]$. Однако, механизм движения НК, предложенный в работе $[115]$, возможно не реализуется в этом случае. Температура формирования покрывающего слоя $600\text{ }^\circ\text{C}$ слишком мала для возможного расплавления НК, по сравнению с $700\text{ }^\circ\text{C}$ в $[115; 116]$, что подтверждается отсутствием «хвостов» у нанокристаллитов, расположенных внутри покрывающего слоя. Тем не менее, очевидно наличие явления миграции НК, заключающееся в перемещении НК от глубины зарождения в сторону поверхности (рисунке 79 а). Возможной причиной данного явления может быть перемещение НК CrSi_2 эшелонами ступеней кремния, которые движутся вдоль поверхности в процессе роста покрывающего слоя $[117]$. С другой стороны, этот результат соответствует случаю формирования нанокompозита из CrSi_2 на подложке с ориентацией (111) (раздел 2.2.1), где показано, что НК CrSi_2 сформированные осаждением хрома 0.6 нм и менее проявляют тенденцию к выходу

из покрывающего эпитаксиального слоя. Также данные ПЭМ (рисунок 79 а) коррелируют с изображением АСМ (рисунок 78 в), на котором наблюдаются ямки, образовавшиеся над вышедшими к поверхности НК CrSi_2 .

На рисунке 79 а граница эпитаксиальных слоев кремния проявляется достаточно контрастно. Из рисунке 79 б видно, что высокий контраст границ вызван присутствием отдельных нанокристаллитов размерами 1 – 2 нм. Разрешение ПЭМ изображения не достаточно для того, чтобы определить структуру НК, но, принимая во внимание то, что они расположены в области формирования дисилицида хрома, можно предположить, что НК состоят из CrSi_2 . Таким образом, данные просвечивающей электронной микроскопии подтверждают предположение, что ровная поверхность между островками, наблюдаемая на АСМ изображении поверхности образца после ТФЭ дисилицида хрома (рисунок 13 б) представляет собой псевдоморфный слой CrSi_2 . Именно этот слой препятствует формированию эпитаксиального фронта роста кремния, что выражается в блочной структуре выращенного кремния и необходимости больших толщин для формирования его сплошных слоев (рисунки 56, 57 и 59).

Выводы по главе

Определенные в предыдущей главе параметры осаждения эпитаксиального кремния для зарачивания островков дисилицида железа, позволило повторить процедуру формирования высокоплотных массивов островков, тем самым создать многопериодные наноконпозиты. Анализ кристаллической структуры полученных образцов выявил необычные явления в характере расположения НК в объеме эпитаксиальных кремниевых слоев. В зависимости от условий формирования нанокристаллитов и ориентации подложки возможно получить их приповерхностное, слоистое или квазиравномерное распределение внутри покрывающего эпитаксиального слоя кремния. Так, использование реактивного осаждения железа на $\text{Si}(001)$ дает слоистую структуру с массивами НК $\beta\text{-FeSi}_2$, разделенными прослойками эпитаксиального кремния. Формирование наноконпозитов на $\text{Si}(001)$ с НК, выращенными методом твердофазной эпитаксии,

позволяет получить равномерно распределенные в объеме кремния нанокристаллиты. Промежуточная ситуация возникает при использовании метода, совмещающего реактивную и твердофазную эпитаксию. В этом случае на подложке Si(001) наблюдается некоторое размытие слоев НК в первой трети 800 нм прослойки кремния. Использование подложки с ориентацией поверхности Si(111) приводит к сосредоточению НК в приповерхностной области образца. Данные ПЭМ коррелируют с морфологией поверхности, полученной атомно-силовой микроскопией: островки, наблюдаемые на поверхности образца, представляют собой вышедшие на поверхность части НК. Наблюдается хорошее соответствие между диаметром и высотой этих островков, и размерами не заращенной части НК, определенной по данным ВРПЭМ.

Электронная структура встроенных НК была подтверждена данными оптической спектроскопии: на кривой квадрата коэффициента поглощения наблюдаются два прямолинейных участка, означающих прямые межзонные переходы с энергией 0.8 и 1.13 эВ. Также присутствие полупроводникового силицида железа в образцах, выращенных вторым и третьим методом, было зарегистрировано на спектрах комбинационного рассеяния света.

Причиной различного распределения НК по глубине образца также является несоответствие в параметрах решеток, которое приводит к наблюдаемому явлению миграции нанокристаллитов. НК двигаются перпендикулярно или под углом к поверхности подложки в процессе эпитаксиального роста кремния под действием латерально разрастающихся кремниевых островков на свободной между островками силицида поверхности кремниевой подложки. В этом случае энергетически выгодно формирование из плоских островков силицида объемных НК с уменьшением контактной площади с кремниевой подложкой и диффузионным движением осаждаемых атомов кремния под НК и их встраиванием в решетку подложки с последующим перемещением НК вверх. Если островки силицида закреплены на дефектах или в результате коалесценции приобретают размер больше критического, то они начинают зарастать кремнием и прекращать миграцию. Установлено, что во всех случаях нанокристаллиты бездефектно

встроены в кремниевую матрицу с преимущественным эпитаксиальным соотношением вида $\beta\text{-FeSi}_2(100)\|\text{Si}(111)$ и $\beta\text{-FeSi}_2[021]\|\text{Si}[110]$. Несоответствие кристаллических решеток кремния и дисилицида железа при этом снимается за счет возникновения упругих напряжений сжатия в нанокристаллитах, которое составляет 2.7% в направлении $\beta\text{-FeSi}_2[100]$. Для интенсификации миграции НК должны выполняться следующие три условия: малый размер НК, малое несоответствие параметров плоскостей интерфейса кремний-нанокристаллит и высокая температура эпитаксии. Снижения температуры эпитаксиального зарастивания $\beta\text{-FeSi}_2$ до 500-550 °С позволило избежать выхода НК на поверхность образца при использовании подложки Si(111).

Используя полученные данные об оптимальной температуре формирования покрывающего слоя кремния и его толщине, были выращены трехпериодные образцы со встроенными нанокристаллитами CrSi_2 . Дисилицид хрома в данных образцах был выращен с применением обоих методов его формирования – реактивной и твердофазной эпитаксии. По данным ДМЭ во всех случаях был получен эпитаксиальный покрывающий слой кремния. Среднеквадратическая шероховатость такой поверхности не превышала 1.5 нм, при том что толщина эпитаксиальных слоев составляла 200 нм. По данным АСМ вышедших на поверхность нанокристаллитов CrSi_2 обнаружено не было. Также на поверхности образцов не было обнаружено проколов, характерных для случая расположения под ними всплывших НК, что означает полное встраивание нанокристаллитов в кремниевой матрице. Поперечные срезы образца с НК дисилицида хрома, сформированными методом ТФЭ, подтвердили это предположение: на фотографиях ПЭМ наблюдаются слои с наноразмерными кристаллитами дисилицида хрома, расположенные в области интерфейса подложка/эпитаксиальный слой. Большая толщина эпитаксиального слоя кремния, требующаяся для зарастивания НК CrSi_2 на Si(001) по сравнению с Si(111), связана с осложнением развития эпитаксиального фронта из-за формирования на поверхности подложки тонкого моносилицида хрома, который после зарастивания

трансформируется в эти наноразмерные кристаллиты. Структура более крупных нанокристаллитов с размерами около 15 нм по данным ВРПЭМ была определена как CrSi_2 . Оказалось, что НК CrSi_2 имеют эпитаксиальные соотношения с кремниевой решеткой $\text{CrSi}_2(001)\parallel\text{Si}(111)$ и $\text{CrSi}_2[010]\parallel\text{Si}[112]$, причем в направлении $\text{CrSi}_2[001]$ несоответствие решеток составляет около 3.2%, которое приводит к сжатию нанокристаллита по этой оси.

Глава 4. Многопериодные нанокompозиты с двумя типами кристаллитов, сформированными методами молекулярно-лучевой эпитаксии и ионной имплантации

Среди методов формирования преципитатов и сплошных слоев полупроводникового дисилицида железа $\beta\text{-FeSi}_2$ в кремнии для потенциального применения в оптоэлектронике в качестве излучателя света в области 1.5-1.6 мкм кроме молекулярно-лучевой эпитаксии, рассмотренной выше, выделяется метод ионной имплантации ионов железа (Fe^+) в кремниевую монокристаллическую подложку с последующей термической обработкой [1; 118; 119; 120; 121] и магнетронное распыление слоев железа на кремний [122; 123]. В указанных методах для синтеза полупроводниковой фазы $\beta\text{-FeSi}_2$ используются финишные операции высокотемпературного (до 900 °C) и длительного (до 20 часов) отжига с целью рекристаллизации активной области светоизлучающих структур. Такие термообработки нежелательны при изготовлении интегральных приборных структур ввиду существенной деградации их параметров за счет интенсивной диффузии атомов примесей вглубь кристалла кремния. Преодолеть подобные ограничения позволяют импульсные обработки имплантированных слоев кремния наносекундными лазерными, ионными или электронными пучками, которые позволяют локализовать нагрев кристалла по его площади и глубине, а также минимизировать продолжительность теплового воздействия. Кроме того, высокие скорости нагрева, плавления и последующей кристаллизации, имеющие место в процессе импульсных воздействий, приводят к формированию бездефектных эпитаксиальных слоев кремния [124], что существенно для получения интенсивной люминесценции.

Такой подход ранее был применен в [125; 126], где продемонстрировано формирование гетероструктур $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ путем имплантации монокристаллов

Si(100) низкоэнергетичными (30-40 кэВ) ионами Fe^+ с дозами в диапазоне 10^{16} - 10^{17} см^{-2} с последующей обработкой имплантированных слоев импульсными лазерными или ионными пучками. При импульсном воздействии с энергией $E = 300$ кэВ в течение $\tau = 50$ нс при плотности ионов углерода $W = 1.2$ - 1.5 Дж/ см^2 и дозе $\Phi = 10^{13}$ см^{-2} , пробег ионов C^+ составляет 0.75 ± 0.13 мкм, а глубина плавления до 1 мкм в течение нескольких микросекунд [127]. Ввиду малой глубины проникновения ионов Fe^+ в Si в процессе ионной имплантации (при энергии ионов 40 кэВ и дозе 0.1 - 18×10^{16} см^{-2} максимальная концентрация атомов Fe находится на глубине 37 ± 13 нм) и импульсных воздействий (менее 0.2 мкс) слои $\beta\text{-FeSi}_2$ формировались вблизи поверхности Si, что создает определенные трудности для последующего изготовления светодиодных структур.

Для уменьшения влияния поверхности на рекомбинационные процессы и люминесценцию в слое $\beta\text{-FeSi}_2$ является предпочтительным создание структуры типа Si/ $\beta\text{-FeSi}_2$ /Si, в которой верхний слой кремния выращен эпитаксиально поверх $\beta\text{-FeSi}_2$. На момент начала работ по формированию нанокompозитов Si/ $\beta\text{-FeSi}_2$ /Si [128; 129] отсутствовали публикации по эпитаксиальному росту слоев Si на слоях $\beta\text{-FeSi}_2$, полученных низкоэнергетичной ионной имплантацией. Традиционно формирование светодиодных структур Si/ $\beta\text{-FeSi}_2$ /Si проводилось путем высокоэнергетичной ионной имплантацией ($E > 200$ кэВ) [1; 120] с глубоким залеганием активной области под поверхностью подложки.

Основная идея предлагаемого подхода - это эпитаксиальный рост пленки Si на ионно-имплантированном образце в условиях сверхвысокого вакуума с получением толстых эпитаксиальных покрытий Si так, чтобы получившиеся структуры могли бы быть использованы для изготовления электролюминесцентных приборов.

Создание структур на основе дисилицида хрома методом ионно-лучевого синтеза ранее изучалось в работах [130; 131], где использовались высокие дозы имплантированных ионов Cr^+ ($\Phi > 2 \times 10^{17}$ см^{-2}). В результате получались крупные преципитаты или сплошные слои CrSi_2 . Очевидно, что для формирования

высокоплотных наноразмерных кристаллитов силицида хрома в объеме кремния следует использовать существенно меньшие дозы. Использование низкоэнергетических потоков ионов хрома также позволит формировать максимум плотности Cr на глубине не более 100 нм. В данном случае, аналогично подходу, примененному в [128], для силицидообразования в имплантированных образцах можно использовать импульсный ионный отжиг (ИИО). Следует обратить внимание, что такая обработка ранее не применялась для формирования ионно-имплантированных структур на основе дисилицида хрома.

В настоящее время кремний является наиболее распространенным материалом для промышленного производства солнечных батарей. Не смотря на то, что существуют более эффективные преобразователи солнечной энергии, кремниевые фотоэлементы остаются востребованными за счет лучшего соотношения цена/эффективность. Принципиальным недостатком кремния для использования в солнечных батареях является невозможность использования длинноволнового диапазона излучения за пределами края поглощения. Одним из перспективных путей расширения спектральной чувствительности кремниевых фотодетекторов в области ближнего инфракрасного диапазона является формирование мультипериодных гетероструктур, в которых коротковолновые фотоны поглощаются в их верхних слоях детектора, а длинноволновые – в более глубоких. Поэтому следующий шаг в применении метода ионной имплантации для создания нанокompозитных материалов – это имплантация ионов разных металлов для формирования разных силицидов в одном образце. Если эти силициды будут обладать разной шириной запрещенной зоны, то можно эффективно расширить спектральный диапазон чувствительности фотоприемников, изготовленных на основе данных структур. В нашем исследовании для этого использовались железо и хром, полупроводниковые силициды которых имеют ширину запрещенной зоны 0.85 эВ [132; 133] и 0.35 эВ [134; 135], соответственно [136].

Формирование сплошных эпитаксиальных пленок этих силицидов требует создания промежуточных слоев для снятия напряжений между несопадающими решетками кремниевой подложки и силицида. С другой стороны, выше было

показано, что при использовании метода молекулярно-лучевой эпитаксии, β -FeSi₂ и CrSi₂ могут быть бездефектно встроены в кремний в виде нанокристаллитов с размерами, не превышающими нескольких десятков нанометров. Также наноразмерные преципитаты этих силицидов в объеме кремния можно сформировать методом ионной имплантации. Таким образом, основной задачей этой части исследований было формирование методом ионной имплантации и молекулярно-лучевой эпитаксии структур с наноразмерными включениями полупроводниковых силицидов хрома и железа.

4.1 Влияние импульсного отжига на ионно-имплантированные образцы

В экспериментах по ионной имплантации хрома в качестве подложек использовались образцы монокристаллического кремния n- и p-типа проводимости с ориентацией поверхности (111). Была сформирована серия образцов с разными дозами имплантированного хрома [137]. Имплантация выполнялась при комнатной температуре ионами Cr⁺ с энергией 40 кэВ тремя дозами 6×10^{15} , 1×10^{16} и 6×10^{16} см⁻² (плотность ионного тока 3-5 мкА/см²). Часть образцов после имплантации подвергались импульсному ионному отжигу длительностью 50 нс. Ионный пучок состоял из углерода (80%) и водорода (20%) с энергией 300 кэВ и мощностью 1.5-2 Дж/см². Имплантированные и отожженные образцы после очистки зарощивали кремнием в условиях сверхвысокого вакуума. Очистка выполнялась в два этапа: на первом образцы промывались органическими растворителями; на втором, после загрузки в СВВ камеру с поверхности удалялся диоксид кремния. Для этого применялась процедура, аналогичная низкотемпературной очистки образцов, имплантированных железом [128]. Формирование покрывающих слоев кремния выполнялось методом реактивной эпитаксии кремния из сублимационного источника со скоростью 7.5 нм/мин на подложку, температура которой поддерживалась равной 700 °С.

По данным АСМ, поверхность всех образцов после ионной имплантации хрома имеет однородную структуру с явными следами разупорядочения в виде мелкого рельефа; островков замечено не было (рисунок 80). Среднеквадратическая

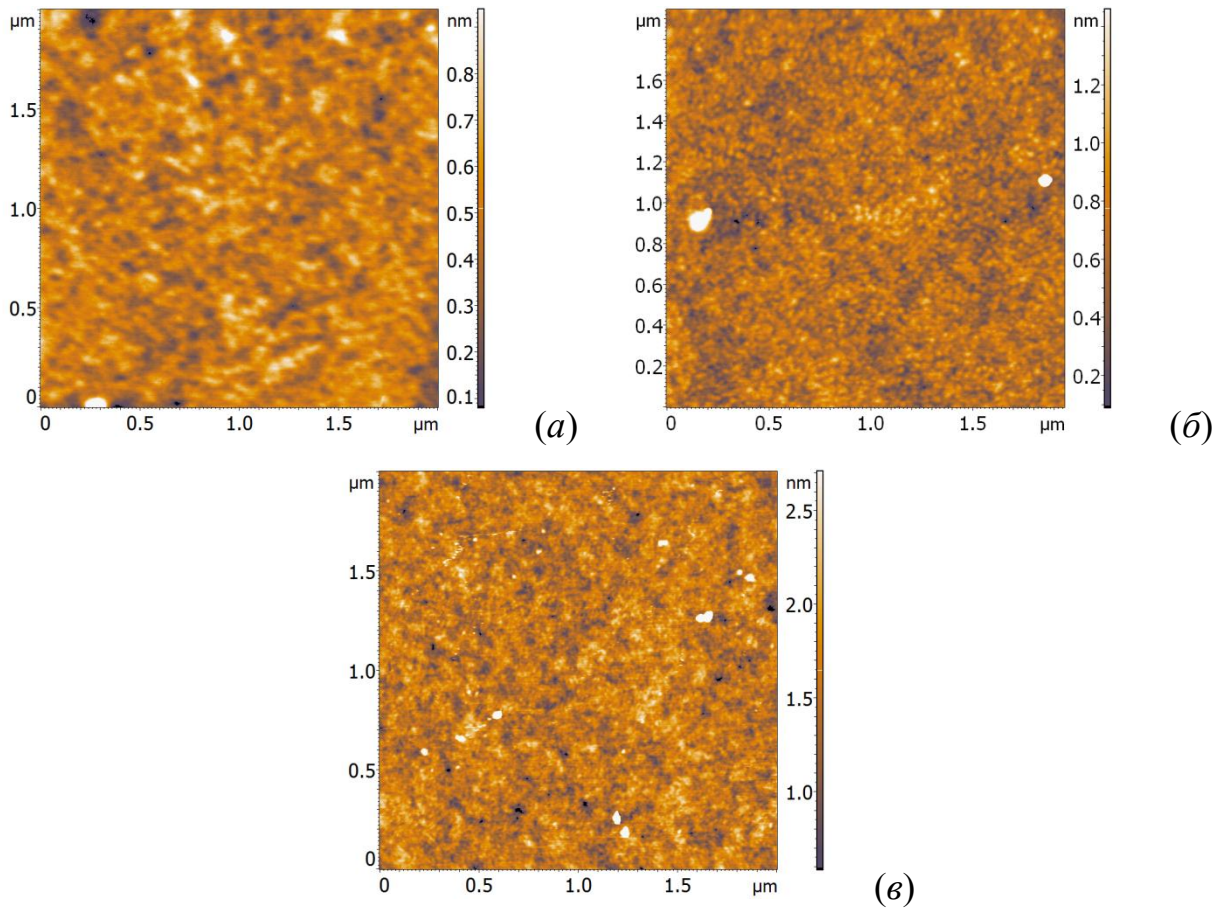


Рисунок 80. АСМ изображения поверхности образцов, имплантированных хромом дозой $6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (а), $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (б) и $6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (в).

шероховатость растет при увеличении дозы имплантации из-за распыления поверхности ионным пучком (таблица 11).

После выполнения импульсного ионного отжига [21] шероховатость всех образцов увеличивается – максимально неровная поверхность получилась у образца с наибольшей дозой хрома (рисунок 81). На поверхности появились островки, плотность и размер которых увеличивается с увеличением имплантированной дозы, при этом плотность достигает $1.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ для максимальной дозы. Хорошо видно, что островки расположены не на плоской, а на волнистой поверхности (темные и светлые участки на рисунке 81). Похожая структура наблюдалась ранее на образцах с имплантированным железом и характерна для процессов быстрой (1-5 м/с) жидкофазной кристаллизации из расплавов, обогащенных малорастворимой примесью (10^{16} см^{-3}) [138].

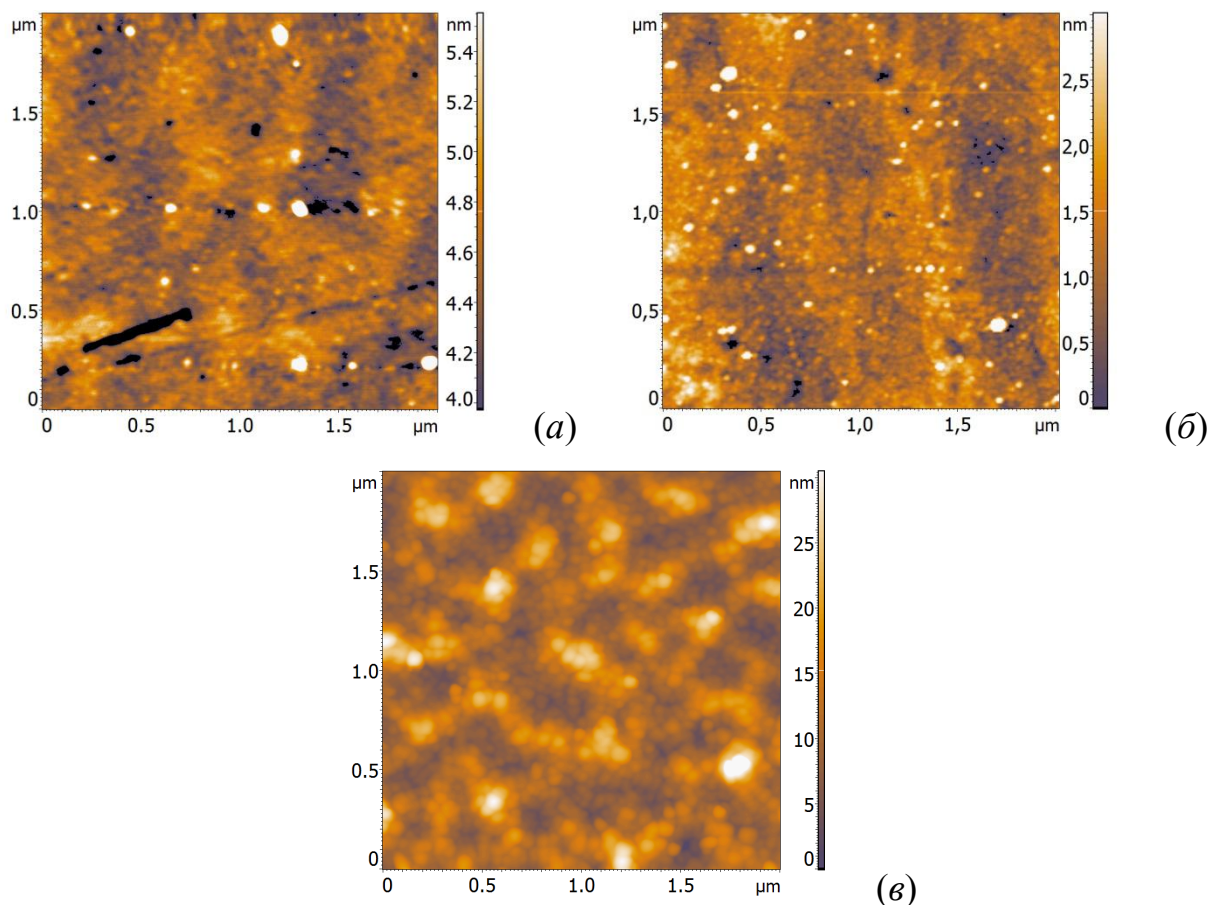


Рисунок 81. АСМ изображения поверхности образцов с разной дозой имплантированного хрома после ИИО: $6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (а), $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (б) и $6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (в).

Ячеистый состав поверхности после импульсного отжига также подтверждается данными ПЭМ на продольных срезах (рисунок 82). Предполагается, что ячейки на ПЭМ (колонны, вершины которых выглядят как островки на топографических изображениях АСМ) представляют собой монокристаллы кремния, разделенные тонкими стенками из наноразмерных преципитатов металлического силицида хрома и/или кластерами этого металла.

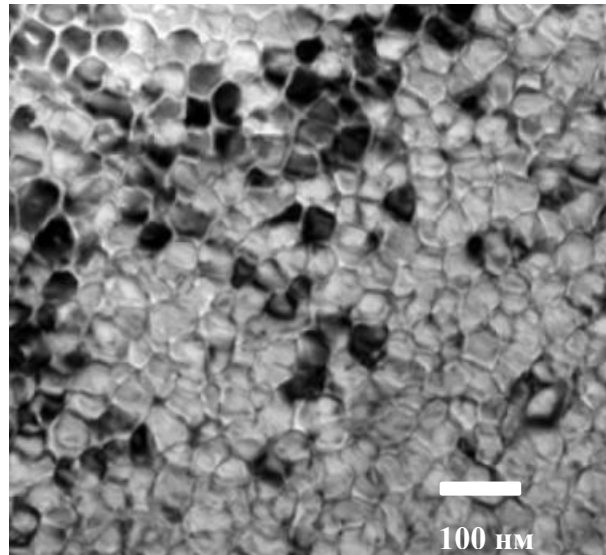


Рисунок 82. Светлопольное ПЭМ изображение образца, имплантированного Cr^+ с дозой $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ после импульсного отжига.

Справедливость последнего предположения была проверена с использованием метода Резерфордского обратного рассеяния. Дополнительная информация о кристаллической структуре имплантированных образцов до и после ИИО была получена из спектров комбинационного рассеяния света, рентгеновской дифракцией в скользящих лучах (РДСЛ) а также оптических спектров пропускания и отражения.

На рисунке 83 представлены спектры РОР образца, имплантированного ионами хрома с дозой $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ до и после импульсного отжига. Спектр случайного рассеяния имплантированного образца представляет гауссово распределение профиля атомов хрома в кремнии с пиком на глубине 40 нм от поверхности. Спектр каналированного рассеяния (вдоль направления [100]) позволяет определить толщину аморфного слоя кремния на поверхности, которая составляет 120 нм. После импульсного отжига пик Cr смещается в сторону больших энергий как на случайном, так и на каналированном спектре, что однозначно свидетельствует о сегрегации некоторой части имплантированных атомов хрома на поверхности образца. Каналированный спектр РОР отожженного

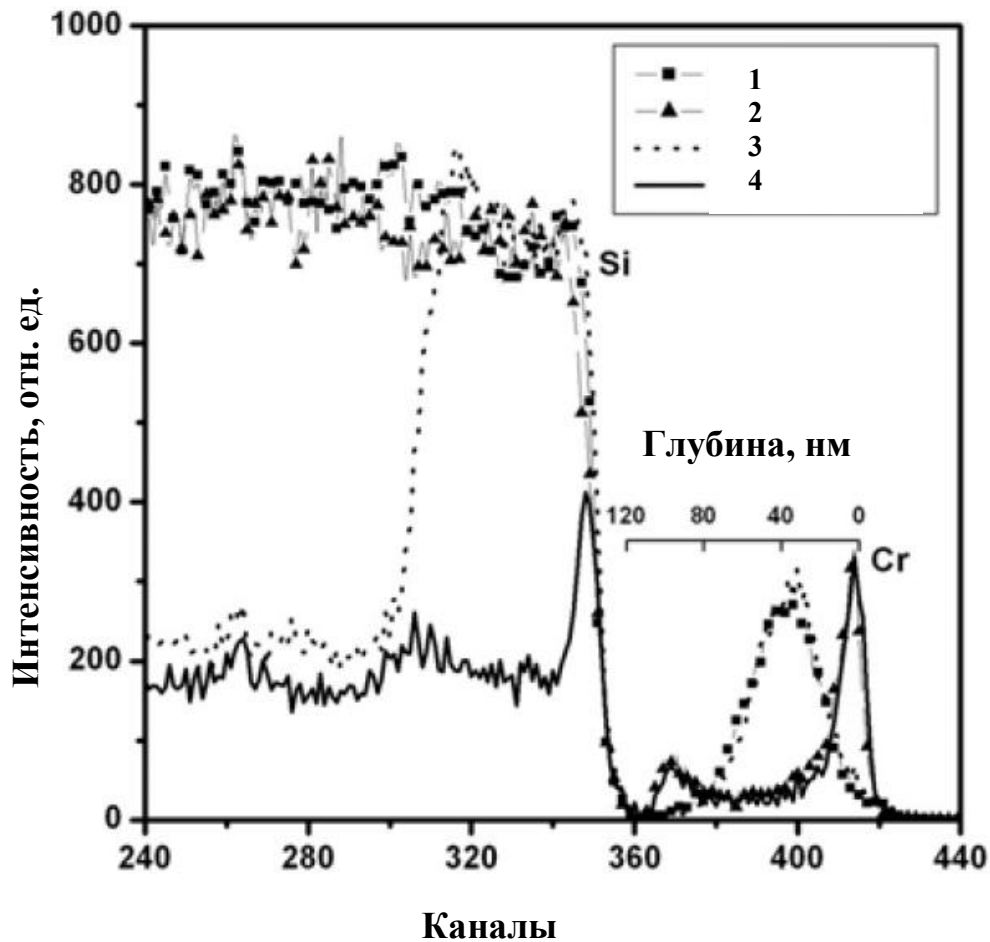


Рисунок 83. Спектры случайного (1, 2) и каналированного (3, 4) резерфордского обратного рассеяния от образца, имплантированного ионами хрома с дозой $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ до (1, 3) и после (2, 4) импульсного отжига.

образца (рисунок 83, кривая 4) говорит об эффективной кристаллизации аморфного слоя кремния (каналы 300-340).

Для всех доз имплантированных ионов Cr в спектрах комбинационного рассеяния света наблюдается пик при 480 см^{-1} (рисунок 84 а). Данный пик характерен для аморфного кремния [139], что указывает на разупорядочение имплантированного слоя. Второй пик при 300 см^{-1} , который есть на всех спектрах, за исключением образца с дозой $6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, обусловлен рассеянием второго порядка от кристаллического кремния (2ТА) [140]. Уменьшение этого пика с увеличением дозы имплантированного хрома вплоть до исчезновения при

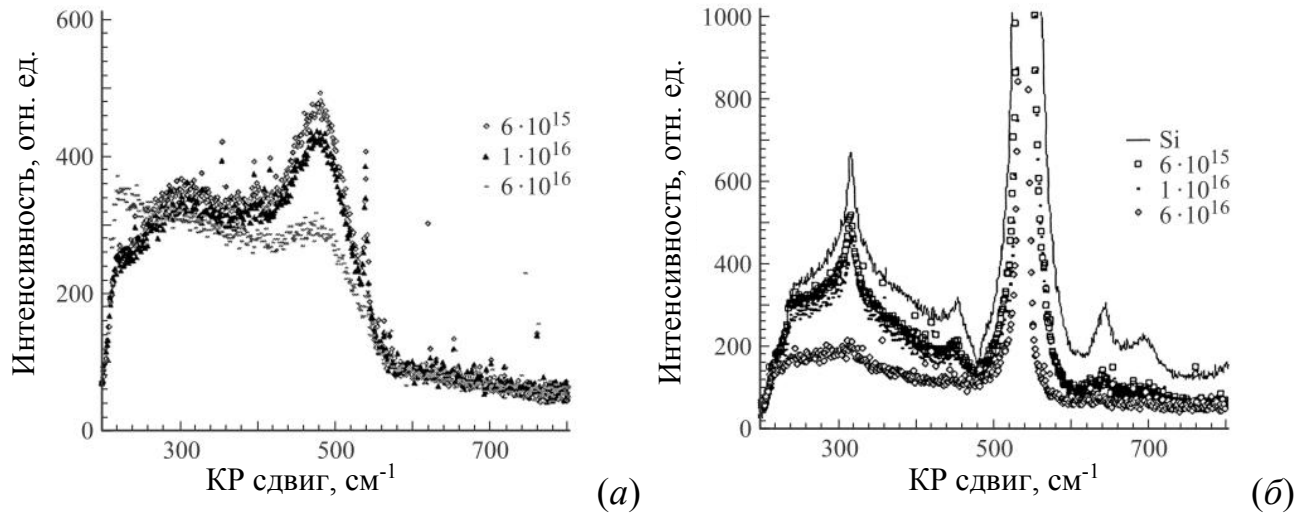


Рисунок 84. Спектры комбинационного рассеяния света образцов, имплантированных Cr^+ с дозами $6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и $6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ до (а) и после (б) импульсного ионного отжига. На рисунке (б) также приведен спектр монокристаллического кремния.

максимальной дозе также связано с увеличением толщины верхнего аморфного слоя.

После импульсного ионного отжига (рисунок 84 б) на спектрах всех образцов наблюдается пик кристаллического кремния 520 см^{-1} (LO+TA) [140]. Резкое увеличение пиков в районе 300 см^{-1} также соответствует тому, что в процессе ИИО произошла кристаллизация слоя аморфного кремния. Из сравнения кривых, приведенных на рисунке 84 б видно, что интенсивность кремниевых пиков от отожженных имплантированных образцов меньше, чем от монокристаллического кремния. Причем эта разница увеличивается с дозой имплантации, что связано с увеличением объемной фракции поликристаллических зерен кремния, случайным образом разориентированных относительно подложки. По данным [141] наиболее интенсивные пики КРС для поликристаллической пленки CrSi_2 наблюдаются в диапазоне $310, 350, 400$ и 410 см^{-1} , однако на спектрах они не были замечены, что можно объяснить глубоким залеганием преципитатов CrSi_2 и малой глубиной зондирования лазера в режиме микрораман (не более 10 нм).

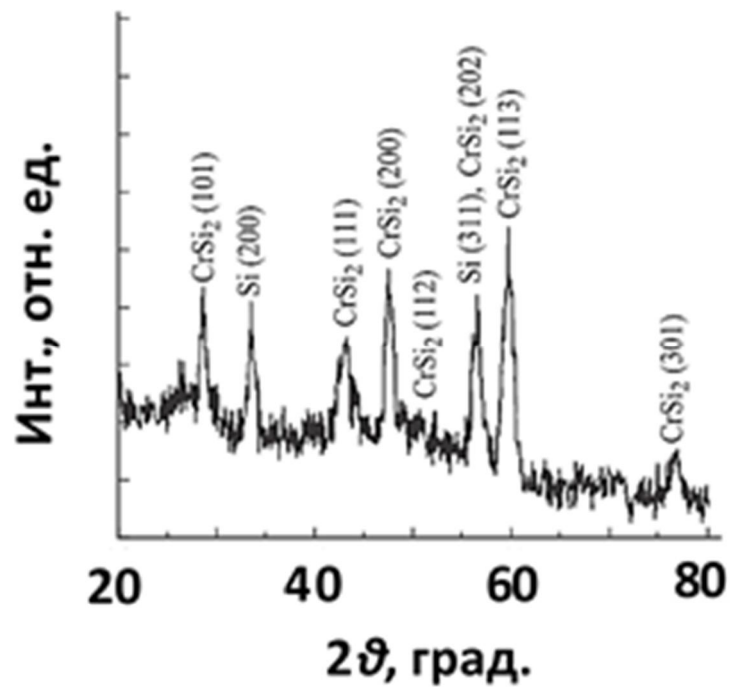
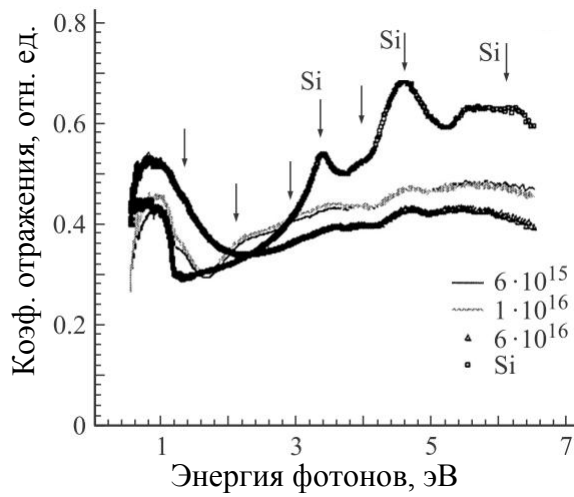


Рисунок 85. Спектр РДСЛ (2^0) отожженного образца, имплантированного хромом с дозой $1.2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

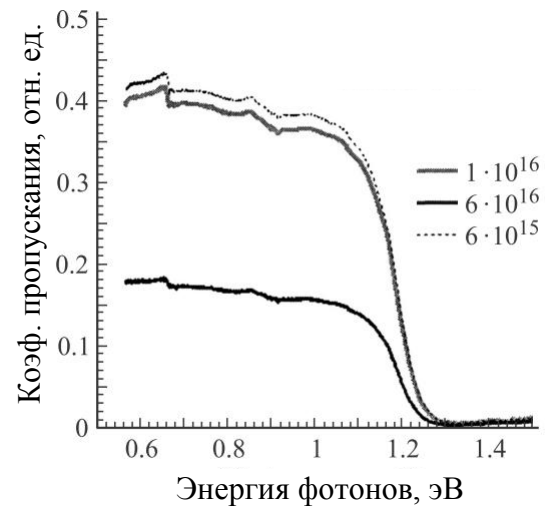
Формирование поликристаллической фазы CrSi_2 после импульсного отжига надежно подтверждается данными РДСЛ при дозе имплантации хрома, равной $1.2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. На спектре рентгеновской дифракции, приведенном на рисунке 85, отмечены пики от CrSi_2 для разных кристаллографических плоскостей.

Дополнительная информация о составе образцов, имплантированных разными дозами хрома, до и после ИИО может быть получена из анализа оптических спектров отражения и пропускания. После ионной имплантации спектры отражения образцов с малой и средней дозой практически идентичны, и несколько отличаются от спектра образца с высокой дозой (рисунок 86 *a*). Уменьшение его отражения в области более 2 эВ связано с образованием более толстого слоя аморфного кремния, а увеличение отражения от 0.5 до 2 эВ объясняется формированием кластеров металлического хрома или его силицида.

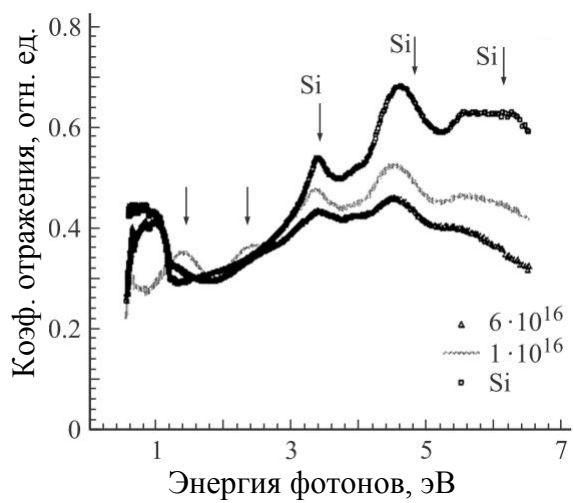
На спектрах наблюдаются несколько пиков, часть из которых относится к кремнию. Амплитуда кремниевых пиков на спектрах имплантированных образцов существенно меньше, чем для монокристаллического кремния; также наблюдаются



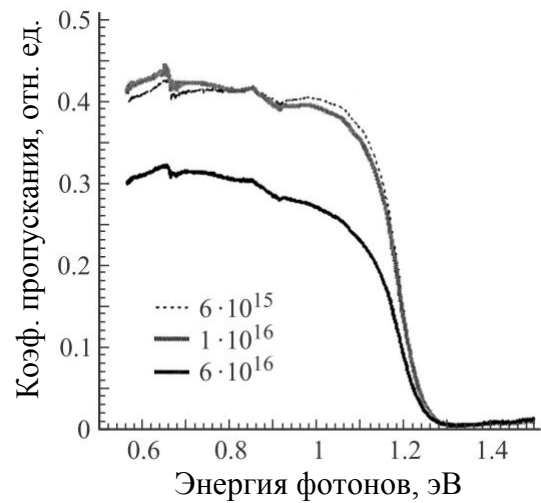
(a)



(б)



(в)



(z)

Рисунок 86. Спектры пропускания (а, в) и отражения (б, з) имплантированных хромом образцов до ИИО (а, б) и после (в, з).

энергетические сдвиги этих пиков. Все это свидетельствует об аморфном состоянии поверхности после имплантации. Дополнительные пики отражения при 1.3, 2.1 и 3.9 эВ близки к пикам монокристалла и толстой эпитаксиальной пленки CrSi_2 [84; 26], что указывает на формирование вблизи поверхности кремния преципитатов дисилицида хрома. Следует отметить, что у образца с максимальной дозой хрома данные пики имеют меньшую амплитуду из-за формирования вблизи поверхности аморфного слоя преципитатов хрома и/или металлического силицида. На это указывает увеличение отражения в области 0.5-2.0 эВ и ослабленное пропускание этого образца в области 0.55-1.2 эВ (рисунок 86 б).

После импульсного ионного отжига уровень отражения образцов со средней и большой дозой имплантации остался меньше, чем у монокристаллического кремния, но амплитуды кремниевых пиков выросли, и их сдвиги не наблюдаются (рисунок 86 в). Интенсивность пиков, соответствующих CrSi_2 уменьшилась, при этом сохраняется повышенное отражение от 0.55 до 1.1 эВ. Спектры пропускания для малой и средней дозы хрома не изменились, а для большой дозы коэффициент пропускания вырос (рисунок 86 з).

Данные факты указывают на существенное перераспределение вещества, происходящее в образцах в процессе ИИО. Процесс диффузии имплантированных атомов хрома в ходе отжига сильнее сказывается на результате при больших дозах, что связано с ограниченной чувствительностью использованных экспериментальных методов. Полученные данные подтверждают вывод о том, что импульсный ионный отжиг приводит к сегрегации имплантированного хрома к поверхности. Из-за его малой растворимости и высокой скорости кристаллизации хром располагается в тонких прослойках между кристаллитами кремния в виде металлических скоплений или обогащенного хромом металлического силицида. При большой имплантированной дозе указанные процессы отражаются на топографии поверхности в виде островковой поверхности по данным АСМ (рисунок 81 в), которая в сечении, полученным ПЭМ выглядит как ячеистая структура (рисунок 82).

4.2 Формирование и свойства структур $\text{Si}/\text{CrSi}_2/\text{Si}(111)$, полученных методом ионной имплантации

Рассмотрим влияние покрывающих слоев кремния, сформированных на имплантированных и отожженных образцах на морфологию и оптические свойства нанокompозитов [137]. Необходимость формирования монокристаллических эпитаксиальных слоев поверх имплантированных структур происходит из требований о встраивании активной области в p-n переход и создании контактного слоя для изготовления оптоэлектронных приборов или детекторов.

Обязательным условием получения эпитаксиального слоя является тщательная подготовка поверхности перед ростовой процедурой. Эта подготовка завершается очисткой образца от окисла в условиях СВВ. Суть данной процедуры заключается в том, что образец нагревается до температуры 850 °С и помещается в слабый поток атомов кремния (0.1 нм/мин) на 15 – 20 минут. При такой температуре в верхних слоях окисла происходит восстановление диоксида кремния до летучего монооксида, который испаряется с поверхности: $\text{SiO}_2 + \text{Si} = 2\text{SiO}\uparrow$. Успешно примененная ранее [128] процедура низкотемпературной очистки поверхности использовалась и для имплантированных хромом образцов, подвергнутых импульсному отжигу. Однако для всех исследованных образцов упорядочения поверхности по данным ДМЭ не происходило, что связано с сильной перестройкой кремниевой поверхности в ходе ИИО и формированию участков кремния меньше длины когерентности электронного пучка.

После очистки и эпитаксии слоя кремния толщиной 100 нм при температуре 700 °С от образцов с малой ($6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$) и средней ($1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) дозами хрома была получена картина ДМЭ со слабыми рефлексами 7×7 на сильном фоне. Этот результат коррелирует с данными, полученными атомным силовым микроскопом (рисунок 87). На образце с малой дозой имплантированного хрома кремний вырос в виде террас с характерной для эпитаксиальных слоев на подложке Si(111) формой ступеней (рисунок 87 а). Увеличение дозы имплантированного хрома и отжиг такого образца приводит к уменьшению доли рекристаллизованной кремниевой поверхности, поэтому зарождение преципитатов осажденного кремния происходит на поверхности в случайных местах, расположенных друг от друга тем дальше, чем больше доза имплантации. Это приводит к нарушению однородности фронта кристаллизации кремния и отражается в формировании блочной (при средней дозе хрома, рисунок 87 б) и островковой (при большой дозе, рисунок 87 в) пленке кремния. При этом эпитаксиальное покрытие, как следует из данных ДМЭ и АСМ, получается только для первых двух доз. Среднеквадратическая шероховатость

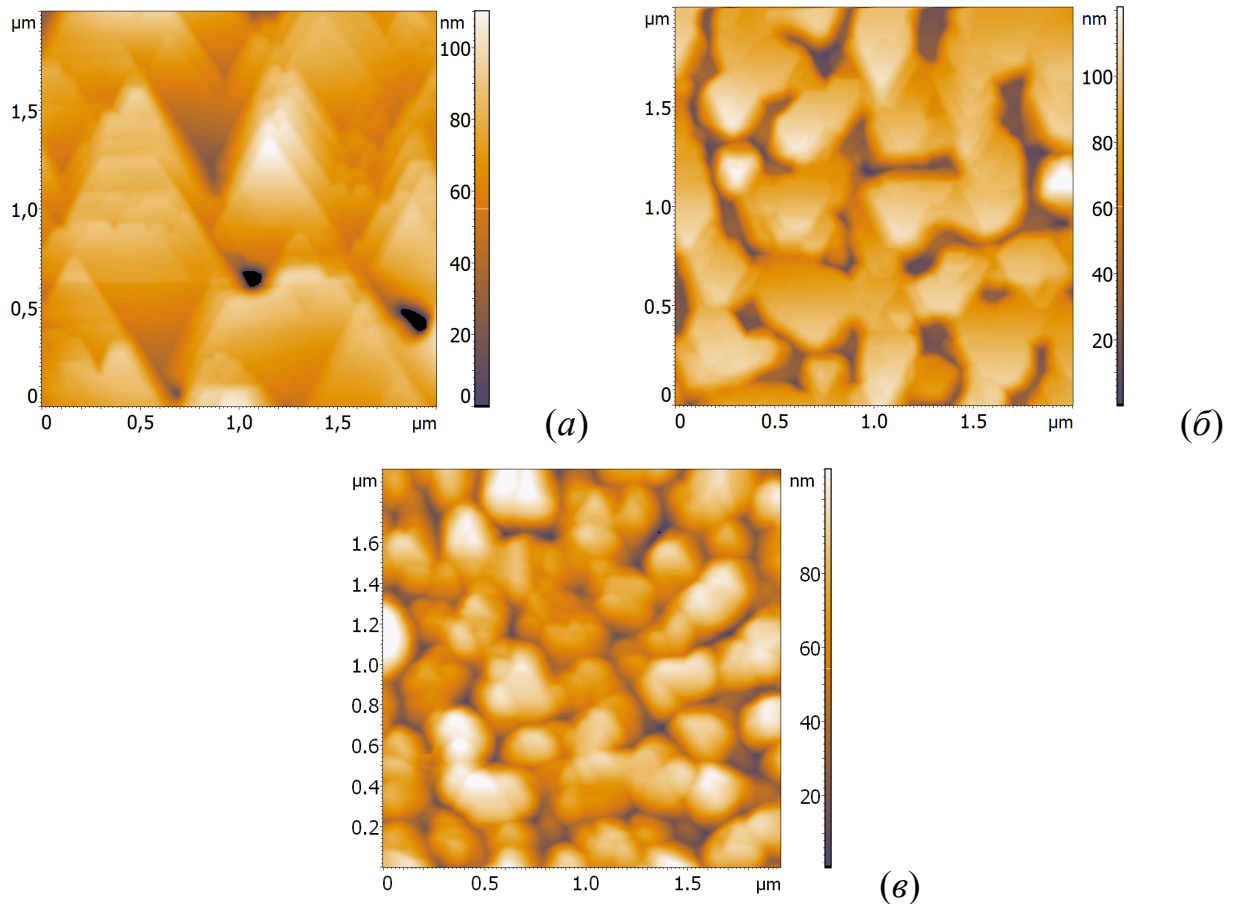


Рисунок 87. АСМ изображения поверхности образцов с разной дозой имплантированного хрома после отжига импульсным ионным пучком и заравнивания кремнием толщиной 100 нм: $6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (а), $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (б) и $6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (в).

полученных заравненных образцов, как и ожидалось, увеличивается с ростом дозы хрома (таблица 11).

Наблюдаемый здесь тип роста кремниевой пленки характерен для эпитаксии кремния на структурно не сплошной подложке за счет случайного зародышеобразования и трехмерного разрастания островков кремния, которые по мере адсорбции кремния срастаются с увеличением толщины. Хорошо видно, что для данных образцов покрытия кремния толщиной 100 нм не достаточно для создания сплошного эпитаксиального слоя даже для дозы имплантированного хрома, равной $6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Таблица 11. Морфологические параметры поверхности имплантированных хромом кремниевых образцов в имплантированном, отожженном и заращенном состоянии.

Доза имплантации, $\times 10^{16} \text{ см}^{-2}$	0.6			1.0			6.0		
	импл	отож	заращ	импл	отож	заращ	импл	отож	заращ
Шероховатость, нм	0.13	0.4	14.7	0.22	0.52	22.39	0.49	4.92	24.98
Размер островков, нм	-	50-70		-	10-30		-	30-50	150-400
Высота островков, нм	-	3-5		-	1-3		-	3-5	40-60
Концентрация островков, $\times 10^8 \text{ см}^{-2}$	-	3		-	100		-	150	8

Рассмотрим состав получившихся после заражения образцов. На рисунке 88 спектр КРС от отожженного и заращенного образца, имплантированного дозой хрома $6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, представлен вместе с эталонным спектром от монокристаллического кремния. Положение наиболее интенсивного пика кремния 520 см^{-1} (LO+TA) на обоих спектрах совпадают, однако положение пика 2TA на спектре образца смещено в сторону больших волновых чисел, что связано с вкладом от пика преципитатов CrSi_2 при 310 см^{-1} . На присутствие полупроводникового дисилицида хрома в приповерхностной области образца после его заражения кремнием также указывают пики 352 , 398 и 412 см^{-1} (рисунок 88) [141]. Вероятно, температура эпитаксии кремния $700 \text{ }^\circ\text{C}$ способствует диффузионному переносу атомов хрома к поверхности и образованию CrSi_2 .

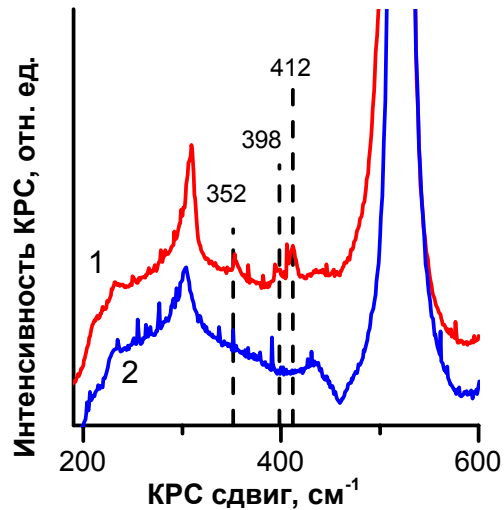


Рисунок 88. Спектр КРС структуры Si/CrSi₂/Si(111) с дозой имплантированного хрома $6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (кривая 1). Для сравнения приведен спектр монокристаллического кремния (кривая 2).

Результаты оптических исследований заращенных образцов приведены на рисунке 89. На спектрах отражения (рисунок 89 а) присутствуют пики 3.35 и 4.5 эВ, характерные для монокристаллического кремния и максимум в области 1.8 эВ, который наблюдался для эпитаксиальной пленки дисилицида хрома [26]. Снижение коэффициента отражения в выращенных образцах по сравнению с монокристаллическим кремнием связано с формированием несплошных слоев (рисунок 87 б и в) и увеличенным рассеянием света.

Сравнение показателя преломления и отражения для структуры с дозой имплантированного хрома $6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и кремния приведено на рисунке 89 б. Уменьшение коэффициента преломления во всем диапазоне энергий и коэффициента поглощения для энергий больше 3 эВ соответствует увеличению дефектности в покрывающем слое кремния, а также снижению плотности состояний и вероятности переходов [85].

Увеличение поглощения в образце с дозой имплантированного хрома $6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ для энергий меньше 3 эВ в области прозрачности кремния, наблюдаемое на рисунке 89 б, определяется поглощением на преципитатах дисилицида хрома. Это подтверждается данными зависимости, изображенной на рисунке 89 в. Здесь

обнаружены линейные участки [82], которые соответствуют ряду прямых межзонных переходов с энергиями 1.45, 1.7 и 2.4 эВ, которые близки к значениям энергии межзонных переходов в объемном дисилициде хрома [20; 84].

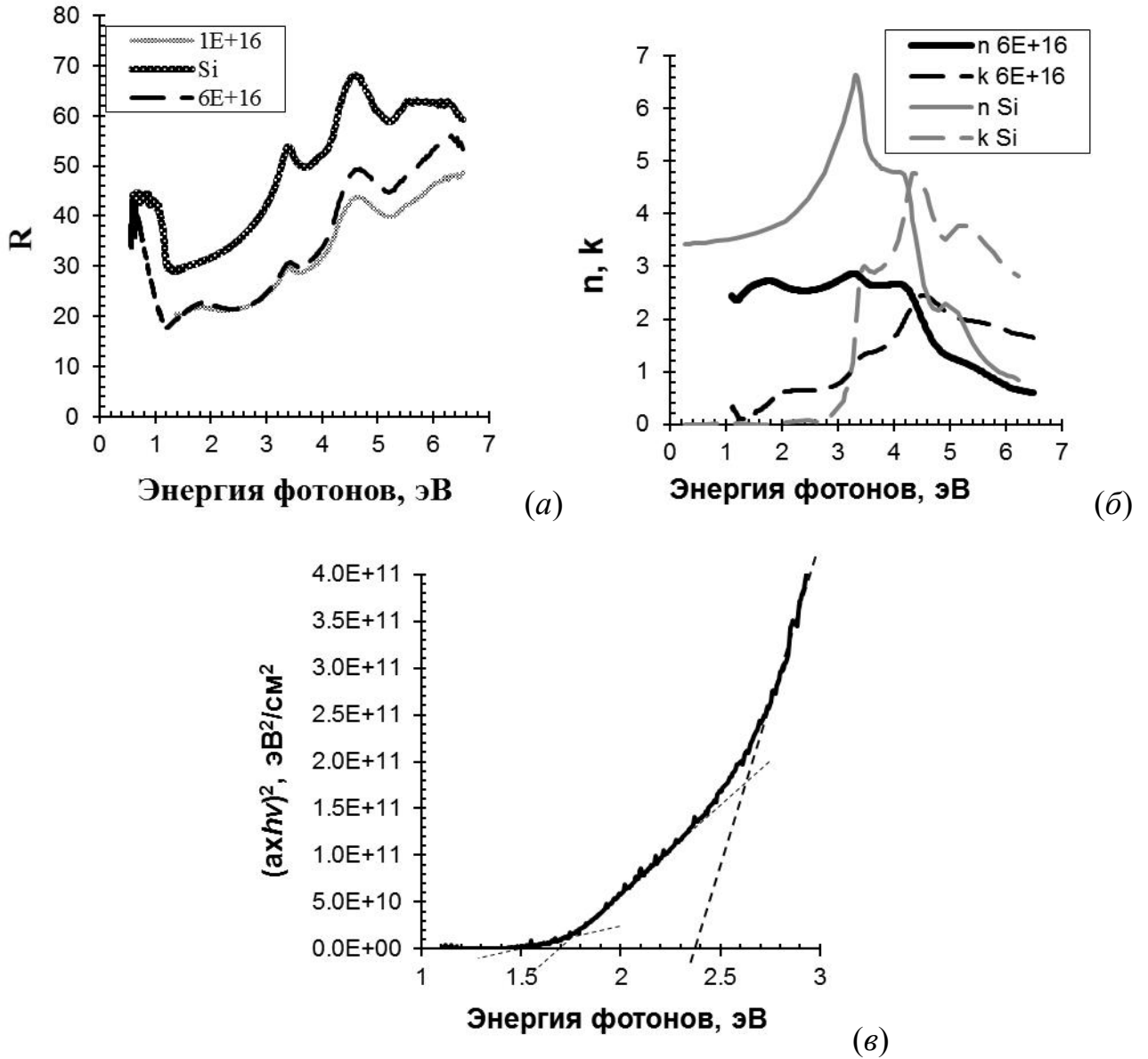


Рисунок 89. (а) - спектры отражения структур $Si/CrSi_2/Si(111)$ с различными дозами имплантированного хрома; (б) - зависимость коэффициента преломления n и поглощения k от энергии фотонов; (в) - зависимость $(\alpha \times hv)^2$ от энергии фотонов. Пунктирные прямые пересекаются с осью абсцисс при энергиях 1.45, 1.7 и 2.4 эВ.

4.3 Формирование и свойства нанокompозитов, содержащих преципитаты силицидов с разной шириной запрещенной зоны

Изготовление нанокompозитов, содержащих преципитаты силицидов с разной шириной запрещенной зоны для расширения спектральной чувствительности фотодиодов, было выполнено последовательной ионной имплантацией железа и хрома на разную глубину [136]. Применение метода ионной имплантации для создания приборных структур с большой плотностью встроенных преципитатов дисилицида железа и хрома осуществлялось в рамках совмещенной технологии, суть которой состояла в последовательном использовании ионной имплантации для формирования силицидных преципитатов и осаждения контактных слоев методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ).

Процедура формирования образца включала создание p-n перехода, имплантацию железа и хрома, импульсный отжига и формирование контактных областей. Первым этапом на подложке Si(001) n-типа проводимости с удельным сопротивлением $7.5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ($N_n \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$) был выращен эпитаксиальный слой кремния p-типа проводимости с концентрацией дырок около $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ толщиной 600 нм. Этот слой формировался методом молекулярно-лучевой эпитаксии кремния при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Затем образец был выгружен из СВВ камеры, и на нем была выполнена процедура ионной имплантации Fe^+ дозой $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и энергией 20 кэВ. При этом ожидалось, что глубина залегания ионов железа составит 30 нм [127]. Импульсная ионная обработка имплантированных образцов проводилась на импульсном ускорителе ионов наносекундным пучком ионов углерода (C^+ , длительность импульса 50 нс) с энергией 300 кэВ. Плотность энергии пучка при импульсном ионном отжиге составляла $\sim 1 \text{ Дж/см}^2$, а сама обработка образцов проводилась двумя импульсами. Доза ионов C^+ , вводимых в образец Si за один импульс, не превышала 10^{13} ион/см^2 . Пробег ионов C^+ в Si при таких параметрах составляет около 0.75 мкм с разбросом 0.13 мкм [127], что значительно превышает глубину максимума залегания ионов Fe^+ , так что в процессе ИИО имело место плавление слоя Si на глубину до 1 мкм, значительно

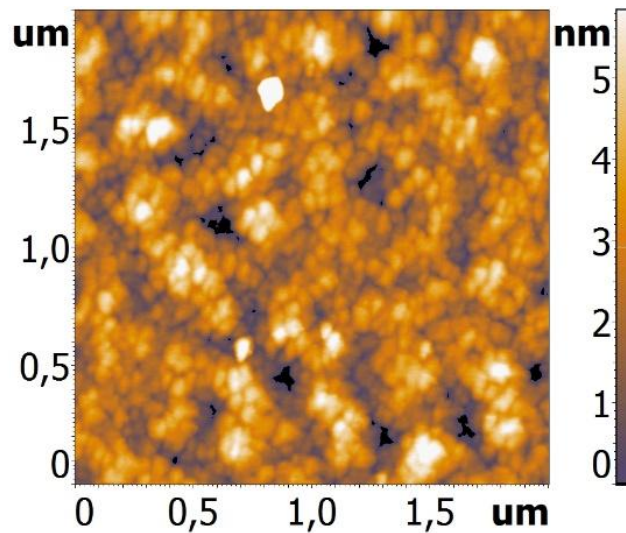


Рисунок 90. АСМ изображение поверхности образца, имплантированного ионами железа и хрома дозой $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

превышающую толщину слоя, имплантированного ионами Fe^+ . По данным [126] в процессе такой обработки происходит формирование полупроводниковой фазы $\beta\text{-FeSi}_2$. Далее была выполнена имплантация Cr^+ дозой $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и энергией 80 кэВ, т.е. в четыре раза больше, чем для железа. Сделано это было для того, чтобы сформировать силицид хрома на большей глубине, которая предположительно составляет около 70 нм [127]. Также методом ионной имплантации была сформирована контактная область в тыльной части образца (со стороны подложки) путем имплантации фосфора дозой $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и энергией 40 кэВ. В последствии, к этой области будет присоединен один из выводов мезодиодной структуры. Рекристаллизация такого образца выполнялась при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 минут. Данная температура и время были достаточны для образования нанокристаллитов CrSi_2 и активации фосфора в n-слое кремния.

АСМ изображение лицевой стороны образца (той, с которой выполнялась имплантация железа и хрома) после имплантации и импульсной ионной обработки приведено на рисунке 90. Образец получился с умеренной шероховатостью, достигающей 1.37 нм, за счет формирования зерен с латеральными размерами 40-50 нм и высотой 3-5 нм. Между зернами видны четкие границы, толщина которых составляет 4-6 нм.

Такой рельеф вероятно обусловлен более высоким содержанием атомов Fe в приповерхностном слое Si и значительному массопереносу при ИИО вследствие глубокого плавления кремния. Формирование ячеистой структуры в результате ИИО связано с низкой растворимостью железа в кремнии ($\sim 2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$ [142]) и сегрегацией Fe в стенках ячеек Si, вследствие нестабильности фронта кристаллизации при движении к поверхности. Необходимо отметить, что такие ячеистые структуры являются нестабильными по отношению к последующим термическим обработкам. В процессе отжига при температурах выше $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ячейки кремния, разделенные стенками из дисилицида железа, трансформируются в монокристаллические преципитаты $\beta\text{-FeSi}_2$ округлой формы с размерами до 0.15 мкм и концентрацией около 10^{10} см^{-2} для дозы $6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ [143]. По данным просвечивающей электронной микроскопии и резерфордовского обратного рассеяния [126] наблюдается частичная сегрегация железа на поверхности образца в процессе ИИО в связи с вытеснением атомов Fe к поверхности по мере движения фронта кристаллизации из глубины образца. Это явление приводит образованию зернистой пленки на поверхности. Морфология поверхности, приведенная на рисунке 90 *a* похожа на морфологию поверхности образца, полученного в аналогичных условия ионной имплантации кремния железом с дозой $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и ИИО в работе [128], где было показано формирование преципитатов полупроводникового дисилицида железа после такой обработки.

Технологический процесс формирования образцов требовал их извлечение из ростовых камер для осуществления промежуточного контроля морфологии поверхности и оптических свойств. Кроме того, ионная имплантация с импульсным отжигом и последующее заравнивание кремнием производилось в разных установках. В процессе переноса из одной ростовой камеры в другую на поверхности образцов формировался слой собственного окисла и другие неконтролируемые загрязнения. Поскольку формирование эпитаксиальных слоев кремния возможно только на атомарно-чистой поверхности образца, перед осаждением кремния требовалось выполнить очистку поверхности. Традиционно,

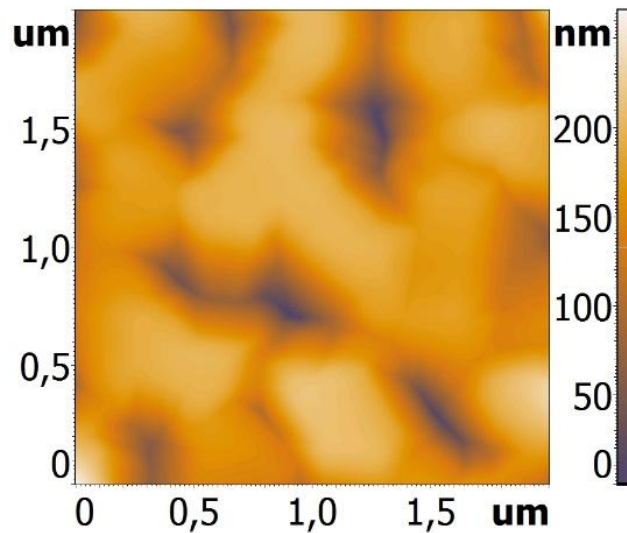


Рисунок 91. АСМ изображение поверхности образца, имплантированного ионами железа и хрома дозой $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ после формирования эпитаксиального слоя кремния, толщиной 1000 нм при температуре $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

кремниевые образцы в условиях сверхвысокого вакуума очищаются от собственного окисла короткими (по 1-2 сек) вспышками при $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. Недостаток этого очень простого метода в нашем случае заключается в том, что бóльшая часть полупроводниковой фазы $\beta\text{-FeSi}_2$ при такой температуре успевает перейти в металлическую фазу $\alpha\text{-FeSi}_2$ [144]. Существует способ перевести $\alpha\text{-FeSi}_2$ обратно в $\beta\text{-FeSi}_2$, но для этого необходим дополнительный отжиг при $915\text{-}950 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 – 12 часов [145; 146]. Поэтому процедура высокотемпературной очистки плохо сочетается с очисткой поверхности кремния после ионной имплантации железа, и для подготовки поверхности перед эпитаксией кремния была выполнена процедура низкотемпературной очистки в потоке Si, как это описано в предыдущем разделе.

Формирование контактного слоя к лицевой стороне имплантированного образца было выполнено эпитаксией p-Si (концентрацией доноров около $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$) толщиной 1000 нм при температуре $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Поверхность образца характеризуется развитым рельефом с ямками глубиной до 100 нм и размером 50-200 нм и шероховатостью порядка 30 нм из-за неоднородного фронта роста пленки на разрушенной после имплантации исходной поверхности (рисунок 91). Тем не менее, более половины поверхности занимает ровный эпитаксиальный слой, что

подтверждается картиной ДМЭ с точечными рефлексами 2×1 .

Определение электронной структуры выращенных образцов было выполнено методом оптической спектроскопии в диапазоне прозрачности кремния (0.1-1.1 эВ). Для расчета оптических функций (коэффициента преломления и коэффициента поглощения) из спектров пропускания и отражения использовались три модели: однослойная, двухслойная и модифицированная однослойная.

В однослойной модели предполагается, что свет проходит через плоскопараллельную пластинку толщиной d , при этом суммарный коэффициент отражения и пропускания в области прозрачности вычисляется по формулам [147]:

$$R_{sum} = R_0 + \frac{(1 - R_0)^2 * R_0 * e^{-2\alpha d}}{1 - R_0^2 * e^{-2\alpha d}} \quad (9)$$

$$T_{sum} = \frac{(1 - R_0)^2 * e^{-\alpha d}}{1 - R_0^2 * e^{-2\alpha d}} \quad (10)$$

$$R_0 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (11)$$

где n – коэффициент преломления, k – коэффициент экстинкции подложки, $\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k$ – коэффициент поглощения.

Данное приближение можно использовать только в том случае, если образец однороден по всему объему. Хорошее совпадение результатов моделирования с известными данными при применении этой модели получается для чистых кремниевых подложек. Однако получаемые из данной модели коэффициенты преломления и поглощения для имплантированных образцов были очень близки к кремниевым, т.к. мы усредняем вклад от области образца с НК силицидами металлов и эффективной толщиной не более нескольких десятков нанометров и остальной подложки, толщиной 350 микрон.

В двухслойной модели также предполагается плоскопараллельная пластинка толщиной d , на поверхности которой находится пленка (плоскопараллельная) толщиной d_1 . Расчетные формулы для данной модели [82]:

$$R_{summ} = R_1 + \frac{(1 - R_1)^2 * R_2 * e^{-2\alpha_1 d_1}}{1 - R_1 R_2 * e^{-2\alpha_1 d_1}} + \frac{(1 - R_1)^2 * (1 - R_2)^2 * R_0 * e^{-2\alpha_1 d_1} * e^{-2\alpha d}}{1 - R_0 R_2 * e^{-2\alpha d}} \quad (12)$$

$$T_{summ} = (1 - R_0)(1 - R_1)(1 - R_2)e^{-(\alpha d + \alpha_1 d_1)} * \left(\frac{1}{1 - R_0 R_2 * e^{-2\alpha d}} + \frac{R_1 R_2 * e^{-2\alpha_1 d_1}}{1 - R_1 R_2 * e^{-2\alpha_1 d_1}} \right) \quad (13)$$

$$R_1 = \frac{(n_1 - 1)^2 + k_1^2}{(n_1 + 1)^2 + k_1^2} \quad (14)$$

$$R_2 = \frac{(n_1 - n)^2 + (k_1 - k)^2}{(n_1 + n)^2 + (k_1 + k)^2} \quad (15)$$

где n_1, k_1 – коэффициенты преломления и экстинкции пленки, n, k – коэффициенты преломления и экстинкции подложки, R_1 – коэффициент отражения границы раздела пленка-воздух, R_2 – коэффициент отражения границы раздела пленка-подложка, R_0 – коэффициент отражения границы раздела подложка-воздух (как и в формуле (11)). Однако для корректного использования данной модели необходимо, чтобы существовала резкая граница между пленкой и подложкой, что в случае наших выращенных структур не наблюдается. Ввиду отсутствия резкой границы раздела не удавалось получить адекватные данные используя данную модель: после расчетов получались отрицательные значения коэффициента отражения, что не имеет физического смысла, т.к. данные образцы не обладают люминесценцией.

Для решения задачи была предложена видоизмененная модель для расчетов оптических функций, совмещающая однослойную и двухслойную модели. Суть данной модели состоит в следующем: предполагается, что образец состоит из двух слоев (подложки и «эффективной среды» с толщинами d и d_1 , и коэффициентами

поглощения α и α_1), между которыми отсутствует резкая граница, на которой могло бы происходить отражение. При этом отражение от границы раздела воздух – эффективная среда (R_1') обусловлен коэффициентом преломления «эффективной среды» (n_1) и коэффициентом поглощения подложки (α), а коэффициент отражения от границы раздела подложка – воздух (R_0) обусловлен оптическими функциями подложки.

В данной модели используются следующие формулы:

$$R_{sum} = R_1' + \frac{(1 - R_1')^2 * R_0 * e^{-2(\alpha d + \alpha_1 d_1)}}{1 - R_0 R_1' * e^{-2(\alpha d + \alpha_1 d_1)}} \quad (16)$$

$$T_{sum} = \frac{(1 - R_0)(1 - R_1') * e^{-(\alpha d + \alpha_1 d_1)}}{1 - R_0 R_1' * e^{-2(\alpha d + \alpha_1 d_1)}} \quad (17)$$

$$R_1' = \frac{(n_1 - 1)^2 + k^2}{(n_1 + 1)^2 + k^2} \quad (18)$$

Так как слой, покрывающий НК силицидов металлов является кремнием, а основной вклад в спектр отражения дает только первый член в формулах (9), (12) и (16), поэтому в формуле (18) использовался коэффициент экстинкции подложки (чистого кремния), а не коэффициент экстинкции «эффективной среды». Если в формулу (18) подставлять коэффициент экстинкции «эффективной среды», то это приводит к занижению коэффициента преломления из-за больших значений k_1 .

На основе спектров отражения и пропускания с использованием приведенных выше выражений было выполнено моделирование оптических функций данного образца, которое показало наличие не прямых переходов с энергией 0.29 и 0.53 эВ (рисунок 92 а), характерных в этой части спектра для CrSi₂ и прямого перехода 0.83 эВ, связанного с поглощением в β -FeSi₂ (рисунок 92 б). На основе этих данных был сделан вывод об успешном формировании в образце нанокристаллитов и/или преципитатов полупроводниковых силицидов железа и хрома методом ионной имплантации.

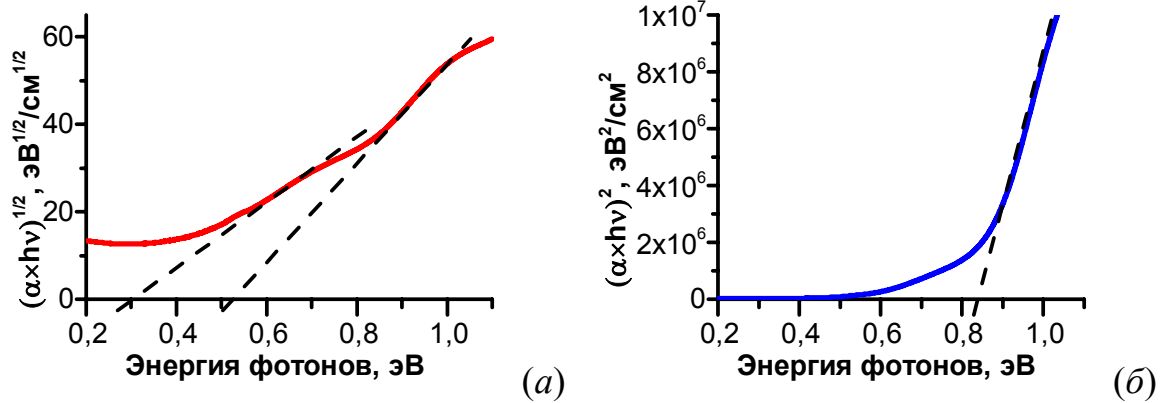


Рисунок 92. Зависимости коэффициента поглощения образца, имплантированного ионами железа и хрома, построенные для определения не прямых (0.3 и 0.53 эВ, *a*) и прямых (0.83 эВ, *б*) межзонных переходов.

Встраивание в кремниевую матрицу нанокристаллитов дисилицида железа и хрома также было выполнено методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Для этого сформировали образец на кремнии Si(001) n-типа проводимости с удельным сопротивлением 7.5 Ом×см, содержащий две пары слоев НК CrSi₂ и β-FeSi₂. На основе полученных данных об особенностях роста высокоплотных наноразмерных островков и их встраивании в кристаллическую матрицу (разделы 2.1.1 и 2.2.2), для формирования силицидов использовали по 0.2 нм металла, при этом для β-FeSi₂ применяли метод твердофазной эпитаксии при температуре 630 °С, а для CrSi₂ – реактивную эпитаксию при 500 °С. Разделяющие прослойки кремния толщиной 100 нм выращивали при температуре 650 °С, а заключительный контактный слой при 550 °С. Данная температура была выбрана по результатам экспериментов, описанных в разделе 3.1.2, для предотвращения появления НК в контактном слое вследствие их миграции. В результате был получен образец с ровной поверхностью, среднеквадратическая шероховатость которой не превышала 0.4 нм (рисунок 93). На поверхности наблюдаются кремниевые террасы шириной до 100 нм, отражающие послойный тип эпитаксии кремния, характерный для использованной скорости осаждения Si и температуры, равные 2.7 нм/мин и 550 °С, соответственно [67].

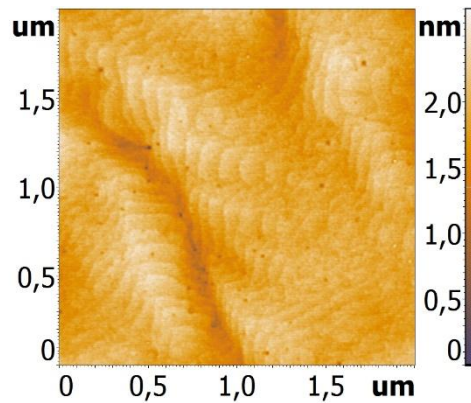


Рисунок 93. Изображение поверхности структуры, включающей две пары периодов НК $\beta\text{-FeSi}_2$ и CrSi_2 , выращенных эпитаксиальным слоем кремния толщиной 100 нм.

Формирование указанных силицидов в этом образце было подтверждено данными оптической спектроскопии: на соответствующих зависимостях коэффициента поглощения наблюдаются не прямой переход с энергией 0.33 эВ от CrSi_2 (рисунок 94 а) и прямой 0.83 эВ от $\beta\text{-FeSi}_2$ (рисунок 94 б). Моделирование данных зависимостей было также выполнено в приближении "эффективной среды" (формулы (16) - (18)).

По сравнению с аналогичной структурой, включающей два типа НК дисилицида железа и хрома, но сформированной методом ионной имплантации, данный образец проявляет похожий характер поглощения в области прозрачности кремния ($E < 1$ эВ). В этом диапазоне поглощение определяется наличием встроенных нанокристаллитов $\beta\text{-FeSi}_2$ и CrSi_2 , которое проявляется в характерном наклоне кривых коэффициента поглощения, построенных в соответствующем масштабе. В обоих случаях наблюдается поглощение в преципитатах и нанокристаллитах дисилицида железа, что отражается в линейной зависимости $(\alpha \times h\nu)^2$ от энергии и пересечении этой аппроксимации с осью абсцисс при энергии 0.83 эВ (рисунки 92 б и 94 б). Однако построение графика $(\alpha \times h\nu)^{1/2}$ от энергии для ионно-имплантированного образца (рисунок 92 а) дает в отличие от структуры, где НК CrSi_2 формировались методом молекулярно-лучевой эпитаксии (рисунок 94 а), два значения энергии не прямых переходов. Величина найденной энергии

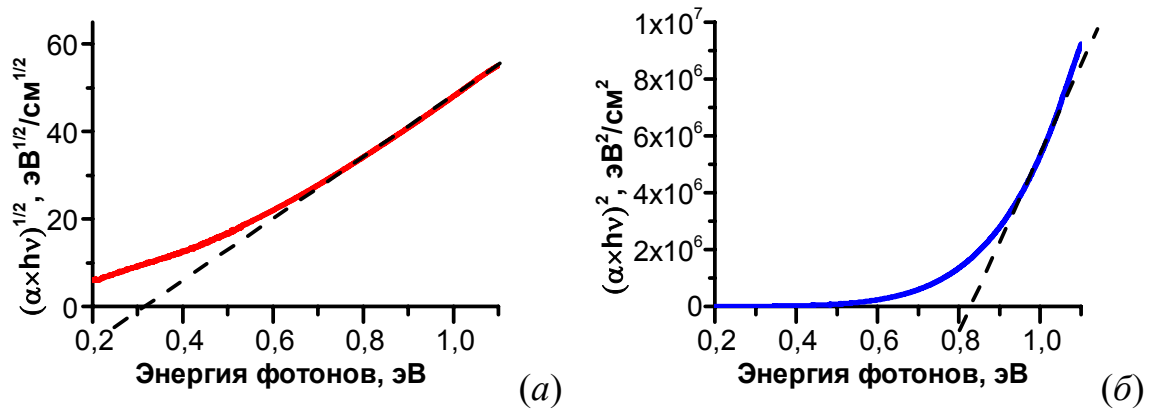


Рисунок 94. Зависимости коэффициента поглощения образца с нанокристаллитами CrSi_2 и $\beta\text{-FeSi}_2$, сформированными реактивной и твердофазной эпитаксией, соответственно. (а) – не прямые, (б) – прямые межзонные переходы.

межзонного перехода, равная 0.3 эВ, совпадает со значением, полученным в [148; 149], определенной в этих работах по температурным измерениям сопротивления. Второй не прямой межзонный переход 0.53 эВ, обнаруженный в ионно-имплантированном образце, близок по величине к ранее наблюдавшимся в [150] (0.5 эВ) и в [141] (0.55 эВ), где измерения выполняли, регистрируя спектры пропускания и отражения в толстых пленках CrSi_2 . В нашем случае отсутствие на спектре коэффициента поглощения образца, выращенного методом МЛЭ, межзонного перехода с энергией 0.53 эВ вероятно связано с малым объемом дисилицида хрома в образце. Действительно, суммарное количество хрома для формирования CrSi_2 в МЛЭ образце составляло 2×0.2 нм, или менее 4 монослоев в пересчете на поверхность Si(111). Однако доза хрома в имплантированном образце составляла 1×10^{16} см⁻², или более 10 монослоев. Таким образом, в образце с меньшим содержанием хрома основной вклад в поглощение дают только низкоэнергетические переходы.

Выводы по главе

Отличительной особенностью создания образцов с преципитатами полупроводниковых силицидов методом ионной имплантации является

использование низкоэнергетических (40 кэВ) пучков ионов хрома и железа, что обеспечивает неглубокое залегание максимума концентрации металла (~37 нм), и дает возможность применять импульсный ионный отжиг, при котором происходит плавление на глубину до 1 мкм в течение нескольких микросекунд. Поверхность всех образцов после ионной имплантации хрома имеет однородную структуру с явными следами разупорядочения в виде мелкого рельефа. Среднеквадратическая шероховатость растет при увеличении дозы имплантации из-за распыления поверхности ионным пучком от 0.13 до 0.49 нм. После выполнения импульсного ионного отжига шероховатость всех образцов увеличивается до 5 нм. На поверхности появились островки, плотность и размер которых увеличивается с увеличением имплантированной дозы и достигает $1.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ для максимальной дозы. Данные островки расположены не на плоской, а на волнистой поверхности, что связано с процессами быстрой жидкофазной кристаллизации из расплавов, обогащенных малорастворимой примесью. Ячеистый состав поверхности после импульсного отжига подтверждается данными ПЭМ на продольных срезах, а сегрегация хрома – результатами исследований методом резерфордовского обратного рассеяния. На формирование поликристаллической фазы CrSi_2 после импульсного отжига указывают данные рентгеновской дифракции под скользящим углом, на спектрах которой обнаружены пики от CrSi_2 для низкоиндексных кристаллографических плоскостей.

После очистки поверхности от естественного окисла методом термического отжига в слабом потоке атомов кремния при температуре подложке 800-850 °С на имплантированных хромом и импульсно отожженных образцах был выращен кремния толщиной 100 нм при температуре формирования 700 °С. Эпитаксиальное качество этого слоя удалось получить только в случае дозы хрома не более $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, что связано с резко увеличивающимся рельефом имплантированного образца при росте имплантированной дозы.

Формирование преципитатов полупроводникового дисилицида хрома CrSi_2 в таких зарощенных кремнием имплантированных структурах надежно подтверждается данными комбинационного рассеяния света, на спектрах которого

обнаружены пики, характерные для CrSi_2 . Также по данным оптической спектроскопии в диапазоне энергий 1-3 эВ найдены прямые межзонные переходы, близкие к значениям энергии межзонных переходов в объемном дисилициде хрома.

На основе полученных данных по низкоэнергетической ионной имплантации хрома и железа с последующим импульсным отжигом, данный метод был применен для создания приборных структур со встроенными преципитатами дисилицида железа и хрома. Суть апробированного подхода состояла в использовании ионной имплантации для формирования силицидных преципитатов и осаждения контактных слоев методом молекулярно-лучевой эпитаксии кремния. На первом этапе в монокристаллическую кремниевую подложку последовательно имплантировались ионы железа и хрома, после чего проводился импульсный ионный отжиг с рекристаллизацией через жидкую фазу кремния и встроенных преципитатов дисилицидов. На второй стадии образцы загружались в сверхвысоковакуумную камеру, проводилась их низкотемпературная очистка и эпитаксиальный рост кремния. В результате удалось вырастить эпитаксиальный слой кремния толщиной 1000 нм и шероховатостью не более 30 нм.

Расчет оптических функций такого образца выполнялся в диапазоне энергий 0.1-1.1 эВ на основе спектров отражения и пропускания. По характеру зависимости коэффициента поглощения от энергии было определено наличие двух не прямых межзонных переходов с энергиями 0.3 и 0.53 эВ и одного прямого перехода 0.83 эВ. Полученные результаты указывают на формирование в выращенном образце преципитатов полупроводниковых дисилицидов хрома и железа.

Встраивание нанокристаллитов CrSi_2 и $\beta\text{-FeSi}_2$ в кремниевую матрицу также было выполнено методами молекулярно-лучевой эпитаксии. На основе результатов, полученных в предыдущих частях исследования были выбраны режимы формирования высокоплотных островков силицидов железа и хрома и параметры заравнивания их эпитаксиальным кремнием. При этом для $\beta\text{-FeSi}_2$ применяли метод твердофазной эпитаксии при температуре 630 °С, а для CrSi_2 – реактивную эпитаксию при 500 °С. Разделяющие прослойки кремния толщиной

100 нм выращивали при температуре 650 °С, а заключительный контактный слой при 550 °С. В результате образец состоял из двух пар слоев нанокристаллитов. Пониженная температура эпитаксии верхнего слоя предотвратила выход НК на поверхность, в результате чего получился гладкий рельеф с шероховатостью не более 0.4 нм. По данным оптической спектроскопии поглощение в такой структуре в области прозрачности кремния при энергиях менее 1.1 эВ обеспечивается полупроводниковыми дисилицидами хрома и железа, что подтверждается обнаруженным непрямым межзонным переходом с энергией 0.3 эВ и прямым 0.83 эВ в CrSi_2 и $\beta\text{-FeSi}_2$, соответственно.

Глава 5. Приборные свойства нанокompозитов на основе полупроводниковых силицидов железа, хрома и магния

5.1 Исследование люминесцентных и электрических свойств нанокompозитов на основе дисилицида железа

В данной части работы представлены результаты изучения фотолюминесцентных свойств образцов со встроенными нанокристаллитами полупроводникового дисилицида железа, сформированными тремя методами [151]. Конечная цель исследований кремниевых нанокompозитов на основе полупроводникового дисилицида железа – это создание эффективных излучателей в диапазоне 1.5 мкм – окне прозрачности оптоволокна [152]. Именно из-за того, что энергия первого прямого перехода $\beta\text{-FeSi}_2$ составляет искомые 0.8-0.85 эВ, данные структуры привлекают повышенное внимание уже несколько десятилетий. С точки зрения экспериментатора, интерпретация результатов измерения фотолюминесценции осложняется тем, что один из пиков дислокационной люминесценции в кремнии по энергии находится очень близко от $\beta\text{-FeSi}_2$.

Дислокационная фотолюминесценция (ДФЛ) в кремнии при 4.2 К характеризуется линиями D1 (0.807 эВ), D2 (0.870 эВ), D3 (0.935 эВ) и D4 (1.00 эВ) [153]. При этом реакция дислокационной фотолюминесценции на внешнее воздействие демонстрирует их попарную корреляцию: D1-D2 и D3-D4. В настоящее время считается, что линия D4 и линия D3 связаны с излучением регулярных сегментов расщепленных 60° дислокаций [154], причем линия D3 является фоновым повторением линии D4 с испусканием поперечного оптического фонона (ТО) с энергией около 58 эВ [155]. Пара D1-D2 связана с люминесценцией примесно-дислокационных комплексов, в частности, она определяется геттерированием атомов переходных металлов и кислорода в краевых дислокациях. В работе [156] показана связь линий D1 и D2 со ступеньками

краевого типа, что позволяет объяснить специфику спектров ДФЛ в кристаллах Si с большим содержанием кислорода. Кислородные преципитаты, формирующиеся в деформированных кристаллах p-типа, выращенных по методу Чохральского с дислокациями, влияют на количество и энергию излучения ступенек, разделяющих регулярные сегменты, а также на длину этих сегментов.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались при температурах 5-150 К (для этого использовался наливной гелиевый криостат) с применением двухрешеточного монохроматора. Люминесценция детектировалась при помощи азотоохлаждаемого германиевого фотодетектора производства фирмы «Edinburgh Instruments». Сигнал ФЛ возбуждался двумя лазерами: He-Ne ($\lambda=632.8$ нм, мощность 7 мВт/см²) и YAG:Nd ($\lambda=532.0$ нм, 20 мВт/см²). Глубина зондирования составляла около 2 мкм в первом и около 1 мкм во втором случае.

На рисунке 95 представлены спектры фотолюминесценции, снятые при T=5 К и сгруппированные по методу изготовления нанокристаллитов в образцах, параметры формирования которых приведены в таблице 9 [157; 158; 159].

От образцов, выращенных первым методом, сигнал в области 0.8 эВ практически отсутствует. На рисунке 95 а приведены спектры ФЛ для образцов №22 и 24, на которых видно лишь незначительное увеличение уровня фона, на два порядка слабее интенсивности экситонной рекомбинации в кремнии при энергиях 1.0-1.3 эВ. Слабое увеличение сигнала ФЛ замечено на образце №24, отличающегося от №22 дополнительным 12-ти часовым отжигом при температуре 850 °С. Обнаруженная здесь люминесценция скорее всего вызвана наличием небольшого количества дислокаций в выращенных образцах. На спектрах как неотожженного, так и отожженного образцов хорошо видны пики ДФЛ D1, D2 и D3.

В отличие от первого метода, образцы №32 и №30, выращенные вторым методом, демонстрируют интенсивную люминесценцию с максимумами при 0.827 и 0.804 эВ, соответственно. Отличие в интенсивности ФЛ связано с разным количеством силицида, содержащегося в образцах. Образец №32 состоит из четырех периодов НК, а №30 – из семи. Не смотря на то, что энергетическое

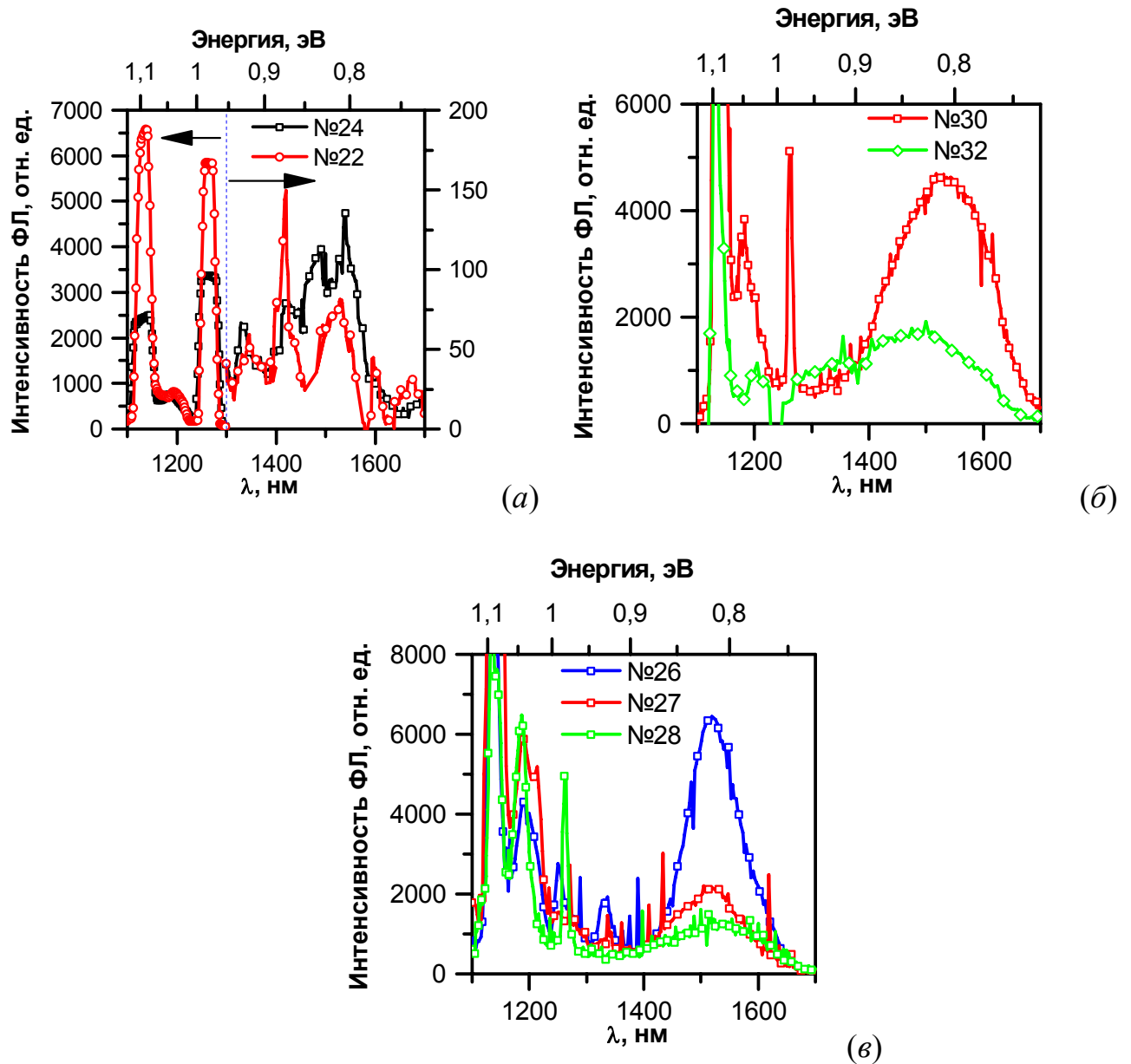


Рисунок 95. Спектры ФЛ образцов, выращенных с использованием первого (а), второго (б) и третьего (в) метода. Люминесценция на (а) возбуждалась He-Ne лазером; (б) и (в) - YAG:Nd лазером. Температура регистрации 5 К.

положение пиков ФЛ в этих образцах близко к линии D1 дислокационной люминесценции в кремнии (0.807 эВ) [160], мы считаем, что данный сигнал обусловлен межзонной излучательной рекомбинацией в нанокристаллитах полупроводникового дисилицида железа. Прежде всего, известно, что пики дислокационной люминесценции D1-D4 достаточно узкие (10-15 мэВ для концентрации дислокаций около 10^7 см^{-2} [160]). Ширина пиков на полувысоте

составляет 70 мэВ для наших образцов. Такое уширение связано с неизбежным разбросом по размерам сформированных нанокристаллитов, который является причиной разной степени напряжений в НК: малые НК напряжены больше, чем крупные. Соответственно, ширина запрещенной зоны в малых НК несколько больше, чем в крупных. Такой вывод подтверждается положением пиков ФЛ образцов №32 и №30. Как видно на снимках ПЭМ (рисунок 69 а) формирование многослойных структур сопровождается перераспределением НК в объеме кремния и их миграцией к поверхности (раздел 3.1.2). Процесс всплытия сопровождается сближением НК и их срастанием (коалесценцией), в результате чего из нескольких мелких образуется один большой НК. В образце №30, включающем 7 периодов НК, в результате должны преобладать более крупные и менее напряженные НК по сравнению с 4-х периодным образцом №32. Соответственно, пик ФЛ в образце №30 должен быть сдвинут в сторону меньших энергий относительно пика от образца №32, что и наблюдается на рисунке 95 б. Меньшая интенсивность пика для образца №32 связана с меньшим количеством периодов НК по сравнению с №30.

Образцы со встроенными нанокристаллитами β -FeSi₂, сформированными третьим методом, проявили хорошо различимый сигнал фотолюминесценции в области энергии 0.8 эВ (рисунок 95 в). Кроме этого, на спектрах образцов наблюдаются пики дислокационной люминесценции. Прямое экспериментальное подтверждение наличия дислокаций было выполнено в образце №26, для которого регистрировались изображения поперечной просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 65 б). Концентрация дислокаций, оцененная по этим данным составляет 10^8 см⁻². В пользу НК β -FeSi₂ как источника ФЛ в данном образце свидетельствует наличие прямого межзонного перехода с энергией 0.8 эВ, определенное оптическим методом (см. рисунок 71), а для образца №28 вклад от β -FeSi₂ был обнаружен на спектре КРС (рисунок 72 б). Примечательно, что восьми часовой отжиг образца №27 (аналогичного №26) при T=850 °C привел к почти 3-х кратному снижению интенсивности линии 0.8 эВ.

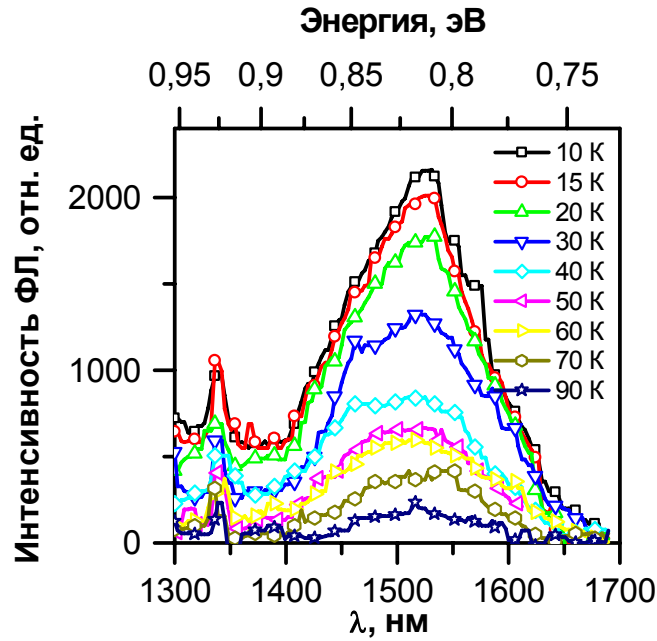


Рисунок 96. Спектры фотолюминесценции образца №27, снятые при разных температурах.

Детальное исследование фотолюминесценции было продолжено измерением ее интенсивности от температуры образца, для чего были отобраны образцы, показавшие наибольший сигнал в области 0.8 эВ при 5 К. На рисунке 96 представлены результаты измерения спектров ФЛ в диапазоне температур 10-90 К образца №27. Аналогичные зависимости были зарегистрированы и для образцов №26 и № 30.

Оценка вклада дислокационной люминесценции в интенсивность полосы 0.8 эВ была сделана с помощью полуэмпирического соотношения, аналогичного формуле Мотта, но учитывающей два температурно-активируемых процесса:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)} \quad (19)$$

где I_0 – интенсивность ФЛ при минимальной температуре, C_1 и C_2 – константы, E_1 и E_2 – характеристические энергии активации температурного гашения люминесценции. В таблице 12 приведены численные значения подобранных с помощью выражения (19) коэффициентов.

Таблица 12. Энергия активации температурного гашения фотолюминесценции.

Образец	Метод формирования НК	Кол-во периодов	Толщина Fe в периоде, нм	E_1 , мэВ	E_2 , мэВ
№30	2	7	0.2	–	22.4 ± 3
№27	3	4	0.2	5.7 ± 0.1	24.5 ± 0.1
№26	3	4	0.8	6.6 ± 0.6	18.4 ± 3

Известно, что энергия активации температурного гашения линии дислокационной фотолюминесценции в кремнии D1 составляет 10 мэВ [161]. Энергия E_1 достаточно близка к этому значению, поэтому можно утверждать, что линия D1 дислокационной люминесценции вносит определенный вклад в полосу ФЛ, наблюдаемую в области энергии 0.8 эВ для образцов №27 и 26. Такой вывод подтверждается данными ПЭМ, на изображениях которой отчетливо видна сильно разветвленная сеть дислокаций (рисунок 65 б).

Сигнал фотолюминесценции от образца №30 не содержит дислокационной составляющей в области полосы 0.8 эВ, что подтверждается картинками просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 69 а). Энергия активации температурного гашения ФЛ нанокристаллитов β -FeSi₂ E_2 составляет по данным расчетов, приведенных в таблице 12, от 18.4 до 24.5 мэВ.

Рассмотрим зонную структуру гетерограницы, образованной кремнием и встроенными нанокристаллитами β -FeSi₂. В соответствии с данными расчета коэффициента поглощения НК β -FeSi₂ характеризуются прямой зоной шириной около 0.8 эВ (рисунок 71). Эта величина находится в хорошем соответствии с данными [162]. Однако, до настоящего времени нет однозначного мнения о зонной структуре между НК β -FeSi₂ и кремниевой матрицей. В работе [163] показано, что гетероинтерфейс β -FeSi₂/Si характеризуется вторым типом со смещением

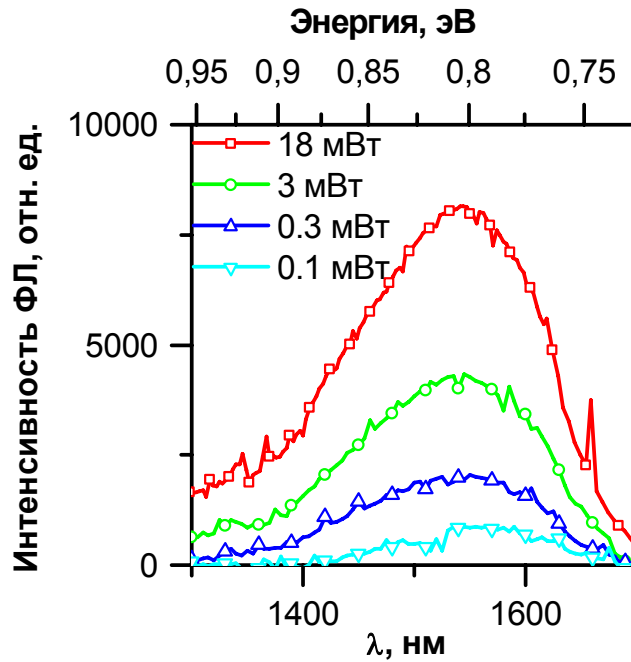


Рисунок 97. Спектры фотолюминесценции образца №30, снятые в зависимости от мощности накачки.

валентной зоны больше, чем разница между ширинами запрещенных зон $\beta\text{-FeSi}_2$ и Si. Авторы в [164] получили смещение зоны проводимости на величину 0.40-0.44 эВ, что также дает второй тип гетероструктуры. С другой стороны, о структуре зон первого типа сообщается в [162]: при гелиевых температурах было получено смещение зон проводимости $\Delta E_{VB}=0.23$ эВ и валентной зоны $\Delta E_{VC}=0.23$ эВ. Обнаруженная здесь интенсивная полоса фотолюминесценции от НК $\beta\text{-FeSi}_2$ и в [165] от тонкой пленки FeSi_2 свидетельствует о том, что гетероинтерфейс между НК $\beta\text{-FeSi}_2$ и кремниевой матрицей имеет скорее первый, а не второй тип.

На рисунке 97 представлена серия спектров ФЛ образца №30, полученная при разных мощностях возбуждающего лазера. Видно, что положение полосы 0.8 эВ при этом не изменяется (точно так же вели себя образцы №27 и 26). Данный факт указывает на то, что гетероструктура Si/ НК $\beta\text{-FeSi}_2$ имеет зонную структуру первого рода: при использованных мощностях возбуждающего лазера переполнение зоны носителями еще не происходит [162] и излучательная рекомбинация осуществляется путем рекомбинации электронов и дырок в

результате прямого в реальном пространстве перехода внутри нанокристаллитов β - FeSi_2 .

Сильное температурное гашение люминесценции, наблюдаемое в выращенных структурах, традиционно приписывается так называемым центрам безызлучательной рекомбинации. Таковыми обычно являются глубокие уровни в запрещенной зоне кремния. Независимо от происхождения этих уровней, глубокими считаются те из них, которые лишь частично ионизированы при комнатной температуре. Хотя их влияние предполагается вторичным по отношению к уровням легирующей примеси в полупроводниках (донорным и акцепторным мелким уровням, которые располагаются не далее 100 мэВ от соответствующих зон, и полностью ионизированными при КТ), глубокие уровни оказывают существенное влияние на электрические и люминесцентные свойства образцов. Такие уровни могут действовать как генерационно-рекомбинационные центры и как ловушки или центры прилипания. В случае рекомбинационных центров они влияют на сокращение времени жизни инжектированных носителей заряда и сокращение диффузионной длины пробега. Глубокие уровни могут увеличивать обратный ток в обратно смещенных p - n переходах, выступая в качестве генерационных центров неосновных носителей заряда. Особенно эффективно безызлучательная рекомбинация происходит на примесях и дефектах, уровни которых расположены около середины запрещенной зоны кремния. Такой уровень сначала захватывает на себя неравновесный электрон, а затем – дырку, другими словами электрон в два этапа переводит из зоны проводимости в валентную зону, что сопровождается испусканием двух фононов. При этом такой механизм обладает очень высокой вероятностью даже при относительно малой концентрации рекомбинационных центров 10^{12} см^{-3} и ниже.

Эффективным инструментом изучения глубоких уровней являются электрофизические методы: регистрация вольт-амперных характеристик (ВАХ) и нестационарная спектроскопия глубоких уровней (НСГУ) [166]. Данные методики требуют изготовления контактов к образцам, поэтому на основе образцов №23 и 25

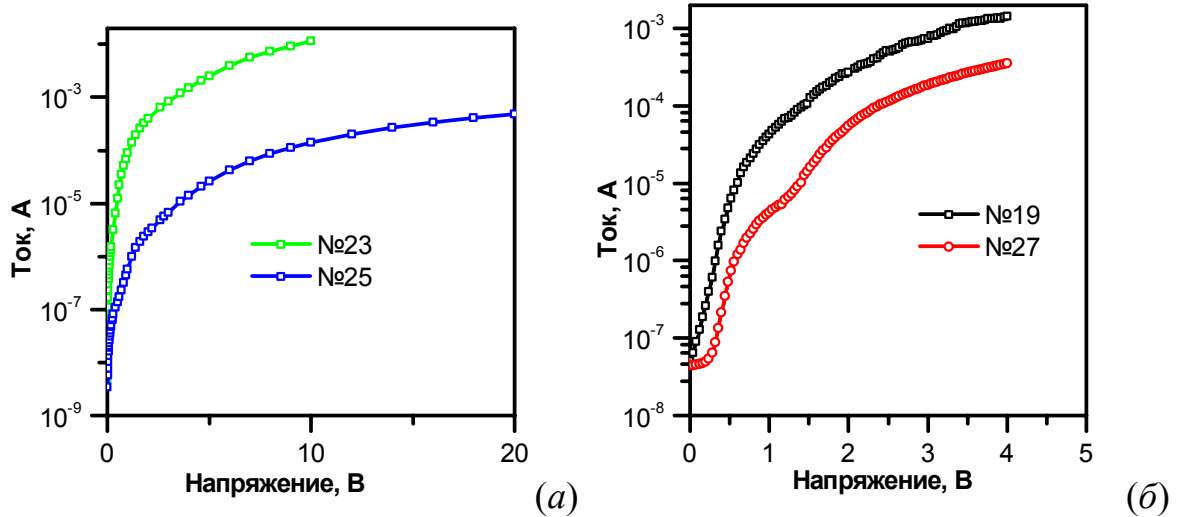


Рисунок 98. Прямые ветви вольт-амперных характеристик образцов со встроенными НК $\beta\text{-FeSi}_2$, выращенных первым (а) и третьим методом (б).

(первая технология), №19 и 27 (третья технология) были созданы мезодиоды. В первом случае (образцы №23 и 25) был сформирован барьер Шоттки размером 400×400 мкм напылением через маску 5 нм хрома и 3 мкм золота; с обратной стороны образца путем втирания галлия был изготовлен омический контакт. Образцы №19 и 27 были сформированы в виде р-п перехода, в который со стороны р-кремния встроены нанокристаллиты $\beta\text{-FeSi}_2$, поэтому контакт к р-кремнию обеспечивал прижимной серебряный зонд, а к п-кремнию - золотая проволока, закрепленная методом термокомпрессии.

На рисунке 98 в полулогарифмическом масштабе представлены прямые ветви вольт-амперных характеристик образцов, выращенных по первой технологии (рисунок 98 а) и по третьей технологии (рисунок 98 б). Мезодиоды открываются при сравнительно больших прямых напряжениях порядка 1 В, что может быть связано с большим последовательным сопротивлением слаболегированных разделяющих слоев р-кремния. Наблюдается также уменьшение величины прямого тока при увеличении количества слоев, которое для пары образцов №23 и №25 составляет два порядка, что также связано со слабым легированием выращенных слоев кремния ($\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$).

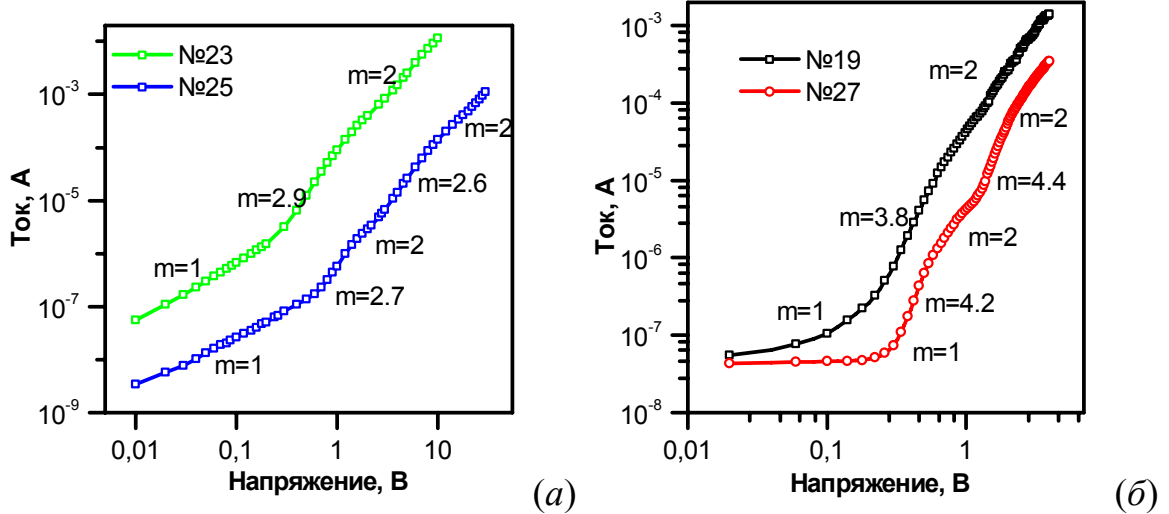


Рисунок 99. Прямые ветви вольт-амперных характеристик, построенные в двойном логарифмическом масштабе. (а) – образцы №23 и №25, метод 1; (б) – образцы №19 и №27, метод 3.

На кривых, приведенных на рисунке 98, не отмечается прямолинейных участков, что говорит об отсутствии заметного вклада эффекта термического надбарьерного заброса носителей. Моделирование этих зависимостей, учитывающее влияние последовательного сопротивления и рекомбинационных токов, не дало удовлетворительного согласия с экспериментальными кривыми.

По этой причине анализ механизмов проводимости в сформированных на основе образцов мезодиодных структур выполнялся с помощью представления их вольт-амперных характеристик в виде двойной логарифмической зависимости тока от напряжения (рисунок 99). Видно, что кривые отражают поведение тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ) в кремниевой гетероструктуре с глубокими уровнями захвата [167]. Эта зависимость характеризуется наклоном $m=1$ в области малых напряжений и соответствует омическому режиму. Участки кривых с более крутым наклоном соответствуют режиму заполнения ловушек, в котором быстрые изменения тока вызываются движением уровня Ферми через ловушечные состояния. Наклон кривой с $m=2$ (закон Мотта) соответствует режиму тока, ограниченного пространственным зарядом. Достижение этого режима

происходит по заполнению ловушечных уровней, поэтому они уже не влияют на протекание тока.

Переход от наклона $m=1$ (омический режим) к $m>2$ (режим заполнения ловушек) характеризуется напряжением V_{TFL} , необходимым для достижения уровнем Ферми энергии E_t (энергетический уровень дискретного центра захвата). Величина V_{TFL} определяется по формуле:

$$V_{TFL} \approx \frac{qN_tL^2}{\varepsilon_s\varepsilon_0}, \quad (20)$$

где q – заряд электрона, ε_s – диэлектрическая проницаемость кремния, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, L – толщина области обеднения, N_t – концентрация ловушек с энергетическим положением рядом с энергией E_t , не занятых электронами.

Вследствие пропорциональности полного инжектированного заряда напряжению, при удвоении напряжения этот заряд также удваивается, т.е. $Q(2V_{TFL})=2Q_{TFL}$. Поскольку ловушки уже заполняются, когда напряжение равно напряжению V_{TFL} , весь избыточный инжектированный заряд $Q(2V_{TFL}) - Q_{TFL} = Q_{TFL} = eN_tL$ должен оставаться в зоне проводимости.

В таком случае отношение плотностей токов, соответствующих двум указанным напряжениям, записывается в виде [167]:

$$\frac{J(2V_{TFL})}{J(V_{TFL})} \approx \frac{2p(2V_{TFL})}{p(V_{TFL})} \approx \frac{N_t}{p_0}, \quad (21)$$

Эффективная концентрация носителей заряда в активной области p_0 дается следующим соотношением:

$$\frac{J(2V_{TFL})}{J(V_{TFL})} \approx \frac{N_t}{p_0}, \quad (22)$$

где $J(V_{TFL})$ и $J(2V_{TFL})$ – плотности тока при напряжениях V_{TFL} и $2V_{TFL}$ соответственно. Если известно p_0 , то можно рассчитать положение квазиуровня Ферми E_F по отношению к краю валентной зоны E_V :

$$p_0 = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right), \quad (23)$$

где N_V – эффективная плотность состояний в валентной зоне кремния, $N_V = 1,02 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [168]. В свою очередь положение ловушечного уровня E_t считается находящимся в пределах kT от уровня Ферми E_F .

Для образцов №19 и №23 из экспериментальных данных (рисунок 99 а) получены значения напряжений заполнения ловушек V_{TFL} 0.25 и 0.26 В соответственно. Вольт-амперные характеристики этих образцов демонстрируют режим тока, ограниченного пространственным зарядом, с одним глубоким ловушечным уровнем. Расчет его положения выполнен по приведенным выше формулам; результаты представлены в таблице 13. Толщина области обеднения L определялась из вольт-фарадных характеристик при нулевом смещении.

Таблица 13. Основные параметры глубоких уровней, определенных по данным ВАХ.

Образец	Метод формирования НК	Кол-во периодов	$N_t, \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$	$E_t, \text{ мэВ}$	$L, \text{ мкм}$
№23	1	2	5	320	0.58
№25	1	10	2.6	340	1.26
			11	300	
№19	3	1	5.3	310	0.52
№27	3	4	3.7	320	0.7
			15	290	

В случае многопериодных образцов №25 и 27 ВАХ также демонстрируют режим ТОПЗ при наличии двух глубоких уровней с разными энергиями (рисунок 99), поскольку наблюдается две последовательных серии типичного поведения ТОПЗ (омический режим $m=1 \rightarrow$ режим заполнения ловушки $m>2 \rightarrow$

квадратичный режим $m=2$). Аналогично предыдущей паре образцов, из этих экспериментальных данных были рассчитаны концентрации и энергетические положения ловушек (таблица 13).

Видно, что введение дополнительных периодов нанокристаллитов в гетероструктуру сопровождается добавлением ловушечного уровня: одно и двухпериодные образцы №23 и 19 содержали только по одному уровню, а №25 и 27 – по два. С увеличением количества слоев также вырастает и концентрация уровней захвата приблизительно в два и три раза для образцов, выращенных первым и третьим методом, соответственно. По сравнению с чистыми подложками, для которых концентрация точечных дефектов была определена на уровне менее 10^{12} см^{-3} , многопериодный образец, в котором НК $\beta\text{-FeSi}_2$ были сформированы первым и третьим методом приводит к увеличению дефектности на три порядка.

Результаты исследования образцов №23 и 25 методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ) представлены на рисунке 100 а. Соответствующее построение Аррениуса приведено на рисунке 100 б. Для двухпериодного образца №23 наблюдается один пик при температуре 202 К, соответствующий наличию единственного ловушечного уровня. По графику, приведенному на рисунке 100 б для этого образца, были оценены энергия активации этого уровня и его эффективное сечение захвата, которые оказались равными 402 мэВ и $5.5 \times 10^{-14} \text{ см}^2$, соответственно. Измерения для фиксированного обратного смещения $V_r = -5 \text{ В}$ и серии заполняющих импульсах позволили определить концентрацию ловушек на уровне $2.5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Несоответствие найденных параметров ловушечных уровней из данных ВАХ и НСГУ является ожидаемым из-за того, что вольт-амперные характеристики регистрируются в стационарных условиях, а спектроскопия глубоких уровней, по определению, в нестационарных.

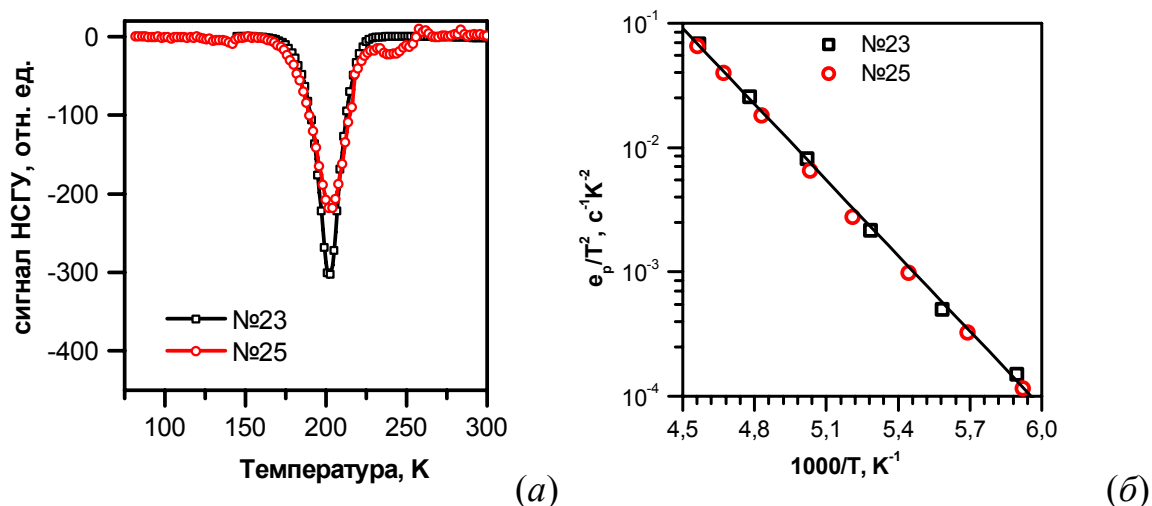


Рисунок 100. (а) – НСГУ спектры для образцов №23 и №25 при обратном смещении $V_T = -5$ и -15 В соответственно. (б) – построение Аррениуса для спектров (а).

В спектрах НСГУ для десятипериодного образца №25 был обнаружен только один интенсивный пик при температуре $T=202$ К (рисунок 100 а). Из построения Аррениуса (рисунок 100 б) были определены энергия активации и сечение захвата ловушечных уровней в этом образце, которые оказались близки к аналогичным параметрам для образца №23. Концентрация ловушек, измеренная при обратном смещении $V_T = -5$ В оказалась равной $6.5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, по данным НСГУ, увеличение количества периодов НК с двух до десяти привело к увеличению концентрации ловушечных уровней с энергией 402 мэВ в 2.6 раза.

По сравнению с результатами, полученными из ВАХ, здесь также есть расхождение в значениях параметров, однако относительное изменение концентрации ловушечных уровней очень близко (2.2 раза по данным ВАХ). Неспособность метода НСГУ обнаружить второй уровень захвата объясняется тем, что в запрещенной зоне кремния они расположены очень близко.

Влияние дополнительного высокотемпературного отжига на дефекты в образцах, выращенных по первой технологии, проиллюстрировано на рисунках 101 и 102. Здесь приведены спектры НСГУ вместе с построением Аррениуса для

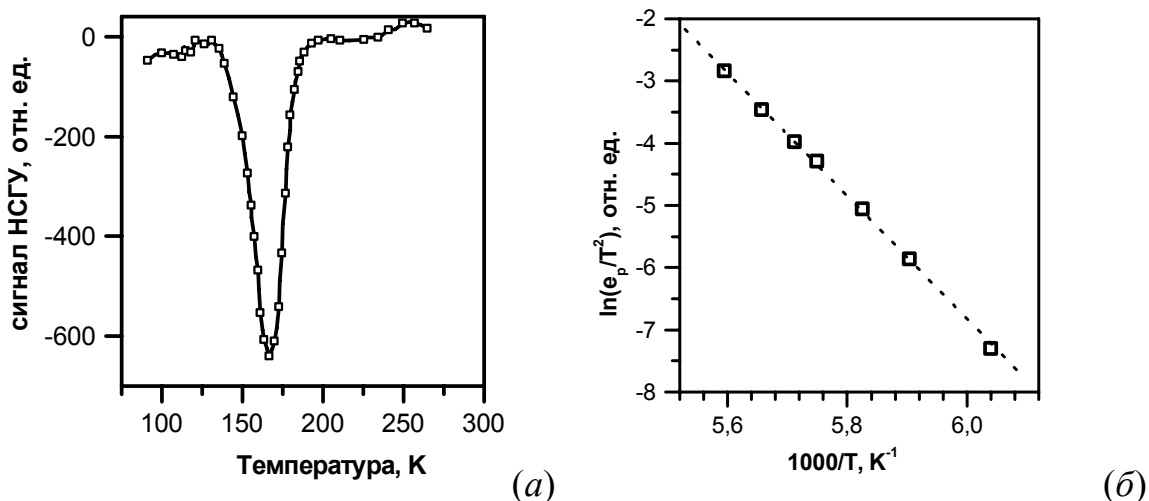


Рисунок 101. (а) – НСГУ спектр для образца №22. (б) – построение Аррениуса для спектра, приведенного на (а).

восьмипериодных образцов №22 и 24, отличающихся тем, что для последнего была выполнена дополнительная 8-ми часовая рекристаллизация при температуре 850 °С.

Для образца №22 (рисунок 101 а) на спектре НСГУ наблюдается единственный пик при температуре 167.4 К, что указывает на формирование одного ловушечного уровня. Из построения Аррениуса (рисунок 101 б) определили, что энергия активации этого уровня составляет 350 мэВ, а сечение захвата 2.35×10^{-13} см². Измерения при обратном смещении $V_r = -15$ В и серии заполняющих импульсов дали его концентрацию порядка 7.5×10^{15} см⁻³. После длительной высокотемпературной обработки аналогичный образец по данным НСГУ обладает уже двумя ловушечными уровнями (пики при температуре 197.8 и 229.3 К, рисунок 102 а). Однако, хорошо различимые при температурном сканировании пики оказались неразрешимы при частотном, поэтому из построения Аррениуса (рисунок 102 б) определить энергии активации этих уровней не удалось. Измерения при обратном смещении $V_r = -15$ В и серии импульсов позволили оценить эффективную концентрацию этих уровней около 3.5×10^{16} см⁻³.

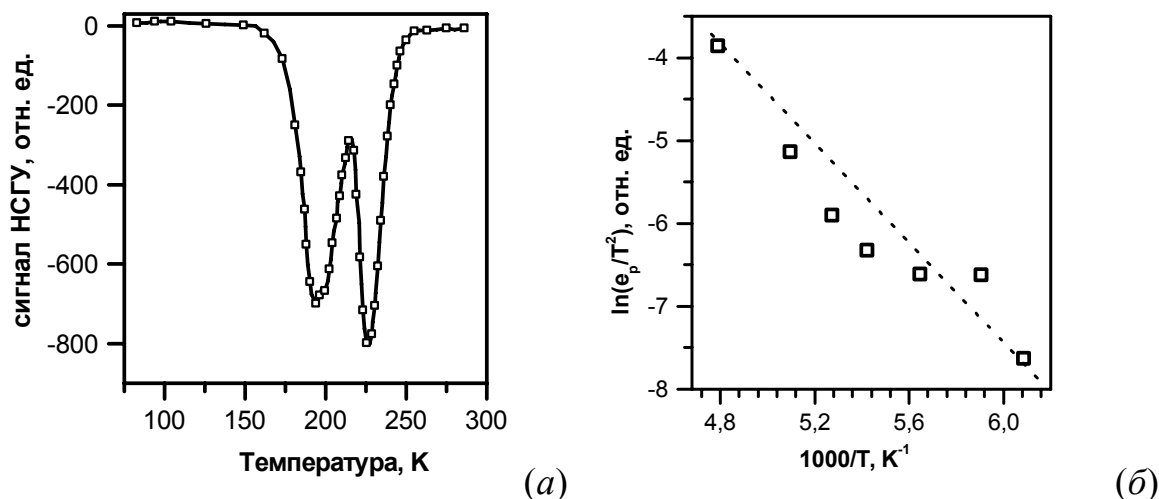


Рисунок 102. (а) – НСГУ спектр для образца №24. (б) – построение Аррениуса для спектра, приведенного на (а).

Таким образом, вместо ожидаемого улучшения кристаллического качества гетероструктуры после 8-ми часовой рекристаллизации при повышенной температуре, образец, выращенный по первой технологии, продемонстрировал увеличение концентрации ловушечных уровней в 4.6 раза, при этом вместо одного было зафиксировано наличие двух уровней.

Большая концентрация ловушечных уровней, образующихся при формировании нанокompозитов на основе $\beta\text{-FeSi}_2$ может быть связана с наличием в таких структурах атомарного железа в виде примеси замещения. На это указывают результаты анализа ВАХ и НСГУ, из которых были определены энергии центров захвата. Эти величины близки к энергии активации глубоких состояний, которые в кремнии дают атомы железа (донорный уровень 400 мэВ относительно потолка валентной зоны [89]). При увеличении количества слоев растет количество невстроившегося в силицид железа, что увеличивает концентрацию ловушек. В частности, по данным анализа ВАХ, четырехкратное увеличение количества периодов в образце, выращенном по третьим методом, приводит к пропорциональному увеличению концентрации ловушек (таблица 13). Источником увеличения количества уровней захвата, отмеченного при дополнительной

термообработке образцов, возможно, также являются атомы железа, активирующиеся при этой процедуре. Косвенным свидетельством этого явления может служить спектры ФЛ до и после рекристаллизации (рисунок 95 *в*). Из литературных данных известно, что добавление небольшой концентрации Fe приводит к сильному гашению дислокационной люминесценции в высокочистом кремнии [169], в то время как сам по себе отжиг дислоцированных образцов увеличивает ФЛ [160]. Для неотожженного образца №22 в области энергии 0.87 эВ хорошо виден интенсивный пик, который пропадает на спектре отожженного образца №24. Данный пик является пиком дислокационной фотолюминесценции в кремнии D3. Можно предположить, что гашение пика D3 происходит под влиянием атомарного железа.

Фотолюминесцентные свойства нанокompозитов на основе β -FeSi₂, сформированных ионной имплантацией железа с последующим импульсным ионным отжигом, и выращенные кремнием были исследованы в диапазоне температур от 5 до 300 К [128; 129; 138]. Анализ спектров низкотемпературной фотолюминесценции нанокompозита на основе β -FeSi₂, сформированного методом ионной имплантации (доза железа 1×10^{16} см⁻²) с последующим импульсным ионным отжигом и выращенный эпитаксиальным слоем кремния толщиной 1.7 мкм в виде набора спектров, снятых при увеличении температуры, представлен на рисунке 103 *а*. Каждый из спектров был аппроксимирован двумя гауссовыми кривыми. Пример такого разложения спектра, снятого при 5 К приведен на рисунке 103 *б*. При этом максимумы разложения попали в положения с энергией 0.8 и 0.86 эВ. На основе аналогичного разложения спектров, снятых при температурах до 160 К, были построены зависимости интенсивности пиков от обратной температуры (рисунок 103 *в*). Энергия активации температурного гашения фотолюминесценции, определенная из данных кривых в высокотемпературной области, дает 71 ± 6 и 15 ± 1 мэВ для пиков 0.8 эВ и 0.86 эВ, соответственно. Аппроксимация изменения энергетического положения этих пиков (рисунок 103 *г*) зависимостью Варниша вида:

$$\Delta E_g = -\alpha T^2 / (\beta + T), \quad (24)$$

где коэффициент α характеризует силу электрон–фононной связи, и в случае, если люминесценция, относящаяся к дефектам в кремнии, сильно взаимодействует с решеточным вкладом в наблюдаемую ФЛ, соответствующая величина α будет велика. В нашем случае α равно $(2 \pm 0.4) \times 10^{-4}$ эВ/К для пика 0.8 эВ и $(9 \pm 2) \times 10^{-4}$ эВ/К для 0.86 эВ.

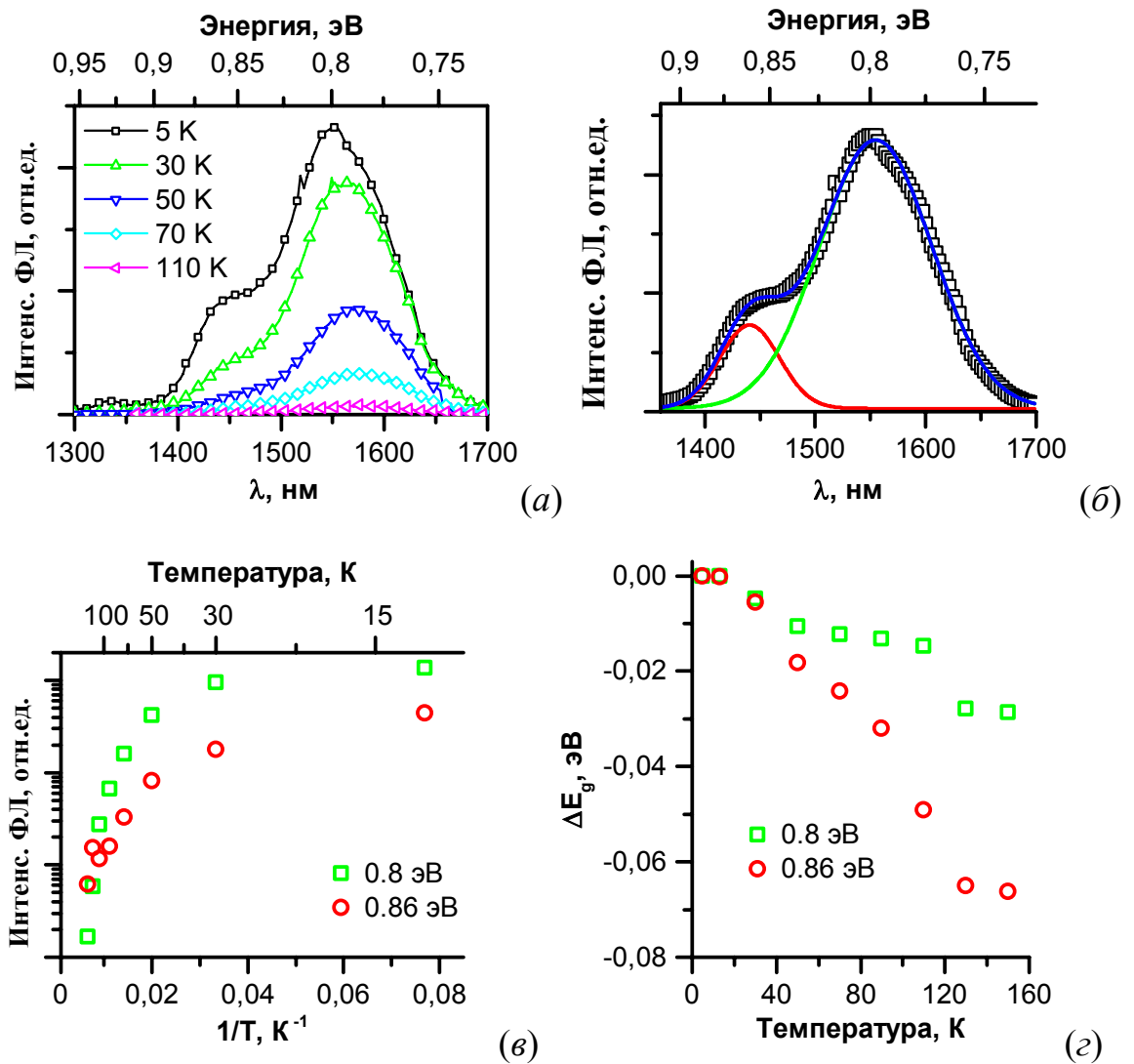


Рисунок 103. Спектры фотолюминесценции ионно-имплантированного образца (доза железа 1×10^{16} см⁻²), полученные при разных температурах (а); разложение спектра при 5 К на два гауссовых пика 0.8 и 0.86 эВ (б). Температурное гашение интенсивности (в) и изменение положения этих пиков (г).

Полученные результаты энергии активации температурного гашения ФЛ и коэффициента электрон-фононной связи хорошо согласуются с данными [121], где $\beta\text{-FeSi}_2$ синтезировался при энергии имплантации 100-200 кэВ, и было показано, что люминесценция в области 0.86 эВ обеспечивается дислокационной составляющей D2, а в области 0.81 эВ – излучательной рекомбинацией в преципитатах дисилицида железа.

5.2 Электролюминесценция наногетероструктур со встроенными в кремний нанокристаллитами $\beta\text{-FeSi}_2$

С учетом данных, полученных по результатам изучения фотолюминесцентных свойств гетероструктур со встроенными НК $\beta\text{-FeSi}_2$ и исследования особенностей транспорта носителей заряда в них, были выращены образцы, в которых нанокристаллиты дисилицида железа находились во встроенном p-n переходе [170]. Для этого использовались подложки n-типа проводимости, а разделяющие слои кремния, в которые встраивались НК, формировали из слаболегированного кремния p-типа. Как было показано выше, на образцах, формирование НК $\beta\text{-FeSi}_2$ в которых выполнялось первым методом (реактивная эпитаксия), сигнал фотолюминесценции от дисилицида железа получен не был. Поэтому в данной серии образцов нанокристаллиты дисилицида железа выращивались только вторым и третьим методом. После завершения выращивания активной области, верхний, контактный слой осаждали из сильнолегированного источника кремния p-типа проводимости.

Для измерений электролюминесценции (ЭЛ) из выращенных гетероструктур методом химического травления изготавливались мезодиоды площадью 1-7 мм² (рисунок 104). Контакты со стороны подложки и пленки формировались путем нанесения Al. Для улучшения адгезии и уменьшения контактного сопротивления слой алюминия отжигался при 450 °С в течение 10 минут. Спектры ЭЛ анализировались двойным дифракционным монохроматором СДЛ-1 и регистрировалось Ge-фотодиодом «Edinburgh Instruments», который охлаждался жидким азотом. Измерения проводились в диапазоне температур 5 – 300 К.

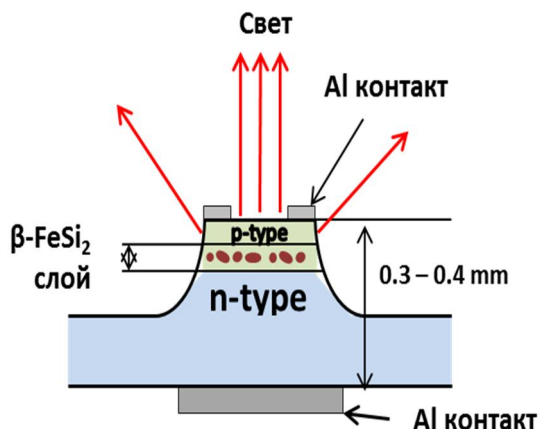


Рисунок 104. Схематическое изображение мезадиода, сформированного химическим травлением из диодной кремниевой структуры со встроенными нанокристаллитами $\beta\text{-FeSi}_2$.

Мощность излучения структур измерялась в конфигурации лицо-к-лицу с помощью измерителя мощности оптического излучения FildMaxII-TO (Coherent, USA).

Низкотемпературные (6 К) спектры ЭЛ структуры, изготовленной третьим методом (комбинация реактивной и твердофазной эпитаксии), приведены на рисунке 105 а. Этот образец представлял собой восьмипериодную гетероструктуру, сформированную на Si(001) с 0.2 нм железа в каждом периоде. Спектры, измеренные при прямом и обратном смещении, имеют одну и ту же форму и близкую интенсивность. В спектрах доминирует широкая (ширина на полувысоте около 50 мэВ) полоса с энергией 0.82 эВ и наблюдается несколько узких (ширина на полувысоте $\sim 10\text{-}15$ мэВ) полос с энергиями 0.87, 0.93, 0.99 и 1.1 эВ. Полоса 1.1 эВ связана с краевой люминесценцией кремния [171], а положение остальных полос совпадает энергетическим положением люминесценции дислокационных полос D1-D4 [172]. Интегральная интенсивность ЭЛ, измеренная при различных плотностях тока и температурах показана на рисунке 105 б.

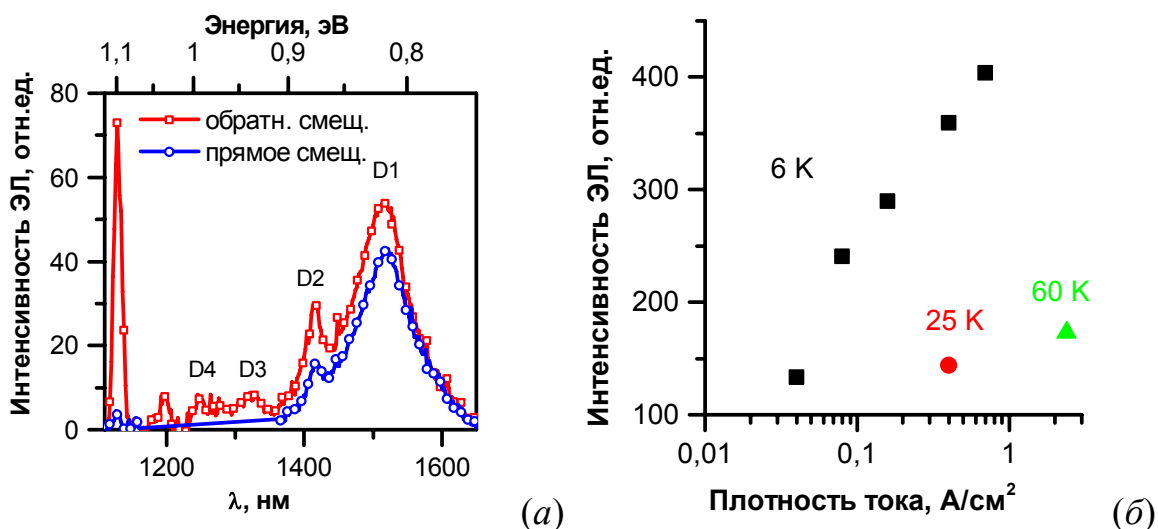


Рисунок 105. (а) - Спектры ЭЛ структуры, выращенной третьим методом, измеренные в прямом и обратном смещении при 6 К и плотности тока 0.4 А/см^2 . (б) - интегральные интенсивности ЭЛ, измеренные при различных плотностях тока и температурах.

При низких температурах интенсивность ЭЛ как в прямом, так и в обратном смещении возрастает пропорционально логарифму плотности тока. Повышение температуры приводит к резкому уменьшению интенсивности ЭЛ: интенсивность ЭЛ, измеренная при 5 К и плотности тока 0.1 А/см^2 заметно выше, чем при 60 К и 2.1 А/см^2 . А при температуре жидкого азота 77 К зарегистрировать ЭЛ не удалось.

Связанная с дислокациями ЭЛ и ее резкое температурное гашение свидетельствуют о высокой концентрации дефектов – центров безызлучательной рекомбинации в области *p-n* перехода, где расположены НК $\beta\text{-FeSi}_2$. А сублинейная зависимость интегральной интенсивности ЭЛ от плотности тока однозначно указывают на то, что эти центры являются доминирующим каналом рекомбинации неравновесных носителей заряда даже при температуре 6 К. Следовательно, формирование НК $\beta\text{-FeSi}_2$ комбинацией методов реактивной эпитаксии и твердофазной эпитаксии сопровождается образованием большого количества дефектов, являющихся конкурирующим к НК $\beta\text{-FeSi}_2$ каналом рекомбинации неравновесных носителей заряда. Подтверждением данного вывода служит

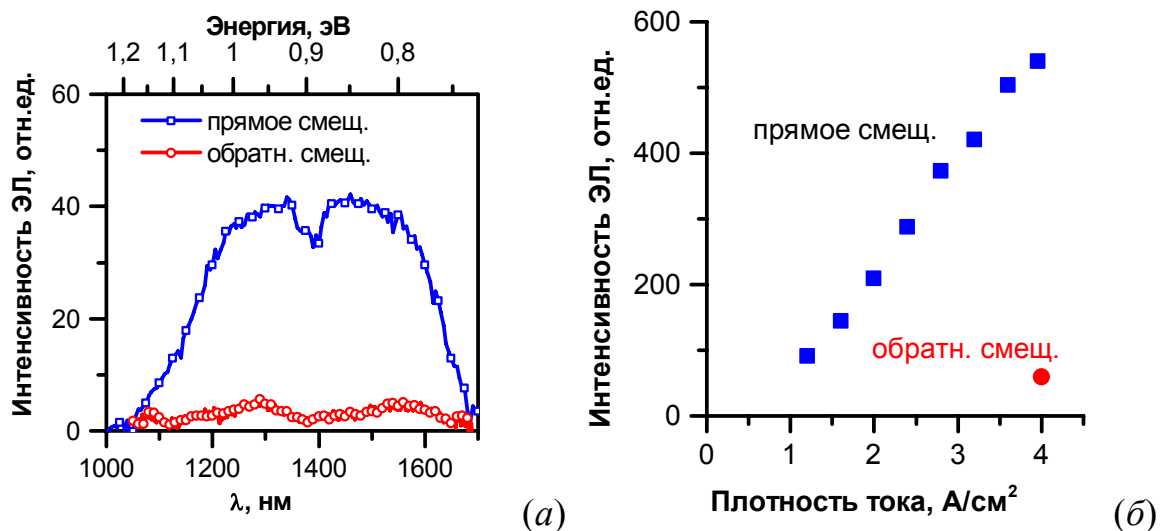


Рисунок 106. (а) - Спектры ЭЛ образцов, выращенных вторым методом, измеренные в прямом и обратном смещении при 300 К, плотности тока 4 А/см^2 . (б) - интегральные интенсивности ЭЛ, измеренные в прямом и обратном смещении при 300 К и различных плотностях тока.

плотная дислокационная сеть в образце, выращенным третьим методом, которая была обнаружена на изображениях ПЭМ его поперечных срезов (рисунок 65 б).

В отличие от структур, в которых НК $\beta\text{-FeSi}_2$ формировались третьим, совмещенным методом, структуры, в которых НК были сформированы методом твердофазной эпитаксии, демонстрируют интенсивную ЭЛ даже при комнатной температуре. Спектры ЭЛ такого образца, измеренные в прямом и обратном смещении при 300 К показаны на рисунке 106 а. Данная структура была выращена на Si(001), и состояла из четырех периодов по 0.2 нм железа в каждом. В спектрах видны две широкие (~ 20 мэВ) сильно перекрытые полосы с положениями в максимумах 0.83 эВ (1.5 мкм) и 0.95 эВ (1.3 мкм), соответственно, и с близкими интенсивностями. Интенсивность ЭЛ в прямом смещении на порядок больше, чем при обратном смещении. Отметим также, что ЭЛ в прямом смещении наблюдается уже при плотностях тока 1 А/см^2 , что существенно меньше, чем сообщалось ранее в работе [173] для диодных структур с НК дисилицида железа, полученных методом реактивной эпитаксии, где ЭЛ начинала регистрироваться лишь при

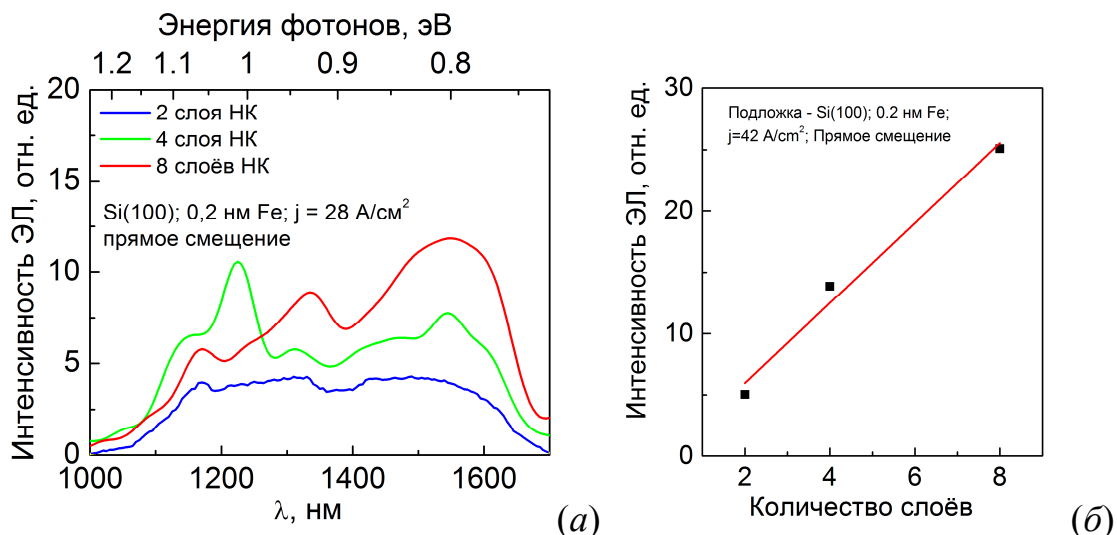


Рисунок 107. (а) - Спектры ЭЛ образцов, выращенных вторым методом на Si(001), и содержащих разное количество слоев внедренных НК β -FeSi₂. (б) – построение интегральной интенсивности ЭЛ в зависимости от количества слоев нанокристаллитов.

плотностях тока >50 А/см². Такое большое значение тока дает дополнительное свидетельство в пользу образования большого количества дефектов (центров безызлучательной рекомбинации) при формировании НК β -FeSi₂ методом реактивной эпитаксии. Интегральная интенсивность ЭЛ структур, в которых НК формировались вторым методом, с повышением плотности тока возрастает линейно, как это видно на рисунке 106 б.

На рисунке 107 а приведены спектры электролюминесценции образцов с НК β -FeSi₂, выращенных на Si(001) и содержащих от двух до восьми их слоев, разделенных промежутками из эпитаксиального кремния. НК в этих образцах формировались вторым методом (твердофазная эпитаксия 0.1 нм железа). Видно, не зависимо от количества слоев наблюдается характерная форма спектра, состоящая из двух широких полос. Построение интегральной интенсивности ЭЛ этих образцов от количества слоев дает линейный характер этой зависимости, что указывает на неотъемлемый вклад в регистрируемый сигнал нанокристаллитов

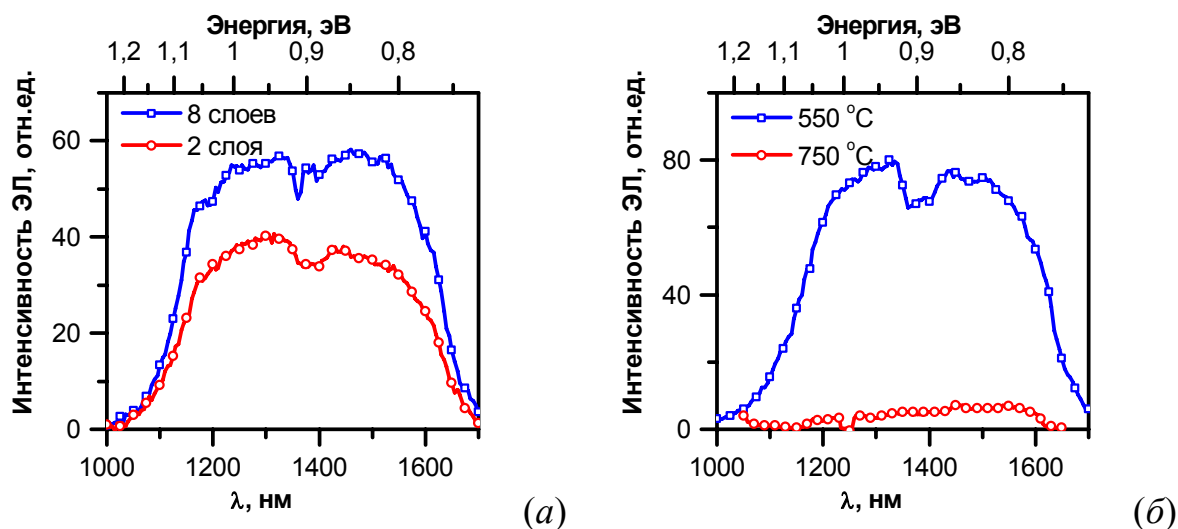


Рисунок 108. (а) –Спектры ЭЛ образцов, выращенных вторым методом на Si(111), и содержащих разное количество слоев внедренных НК β -FeSi₂. (б) – Спектры ЭЛ двухпериодных образцов, контактный слой на которых выращен при разной температуре.

дисилицида железа: увеличение слоев НК в кратное число раз дает пропорциональный прирост электролюминесценции (рисунок 107 б).

Однако электролюминесценция образцов, сформированных на Si(111), в зависимости от количества периодов дает другой результат. На рисунке 108 а представлены спектры двух и восьмипериодного образца с НК β -FeSi₂, также сформированных вторым методом. Видно, что форма спектра тоже состоит из двух широких полос, однако линейной зависимости от количества периодов не наблюдается. Вероятно, это связано с тем, что как отмечалось в разделе 3.1.2 на подложке Si(111) НК имеют тенденцию к миграции к поверхности. Возможно в результате данного процесса они выходят из области *p-n* перехода, и инжектированные в *p*-область электроны успевают рекомбинировать до того, как достигнут НК. Увеличение количества слоев НК (в четыре раза) лишь немного увеличивает толщину активной области, поэтому рост интенсивности ЭЛ составляет только 1.4 раза.

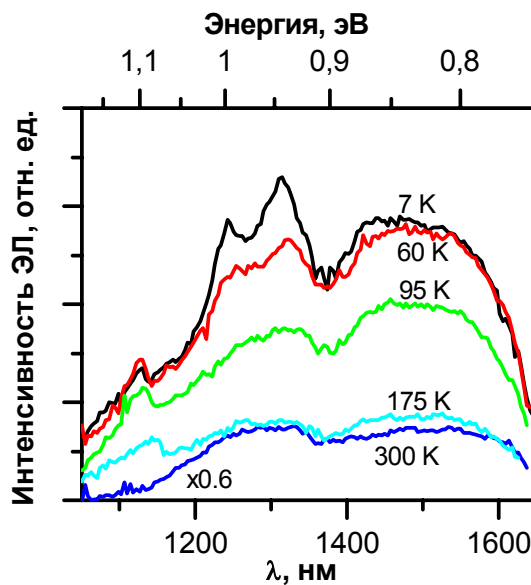


Рисунок 109. Спектры ЭЛ гетероструктуры, сформированной вторым методом, измеренные в прямом смещении при различных температурах. Плотность тока была равна 3 А/см^2 для $T = 7, 60, 95, 175 \text{ К}$ и 5 А/см^2 для 300 К . Спектр, измеренный при 300 К с учетом линейной зависимости интенсивности ЭЛ от плотности тока умножен для нормировки на коэффициент 0.6 .

Способ предотвращения миграции НК к поверхности и зарастиванию их на некоторой глубине, заключающийся в уменьшении температуры эпитаксии последнего, контактного слоя в мезадиодной структуре (раздел 3.1.2) позволил предотвратить выход нанокристаллитов далеко из области $p-n$ перехода (рисунок 77 а). Это подтверждается сравнением спектров ЭЛ, снятых для образца с контактным слоем, выращенным при обычной ($750 \text{ }^\circ\text{C}$) и пониженной температуре (рисунок 108 б). Видно, что интенсивность электролюминесценции во втором случае почти на два порядка больше.

Температурная зависимость спектров ЭЛ восьмипериодного образца, содержащего по 0.1 нм Fe в каждом и сформированного вторым методом, приведена на рисунке 109. При низких температурах полоса 0.95 эВ разделяется на группу полос, и ее относительная интенсивность возрастает, что может быть связано с рекомбинацией носителей через дефектно-примесные комплексы [171]. В

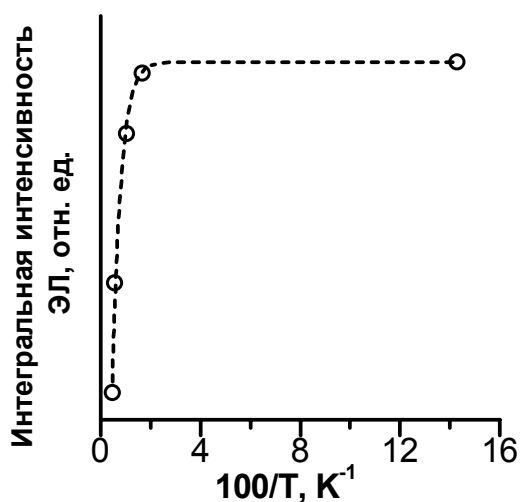


Рисунок 110. Аппроксимация температурной зависимости интегральной интенсивности ЭЛ по данным спектров, приведенных на рисунке 109.

тоже время форма полосы 0.84 эВ от температуры практически не зависит. Интегральная интенсивность ЭЛ при повышении температуры от 7 до 300 К уменьшается примерно в 4 раза.

Используя температурную зависимость интегральной интенсивности электролюминесценции (рисунок 109), можно рассчитать энергию активации процесса затухания ЭЛ по формуле, аналогичной выражению (19), но учитывающий один температурно-активируемый процесс (формула Ванье-Мотта). Результаты аппроксимации представлены на рисунке 110.

Энергия активации температурного гашения электролюминесценции оказалась 25.3 ± 0.1 мэВ. Данный результат находится в согласии с величиной энергии активации температурного гашения фотолуминесценции (таблица 12), которая была определена от 18.4 ± 3 эВ до 24.5 ± 0.1 мэВ. Поэтому можно утверждать, что механизмы гашения ЭЛ и ФЛ в данных структурах носят одинаковый характер – термоэмиссия носителей заряда из НК β -FeSi₂ в кремниевую матрицу. В нашем случае энергия активации температурного гашения ЭЛ почти на порядок меньше, чем в работе [174], что связано с переходами на глубокие ловушечные уровни, локализованные в запрещенной зоне кремния. Наличие таких состояний в достаточно большом количестве было определено

методами НСГУ и анализа ВАХ в образцах, сформированных первым и третьим методом (раздел 5.1). Однако гораздо большая интенсивность люминесценции в образцах, выращенных вторым методом, свидетельствует о снижении в них концентрации ловушек.

Несмотря на то, что энергия максимума низкоэнергетической полосы 0.84 эВ в спектрах ЭЛ структур с НК, сформированных по вторым методом близка к положению полосы D1 (0.82 эВ), обусловленной люминесценцией дислокаций, мы полагаем, что эта полоса связана с рекомбинацией носителей заряда в НК β -FeSi₂. На это указывают следующие обстоятельства: (1) ширина этой полосы при низкой температуре (7 К) значительно больше, чем у полосы D1; (2) в отличие от резкого температурного гашения, сопровождающегося красным смещением, типичным для полосы D1 [175], повышение температуры вплоть до 300 К приводит лишь к небольшому уменьшению интенсивности полосы ЭЛ 0.84 эВ, причем энергетическое положение этой полосы практически не изменяется и, наконец, (3) изменение смещения с прямого на обратное, приводит к значительному (на порядок величины) изменению интенсивности полосы ЭЛ 0.84 эВ в то время как интенсивность полосы D1 не зависит от направления тока (рисунок 105 а).

Температурное гашение ЭЛ в структурах с НК, сформированных вторым методом свидетельствует о наличии дефектов - центров безызлучательной рекомбинации в области *p-n* перехода. В тоже время, линейная зависимость интенсивности ЭЛ от плотности мощности возбуждения, говорит о том, что рекомбинация через уровни этих центров в этих структурах при комнатной температуре насыщена уже при плотностях тока 1 А/см². Таким образом, концентрация дефектов в структурах с НК, сформированных вторым методом значительно меньше, чем структурах, где НК формировались третьим методом.

Согласно [176] мы оценили внешнюю квантовую эффективность η наших диодных структур со встроенными НК β -FeSi₂ как:

$$\eta = \frac{P_{EL} q}{\hbar \omega I} \quad (25)$$

где P_{EL} – мощность излучения, q – заряд электрона, $\hbar\omega$ – энергия фотона и I – инжектированный ток. Для $I = 200$ мА (4 А/см²) мы получили $\eta = 8 \times 10^{-6}$ % при 7 К. Увеличение температуры приводит к уменьшению квантовой эффективности до величины $\eta = 2 \times 10^{-6}$ % при 300 К. Низкая эффективность можно объяснить двумя основными факторами: (1) малым количеством β -FeSi₂ – лишь 2.6 нм и (2) низкой плотностью тока. Мы сравнили квантовую эффективность наших диодов с квантовой эффективностью, полученной в работе [165] для слоя толщиной 80 нм при плотности тока 20 А/см² ($\eta = 3 \times 10^{-3}$ %), и обнаружили, что наши структуры на три порядка менее эффективны. Однако, если принять во внимание то, что количество β -FeSi₂ в наших структурах в 30 раз меньше, а максимальная плотность тока меньше в 5 раз, то эффективность наших структур оказывается меньше на один порядок.

5.3 Термоэлектрические свойства нанокompозитов на основе силицида магния и хрома

Термоэлектрические материалы на основе Mg₂X (X = Si, Ge, Sn) привлекают значительное внимание исследователей по причине перспективности их применения в качестве термоэлектриков [177]. Объемные сплавы Mg₂Si вместе с Sn и Sb, полученные как обычными методами простого сплавления, так и импульсного плазменного синтеза, обладают коэффициентом термоэффективности ZT около единицы [178; 179]. С другой стороны, было показано, что наноразмерные модуляции структуры в тонкопленочной сверхрешетке Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ дают величины ZT вплоть до двух [180]. Поскольку коэффициент термоэффективности прямо пропорционален электропроводности, для его увеличения необходимо поднять концентрацию свободных носителей заряда. Поэтому в данном разделе изучались формирование, структура и электронные свойства двумерного силицида магния до и после его легирования с помощью поверхностной реконструкции Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Sb. Выбор данной ПР был обусловлен несколькими причинами. Во-первых, современные конструкции батарей термоэлектрических преобразователей включает два плеча с разным типом

электропроводности [181]. В связи с этим необходимо иметь в наличии термоэлектрические материалы n- и p-типа. Для получения n-типа Mg_2Si необходимо выполнить легирование данного силицида соответствующей примесью. Известно, что использование сурьмы позволяет получить дисилицид магния с электронным типом проводимости [182; 183]. Поскольку силицид магния встраивается в объем кремния в виде нанокристаллитов с малыми размерами, требуется прецизионное внесение легирующей примеси. Одним из способов такого высокоточного или селективного легирования является формирование упорядоченных реконструкций из атомов легирующей примеси на поверхности кремния, поскольку для их формирования требуется совершенно определенное покрытие адсорбата [184]. Соответственно, наблюдая картину ДМЭ, присущую данной ПР, можно быть уверенным в нанесении на поверхность нужного количества легирующей примеси. Поэтому второй причиной использования ПР $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}-R30^\circ-Sb$ была необходимость селективного легирования Mg_2Si .

Ростовые эксперименты выполнялись в условиях сверхвысокого вакуума. Осаждение металлов велось из сублимационных источников Mg (99.9%) и Sb (99.9%). В качестве образцов использовался монокристаллический кремний n-типа проводимости с удельным сопротивлением 1 Ом×см и ориентацией поверхности (111). Перед загрузкой в СВВ камеру образцы очищались в органических растворителях, после чего дегазировались в течение 8 часов при 650 °С. Атомарно-чистая поверхность кремния получалась после серии коротких прогревов при температуре 1250 °С. Скорости осаждения Sb (0.02 нм/мин) и Mg (0.03 нм/мин) определялись при помощи кварцевого датчика толщины. Поверхностная реконструкция $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}-R30^\circ-Sb$ (далее ПР-Sb) была получена после осаждения 1 монослоя Sb на подложку, температура которой поддерживалась равной 650 °С. Двумерный силицид магния был сформирован путем осаждения 1 нм Mg на подложку при 150 °С [185; 186]. Процесс легирования силицида магния проходил в два этапа. На первом формировалась ПР-Sb. На втором, после остывания образца до комнатной температуры, проводилось осаждение 1 нм

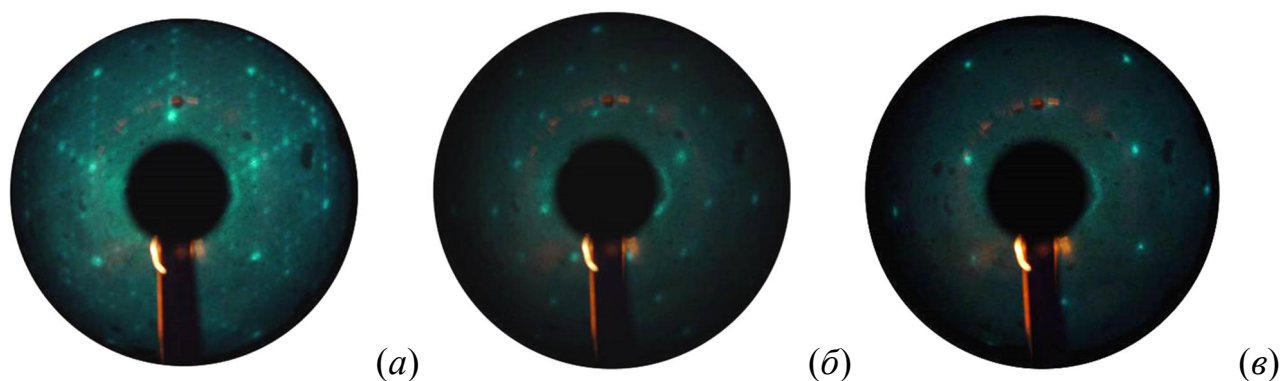


Рисунок 111. Картины ДМЭ, полученные от атомарно-чистой поверхности Si(111)-7×7 (а), поверхностной реконструкции Si(111)√3x√3-R30°-Sb (б), и после формирования на ней силицида магния (в).

магния на образец с предварительно сформированной ПР-Sb при температуре 150 °С. Таким образом, легирование силицида магния проходило одновременно с его формированием [187].

После выгрузки образца из ростовой камеры морфология его поверхности изучалась при помощи атомно-силовой микроскопии. Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на зондовом микроскопе NTEGRA SPECTRA при комнатной температуре при возбуждении лазером с длиной волны 488 нм. Низкотемпературные измерения проводимости выполнялись в гелиевом криостате замкнутого контура до температуры 20 К.

В ходе экспериментов для проведения сравнительного анализа свойств изучаемых образцов в разных состояниях и детального выяснения причин наблюдаемых явлений были подготовлены две серии образцов, каждая из которых исследовалась в СВВ камерах для *in situ* электрических измерений и электронной спектроскопии. Каждая серия состояла из просто очищенной подложки, образца со сформированной на нем поверхностной реконструкцией Si(111)√3x√3-R30°-Sb, а также легированного и нелегированного тонкого силицида магния.

На рисунке 111 представлены картины ДМЭ, отражающие эволюцию поверхности образца в ходе формирования легированного двумерного силицида магния. После получения атомарно-чистой поверхности Si(111) с реконструкцией 7×7 (рисунок 111 а) и формирования ПР-Sb (рисунок 111 б) был выращен

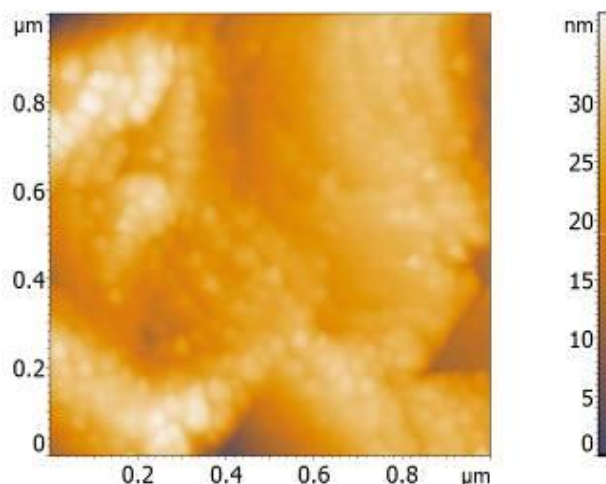


Рисунок 112. АСМ изображение поверхности образца с выращенным легированным силицидом магния.

двумерный Mg_2Si . Эпитаксиальная ориентация получившейся пленки подтверждается картиной ДМЭ (рисунок 111 в), на которой наблюдаются точечные рефлексы 1×1 .

Морфология поверхности легированного силицида магния, полученная при помощи АСМ сразу после выгрузки образца из ростовой камеры, представлена на рисунке 112. Видно, что поверхность представляет собой массив плотно сросшихся островков с концентрацией $5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Латеральные размеры островков составляют $40 \pm 10 \text{ нм}$, а высота $2 \pm 0.3 \text{ нм}$. Островки полностью покрывают поверхность подложки, проколы в пленке не наблюдаются. Не смотря на то, что покрытие получилось не абсолютно гладким, среднеквадратичное отклонение высот составляет менее 0.4 нм . Сопоставляя данные ДМЭ и АСМ можно сделать вывод, что наблюдаемые на поверхности островки эпитаксиально ориентированы относительно подложки. С учетом аспектного соотношения линейных размеров островков $40:2$ вполне вероятно, что рефлексы 1×1 могут наблюдаться от их поверхности.

Для того что бы убедиться, что полученная пленка действительно является легированным силицидом магния, был проведен сравнительный анализ спектров Оже, ХПЭЭ (рисунок 113) и комбинационного рассеяния (рисунок 114).

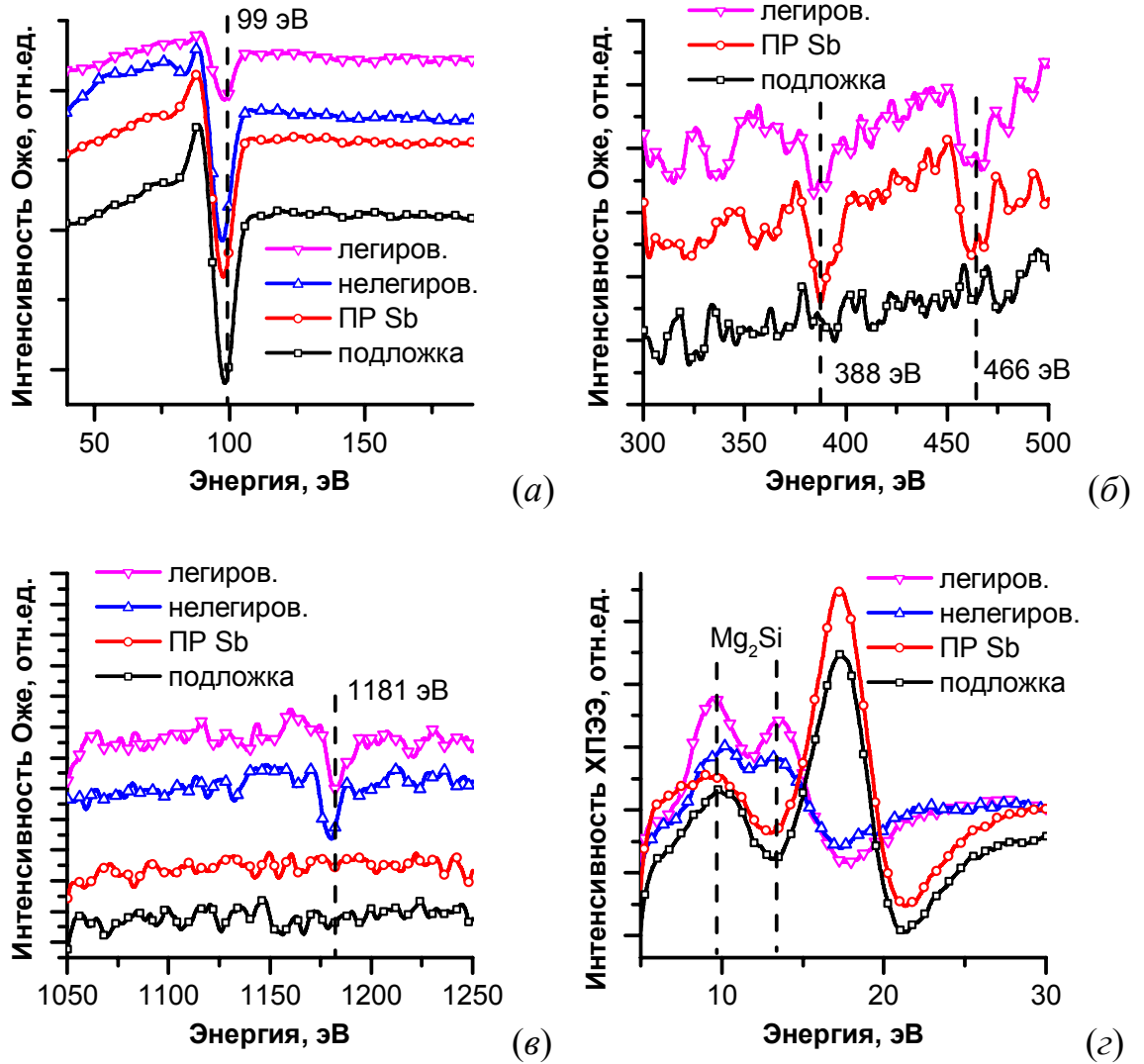


Рисунок 113. Спектры Оже в области пиков кремния (а), сурьмы (б), магния (в) и спектр ХПЭЭ (г), соответствующие разным стадиям формирования легированного образца. На рисунках обозначены кривые, относящиеся к чистой подложке, поверхностной реконструкции $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^0\text{-Sb}$ (ПР Sb), к нелегированному образцу и к легированному.

Уменьшение интенсивности пика кремния (99 эВ), зафиксированное по Оже спектрам (рисунок 113 а), свидетельствует о том, что по мере формирования сначала ПР-Sb, а затем осаждения магния, на поверхности вырастает сплошная пленка силицида, которая затеняет подложку. Амплитуда пика магния (1181 эВ) остается постоянной для нелегированного и для легированного силицида (рисунок 113 в), в то время как пики сурьмы (388 и 466 эВ) уменьшаются после окончания

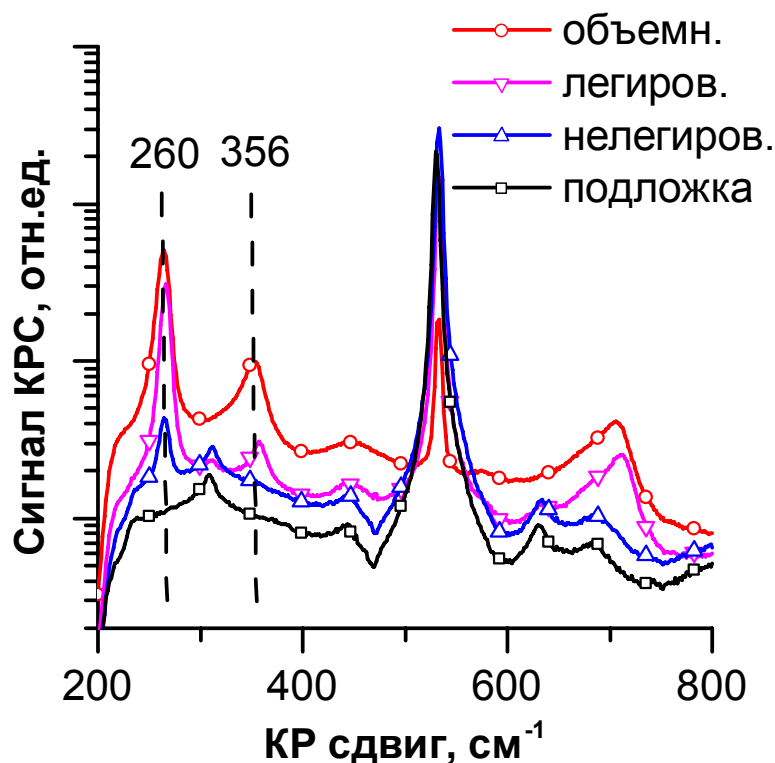


Рисунок 114. Спектры комбинационного рассеяния, зарегистрированные от кремниевой подложки, нелегированного и легированного силицида магния, полученного осаждением 1 нм Mg на ПР Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30⁰-Sb. Для сравнения приведен спектр от объемного образца Mg₂Si.

роста магния (рисунок 113 б). Последнее обстоятельство говорит о том, что атомы Sb становятся распределенными в объеме силицида. По данным ХПЭЭ легированный и нелегированный силицид магния обладают одинаковой электронной структурой, поскольку положения пиков [188] на спектрах легированного и нелегированного образца совпадают (рисунок 113 г).

Спектры комбинационного рассеяния (рисунок 114) так же указывают на то, что в ходе наших экспериментов формируется упорядоченная решетка силицида магния. Это подтверждается появлением хорошо различимого пика в районе 260 см⁻¹ и слабого плеча на спектре при 356 см⁻¹, которые характерны для Mg₂Si, как видно из спектра объемного образца дисилицида магния. После формирования

силицида на PP-Sb амплитуда пика при 260 см^{-1} существенно возрастает, а плечо при 356 см^{-1} трансформируется в хорошо различимый пик.

Таким образом, можно утверждать, что в результате осаждения магния при температуре $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ на предварительно сформированную поверхностную реконструкцию $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^{\circ}\text{-Sb}$ происходит формирование силицида магния, легированного сурьмой. По сравнению с нелегированным силицидом, выращенным с использованием того же количества магния, кристаллическая решетка силицида на PP-Sb более совершенна, на что указывает появление пика при 356 см^{-1} .

Рассмотрим результаты *in situ* измерений электропроводности исследуемых образцов при повышенных температурах (рисунок 115). Проводимость нелегированного силицида магния практически не отличается от проводимости чистой подложки во всем исследованном диапазоне. При комнатной температуре увеличение проводимости составляет 3%. Оценка ширины запрещенной зоны так же дает величину, характерную для чистого кремния 1.12 эВ. Формирование поверхностной реконструкции $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^{\circ}\text{-Sb}$ приводит к незначительному увеличению проводимости. При комнатной температуре она больше чем в чистом кремнии на 8%, однако ширина запрещенной зоны остается неизменной. Таким образом, сама по себе данная реконструкция оказывает лишь слабое влияние на проводимость системы. После осаждения магния на эту реконструкцию и, таким образом, получение легированного силицида магния, было обнаружено существенное увеличение проводимости. При комнатной температуре оно составляет 50%. Данные результаты подтверждают, что предложенная методика формирования легированного силицида магния путем осаждения его при повышенной температуре на предварительно сформированную PP-Sb позволяет увеличить проводимость системы $\text{Mg}_2\text{Si-Si}$.

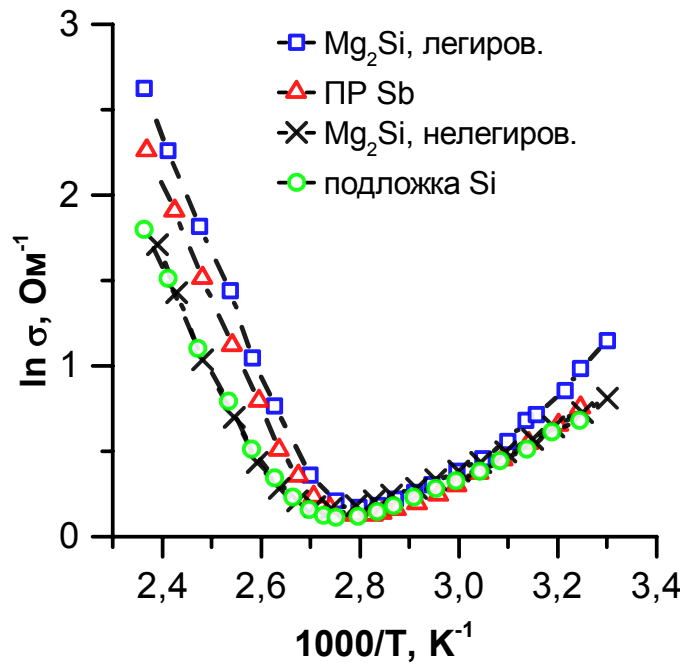


Рисунок 115. Логарифм проводимости от обратной температуры, построенный для кремниевой подложки, поверхностной реконструкции $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Sb}$, нелегированного и легированного силицида магния.

Важную информацию об электрической проводимости дают также низкотемпературные измерения. В наших экспериментах такие исследования проводились в диапазоне температур 20–240 К (рисунок 116). Из рисунка видно, что вымораживание носителей заряда во всех образцах происходит при температурах менее 40 К. Максимальным сопротивлением при этом обладает чистый кремний. Уменьшение же сопротивления в легированном и нелегированном силициде магния может объясняться двумя причинами. Первая – дополнительная проводимость по слою двумерного Mg_2Si и вторая – формирование дополнительных легирующих уровней в запрещенной зоне кремния или Mg_2Si . Нелегированный Mg_2Si характеризуется вымораживанием носителей при температуре менее 190 К, а легированный – при температуре 140 К.

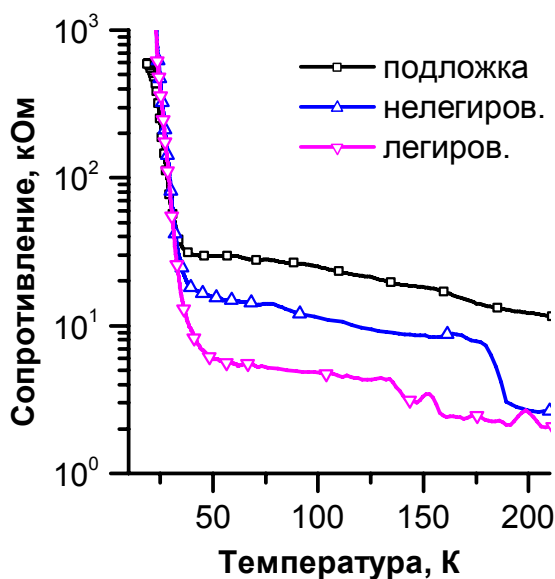


Рисунок 116. Температурная зависимость сопротивления для кремниевой подложки, нелегированного и легированного силицида магния.

Таким образом, методами спектроскопии характеристических потерь энергии электронами, спектроскопией комбинационного рассеяния и измерением проводимости в диапазоне температур 20-450 К был исследован процесс легирования тонкого силицида магния с помощью поверхностной реконструкции сурьмы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R30}^0\text{-Sb}$. Процесс легирования включает два этапа: на первом формируется данная поверхностная реконструкция, после чего проводится реактивное осаждение Mg. Показано, что в результате легирования в запрещенной зоне Mg_2Si возникают дополнительные уровни, что приводит к увеличению проводимости.

Исследование термоэлектрических свойств образцов легированного и нелегированного силицида магния было выполнено в диапазоне температур от комнатной до 450-500 К [189]. В качестве образца сравнения выступала чистая подложка кремния, на которой выращивались образцы. Несмотря на то, что монокристаллический кремний не отличается хорошими термоэлектрическими свойствами [190] из-за высокой теплопроводности, коэффициенты термоэдс для различных уровней его легирования и типа проводимости хорошо известны [191;

192]. Поэтому он может использоваться как надежный эталонный образец, свидетельствующий о правильности выполняемых измерений.

Традиционно [193], оценка эффективности термоэлектрического преобразования делается с помощью безразмерного коэффициента:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{k} T, \quad (26)$$

где α – коэффициент термоэдс, σ – электрическая проводимость, k – теплопроводность, T – температура. В случае тонкопленочных термоэлектриков или наноструктур на поверхности кремния для корректной оценки их теплопроводности и термоэдс необходимо отделить их вклад от вклада подложки, для чего применяется сложные технологические приемы травления и создания свободно висящих мостовых конструкций [194; 195].

Однако в первом приближении для оценки термоэлектрической эффективности можно воспользоваться упрощенным подходом [196], при котором делается оценка только электронных свойств материала в виде электропроводности и термоэдс, который называется фактор мощности:

$$PF = \alpha^2 \times \sigma, \quad (27)$$

На рисунке 117 *a* приведены данные измерения коэффициента термоэдс для легированного и нелегированного Mg_2Si и чистой подложки кремния. Отрицательная полярность указывает на то, что проводимость в образце обеспечивается в основном электронами. Видно, что термоэдс легированного образца максимальна и составляет минус 350 мкВ/К при температуре около 450 К. Это значение близко к приведенному в [182] для объемных образцов Mg_2Si , легированных Sb и приготовленных методом искрового плазменного спекания.

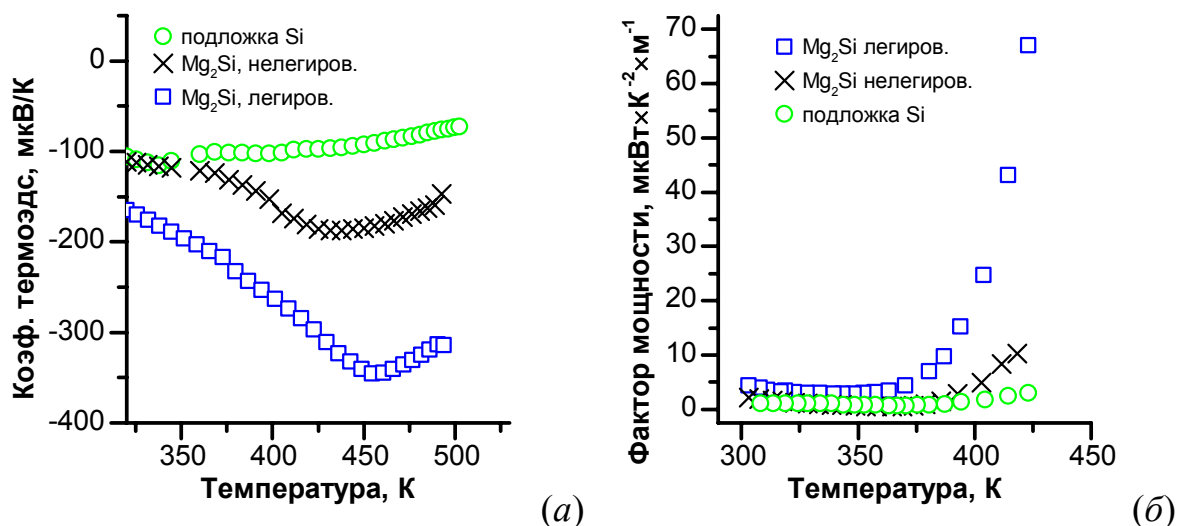


Рисунок 117. Зависимость коэффициента термоэдс (а) и фактора мощности (б) от температуры для чистой подложки, нелегированного и легированного сурьмой Mg_2Si .

По данным, приведенным на рисунках 115, 117 а и с использованием выражения (27) были рассчитаны температурные зависимости фактора мощности (рисунок 117 б). При температуре 425 К получается 3.03, 10.3 и 66.96 мкВт/К²·м для кремния, нелегированного и легированного Mg_2Si , соответственно. Увеличение фактора мощности в легированном силициде магния связано с увеличением электропроводности за счет роста концентрации электронов с уровней легирующей примеси и их эмиссией через гетерограницу кремний/силицид.

Аналогичный подход по увеличению термоэлектрической эффективности с помощью легирования из субмонослойных упорядоченных покрытий на кремнии был применен для нанокompозитов на основе НК $CrSi_2$. В этом случае была сделана попытка создания р-типа термоэлемента, для чего образец легировали с использованием ПП $Si(001)-(2 \times 2)-Al$, содержащей около 0.05 нм алюминия [184], который является легирующей примесью р-типа для $CrSi_2$ и в объемных образцах приводит к трехкратному увеличению электропроводности [197]. Потенциальная возможность создания новых наноструктурированных термоэлектрических материалов на основе дисилицида хрома была показана в [198], где проводимость и термоэдс нанокompозитов Cr_xSi_{1-x} исследовались в зависимости от степени

кристаллизации. Оказалось, что термоэдс в таком материале существенно возрастает по мере кристаллизации при незначительном увеличении сопротивления, а ZT может быть как минимум вдвое больше, чем в однофазной пленке CrSi_2 .

Дополнительно к образцам, формирование которых описано в разделе 3.2, и представляющих собой трехпериодные наноконкомпозиты со встроенными НК CrSi_2 , был выращен легированный с использованием поверхностной реконструкции $\text{Si}(001)-(2 \times 2)\text{-Al}$ трехпериодный образец. Процесс его формирования контролировался методом ДМЭ, ЭОС и АСМ. На рисунке 118 *a* приведено изображение поверхности образца $\text{Si}(001)$ со сформированной ПР $\text{Si}(001)-(2 \times 2)\text{-Al}$ и выращенными островками CrSi_2 . Островки формировались методом ТФЭ с использованием 0.2 нм хрома. Концентрация островков составляет $3.4 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$, латеральные размеры 30-40 нм, а высота около 10 нм. Эти параметры отличаются от тех, что были получены в случае формирования островков на атомарно-чистой поверхности (таблица 3). Островки получились крупнее, а их концентрация меньше, что связано с процессами коагуляции, происходящими на такой модифицированной поверхности и подтверждается данными АСМ. На вставке рисунка 118 *a* хорошо видно, что некоторые островки объединены в группы по 2-4 штуки. Вероятно, это связано с тем, что предварительно сформированная ПР алюминия изменяет энергию связи островок-подложка, что приводит к увеличению их диффузионной подвижности. При этом в процесс 20-ти минутного отжига значительной десорбции алюминия с поверхности не происходит, т.к. в соответствии с фазовой диаграммой [184] при покрытии 0.05 нм алюминия существуют более высокотемпературные реконструкции. Наличие алюминия на поверхности образца после осаждения хрома и формирования силицидных островков также подтверждается спектрами ЭОС.

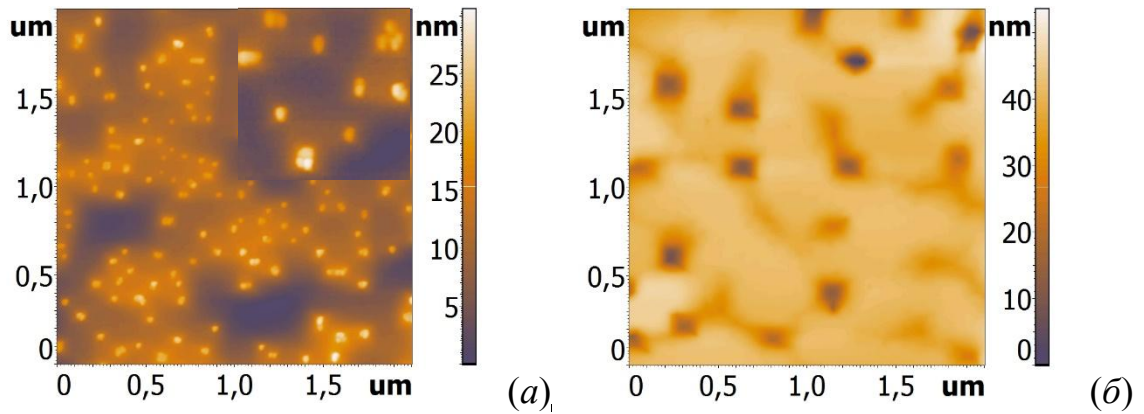


Рисунок 118. АСМ изображение островков CrSi_2 , выращенных на ПР $\text{Si}(001)-(2 \times 2)\text{-Al}$ (а). На вставке приведен увеличенный фрагмент этой поверхности размером 0.5×0.5 мкм. Поверхность трехпериодного образца с НК CrSi_2 , легированного алюминием; толщина кремния в каждом периоде 210 нм (б).

Заращивание островков CrSi_2 на ПР алюминия эпитаксиальным кремнием удалось выполнить при аналогичных температуре и толщине (600°C , 210 нм), что и для островков на чистой подложке. При этом получилась ровная поверхность с шероховатостью 1.38 нм, от которой наблюдалась картина ДМЭ с малым фоном и точечными рефлексами 2×1 . На поверхности присутствуют прямоугольные проколы глубиной до 30 нм, размером 150 нм и концентрацией $3 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$ (рисунок 118 б), что так же совпадает с морфологией поверхности нелегированного образца, приведенной на рисунке 57 б.

Измерения электрических свойств трехпериодных легированных и нелегированных образцов со встроенными НК CrSi_2 проводились в температурном диапазоне 300 – 480 К. Результаты измерений сравнивались с результатами, полученными для эталонного образца, который представлял собой чистую подложку кремния с выращенными на ней тремя слоями эпитаксиального кремния того же типа и степени легирования, что использовалась для заращивания островков (образец сравнения). Холловское напряжение во всех случаях было положительным, что означает сохранение p -типа проводимости. На рисунке 119 представлены температурные зависимости концентрации дырок и их подвижности,

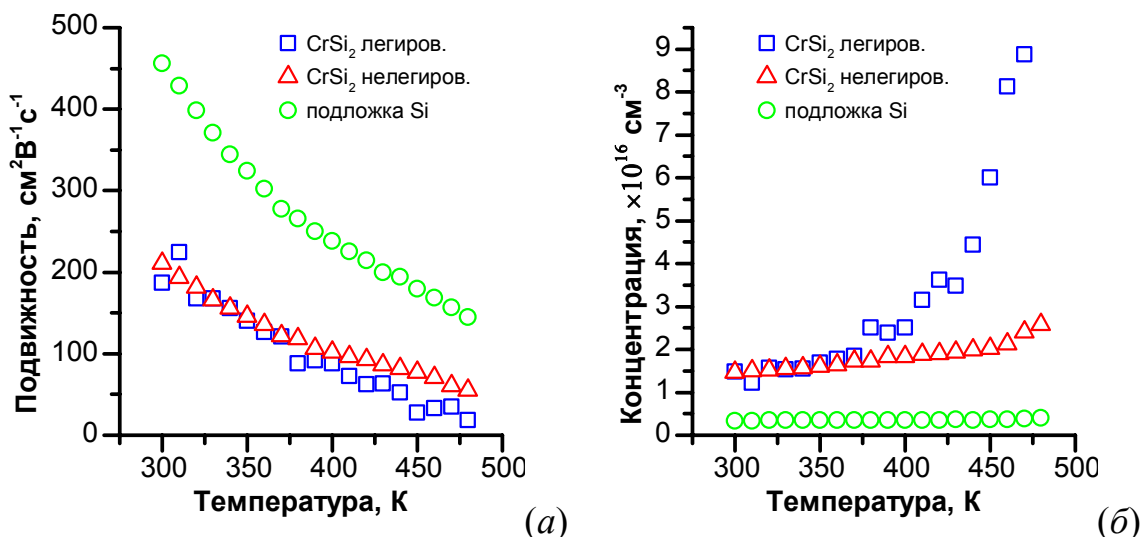


Рисунок 119. Зависимость подвижности дырок (а) и их концентрации (б) от температуры для чистой подложки, нелегированного и легированного алюминием CrSi₂.

полученные для трехпериодного легированного алюминием и нелегированного образца и для кремниевого образца сравнения.

Отмечается, что внедрение нанокристаллитов привело к уменьшению подвижности основных носителей заряда в исследованном диапазоне температур (рисунок 119 а), что связано с увеличением рассеяния на нанокристаллитах. При этом подвижность в легированном и нелегированном образцах отличается мало. Увеличение концентрации дырок в нелегированном образце составляет 6 раз, а в легированном – 20 раз относительно образца сравнения при температуре 470 К. При комнатной температуре увеличение концентрации дырок в легированном и нелегированном образце одинаково и составляет ~4 раза и связано с эмиссией носителей заряда из узкозонного дисилицида хрома в кремний. При увеличении температуры резкий рост концентрации в легированном образце обеспечивается активацией акцепторных уровней алюминия (в кремнии для Al $E_a=67$ мэВ, [199]).

Несмотря на падение подвижности в образцах с нанокристаллитами CrSi₂, такое увеличение концентрации основных носителей заряда привело к увеличению электропроводности нелегированной трехпериодной гетероструктуры в 2 – 2.5 раза по сравнению с кремниевой подложкой в диапазоне температур 300-470 К и в 6 раз

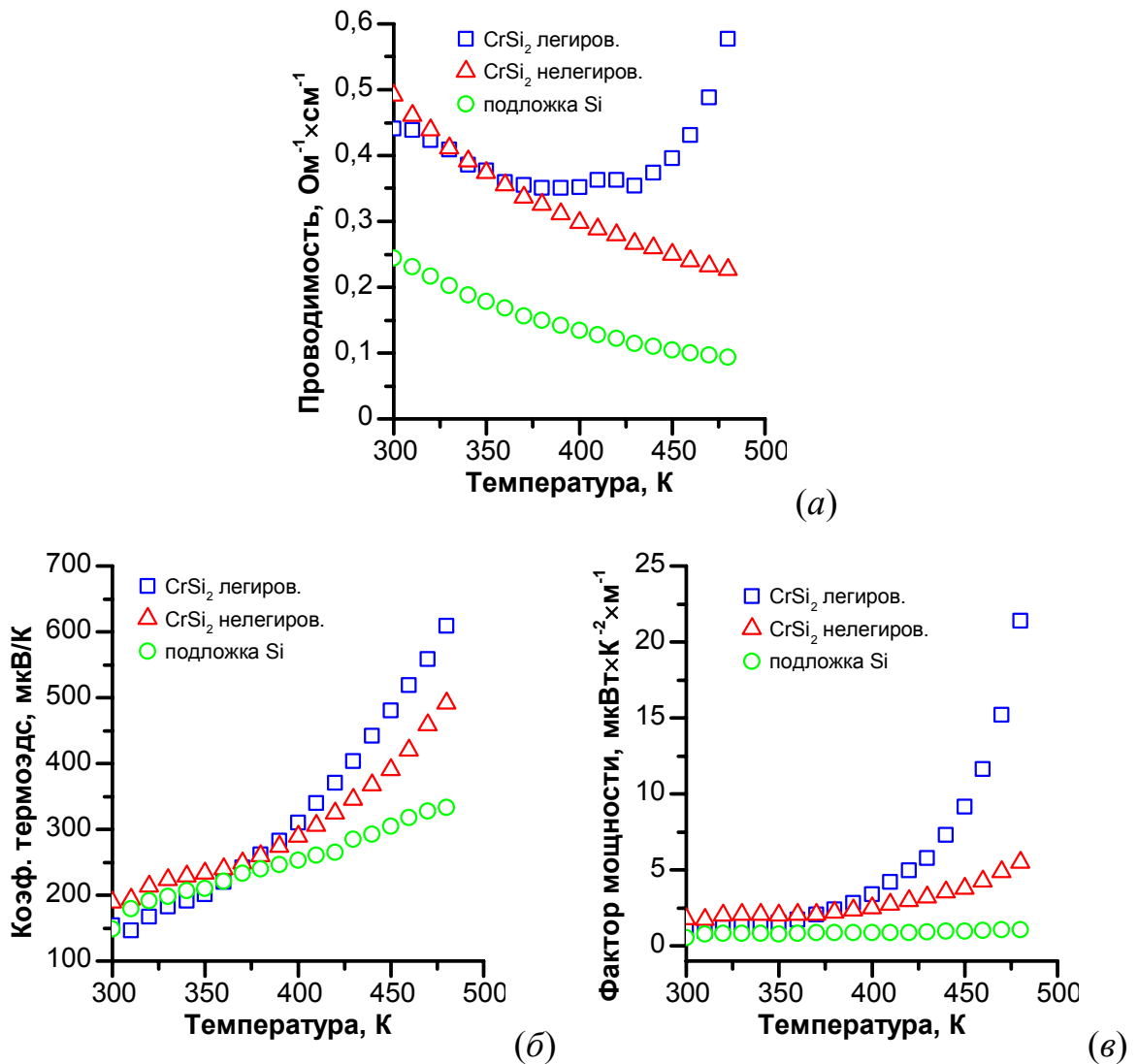


Рисунок 120. Зависимость проводимости (а), коэффициента термоэдс (б) и фактора мощности (е) от температуры для кремниевого образца сравнения (подложка Si), нелегированного и легированного алюминием нанокompозита на основе НК CrSi₂.

в легированном образце при температуре 470 К (рисунок 120 а). Расчеты концентрации основных носителей, подвижности и проводимости для нанокompозитов с CrSi₂ были проведены в рамках объемной модели (выражения (1)-(3)). Рассчитанные значения являются эффективными, поскольку они включают в себя два вклада: от подложки и от эпитаксиальных слоев со встроенными НК CrSi₂. Учитывая, что толщина выращенных структур составляет около 350 нм, а толщина подложки – 350 мкм (что на три порядка величины больше, чем толщина

пленки), можно предположить, что собственная проводимость эпитаксиальных слоев со встроенными НК должна быть значительно больше рассчитанных значений.

Используя величины проводимости (рисунок 120 *a*) и коэффициента термоэдс (рисунок 120 *б*) по формуле (27) был рассчитан фактор мощности для всех трех образцов. Видно, что фактор мощности нелегированной трехпериодной гетероструктуры при 470 К в пять раз больше, чем фактор мощности кремниевой подложки, и в 20 раз для легированной, что достигается термоэмиссией носителей заряда из НК и увеличением электропроводности за счет легирования.

По сравнению с данными работы [198], где изучались объемные образцы кремниевых нанокомпозитов с преципитатами CrSi_2 , коэффициент термоэдс наших структур при температуре 300 К совпадает, а при 470 К превосходит в 2-3 раза результат, опубликованный авторами этой работы. Однако рассчитанный фактор мощности наших нанокомпозитных образцов на два порядка величины меньше, чем в [198]. Такой результат объясняется значительным вкладом подложки в измеренную величину электропроводности, поскольку толщина подложки на три порядка больше, чем суммарная толщина эпитаксиальных слоев кремния со встроенными нанокристаллитами. Таким образом, мы ожидаем, что истинный фактор мощности для эпитаксиальных кремниевых слоев со встроенными высокоплотными массивами НК CrSi_2 , будет на 2 – 3 порядка выше. Эта оценка сделана в предположении о таком распределении тока в слоисто-неоднородной структуре образца (высокоомная подложка + низкоомный слой с НК), когда выполняется следующее соотношение [42; 200]:

$$\sigma_{\text{эфф.}}(d_{\text{подложк.}} + d_{\text{пленк.}}) = \sigma_{\text{подложк.}}d_{\text{подложк.}} + \sigma_{\text{пленк.}}d_{\text{пленк.}} \quad (28)$$

Подстановка рассчитанной величины электропроводности пленки $\sigma_{\text{пленк.}}$ в выражение (27) дает фактор мощности, равный 880 и 3200 $\text{мкВт} \times \text{К}^{-2} \times \text{м}^{-1}$ для нелегированного образца при температуре 300 и 470 К, соответственно, и почти на порядок больше при 470 К для легированного образца. Полученный результат превосходит известные литературные данные, касающиеся термоэлектрических

параметров нанодисперсных пленок дисилицида хрома [198] и наноструктурированных объемных сплавов $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ с нановключениями CrSi_2 [201].

5.4 Расширение спектральной чувствительности нанокompозитов на основе силицидов хрома и железа в ближней ИК области

Исследование формирования и оптических свойств нанокompозитов на основе полупроводниковых дисилицидов железа и хрома, сформированных как методом ионной имплантации, так и молекулярно-лучевой эпитаксии, и содержащих оба этих силицида в виде наноразмерных кристаллитов или преципитатов в одном образце, было рассмотрено в главе 4. В данном разделе внимание уделяется изучению фотоэлектрических свойств данных образцов [136]. Анализ полученных результатов делается в сравнении с характеристиками диодной структуры, выращенной в тех же условиях, что и нанокompозиты, но не содержащей силицидных нанокристаллитов.

Рассмотрим спектральную чувствительность мезодиодов на основе ионно-имплантированных железом и хромом структур (рисунок 121 а). При КТ фотоответ такого образца мало отличается от кремниевого диода из-за малой диффузионной длины фотовозбужденных носителей заряда. По мере понижения температуры наблюдается заметное увеличение сигнала в области 0.85-0.65 эВ, которое на порядок превышает уровень кремниевого диода при 0.65 эВ. Расчет фотоответа из-за ограниченной калибровки источника света выполнен только в диапазоне 0.65-1.0 эВ. При этом интенсивность источника при энергиях меньше 0.65 эВ достаточно сильно падает (спектры снимались со светофильтром 0.83-0.5 эВ). Однако зарегистрированный сигнал фотоэдс продолжает расти до 0.5 эВ (рисунок 121 б). Предполагается, что это увеличение связано с присутствием в образце преципитатов CrSi_2 и $\beta\text{-FeSi}_2$.

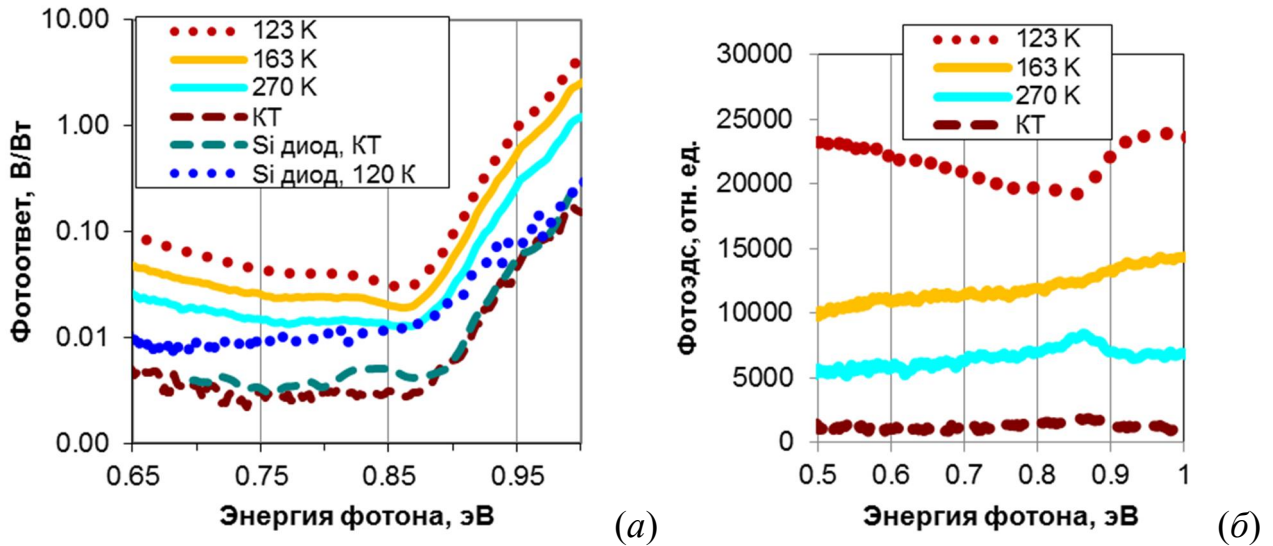


Рисунок 121. Спектральная чувствительность мезадиода на основе ионно-имплантированного железом и хромом образца (спектры сняты при разных температурах): (а) – рассчитанный фотоответ, (б) - исходные спектры фотоэдс. На рисунках для сравнения приведены спектры кремниевого мезадиода, состоящего из трех эпитаксиальных р-слоев толщиной по 100 нм.

Несколько более интенсивный фотоответ был получен от двухпериодной гетероструктуры со встроенными нанокристаллитами $\beta\text{-FeSi}_2$ и CrSi_2 , выращенными методом молекулярно-лучевой эпитаксии (рисунок 122 а). В диапазоне температур от КТ до 133 К фотоответ такого мезадиода при энергии 0.85 эВ превосходит уровень кремния от 2 раз (при КТ) до 200 раз (при 133 К). Наблюдается существенное увеличение спектральной чувствительности в области 0.7-0.9 эВ за счет наличия НК $\beta\text{-FeSi}_2$ и CrSi_2 с различной шириной запрещенной зоны.

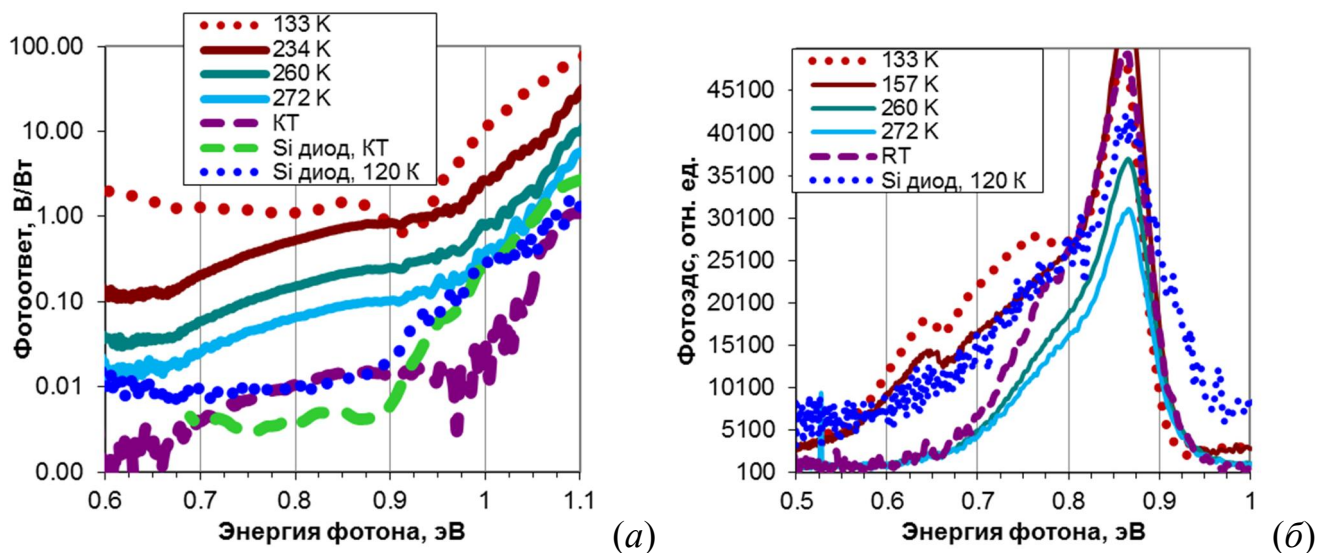


Рисунок 122. Спектральная чувствительность двухпериодной структуры со встроенными нанокристаллитами $\beta\text{-FeSi}_2$ и CrSi_2 , выращенными методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Спектры сняты при разных температурах. (а) – спектры фотоответа, (б) – исходные спектры фотоэдс. На рисунках для сравнения приведены спектры кремниевого мезадиода.

Хотя на кривых фотоответа на рисунке 122 а явного присутствия пика от НК CrSi_2 не видно (из-за ограниченного диапазона калибровки источника света, которым возбуждалась фотоэдс), наличие этого вклада хорошо заметно на спектрах фотоэдс в виде пика при 0.65 эВ при низких температурах (рисунок 122 б). Не смотря на то, что первый прямой переход в дисилициде хрома CrSi_2 отмечается при энергии 0.52 эВ [20], изменение энергии перехода может наблюдаться в напряженном силициде. Это предположение подтверждается теоретическими расчетами [202; 203], где показано изменение в зонной структуре дисилицида хрома при деформации его решетки. Наиболее значительные изменения происходят при одноосном сжатии или растягивании кристаллической решетки, так, например, при изотропном сжатии на 2% энергия прямого перехода из положения 0.52 эВ увеличивается до 0.65 эВ. С другой стороны, анализ структуры образцов со встроенными НК дисилицидом хрома показал, что нанокристаллиты упруго сжаты в направлении оси c кристаллической решетки на величину порядка 1.5%. При этом данная деформация наблюдается как в больших НК (рисунок 52),

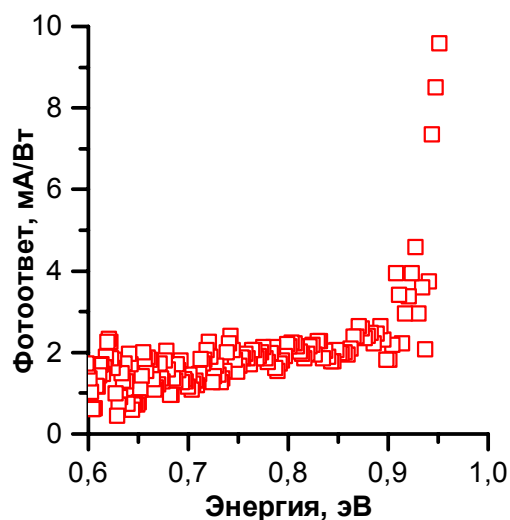


Рисунок 123. Фотоответ двухпериодной структуры со встроенными нанокристаллитами β -FeSi₂ и CrSi₂, снятый в режиме фототока при 120 К.

так и в малых (рисунок 79 б). Таким образом, наличие пика при энергии 0.65 эВ на спектрах фотоэдс (рисунок 122 б) и увеличение интенсивности фотоответа в диапазоне 0.6-0.7 эВ при температуре 133 К (рисунок 122 а) может объясняться вкладом напряженных нанокристаллитов дисилицида хрома.

На рисунке 123 представлена спектральная зависимость фотоответа двухпериодного образца с НК дисилицида железа и хрома, снятая в режиме фототока. Измерения выполнялись при охлаждении до 120 К. В исследованном диапазоне энергий фотоответ при 0.6-0.95 эВ обеспечивается встроенными нанокристаллитами силицидов, при этом резкий рост при энергии ~ 0.92 эВ объясняется поглощением в β -FeSi₂ и связано с максимальной силой осцилляторов в этом силициде для данного диапазона [204]. Вклад НК CrSi₂ наблюдается при энергиях менее 0.85 эВ, т.е. за краем поглощения дисилицида железа: в аналогичных структурах, но не содержащих дисилицид хрома, кривая фотоответа становится отличной от нуля только при энергиях более 0.85 эВ [205].

Результаты этих измерений позволили рассчитать внешний квантовый выход этого образца [199]:

$$\eta = I_{ph} \cdot h\nu / P_{opt}, \quad (29)$$

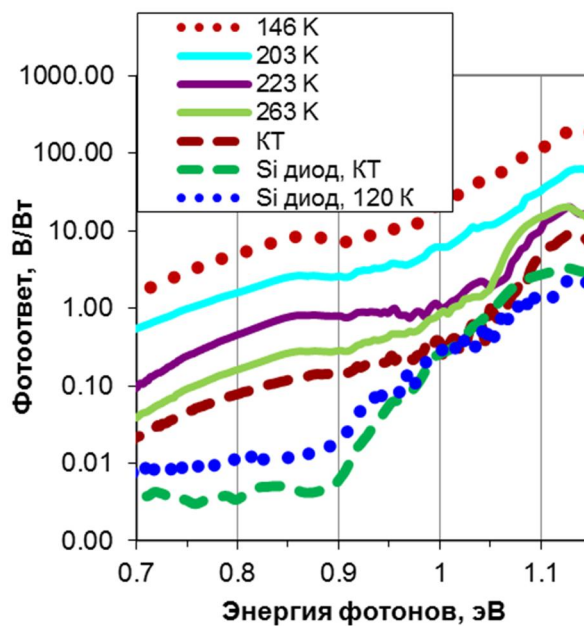


Рисунок 124. Фотоответ восьмипериодной гетероструктуры со встроенными нанокристаллитами β -FeSi₂. Каждый период включает НК, сформированные методом ТФЭ из 0.1 нм Fe, и 100 нм кремния.

где I_{ph} – фототок, $h\nu$ – энергия фотона, P_{opt} – оптическая мощность, дает величину 2% при энергии 0.9 эВ. По сравнению с известными литературными данными это является неплохим результатом: достигнутые значения фототока на три порядка превосходят приведенные в [206], где исследовались свойства р-п гомоперехода из полупроводникового дисилицида железа.

Среди всех исследованных образцов гетероструктур наибольший сигнал фотоответа был получен от восьмипериодного образца со встроенными нанокристаллитами полупроводникового дисилицида железа β -FeSi₂ (рисунок 124). В диапазоне температур от КТ до 120 К фотоответ мезадиода при энергии 0.85 эВ превосходит уровень кремния от 10 раз (при КТ) до 1000 раз (при 146 К). Пик при 0.85 эВ на спектрах при всех температурах свидетельствует о том, что вклад в фотоответ обусловлен присутствием НК β -FeSi₂. Появление подобного широкого пика на кривых фотоответа при охлаждении ранее наблюдалось в образцах монокристаллического дисилицида железа β -FeSi₂ [207].

Таким образом, результаты исследований, представленных в этом разделе, указывают на возможность расширения спектрального диапазона кремниевых

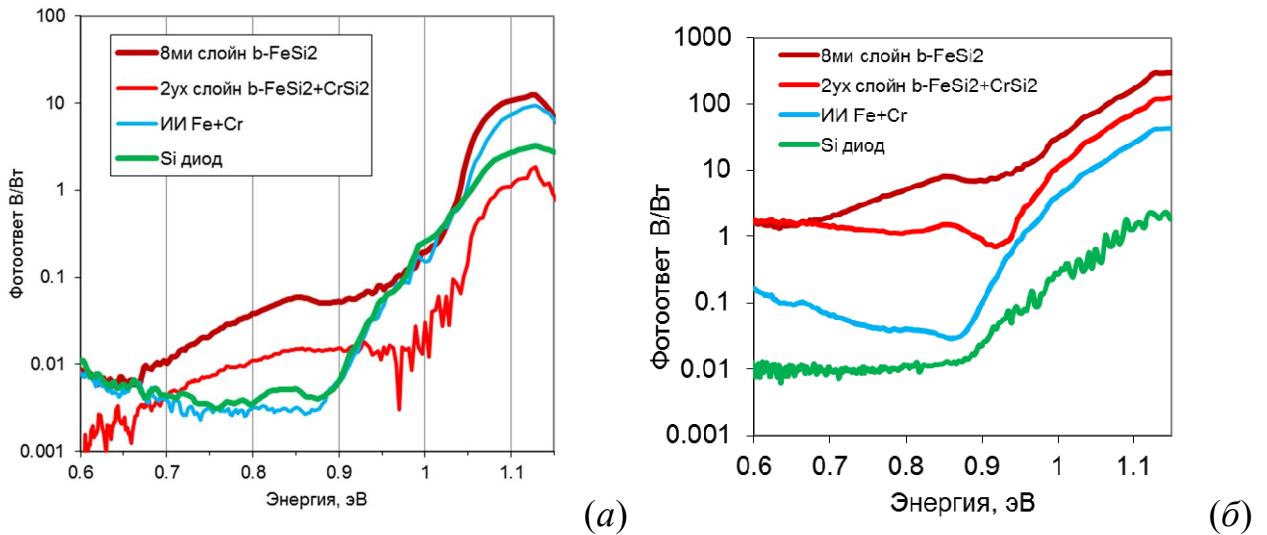


Рисунок 125. Сравнение фототовета выращенных образцов при комнатной температуре (а) и при 120 К (б). На графиках обозначены: "8ми периодн β -FeSi₂" - восьмипериодный образец со встроенными нанокристаллитами β -FeSi₂; "2ух периодн β -FeSi₂+CrSi₂" - двухпериодный образец со встроенными нанокристаллитами β -FeSi₂ и CrSi₂; "ИИ Fe+Cr" – ионно-имплантированный железом и хромом образец; "Si диод" – мезодиод, выполненный из образца сравнения.

фотодетекторов в области ближней инфракрасной области при использовании силицидов хрома и железа, внедренных в область p-n перехода фотодиодов в виде преципитатов или нанокристаллитов с малыми размерами.

Внедрение β -FeSi₂ в образцы дает прирост фототовета в области энергии, совпадающей с шириной запрещенной зоны этого силицида - 0.85 eV, в то время как присутствие CrSi₂ в виде напряженных нанокристаллитов увеличивает чувствительность в районе 0.65 эВ.

Влияние количества периодов встроенных НК β -FeSi₂ на интенсивность фототовета хорошо видно из сравнения восьмипериодного образца с дисилицидом железа и двухпериодного с дисилицидом железа и хрома. Видно, что в обоих случаях наличие нанокристаллитов β -FeSi₂ приводит к подъему спектра в области энергии 0.85 эВ (рисунок 125). Однако в случае восьмипериодного образца этот подъем больше, чем у двухпериодного. При этом, как при комнатной температуре,

так и при охлаждении, разница в интенсивности фотоответа составляет 5 раз, что очень близко к разнице в количестве дисилицида железа, содержащегося в восьми и двухпериодных образцах.

Вклад нанокристаллитов с разной шириной запрещенной зоны в сигнал фотоответа наблюдается в соответствующей области спектра. На рисунке 125 б хорошо видно, что образец, содержащий только НК β -FeSi₂ проявляет спадающий характер кривой фотоответа при энергиях меньше 0.85 эВ, т.е. ширины запрещенной зоны дисилицида железа. Однако ионно-имплантированный образец и образец, выращенный методом МЛЭ, и содержащий кроме β -FeSi₂ дисилицид хрома, проявляет в этой области спектра растущий, по мере уменьшения энергии, фотоответ, что однозначно указывает на вклад узкозонного CrSi₂.

Выводы по главе

Анализ спектров низкотемпературной фотолюминесценции образцов со встроенными нанокристаллитами полупроводникового дисилицида железа β -FeSi₂ показал, что наиболее интенсивный сигнал в области 0.8 эВ наблюдается от образцов, где НК выращены вторым и третьим методом. По характеру пика с энергией около 0.8 эВ делается предположение, что вклад в люминесценцию дают как НК β -FeSi₂ так и дислокации в кремнии. Это подтверждается анализом энергии активации температурного гашения ФЛ в образцах, выращенных третьим методом, где обнаружено две энергетические составляющие. В случае второго метода, дислокационной составляющей не обнаружено, что коррелирует с данным ПЭМ, на фотографиях которых отсутствуют дислокации в кремнии.

Малая интенсивность ФЛ в образцах объясняется наличием высокой плотности глубоких ловушечных уровней, обнаруженных методом НСГУ и анализом ВАХ. Концентрация уровней захвата составляет более 10^{14} см⁻². Применение стандартного способа улучшения кристаллического качества выращенных структур путем дополнительного высокотемпературного отжига в случае многопериодных наноконкомпозитов, сформированным третьим методом приводит к снижению интенсивности люминесценции. Это объясняется

возникновением второго глубокого уровня с большой концентрацией. Увеличение количества слоев нанокристаллитов дисилицида железа, созданных первым и третьим методами приводит к росту концентрации глубоких уровней. Поскольку глубокие уровни могут способствовать безызлучательной рекомбинации, то увеличение их концентрации, является одной из причин резкого уменьшения сигнала ФЛ в области 0.8 эВ у данных образцов при увеличении количества слоев.

По данным низкотемпературной ФЛ имплантированных железом и импульсно отожженных структур вклад в наблюдаемый сигнал в области 0.8 эВ имеют две составляющие с энергиями 0.8 и 0.86 эВ при (температуре 5 К). Анализ энергетического положения и амплитуды этих пиков в зависимости от температуры показал, что первый из них связан с излучательной рекомбинацией в дисилициде железа $\beta\text{-FeSi}_2$, а второй обеспечивается дислокационной составляющей D2 в кремниевой матрице.

Обнаруженная электролюминесценция от образцов, выращенных третьим методом, определяется исключительно дислокационной составляющей и была подвержена сильному температурному гашению. Интенсивная электролюминесценция многопериодных кремниевых светодиодов с НК $\beta\text{-FeSi}_2$ в *p*-слое кремния, сформированных твердофазной эпитаксией, наблюдается вплоть до комнатной температуры в диапазоне энергий 0.70-1.05 эВ и определяется вкладами от $\beta\text{-FeSi}_2$ и примесно-дислокационных комплексов. Добавление дополнительных периодов слое НК в такую светоизлучающую структуру, выращенную на Si(001) приводило к пропорциональному увеличению интенсивности ЭЛ. Использование контактного слоя, выращенного при пониженной температуре, обеспечило десятикратный рост люминесценции в образцах, сформированных на Si(111) за счет предотвращения выхода нанокристаллитов из области *p-n* перехода.

Показана возможность селективного легирования наноконкомпозитов на основе CrSi_2 и Mg_2Si при многократном использовании поверхностных реконструкций Si(001)-(2×2)-Al и Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°-Sb, соответственно. Обнаружено

увеличение концентрации основных носителей заряда в нанокompозитах со встроенными НК полупроводниковых силицидов железа и хрома по сравнению с чистой кремниевой подложкой при температуре 300-500 К. Рост концентрации связан с инжекцией дополнительных носителей заряда в кремний из этих узкозонных соединений. В результате были получены высокие значения фактора мощности, которые для легированного образца на основе Mg_2Si превосходили кремниевый в 20 раз. При температуре 480 К нелегированные трехпериодные нанокompозиты толщиной 600 нм на основе НК $CrSi_2$, выращенные на подложке p-типа, имеют эффективный термоэлектрический фактор мощности, превышающий кремниевый в 5 раз, а легированные – в 20 раз, что достигается термоэмиссией носителей заряда из НК и увеличением электропроводности за счет легирования. Оценка термоэлектрической эффективности легированного нанокompозита на основе НК $CrSi_2$ с учетом толщины слоя, в котором сосредоточены нанокристаллиты, дает результат, превышающий известные из литературы аналоги.

Расширение диапазона спектральной чувствительности кремниевых фотодиодов в ближней инфракрасной области (0.6-1.0 эВ) происходит за счет последовательного встраивания преципитатов или нанокристаллитов дисилицидов железа и хрома в p-слой кремниевого p-n перехода независимо от способа встраивания. Этот результат было получен на основе изучения зависимости фотоответа мезодиодных структур, сформированных из образцов, рассмотренных в предыдущей главе. По сравнению с кремниевым фотодиодом, как при комнатной температуре, так и при охлаждении, наибольшее увеличение чувствительности в диапазоне 0.7-0.9 эВ обнаружено в восьмипериодном образце $Si/\beta-FeSi_2_NCs/Si/.../Si$ (1000 раз при 120 К). Двухпериодный образец $Si/\beta-FeSi_2_NCs/Si/CrSi_2_NC/Si(111)$ также при всех температурах проявляет расширение спектрального диапазона (200 раз при 133 К). Фотодиод на основе ионно-имплантированного железом и хромом образца характеризуется увеличением фотоответа только при понижении температуры (10 раз при 120 К).

Данные результаты были достигнуты за счет формирования двух типов силицидов с разной шириной запрещенной зоны в одном образце, что позволило увеличить чувствительность фотодиодов в соответствующей области спектра.

Общие выводы

1. Экспериментально определены режимы формирования высокоплотных массивов nanoостровков силицидов железа и хрома на поверхности Si(111) и Si(001) с концентрацией не менее 10^9 см^{-2} , латеральными размерами 30-100 нм и высотой 2-9 нм.

2. Развита подход к формированию монолитных нанокмполитов со встроенными нанокристаллитами силицидов железа и хрома, образующихся при эпитаксиальном заравивании предварительно сформированных nanoостровков. Определены особенности встраивания НК в кремниевую матрицу и показана возможность выращивания многопериодных нанокмполитных материалов на их основе, в том числе включающих нанокристаллиты разных силицидов.

3. Осуществлено селективное легирование нанокмполитных материалов на основе НК Mg_2Si и CrSi_2 с помощью поверхностных реконструкций Si(001)-(2×2)-Al и Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°-Sb, соответственно, с целью увеличения эффективности термоэлектрического преобразования в диапазоне температур 300-500 К.

4. Установлено, что на кремниевых подложках, имплантированных ионами переходных металлов и подвергнутых ИИО, можно сформировать эпитаксиальный слой кремния, при условии, что доза имплантации не превышает $1\times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

5. Исследования оптических и электрофизических свойств нанокмполитов со встроенными нанокристаллитами полупроводниковых силицидов показали, что: (1) характер спектров поглощения нанокмполитов с двумя силицидами определяется вкладом каждого из них в области энергий, соответствующих ширине запрещенной зоны данного силицида; (2) многократное селективное легирование кремниевых нанокмполитов с использованием поверхностных реконструкций сурьмы или алюминия позволяет создать материалы n- и p-типа проводимости с

увеличенным на порядок фактором мощности; (3) проводимость в нанокompозитах при температурах выше 300 К определяется инжекцией носителей через гетеробарьер НК/кремний; (4) переходы дырок между локализованными состояниями на гетерогранице НК CrSi_2/Si и кремнием p-типа проводимости обеспечивают транспорт дырок в нанокompозите при температурах 20-40 К с энергией активации 17 мэВ; (5) неоднородность распределения заряженных НК CrSi_2 в квазидвумерном слое является причиной возникновения линейного магнитосопротивления с величиной до 600% при температуре 25 К и магнитном поле 4 Тл.

6. Показана перспективность использования нанокompозитов со встроенными нанокристаллитами или преципитатами дисилицида железа в качестве светоизлучающих структур. Такие нанокompозиты демонстрируют фотолюминесценцию в области 0.8 эВ с суммарным вкладом от преципитатов $\beta\text{-FeSi}_2$ и дислокаций, которые характеризуются различными энергиями активации затухания ФЛ – 71 мэВ и 15 мэВ, соответственно. Электролюминесценция кремниевых меза-диодов со встроенными мультислоями НК $\beta\text{-FeSi}_2$ с общей толщиной осажденного железа 2.4 нм, выращенных твердофазной эпитаксией в p-слое кремния поверх p-n перехода, имеет внешний квантовый выход порядка $1.2 \times 10^{-5} \%$.

7. Расширение спектральной чувствительности кремниевых фотодиодов в ближнюю инфракрасную область спектра возможно при использовании встраивания наноразмерных преципитатов и нанокристаллитов железа и хрома. Как при комнатной температуре, так и при охлаждении наибольшее увеличение чувствительности в диапазоне 0.6-0.9 эВ обнаружено в восьмипериодной структуре $\text{Si}/\beta\text{-FeSi}_2/\dots/\text{Si}$ до трех порядков при 120 К по сравнению с кремниевым диодом. Внешняя квантовая эффективность фотопреобразователя с НК $\beta\text{-FeSi}_2$ и CrSi_2 при 120 К составляет 2% при энергии 0.9 эВ.

Список сокращений и условных обозначений

АСМ	атомно-силовая микроскопия
ВРПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия с высоким разрешением
ДКО	дифференциальный коэффициент отражения
ДМЭ	дифракция медленных электронов
ДФЛ	дислокационная фотолюминесценция
ИИО	импульсный ионный отжиг
КРС	комбинационное рассеяние света
КТ	комнатная температура
МЛЭ	молекулярно-лучевая эпитаксия
НК	нанокристаллит
ПР	поверхностная реконструкция
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
РДСЛ	рентгеновская дифракция в скользящих лучах
РОР	Резерфордское обратное рассеяние
СВВ	сверхвысокий вакуум
СКО	средне-квадратическое отклонение
СТМ	сканирующая туннельная микроскопия
ТОПЗ	ток, ограниченный пространственным зарядом
ТФЭ	твёрдофазная эпитаксия
УФЭС	ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия
ФЛ	фотолюминесценция
ЭЛ	электролюминесценция
ЭОС	электронная Оже-спектроскопия

Список литературы

1. Leong D., Harry M., Reeson K., Homewood K. A silicon/iron-disilicide light-emitting diode operating at a wavelength of 1.5 μm // *Nature*. — 1997. — V. 387. — P. 686-688.

2. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Полярный В.О., Чусовитин Е.А., Гутаковский А.К., Латышев А.В., Khang Y. Формирование, кристаллическая структура и свойства кремния со встроенными нанокристаллитами дисилицида железа на подложках Si(100) // *Физика и техника полупроводников*. — 2007. — 9 : Т. 41. — С. 1085-1092.

3. Galkin N.G., Goroshko D.L., Polyarnyi V.O., Chusovitin E.A., Park W.J., Park Y.S., Khang Y., Gutakovsky A.K., Latyshev A.V. Silicon layers atop iron silicide nanoislands on Si(100) substrate: island formation, silicon growth, morphology and structure // *Thin Solid Films*. — 2007. — 20-21 : V. 515. — P. 7805-7812.

4. Suemasu T., Fujii T., Takakura K., Hasegawa F. Dependence of photoluminescence from $\beta\text{-FeSi}_2$ and induced deep levels in Si on the size of $\beta\text{-FeSi}_2$ balls embedded in Si crystals // *Thin Solid Films*. — 2001. — V. 381. — P. 209–213.

5. Suemasu T., Fujii T., Tanaka M., Takakura K., Iikura Y., Hasegawa F. Fabrication of p-Si/ $\beta\text{-FeSi}_2$ balls/n-Si structures by MBE and their electrical and optical properties // *Journal of Luminescence*. — 1999. — V. 80. — P. 473—477.

6. Suemasu T., Fujii T., Iikura Y., Takakura K., Hasegawa F. Photoluminescence from Reactive Deposition Epitaxy (RDE) Grown $\beta\text{-FeSi}_2$ Balls Embedded in Si Crystals // *Jpn. J. Appl. Phys.*. — 1998. — V. 37. — P. L1513–L1516.

7. Galkin N.G., Polyarnyi V.O., Gournalnik A.S. Self-organization of $\beta\text{-FeSi}_2$ islands on Si(111)7x7 // *Thin Solid Films*. — 2004. — V. 464–465. — P. 199–203.

8. Лифшиц В. Г., Луняков Ю. В. Спектры ХПЭЭ поверхностных фаз на кремнии. — Владивосток : Дальнаука, 2004. — С. 315.

9. González J. C., Miquita D. R., M. I. N. da Silva, Magalhães-Paniago R., Moreira M. V. B., A. G. de Oliveira. Phase formation in iron silicide nanodots grown by reactive deposition epitaxy on Si(111) // *Physical Review B*. — 2010. — V. 81. — P. 113403-4.
10. Sunohara T., Kobayashi K., Suemasu T. Epitaxial growth and characterization of Si-based light-emitting Si/ β -FeSi₂ film/Si double heterostructures on Si(001) substrates by molecular beam epitaxy // *Thin Solid Films*. — 2006. — V. 508. — P. 371–375.
11. Gallego J. M., Miranda R. The Fe/Si(100) interface // *J. Appl. Phys.*. — 1991. — V. 69. — P. 1377.
12. Родякина Е.Е., Косолюбов С.С., Латышев А.В. Электромиграция адатомов кремния на поверхности кремния (111) // *Вестник НГУ: Серия Физика*. — 2011. — 2 : Т. 6. — С. 65-76.
13. Cherief N., D'Anterroches C., Cinti R.C., Nguyen Tan T.A., Derrien J. Semiconducting silicide-silicon heterojunction elaboration by solid phase epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*. — 1989. — 16 : V. 55. — P. 1671-1673.
14. Ворончихин А.С., Гомоюнова М.В., Малыгин Д.Е., Пронин И.И. Формирование интерфейсных фаз силицидов железа на поверхности окисленного кремния в режиме твердофазной эпитаксии // *ЖТФ*. — 2007. — 12 : Т. 77. — С. 55-60.
15. Chrost J., Hinarejos J.J., Segovia P., Michel E.G., Miranda R. Iron silicides grown on Si(100): metastable and stable phases // *Surf. Sci.*. — 1997. — V. 371. — P. 297-306.
16. Shiau F.Y., Cheng H.C., Chen L.J. Localized epitaxial growth of CrSi₂ on silicon // *J. Appl. Phys.*. — 1986. — V. 59. — P. 2784-2787.
17. Long R.G., Becker J.P., Mahan J.E., Vantomme A., Nicolet M.-A. Heteroepitaxial relationships for CrSi₂ thin films on Si(111) // *J. Appl. Phys.*. — 1995. — V. 77. — P. 3088-3094.

18. Heinrich A., Schumann J., Vinzelberg H., Brüstel U., Gladun C. Nanodisperse CrSi(O, N) thin films—conductivity, thermopower and applications // *Thin Solid Films*. — 1993. — V. 223. — P. 311-319.

19. Heinrich A., Vinzelberg H., Elefant D., Gladun C. Conductivity and magnetoconductivity of amorphous $\text{Cr}_x\text{Ge}_{1-x}$ near the metal-insulator transition // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 1993. — V. 164. — P. 513-516.

20. Borisenko V. *Semiconducting silicides*. — Berlin : Springer-Verlag, 2000. — P. 346.

21. Batalov R.I., Bayazitov R.M., Valeev V.F., Galkin N.G., Goroshko D.L., Galkin K.N., Chusovitin E.A., Gaiduk P.I., Ivlev G.D., Gatskevich E.I. Formation of nanocrystalline CrSi_2 layers in Si by ion implantation and pulsed annealing // *Physics Procedia*. — 2011. — V. 11. — P. 43–46.

22. Fathauer R.W., Grunthaler P.J., Lin T.L., Chang K.T., Mazur J.H., Danielson D.N. Molecular-beam epitaxy of CrSi_2 on Si(111) // *J. Vac. Sci. Technol. B*. — 1988. — V. 6. — P. 708.

23. Wetzell P., Pirri C., Peruchetti J.C., Bolmont D., Gewinner G. Epitaxial growth of CrSi and CrSi_2 on Si(111) // *Solid State Commun.* — 1988. — V. 65. — P. 1217.

24. Plusnin N.I., Galkin N.G., Lifshits V.G., Lobachev S.A. Formation of interfaces and templates in the Si(111)-Cr system // *Surf. Rev. Lett.* — 1995. — 4 : V. 2. — P. 439-449.

25. Galkin N.G., Velitchko T.V., Skripka S.V., Khrustalev A.B. Semiconducting and structural properties of CrSi_2 A-type epitaxial films on Si(111) // *Thin Solid Films*. — 1996. — V. 280. — P. 211.

26. Galkin N.G., Maslov A.M., Konchenko A.V. Optical and photospectral properties of CrSi_2 A-type epitaxial films on Si(111) // *Thin Solid Films*. — 1997. — 1-2 : V. 311. — P. 230-238.

27. Utas O.V., Utas T.V., Kotlyar V.G., Zotov A.V., Saranin A.A., Lifshits V.G. STM study of the early stages of the Cr/Si(111) interface formation // *Surf. Sci.* — 2005. — V. 596. — P. 53.

28. Галкин Н.Г., Турчин Т.В., Горошко Д.Л. Влияние толщины слоя хрома на морфологию и оптические свойства гетероструктур Si(111)/нанокристаллиты CrSi₂/Si(111) // Физика твердого тела. — 2008. — 2 : Т. 50. — С. 345-353.

29. Galkin N.G., Goroshko D.L., Dotsenko S.A., Turchin T.V. Self-organization of CrSi₂ nanoislands on Si(111) and growth of monocrystalline silicon with buried multilayers of CrSi₂ nanocrystallites // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. — 2008. — V. 8. — P. 557-563.

30. Dotsenko S.A., Galkin N.G., Goualnik A.S., Koval L.V. In situ differential reflectance spectroscopy study of early stages of β-FeSi₂ silicide formation // e-J. Surf. Sci. Nanotech.. — 2005. — V. 3. — P. 113-119.

31. Заводинский В.Г., Воронов А.В., Лифшиц В.Г. Формирование тонких пленок CrSi₂ при напылении хрома на нагретую подложку Si(100) // Поверхность. — 1986. — Т. 7. — С. 63-69.

32. Takagi Y., Nishimura A., Nagashima A., Yoshino J. Formation of iron silicide nanodots on Si(1 1 1)-sqrt(3)xsqrt(3)Ag // Surface Science. — 2002. — V. 514. — P. 167-171.

33. Galkin N.G., Goroshko D.L., Goualnik A.S., Polyarnyi V.O., Louchaninov I.V., Vavanova S.V. Formation and transport properties of Si(1 1 1)/β-FeSi₂/Si nanocluster structures // e-Journal of Surface Science and Nanotechnology. — 2005. — V. 3. — P. 97-106.

34. Galkin N.G., Konchenko A.V., Goroshko D.L., Maslov A.M., Vavanova S.V., Kosikov S.I. Electronic structure, conductivity and carrier mobility in very thin epitaxial CrSi(111) layers with Si(111)-sqrt(3)xsqrt(3)/30° LEED pattern // Applied Surface Science. — 2000. — 1-4 : V. 166. — P. 113-118.

35. Goroshko D.L., Galkin N.G., Goualnik A.S. Influence of the Si(100)-c(4x12)-Al surface phase on formation and electrical properties of thin iron films // Journal of Applied Physics. — 2010. — 6 : V. 107. — P. 063709.

36. Goroshko D.L., Galkin N.G., Gournik A.S. Electrical Properties of Thin Iron Films Grown on Clean Si(100) and on Si(100)-c(4×12)-Al Surface Phase // e-Journal of Surface Science and Nanotechnology. — 2009. — V. 7. — P. 167-172.

37. Itou S., Nishida A., Y Murata., Kubo O., Okado H., Katayama M., Saranin A.A., Zotov A.V., Oura K. Quantitative characterization of the Al nanoclustering induced by H interaction with Si(100)c(4×12)-Al surface phase // Surface Science. — 2004. — 2-3 : V. 565. — P. 121-128.

38. Галкин Н.Г., Иванов В.А., Конченко А.В., Горошко Д.Л. Установка для автоматизированных холловских измерений параметров двумерных материалов в условиях сверхвысокого вакуума // Приборы и техника эксперимента. — 1999. — Т. 2. — С. 153-158.

39. Hasegawa S., Tong X., Takeda S., Sato N., Nagao T. Structures and electronic transport on silicon surface // Prog. Surf. Sci.. — 1999. — V. 60. — P. 89-257.

40. Shiraki I., Tanabe F., Hobara R., Nagao T., Hasegawa S. Independently driven four-tip probes for conductivity measurements in ultrahigh vacuum // Surf. Sci.. — 2001. — V. 493. — P. 633-643.

41. Muret P., Ali I. Brunel M. Semiconducting iron silicide thin films on silicon (111) with large Hall mobility and low residual electron concentration // Semicond. Sci. Technol.. — 1998. — V. 13. — P. 1170.

42. Кучис Е.В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования // М.: Радио и связь. — 1990. — С. 264.

43. Yoo K., Weitering H.H. Surface conductance of Si(100)2×1 and Si(111)7×7 // Surf. Sci.. — 2001. — V. 482-485. — PC. 482-487.

44. Pronin I.I., Gomoyunova M.V., Malygin D.E., Vyalikh D.V., Dedkov Yu.S., Molodtsov S.L. Magnetic ordering of the Fe/Si interface and its initial formation // J. Appl. Phys.. — 2008. — V. 104. — P. 104914.

45. Gallego J. M., García J. M., Alvarez J., Miranda R. Metallization-induced spontaneous silicide formation at room temperature: The Fe/Si case // Phys. Rev. B. — 1992. — V. 46. — P. 13339.

46. Klages R., Carbone C., Eberhardt W., Pampuch C., Rader O., Kachel T., Gudat W. Formation of a ferromagnetic silicide at the Fe/Si(100) interface // *Phys. Rev. B.* — 1997. — V. 56. — P. 10801.

47. Lavrinaitis M.V., Gruznev D.V., Tsukanov D.A., Ryzhkov S.V. Studying the electric conductivity of the Si(100)c(4×12)-Al surface phase during deposition of indium and aluminum // *Tech. Phys. Lett.*. — 2005. — 12 : V. 31. — P. 1068-1070.

48. Sahimi M. On the relationship between the critical exponents of percolation conductivity and static exponents of percolation // *J. Phys. A - Math. Gen.*. — 1984. — V. 17. — P. L601.

49. Olyanich D.A., Chubenko D.N., Gruznev D.V., Kotlyar V.G., Ustinov V.V., Solin N.I., Zotov A.V., Saranin A.A. Effect of Si(100)-c(4 × 12)-Al and Si(111)-(5.55 × 5.55)-Cu reconstructions on the deposition of cobalt onto silicon surface // *Tech. Phys. Lett.*. — 2010. — V. 36. — P. 100-103.

50. Hajjar S., Garreau G., Pelletier S., Bolmont D., Pirri C. p(1×1) to c(4×8) periodicity change in ultrathin iron silicide on Si(111) // *Phys. Rev. B.* — 2003. — V. 68. — P. 033302.

51. Kataoka K., Hattori K., Miyatake Y., Daimon H. Iron silicides grown by solid phase epitaxy on a Si(111) surface: Schematic phase diagram // *Phys. Rev. B.* — 2006. — V. 74. — P. 155406.

52. Горошко Д.Л., Фомин Д.В., Гуральник А.С., Галкин Н.Г. Электрические свойства двумерных слоев железа на упорядоченных фазах Si(111)7x7 и Si(111)2x2-Fe // *Химическая физика и мезоскопия.* — 2009. — 3 : Т. 11. — С. 353-360.

53. Krause M., Blobner F., Hammer L., Heinz K. Homogeneous surface iron silicide formation on Si(111): The c(8×4) phase // *Phys. Rev. B.* — 2003. — V. 68. — P. 125306.

54. Garreau G., Hajjar S., Gewinner G., Pirri C. High resolution scanning tunneling spectroscopy of ultrathin iron silicide grown on Si(111): Origin of the c(4×8) long range order // *Phys. Rev. B.* — 2005. — VT. 71. — P. 193308.

55. Galkin N.G., Goroshko D. L., Konchenko A.V., Ivanov V. A., Zakharova E.S., Krivoshchapov S.Ts. In situ Hall measurements of Fe and Cr submonolayers on Si(111) of n- and p-type of conductivity // *Surface Review and Letters*. — 2000. — 3 : V. 7. — P. 257-265.

56. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Конченко А.В., Захарова Е.С., Кривошапов С.Ц. Эффект Холла в субмонослойных системах Fe на Si(111) n- и p-типа проводимости // *Физика и техника полупроводников*. — 2000. — 7 : Т. 34. — С. 827-830.

57. Smith R.A. *Semiconductors*. — Cambridge : Cambridge University, 1978. — P. 480.

58. Galkin N.G., Goroshko D.L., Kosikov S.I., Ivanov V.A. In situ Hall measurements of Si(111)/Cr, Si(111)/Fe and Si(111)/Mg disordered systems at submonolayer coverages // *Applied Surface Science*. — 2001. — 3 : V. 175-176. — P. 223-229.

59. Goroshko D.L, Galkin N.G., Fomin D.V., Gournik A.S., Vavanova S.V. An investigation of the electrical and optical properties of thin iron layers grown on the epitaxial Si(111)-(2 × 2)-Fe phase and on an Si(111)7 × 7 surface // *Journal of Physics-Condensed Matter*. — 2009. — V. 21. — P. 435801 .

60. Garreau G., Hajjar S., Bubendorff J.L., Pirri C., Berling D., Mehdaoui A., Stephan R., Wetzel P., Zabrocki S., Gewinner G., Boukari S., Beaurepaire E. Growth and magnetic anisotropy of Fe films deposited on Si(111) using an ultrathin iron silicide template // *Phys. Rev. B*. — 2005. — V. 71. — P. 094430.

61. Sander D., Enders A., Kirschner J. Stress evolution during the growth of ultrathin layers of iron and iron silicide on Si(111) // *Appl. Phys. Lett.*. — 1995. — V. 67. — P. 1833.

62. Gomoyunova M.V., Malygin D.E., Pronin I.I., Voronchikhin A.S., Vyalikh D.V., Molodtsov S.L. Initial stages of iron silicide formation on the Si(100)2x1 surface // *Surface Science*. — 2007. — V. 601. — P. 5069-5076.

63. Egert B., Panzner G. Bonding state of silicon segregated to α -iron surfaces and on iron silicide surfaces studied by electron spectroscopy // *Phys. Rev. B.* — 1984. — V. 29. — P. 2091–2101.

64. Stephan R., Zabrocki S., Wetzell P., Berling D., Mehdaoui A., Bubendorff J-L., Garreau G., Pirri C., Gewinner G., Boudet N., Berar J.F. Strain state in bcc Fe films grown on Si(111) // *Surf. Sci.*. — 2006. — V. 600. — P. 3003–3007.

65. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А. Способ создания светоизлучающего элемента // Патент на изобретение. — №2485632; опубл. 20.06.2013, Бюл. №17.

66. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А., Шамирзаев Т.С. Способ создания светоизлучающего элемента // Патент на изобретение. — №2488919; опубл. 27.07.2013, Бюл. №21.

67. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. — Москва : Наука, 2006. — С. 423.

68. Rosenfeld G., Poelsema B., Comsa G. Epitaxial growth modes far from equilibrium // *The chemical physics of solid surfaces. V8. Growth and properties of ultrathin epitaxial layers.* Ed. by D.A. King D.P. Woodruff. - Amsterdam Elsevier. — 1997. — P. 66-101.

69. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А. Способ создания светоизлучающего элемента // Патент на изобретение. — №2485631; опубл. 20.06.2013, Бюл. №17.

70. Grimaldi M. G., Bongiorno C., Spinella C., Grilli E., Martinelli L., Gemelli M., Migas D. B., Miglio L., Fanciulli M. Luminescence from β -FeSi₂ precipitates in Si. I. Morphology and epitaxial relationship // *Phys. Rev. B.* — 2002. — V. 66. — P. 085319.

71. Mahan J.E., Thanh V.L., Chevrier J., Berbezier I., Derrien J., Long R.G. Surface electron-diffraction patterns of β -FeSi₂ films epitaxially grown on silicon // *J. Appl. Phys.*. — 1993. — V. 74. — P. 1747-1761.

72. Arushanov E., Kloc Ch., Bucher E. Impurity band in p-type β -FeSi₂ // *Phys. Rev. B.* — 1994. — V. 50. — P. 2653-2656.

73. von Känel H., Kafader U., Sutter P., Onda N., Siringhaus H., Müller E., Kroll U., Epitaxial semiconducting and metallic iron // silicides, in: *Silicides, Germanides, and Their Interfaces*, edited by R.W. Fathauer, S. Mantl, L.J. Schowalter, K.N. Tu (MRS, Pittsburgh, Pennsylvania). — 1994. — P. 73-84.

74. Regolini J.L., Trincat F., Sagnes I., Shapira Y., Brémond G., Bensahel D. Characterization of semiconducting iron disilicide obtained by LRP/CVD // *IEEE Trans. Electron Devices*. — 1992. — V. 39. — P. 200-201.

75. Filonov A.B., Tralle I.E., Migas D.B., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E. Transport properties simulation of p-type β -FeSi₂ // *Phys. Stat. Sol. (b)*. — 1997. — V. 203. — P. 183-187.

76. Pearson G.L., Bardeen J. Electrical Properties of Pure Silicon and Silicon Alloys Containing Boron and Phosphorus // *Phys. Rev.* — 1949. — V. 75. — P. 865–883.

77. Jentzsch F., Froitzheim H., Theile R. In situ conductivity and Hall measurements of ultrathin nickel silicide layers // *J. Appl. Phys.* — 1989. — V. 66. — P. 5901.

78. Yakimov A.I., Dvurechenskii A.V., Nenashev A.V., Nikiforov A.I. Evidence for two-dimensional correlated hopping in arrays of Ge/Si quantum dots // *Phys. Rev. B*. — 2003. — V. 68. — P. 205310-205314.

79. Liang S., Islam R., David J. Smith, Bennett P.A. Phase transformation in FeSi₂ nanowires // *Journal of Crystal Growth*. — 2006. — V. 295. — P. 166–171.

80. Галкин Н.Г., Турчин Т.В., Горошко Д.Л., Доценко С.А., Плехов Е.Д., Чередниченко А.И. Формирование наноразмерных островков CrSi₂ на Si(111)7x7 и покрывающих эпитаксиальных слоев кремния в гетероструктурах Si(111)/нанокристаллиты CrSi₂/Si // *Журнал технической физики*. — 2007. — 8 : Т. 77. — С. 120-126.

81. Galkin N.G., Dozsa L., Turchin T.V., Goroshko D.L., Pecz B., Toth L., Dobos L., Khanh N.Q., Cherednichenko A.I. Properties of CrSi₂ nanocrystallites grown in a

silicon matrix // *Journal of Physics-Condensed Matter*. — 2007. — 50 : V. 19. — P. 506204.

82. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. — М. : Наука, 1977. — С. 275.

83. Галкин Н.Г., Маслов А.М., Конченко А.В., Каверина И.Г., Гуральник А.С. Оптические функции эпитаксиальных пленок дисилицида хрома в диапазоне энергий 0.087-6.2 эВ: расчет по данным оптической спектроскопии // *Оптика и спектроскопия*. — 1998. — 4 : Т. 85. — С. 658-663.

84. Bellani V., Guizzetti G., Marabelli F., Piaggi A., Borghesi A., Nava F., Antonov V.N., Antonov V.I., Jepsen O., Andersen O. K., Nemoshkalenko V. V. Theory and experiment on the optical properties of CrSi₂ // *Phys. Rev. B*. — 1992. — V. 46. — P. 9380–9389.

85. Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник.. — Киев : Наук. думка, 1987. — С. 587.

86. Херман М. Полупроводниковые сверхрешетки // М.:Мир. — 1983.

87. Andrievskii V.V., Komnik Yu. F., Berkutov I.B., Mirzoiev I.G., Galkin N.G., Goroshko D.L. Kinetic properties of the two-dimensional conducting system formed by CrSi₂ nanocrystallites in plane (111) of silicon // *Physica Status Solidi (b)*. — 2013 DOI: 10.1002/pssb.201349209.

88. Шкловский Б.В., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников // Москва "Наука". — 1979. — С. 416.

89. Milnes A.G. Deep impurities in semiconductors // Wiley, N.Y.. — 1973.

90. Mott N.F., Davis E.A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials // Iarendon, Oxford. — 1979.

91. Якимов Л.И., Двуреченский Л.В. Миньков Г.М., Шерстобитов А.А., Никифорова А.И., Блошкин А.А. Прыжковая проводимость и кулоновские корреляции в двумерных массивах квантовых точек Ge/Si // *ЖЭТФ*. — 2005. — 4 : Т. 127. — С. 817-826.

92. Petrovic C., Kim J. W., Bud'ko S. L., Goldman A. I., Canfield P. C., Choe W., G. J. Miller Anisotropy and large magnetoresistance in the narrow-gap semiconductor FeSb₂ // *Phys. Rev. B.* — 2003. — V. 67. — P. 155205 .

93. Husmann A., Betts J. B., Boebinger G. S., Migliori A., Rosenbaum T. F., Saboungi M.-L. Megagauss sensors // *Nature.* — 2002. — V. 417. — P. 421-424.

94. Xu R., Husmann A., Rosenbaum T. F., Saboungi M.-L., Enderby J. E., Littlewood P. B. Large magnetoresistance in non-magnetic silver chalcogenides // *Nature.* — 1997. — V. 390. — P. 57-60.

95. Hu J., Rosenbaum T. F. Classical and quantum routes to linear magnetoresistance // *Nature Materials.* — 2008. — V. 7. — P. 697 - 700.

96. Patanè A., Feu W. H. M., Makarovskiy O., Drachenko O., Eaves L., Krier A., Zhuang D., Helm M., Goiran M., Hill G. Effect of low nitrogen concentrations on the electronic properties of InAs_{1-x}N_x // *Phys. Rev. B.* — 2009. — V. 80. — P. 115207.

97. Hu R., Thomas K. J., Lee Y., Vogt T., Choi E. S., Mitrović V. F., Hermann R. P., Grandjean F., Canfield P. C., Kim J. W., Goldman A. I., Petrovic C. Colossal positive magnetoresistance in a doped nearly magnetic semiconductor // *Phys. Rev. B.* — 2008. — V. 77. — P. 085212 .

98. Manyala N., Sidis Y., DiTusa J. F., Aeppli G., Young D.P., Fisk Z. Magnetoresistance from quantum interference effects in ferromagnets // *Nature.* — 2000. — V. 404. — P. 581-584.

99. Hu J., Rosenbaum T. F., Betts J. B. Current jets, disorder, and linear magnetoresistance in the silver chalcogenides // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — V. 95. — P. 186603 .

100. Porter N.A., Marrows C.H. Linear magnetoresistance in n-type silicon due to doping density fluctuations // *Sci. rep.* — 2012. — V. 2:565. — V. 1-5.

101. Goroshko D.L., Galkin N.G. Chromium disilicide based nanocomposite: formation and properties // *Abstract of The 10th Japan-Russia Seminar on Semiconductor Surfaces 26 - 28 September 2012 Tokyo, Japan.* — 2012. — P. D4.

102. Galkin N.G., Goroshko D.L., Polyarnyi V.O., Chusovitin E. A., Korobtsov V.V., Balashev V.V., Khang Y., Dozsa L., Gutakovskiy A.K., Latyshev A.V., Shamirzaev

T.S., Zhuravlev K.S. Investigation of multilayer silicon structures with buried iron silicide nanocrystallites: growth, structure and properties // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. — 2008. — V. 8. — P. 527-534.

103. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А., Гутаковский А.К. Способ создания светоизлучающего элемента // Патент на изобретение. — №2488918; опубл. 27.07.2013, Бюл. №21.

104. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А., Шамирзаев Т.С., Гутаковский А.К. Способ создания светоизлучающего элемента // Патент на изобретение. — №2488917; опубл. 27.07.2013, Бюл. №21.

105. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А., Шамирзаев Т.С., Гутаковский А.К. Способ создания светоизлучающего элемента // Патент на изобретение. — №2488920; опубл. 27.07.2013, Бюл. №21.

106. Соболев В.В., Алексеев С.А., Донецких В.И. Расчеты оптических функций полупроводников по соотношениям Крамерса-Кронига. — Кишинев : Штиинца, 1976. — С. 146.

107. Palik E.D. Handbook of Optical Constants of Solids. — Academic Press, 1985.

108. Галкин Н.Г., Маслов А.М., Таланов А.О. Электронная структура и моделирование диэлектрической функции эпитаксиальных пленок β -FeSi₂ на Si(111) // Физика твердого тела. — 2002. — 4 : Т. 44. — С. 688-693.

109. Clark S.J., Al-Allak H.M., Brand S., Abram R.A. Structure and electronic properties of FeSi₂ // Phys. Rev. B. — 1998. — V. 58. — P. 10389-10393.

110. Okajima K., Yamatsugu H., Wen C., Sudoh M., Yamada K. Spectral sensitivity enhancement by thin film of β -FeSi₂-Si composite prepared by RF-sputtering deposition // Thin Solid Films. — 2001. — V. 381. — P. 267-275.

111. Guizzetti G., Marabelli F., Patrini M., Pellegrino P., Pivac B., Miglio L., Meregalli V., Lange H., Henrion W., Tamm V. Measurement and simulation of anisotropy in the infrared and Raman spectra of β -FeSi₂ single crystals // Phys. Rev. B. — 1997. — V. 55. — P. 14290-14297.

112. Гегузин Я.Е., Кагановский Ю.С. Диффузионный перенос массы в островковых пленках // Успехи физических наук. — 1978. — 3 : Т. 125. — С. 489-525.
113. Cheng Li, Lai H., Chen S., Suemasu T., Hasegawa F. Improvement of luminescence from β -FeSi₂ particles embedded in silicon, with high temperature silicon buffer layer // Journal of Crystal Growth. — 2006. — V. 290. — P. 176-179.
114. JCPDS File Card No. 81-0166 .
115. Galkin N.G., Dózsa L., Chusovitin E.A., Pécz B., Dobos L. Migration of CrSi₂ nanocrystals through nanopipes in the silicon cap // Applied Surface Science. — 2010. — V. 256. — P. 7331–7334.
116. Galkin N.G. Chusovitin, E.A., Goroshko D.L., Dotsenko S.A., Dozsa L., Pecz B., Dobos L. Redistribution of CrSi₂ nanocrystallites in silicon cap layers during MBE growth on Si(111) substrates / ред. V.E. Borisenko S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, . — World Scientific Publishing Company, 2009. — P. 96-99.
117. Latyshev A.V., Litvin L.V., Aseev A.L. Peculiarities of step bunching on Si(001) surface induced by DC heating // Applied Surface Science. — 1998. — V. 130. — P. 139-145.
118. Schuller B., Carius R., Mantl S. Optical and structural properties of β -FeSi₂ precipitate layers in silicon // J. Appl. Phys. — 2003. — V. 94. — P. 207-211.
119. Штейнман Э.А., Вдовин В.И., Изотов А.Н., Пархоменко Ю.Н., Борун А.Ф. Фотолюминесценция и структурные дефекты слоев кремния, имплантированных ионами железа // ФТТ. — 2004. — Т. 46. — С. 26-30.
120. Martinelli L., Grilli E., Guzzi M., Grimaldi M.G. Room-temperature electroluminescence of ion-beam-synthesized β -FeSi₂ precipitates in silicon // Appl. Phys. Lett. — 2003. — V. 83. — P. 794-796.
121. Maeda Y., Terai Y., Itakura M., Kuwano N. Photoluminescence properties of ion beam synthesized β -FeSi₂ // Thin Solid Films. — 2004. — V. 461. — P. 160-164.
122. Chu S., Hirohada T., Kan H. Room Temperature 1.58 μ m Photoluminescence and Electric Properties of Highly Oriented β -FeSi₂ Films Prepared by Magnetron-Sputtering Deposition // Jap. J. Appl. Phys. — 2002. — V. 41. — P. 299-301.

123. Теруков Е.И., Коньков О.И., Кудоярова В.Х., Гусев О.Б., Давыдов В.Ю., Мосина Г.Н. Образование преципитатов β -FeSi₂ в микрокристаллическом Si // ФТП. — 2002. — Т. 36. — С. 1318-1322.
124. Двуреченский А.В., Качурин Г.А., Нидаев Е.В., Смирнов Л.С. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов // М.: Наука. — 1982. — С. 208.
125. Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Теруков Е.И., Кудоярова В.Х., Weiser G., Kuehne H. Импульсный синтез слоев β -FeSi₂ на кремнии, имплантированном ионами Fe⁺ // ФТП. — 2001. — Т. 35. — С. 1320-1325.
126. Bayazitov R., Batalov R., Nurutdinov R., Shustov V., Gaiduk P., Dezsi I., Kotai E. Iron distribution in the implanted silicon under the action of high-power pulsed ion and laser beams // Nucl. Instrum. Methods.. — 2005. — V. 240. — P. 224-228.
127. Ziegler J., Biersack J., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids // New York: Pergamon. — 1985. — С. 321.
128. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А., Полярный В.О., Баязитов Р.М., Баталов Р.И. Эпитаксиальный рост кремния на кремнии, имплантированном ионами железа, и оптические свойства полученных структур // Журнал технической физики. — 2008. — 2 : Т. 78. — С. 84-90.
129. Galkin N.G., Chusovitin E.A., Goroshko D.L., Bayazitov R.M., Batalov R.I., Shamirzaev T.S., Zhuravlev K.S. Morphological, structural and luminescence properties of Si/ β -FeSi₂/Si heterostructures fabricated by Fe ion implantation and Si MBE // Journal of Physics D-Applied Physics. — 2007. — V. 40. — P. 5319–5326.
130. White A.E., Short K.T., Eaglesham D.J. Electrical and structural properties of Si/CrSi₂/Si heterostructures fabricated using ion implantation // Appl. Phys. Lett.. — 1990. — V. 56. — P. 1260–1263.
131. Wang S., Liang H., Zhu P. Characteristics of CrSi₂ and Cr(Ni)Si₂ synthesis in MEVVA ion source implantation and post-annealing processes // Appl. Surf. Sci.. — 2000. — V. 153. — P. 108–113.

132. Bost M.C., Mahan J.E. A clarification of the index of refraction of beta-iron disilicide // *J. Appl. Phys.* — 1988. — V. 64. — P. 2034.

133. Dimitriadis C. A., Werner J. H., Logothetidis S., Stutzmann M., Weber J., Nesper R. Electronic properties of semiconducting FeSi₂ films // *J. Appl. Phys.* — 1990. — V. 68. — P. 1726.

134. Nava F., Tien T., Tu K.N. Temperature dependence of semiconducting and structural properties of Cr-Si thin films // *J. Appl. Phys.* — 1985. — V. 57. — P. 2018.

135. Bost M. C., Mahan J.E. An investigation of the optical constants and band gap of chromium disilicide // *J. Appl. Phys.* — 1988. — V. 63. — P. 839.

136. Goroshko D., Chusovitin E., Shevlyagin A., Bozhenko M., Batalov R., Bayazitov R., Galkin N. Enhancement of near IR sensitivity of silicon-silicide based photodetectors // *Physica Status Solidi C.* — 2013. — 12 : V. 10. — P. 1844-1846.

137. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Галкин К.Н., Ваванова С.В., Петрушкин И.А., Маслов А.М., Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Шустов В.А. Влияние имплантации ионов Cr⁺ и импульсного ионного отжига на формирование и оптические свойства гетероструктур Si/CrSi₂/Si(111) // *Журнал технической физики.* — 2010. — 7 : Т. 80. — С. 122-130.

138. Galkin N.G., Chusovitin E.A., Goroshko D.L., Bayazitov R.M., Batalov R.I., Shamirzaev T.S., Gutakovsriy A.K., Zhuravlev K.S., Latyshev A.V. Structural and optical properties of Si/ β -FeSi₂/Si heterostructures fabricated by Fe ion implantation and Si MBE // *Proc. of SPIE.* — 2007. — V. 6669. — P. 66691G1-66691G11.

139. Prabakaran R., Kesavamoorthy R., Amirthapandian S., Francis P. Xavier Raman scattering and photoluminescence studies on O⁺ implanted silicon // *Physica B: Condensed Matter.* — 2003. — V. 337. — P. 36-41.

140. Widulle F., Ruf T., Konuma M., Silier I., Cardona M., Kriegseis W., Ozhogin V.I. Isotope effects in elemental semiconductors: a Raman study of silicon // *Solid State Communications.* — 2001. — V. 118. — P. 1-22.

141. Lange H., Giehler M., Henrion W., Fenske F., Sieber I., Oerte G. Growth and Optical Characterization of CrSi₂ Thin Films // *Physica status solidi (b).* — 1992. — V. 171. — P. 63-76.

142. Курносов А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем // Москва Высшая школа. — 1986. — С. 81.
143. Гайдук П.И., Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Ивлев Г.Д. Структура слоев кремния, легированного железом или эрбием, после облучения мощными лазерными импульсами // Материалы VI Международной научно-технической конференции «Квантовая электроника», Минск, Беларусь, Акад. упр. при През. РБ. — 2006. — С. 144-146.
144. Dusausoy P.Y., Protas J., Wandl R., Pokus B. Structure cristalline du disiliciure de fer, β -FeSi₂ // Acta Crystallographica B. — 1971. — V. 27. — P. 1209-1216.
145. Samsonov G.V., Vinitskii I.M. Handbook of Refractory Compounds // IFI/Plenum, New York. — 1980.
146. Bost M.C., Mahan J.E. Optical properties of semiconducting iron disilicide thin // J. Appl. Phys. — 1985. — V. 58. — P. 2696-2703.
147. Шалимова К.В. Физика полупроводников // М.: Энергоатомиздат. — 1985. — С. 392.
148. Никитин Е.Н., Тарасов В.И., Зайцев В.К. Электрические свойства некоторых твердых растворов силицидов 3d-переходных металлов // ФТТ. — 1973. — Т. 15. — С. 1254-1256.
149. Nishida I., Sakata T. Semiconducting properties of pure and Mn-doped chromium disilicides // J. Phys. Chem. Solids. — 1978. — V. 39. — P. 499-505.
150. Henrion W., Lange H., Jahne E., Giehler M. Optical properties of chromium and iron disilicide layers // Appl. Surf. Sci. — 1993. — V. 70/71. — P. 569-572.
151. Galkin N.G., Chusovitin E.A., Galkin K.N., Goroshko D.L., Shamirsaev T.S. Approach to a creation of silicon-silicide smart materials for silicon-based thermoelectronics and photonics // Proceedings of SPIE. — 2012. — V. 8409. — P. 84091W.

152. Заславский К.Е. Волоконно-оптические системы передач со спектральным уплотнением ВОСП-WDM // Учебное пособие, СибГУТИ. — 2002. — С. 68.

153. Дроздов Н.А., Патрин А.А., Ткачев В.Д. Рекомбинационное излучение на дислокациях в кремнии // Письма в ЖЭТФ. — 1976. — 11 : Т. 23. — С. 651.

154. Kveder V.V. , Steinman E.A. , Shevchenko S.A. Dislocation-related electroluminescence at room temperature in plastically deformed silicon // Phys. Rev. B. — 1995. — V. 51. — P. 10520-10526.

155. Sauer R., Kisielowski-Kemmerich Ch., Alexander H. Dissociation-width-dependent radiative recombination of electrons and holes at widely split dislocations in silicon // Phys.Rev.Letters. — 1986. — V. 57. — P. 1472.

156. Шевченко С.А., Изотов А.Н. Дислокационная фотолюминесценция в кристаллах кремния с различным примесным составом // Физика твердого тела. — 2003. — 2 : Т. 45. — С. 248.

157. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А. Светоизлучающий элемент // Патент на полезную модель. — №117044; опубл. 10.06.2012, Бюл. №16.

158. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А. Светоизлучающий элемент // Патент на полезную модель. — №117716; опубл. 27.06.2012, Бюл. №18.

159. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А. Светоизлучающий элемент // Патент на полезную модель. — №120287; опубл. 10.09.2012, Бюл. №25.

160. Штейнман Э.А. Модификация центров дислокационной люминесценции в кремнии под влиянием кислорода // ФТТ. — 2005. — Т. 47. — С. 9-12.

161. Баязитов Р.М., Баталов Р.И., Теруков Е.И., Кудоярова В.Х. Рентгеновский и люминесцентный анализ мелкодисперсных пленок β -FeSi₂, сформированных в Si импульсной ионной обработкой // ФТТ. — 2001. — Т. 43. — С. 1569.

162. Martinelli L., Grilli E., Migas D.B., Miglio L., Marabelli F., Soci C., Geddo M., Grimaldi M.G., Spinella C. Luminescence from β -FeSi₂ precipitates in Si. II: Origin and nature of the photoluminescence // Phys. Rev. B. — 2002. — V. 66. — P. 085320.

163. Yuana J., Shena H., Lua L., Huanga H., Hea X. Effects of emitter parameters and recombination mechanisms on the performance of β -FeSi₂/c-Si heterojunction solar cells // *Physica B*. — 2010. — V. 405. — P. 4565.

164. Marinova M., Baleva M., Sutter E. Structural and optical characterization of the formation of β -FeSi₂ nanocrystallites in an n-type (100) Si matrix // *Nanotechnology*. — 2006. — V. 17. — P. 1969–1974.

165. Suzuno M., Koizumi T., Kawakami H., Suemasu T. Enhanced room-temperature 1.6 μ m electroluminescence from si-based double-heterostructure light-emitting diodes using iron disilicide // *Jpn. J. Appl.Phys.* — 2010. — V. 49. — P. 04DG16-1 - 04DG16-4.

166. Tsormpatzoglou A., Tassis D.H., Dimitriadis C.A., Dózsa L., Galkin N.G., Goroshko D.L., Polyarnyi V.O., Chusovitin E.A. Deep levels in silicon Schottky junctions with embedded arrays of β -FeSi₂ nanocrystallites // *Journal of Applied Physics*. — 2006. — 7 : V. 100. — P. 074313.

167. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах // М.: Мир. — 1973. — С. 413.

168. Ugajin Y., Takauji M., Suemasu T. annealing temperature dependence of EL properties of Si/ β -FeSi₂/Si(111) double-heterostructures light-emitting diodes // *Thin Solid Films*. — 2006. — V. 508. — P. 376–379.

169. Weronek K., Weber J., Höpner A., Ernst F., Buchner R., Stefaniak M., Alexander H. Correlation of the D-band photoluminescence with spatial properties of dislocations in silicon // *Materials Science Forum*. — 1992. — V. 1315. — P. 83-87.

170. Galkin N.G., Chusovitin E.A., Goroshko D.L., Shevlyagin A.V., Saranin A.A., Shamirzaev T.S., Zhuravlev K.S., Latyshev A.V. Room temperature 1.5 μ m light-emitting silicon diode with embedded β -FeSi₂ nanocrystallites // *Applied Physics Letters*. — 2012. — V. 101. — P. 163501.

171. Davies G. The optical properties of luminescence centres in silicon // *Phys. rep.* — 1989. — V. 176. — P. 83-188.

172. Yang Z., Homewood K.P., Reeson K.J., Finney M.S., Harry M.A. TEM investigation of ion beam synthesized semiconducting FeSi_2 // *Materials Letters*. — 1995. — V. 23. — P. 215-220.

173. Sunohara T., Li C., Ozawa Y., Suemasu T., Hasegawa F. Growth and Characterization of Si-Based Light-Emitting Diode with $\beta\text{-FeSi}_2$ -Particles/Si Multilayered Active Region by Molecular Beam Epitaxy // *Japanese Journal of Appl. Phys.*. — 2005. — V. 44. — P. 3951-3953.

174. Cheng Li, Suemasu T., Hasegawa F. Room-temperature electroluminescence of a Si-based p-i-n diode with $\beta\text{-FeSi}_2$ particles embedded in the intrinsic silicon // *Journal of applied physics*. — 2005. — V. 97. — P. 043529-3.

175. Yu X., Seifert W., Vyvenko O.F., Kittler M., Wilhelm T., Reiche M. A pure 1.5 μm electroluminescence from metal-oxide-silicon tunneling diode using dislocation network // *Appl. Phys. Lett.*. — 2008. — V. 93. — P. 041108.

176. Schubert E.F. *Light-Emitting Diodes* // Cambridge University Press, New York. — 2003. — P. 313.

177. Zaitsev V.K., Fedorov M.I., Gurieva E.A., Eremin I.S., Konstantinov P.P., Samunin A.Yu., Vedernikov M.V. Highly effective $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ thermoelectrics // *Phys. Rev. B*. — 2006. — V. 74. — P. 045207-045211.

178. Zhang Q., He J., Zhu T. J., Zhang S. N., Zhao X. B., Tritt T.M. High figures of merit and natural nanostructures in $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ based thermoelectric materials // *Appl. Phys. Lett.* — 2008. — V. 93. — P. 102109.

179. Liu W., Tang X., Sharp J. Low-temperature solid state reaction synthesis and thermoelectric properties of high-performance and low-cost Sb-doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2010. — V. 43. — P. 085406.

180. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B. Thin-Film thermoelectric devices with high room-temperature Figures of merit // *Nature*. — 2001. — V. 413. — P. 597.

181. Kim S.W., Cho M.K., Mishima Y., Choi D.C. High temperature thermoelectric properties of p- and n-type β -FeSi₂ with some dopants // *Intermetallics*. — 2003. — V. 11. — P. 399–405.
182. Tani J., Kido H. Thermoelectric properties of Sb-doped Mg₂Si semiconductors // *Intermetallics*. — 2007. — V. 15. — P. 1202-1207.
183. Nolas G.S., Wang D., Beekman M. Transport properties of polycrystalline Mg₂Si_{1-y}Sb_y (0<y<0.4) // *Phys. Rev. B*. — 2007. — V. 76. — P. 235204.
184. Lifshits V.G., Saranin A.A., Zotov A.V. *Surface Phases on Silicon* // John Wiley & Sons, Chichester. — 1994. — P. 448.
185. Galkin K.N., Kumar M., Govind, Shivaprasad S.M., Korobtsov V.V., Galkin N.G. A study of the temperature dependence of adsorption and silicidation kinetics at the Mg/Si(111) interface // *Thin Solid Films*. — 2007. — V. 515. — P. 8192 – 8196.
186. Mahan J.E., Vantomme A., Langouche G., Becker J.P. Semiconducting Mg₂Si thin films prepared by molecular-beam epitaxy // *Phys. Rev. B*. — 1996. — V. 54. — P. 16965-16971.
187. Goroshko D.L., Galkin K.N., Galkin N.G. Influence of Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°-Sb surface phase on the formation and conductance of low-dimensional magnesium silicide layer on Si(111) substrate // *Physics Procedia*. — 2011. — V. 11. — P. 91-94.
188. Галкин Н.Г., Ваванова С.В., Конченко А.В., Маслов А.М., Полярный В.О. Оптические и фотоэлектрические свойства тонких пленок Mg₂Si на Si(111) // *Известия вузов. Электроника*. — 2001. — Т. 6. — С. 7-13.
189. Galkin N.G., Goroshko D.L., Chusovitin E.A., Galkin K.N., Dotsenko S.A. Silicon-silicide quasi-zero dimensional heterostructures for silicon based photonics, opto- and thermoelectronics // *Physica Status Solidi C*. — 2013. — 12 : V. 10. — P. 1670-1676.
190. Hochbaum A.I., Chen R., Delgado R.D., Liang W., Garnett E.C., Najarian M., Majumdar A., Yang P. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires // *Nature*. — 2007. — V. 451. — P. 163-167.
191. Geballe T.H., Hull G.W. Seebeck Effect in Silicon // *Phys. Rev.* — 1955. — V. 98. — P. 940–947.

192. Fulkerson W., Moore J.P., Williams R.K., Graves R.S., McElroy D.L. Thermal Conductivity, Electrical Resistivity, and Seebeck Coefficient of Silicon from 100 to 1300°K // *Phys. Rev.* — 1968. — V. 167. — P. 765–782.
193. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы // М.: Изд-во АН СССР. — 1956.
194. Tai Y.C., Mastrangelo C.H., Muller R.S. Thermal conductivity of heavily doped low-pressure chemical vapor deposited polycrystalline silicon films // *J. Appl. Phys.* — 1988. — V. 63. — P. 1442-1447.
195. Volklein F., Balles H. A Microstructure For Measurement Of Thermal Conductivity Of Polysilicon Thin Films // *Journal of Microelectromechanical Systems.* — 1992. — V. 1. — P. 193-196.
196. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // *УФН.* — 2010. — Т. 180. — С. 821-838.
197. Воронов Б.К., Дудкин Л.Д., Трусова Н.Н. Анизотропия термоэлектрических свойств монокристаллов дисилицида хрома и высшего силицида марганца // *Кристаллография.* — 1967. — Т. 12. — С. 1137.
198. Schumann J., Gladun C., Monch J.-I., Heinrich A., Thomas J. Pitschke W. Nanodispersed $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$ thin films: transport properties and thermoelectric application // *Thin Solid Films.* — 1994. — V. 246. — P. 24-29.
199. Зи С. Физика полупроводниковых приборов Кн.1 // М.: Мир. — 1984. — С. 456.
200. Petritz R.L. Theory of an experiment for measuring the mobility and density of carriers in the space-charge region of a semiconductor surface // *Phys. Rev.* — 1958. — V. 110. — P. 1254–1262.
201. Zamanipour Z., Vashae D. Comparison of thermoelectric properties of p-type nanostructured bulk $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ alloy with $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ composites embedded with CrSi_2 nanoinclusions // *J. Appl. Phys.* — 2012. — V. 112. — P. 093714.
202. Krivosheeva A.V., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E. Electronic structure of stressed CrSi_2 // *Materials Science and Engineering.* — 2003. — V. B101. — P. 309-312.

203. Кривошеева А.В., Шапошников В.Л., Кривошеев А.Е., Филонов А.Б., Борисенко В.Е. Полупроводниковые свойства CrSi_2 с деформированной решеткой // ФТП. — 2003. — Т. 4. — С. 402-407.

204. Christensen N.E. Electronic structure of $\beta\text{-FeSi}_2$ // Phys. Rev. B. — 1990. — V. 42. — P. 7148–7153.

205. Shaban M., Izumi S., Nomoto K., Yoshitake T. n-type $\beta\text{-FeSi}_2$ /intrinsic-Si/p-type Si heterojunction photodiodes for near-infrared light detection at room temperature // Appl. Phys. Lett. — 2009. — V. 95. — P. 162102.

206. Z. Liu, Osamura M., Ootsuka T., Wang S., Fukuzawa Y., Suzuki Y., Kuroda R., Mise T., Otagawa N., Nakayama Y., Tanoue H., Makita Y. Doping of $\beta\text{-FeSi}_2$ films with boron and arsenic by sputtering and its application for optoelectronic devices // Optical Materials. — 2005. — V. 27. — P. 942–947.

207. Arushanov E., Bucher E., Kloc Ch., Kulikova O., Kulyuk L., Siminel A. Photoconductivity in n-type $\beta\text{-FeSi}_2$ single crystals // Phys. Rev. B. — 1995. — V. 52. — P. 20-23.