На правах рукописи

# Горошко Дмитрий Львович

# Полупроводниковые нанокомпозиты на основе кремния и силицидов

Специальность 01.04.10 – физика полупроводников

Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Joy

Владивосток 2014 Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Научный консультант:	Галкин Николай Геннадьевич, доктор физико-математических наук, профессор.
Официальные оппоненты:	Михайлов Михаил Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, заведующий лабораторией;
	Ванина Елена Александровна, доктор физико-математических наук, профессор, Амурская государственная медицинская академия, заведующая кафедрой;
	Криштоп Виктор Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор, Дальневосточный государственный университет путей сообщения, заведующий кафедрой.
Ведущая организация:	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва.

Защита состоится 18 апреля 2014 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 005.007.02 по адресу 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5, ИАПУ ДВО РАН, ауд. 510.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале библиотеки Института автоматики и процессов управления ДВО РАН по адресу: 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5.

Автореферат разослан "\_\_\_\_\_" \_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 005.007.02, кандидат технических наук, доцент Гамаюнов Е.Л.

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. настоящее время требуется наличие не только В высокоэффективных, соотношению КПД/стоимость И оптимальных по но 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  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, обладающие полосой электролюминесценции в области 1.5-1.6 мкм. Однако, для синтеза  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> и рекристаллизации кремния после имплантации требуется высокотемпературный (до 900 °C) 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

3

формирование полупроводниковых силицидов в виде НК, встроенных в кремниевую матрицу методом молекулярно-лучевой эпитаксии, который не требует высокотемпературного отжига.

Кремниевые гетероструктуры co встроенными нанокристаллитами фактически полупроводниковых силицидов 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.

Цель диссертационной работы: 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.

#### Основные 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 заращивания кремнием массива островков полупроводниковых силицидов железа и хрома, сформированных на поверхности монокристаллического кремния. Создать многопериодные нанокомпозиты со встроенными НК полупроводниковых силицидов в кремниевой матрице.

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

4. Исследовать морфологию, структуру и свойства нанокомпозитов 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 нанокомпозитах со встроенными нанокристаллитами полупроводниковых силицидов железа и хрома.

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

7. Изучить влияние параметров формирования нанокомпозитов 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 p-n перехода.

4

#### Научная новизна работы

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  $1 \times 10^9$  см<sup>-2</sup>. 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 диффузионной подвижностью на Si(001). Применение меньшей модификации поверхностной реконструкцией  $Si(001)-c(4 \times 12)-A1$ поверхности кремния или Si(111)-(2×2)-Fe упорядоченным двумерным силицидом железа приводит к блокированию перемешивания атомов железа и подложки, что способствует формированию резкого интерфейса между пленкой железа и подложкой.

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

3. Выращенные образцы нанокомпозитов, содержащих как НК β-FeSi<sub>2</sub>, так и CrSi<sub>2</sub>, характеризуются поглощением в ближнем инфракрасном диапазоне, вклад в который дают прямые переходы с энергией 0.83 эВ в β-FeSi<sub>2</sub> и непрямые с энергий 0.3 эВ в CrSi<sub>2</sub>.

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

5. Обнаружено увеличение концентрации основных носителей заряда в нанокомпозитах 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> в p-слое кремния, сформированных твердофазной эпитаксией, наблюдается вплоть до комнатной температуры в диапазоне энергий 0.70-1.05 эВ и определяется вкладами от  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> и примесно-дислокационных комплексов.

8. При температуре 480 К нелегированные трехпериодные нанокомпозиты толщиной 600 нм на основе НК CrSi<sub>2</sub>, выращенные на подложке р-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 р-слой кремниевого p-n перехода независимо от способа встраивания.

#### Практическая ценность

Сформированы многопериодные (8-15 слоев) нанокомпозитные образцы на основе встроенных НК CrSi<sub>2</sub> и β-FeSi<sub>2</sub> на монокристаллическом кремнии с ориентацией поверхности (001) и (111). Установлено, что малые НК CrSi<sub>2</sub> (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 HK β-FeSi<sub>2</sub>, при которых можно получать их различное пространственное распределение в кремнии: (1) раздельные слои НК формируются в случае использования подложки Si(001) и реактивной эпитаксии для выращивания β-FeSi<sub>2</sub>; (2) на Si(111) и при скорости осаждения кремния до 20 нм/мин НК β-FeSi<sub>2</sub> 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 °C 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 нанокомпозитов. По сравнению с кремниевыми подложками, в легированных нанокомпозитах на основе НК CrSi<sub>2</sub> зафиксировано 20-ти мощности увеличение эффективного фактора термоэлектрического кратное преобразования при температуре 480 К. Эпитаксиальный слой кремния на ионноимплантированных хромом (железом) образцах Si(111) после импульсного ионного отжига можно сформировать при дозе имплантации до 1×10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>. Меза-диоды на основе многопериодных нанокомпозитов с НК β-FeSi<sub>2</sub> проявляют интенсивную электролюминесценцию в области 0.8-0.85 эВ при комнатной температуре в результате излучательной рекомбинации в НК этого дисилицида. Показана возможность формирования нанокомпозитов, 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 нанокомпозита со встроенными каскадами полупроводниковых силицидов с разной шириной запрещенной зоны.

#### Защищаемые положения

1. Распределение нанокристаллитов в эпитаксиальных многопериодных нанокомпозитах 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  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub> приводит к формированию HK, сжатых на 3.2% в направлении [001], а HK  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> в кремнии сжаты на 2.7% в направлении [100].

3. Электронная структура нанокомпозитов со встроенными НК как  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, так и CrSi<sub>2</sub>, характеризуются непрямым межзонным переходом с энергий 0.3 эВ в НК CrSi<sub>2</sub> и прямым межзонным переходом с энергией 0.83 эВ в  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> независимо от способа их встраивания.

4. Переходы дырок между локализованными состояниями на гетерогранице НК CrSi<sub>2</sub>/Si и кремнием р-типа проводимости обеспечивают транспорт дырок в нанокомпозите при температурах 20-40 К с энергией активации 17 мэВ. При этом неоднородность распределения заряженных НК CrSi<sub>2</sub> 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 нанокомпозитов на основе CrSi<sub>2</sub> и Mg<sub>2</sub>Si 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 р-слой кремния НК β-FeSi<sub>2</sub>, 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 р-слой кремниевого p-n перехода НК или преципитатов CrSi<sub>2</sub> и/или β-FeSi<sub>2</sub>.

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.

7

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.); 7конференция по атомно-контролируемым ая Международная 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.); 16<sup>th</sup> 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. Джиаксин, 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 АРАС-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 матрицу И ИХ использования для построения кремниевую 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.

#### КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** раскрывается актуальность темы диссертационной работы, формулируется ее цель и определяются основные задачи. Указываются научная новизна и практическая ценность работы, излагаются защищаемые положения и описывается структура диссертации.

**В первой главе** представлены результаты экспериментального исследования процессов самоорганизации высокоплотных массивов наноразмерных островков дисилицида железа  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> и хрома CrSi<sub>2</sub> на поверхности монокристаллического кремния Si(001) и Si(111) и влияния поверхностных реконструкций подложки на этот процесс.

Островки  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> выращивались методами реактивной эпитаксии, твердофазной эпитаксии и совмещением первых двух. В первом случае железо осаждалось на подогретую до 475 <sup>o</sup>C подложку (реактивная эпитаксия, РЭ), во втором – на подложку при комнатной температуре с последующим прогревом в течение 20 мин при 630 <sup>o</sup>C (твердофазная эпитаксия, ТФЭ). Третий метод включал осаждение железа при 375 <sup>o</sup>C, осаждение кремния при комнатной температуре (КТ) и кратковременный отжиг при 475 <sup>o</sup>C (РЭ+ТФЭ). Было проанализировано влияние скорости осаждения железа в диапазоне 0.1-5 нм/мин, и показано, что наибольшая плотность островков получается

9



Рисунок 1. Изображения атомно-силовой микроскопии поверхностей образцов с островками  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, сформированными методом РЭ (*a*, *b*), ТФЭ (*б*, *c*) и РЭ+ТФЭ (*d*). (*a*, *б*) – на Si(111); (*в*-*d*) – на Si(001).

при умеренной скорости до 3 нм/мин. При одинаковых толщинах железа и скоростях его осаждения на Si(111) или Si(001) островки наименьшего размера и максимальной концентрации формируются на поверхности Si(001) (рисунок 1). В зависимости от способа формирования островков на Si(001) их латеральные размеры составляют 24-65 нм, высота 1-9 нм и концентрация  $8.7-47 \times 10^9$  см<sup>-2</sup> (рисунок 1 *в-д*). Увеличенная диффузионная подвижность островков на поверхности Si(111) приводит к формированию более крупных островков с латеральные размеры 30-100 нм, высотой 2-2.5 нм и концентрацией  $1-4 \times 10^9$  см<sup>-2</sup> (рисунок 1 *а*, *б*).

Формирование наноразмерных островков дисилицида хрома было выполнено на подложке Si(001) двумя методами. Первый – реактивная эпитаксия при температуре 500 <sup>0</sup>C, а второй – твердофазная эпитаксия при температуре 550 <sup>0</sup>C в течение 20 мин. В обоих случаях использовалось 0.2-0.4 нм хрома, осаждаемого со скоростью 0.2 нм/мин (рисунок 2 а, б). 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. Концентрация мелких и крупных островков на этом образце составляет  $2 \times 10^{11}$  и  $2 \times 10^9$  см<sup>-2</sup>, а высота 2 и 8 нм, соответственно (рисунок 2 *a*). В случае твердофазной эпитаксии обнаружены островки промежуточного размера с высотой 4 нм и концентрацией  $2 \times 10^{10}$  см<sup>-2</sup> (рисунок 2 б). Формирование малых островков с высокой плотностью методом реактивной эпитаксии объясняется ограниченной диффузией атомов хрома по поверхности. В случае твердофазной эпитаксии между островками расположен смачивающий слой псевдоморфного дисилицида хрома, от которого наблюдается картина ДМЭ с яркими рефлексами 1×1 (рисунок 2 б, вставка). Такое поведение объясняется малым (0.6-0.9%) несоответствием постоянных решетки CrSi<sub>2</sub> и



Рисунок 2. АСМ изображения поверхностей образцов с островками  $CrSi_2$ , сформированными методом РЭ (*a*) и ТФЭ (*б*) на Si(001) и методом РЭ на Si(111) (*в*). Вставка на (*a*) иллюстрирует наличие высокоплотных мелких островков; на (*б*) – картина дифракции медленных электронов от этой поверхности.

#### поверхности Si(001) [2].

При формировании островков CrSi<sub>2</sub> методом реактивной эпитаксии при температуре 500 <sup>о</sup>C на Si(111) было обнаружено, что по сравнению с поверхностью (001) латеральные размеры островков получаются больше, а концентрация уменьшается до  $5 \times 10^9$  см<sup>-2</sup> (рисунок 2 *в*). Аналогично случаю формирования островков дисилицида железа, меньшая концентрация островков также объясняется их увеличенной диффузионной подвижностью на Si(111) по сравнению с Si(001).

Одним из способов повышения плотности и уменьшения размеров островков силицидов является изменение условий их зарождения путем модификации поверхности подложки. Непосредственное осаждение Fe на кремний на ранних стадиях приводит к его перемешиванию с подложкой и формированию смеси силицидов [3], однако использование поверхностной реконструкции (ПР) может способствовать формированию резкой границы раздела железо-подложка.

Барьерные свойства ПР хорошо видны на примере осаждения железа на Si(001)с(4×12)-Al. Данная ПР эффективно блокирует перемешивание атомов железа и подложки в интервале температур от комнатной до 460 К. Если при осаждении железа на чистую поверхность Si(001) вплоть до толщины 2 нм проводимость системы существенно меньше, чем у чистой подложки (рисунок 3 *a*), что объясняется разрушением упорядоченной поверхности Si(001)2×1 и формированием твердого раствора Fe-Si, то при росте на Si(001)-c(4×12)-Al вклад от растущей пленки наблюдается уже при 0.3 нм (рисунок 3  $\delta$ ). 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, после чего следует линейный участок с умеренным наклоном (рисунок 3 б). Аппроксимация первого участка зависимостью вида

$$\Delta \sigma(d) \propto (d - d_c)^t$$
для  $d > d_c,$  (1)

где d – покрытие адсорбата,  $d_c$  – некоторое критическое покрытие, t – показатель степени (перколяционная проводимость [4]) дает значение  $t=1.36\pm0.09$ , что хорошо соответствует теоретически рассчитанному t=1.3. Таким образом, возникновение



Рисунок 3. Изменения проводимости образца от толщины железа при осаждении на чистую поверхность Si(001)2×1 (*a*) и ПР Si(001)-c(4×12)-Al ( $\delta$ ). Аппроксимация в соответствии с перколяционной теорией проводимости представлена на ( $\delta$ ) в виде сплошной линии.



Рисунок 4. Изменение проводимости системы пленка-подложка (*a*) и подвижности дырок в ней ( $\delta$ ) в случае адсорбции железа при КТ на атомарно-чистую поверхность Si(111)7×7 и ПР Si(111)-(2×2)-Fe.

проводимости по мере осаждения железа обусловлено соприкосновением увеличивающихся в размерах металлических островков. Дальнейшее изменение проводимости описывается зависимостью

$$\Delta\sigma(d) = a \times d + b, \tag{2}$$

где a – удельная проводимость пленки железа, d – ее толщина, b – коэффициент. Аппроксимация линейного участка в диапазоне толщин 1-2 нм дает  $a=1\times10^4$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>, что на порядок меньше величины, характерной для чистого железа, и объясняется дополнительным рассеянием на границах сросшихся островков.

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. Аналогично осаждению железа на чистую поверхность Si(001)2×1, проводимость системы Fe-Si(111) падает уже при минимальных покрытиях, а при росте на ПР Si(111)-(2×2)-Fe всегда увеличивается (рисунок 4 *a*). Процесс роста железа на поверхностной реконструкции Si(111)-(2×2)-Fe сопровождается развитием сильных напряжений в



Рисунок 5. ACM изображение поверхности эпитаксиальных пленок кремния, выращенных на подложке Si(001) (*a*) и Si(111) (*б*) поверх островков β-FeSi<sub>2</sub>, сформированных по второму методу. Толщина кремния 80 и 400 нм, соответственно. (*в*) – зависимость холловской подвижности от температуры для чистого кремния, образца с незаращенными и заращенными островками β-FeSi<sub>2</sub>.

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 см<sup>2</sup>/(В·с), после чего пленка релаксирует (рисунок 4  $\delta$ ).

**Во второй главе** представлены данные экспериментального изучения формирования нанокристаллитов полупроводниковых дисилицидов железа и хрома в кремниевой матрице при заращивании эпитаксиальным кремнием, а также исследование их электрофизических и оптических свойств.

Результаты исследования заращивания кремнием высокоплотных массивов островков полупроводникового дисилицида железа β-FeSi<sub>2</sub> показали, что оптимальной температурой формирования гладкого эпитаксиального слоя Si поверх островков β-FeSi<sub>2</sub> на Si(001) является 700 <sup>о</sup>С. При этой температуре от образца была получена картина дифракции медленных электронов с наиболее яркими рефлексами и малым фоном; по данным АСМ поверхность имеет шероховатость не более 0.1 нм. Минимальное покрытие кремния для полного заращивания островков β-FeSi<sub>2</sub>, сформированных на Si(001) методом ТФЭ, составляет 80 нм (рисунок 5 a). На подложках с ориентацией поверхности (111) островки полностью не зарастают даже при покрытии кремния, пятикратно превышающее необходимое для заращивания сформированных при тех же условиях островков на Si(001) (рисунок 5  $\delta$ ). Как будет показано далее, причиной этой разницы является различное поведение нанокристаллитов β-FeSi<sub>2</sub> в процессе заращивания кремнием, а именно, ярко выраженная миграция НК к поверхности в случае использования подложки Si(111). Измерение холловской подвижности основных носителей заряда в образцах со сформированными островками β-FeSi<sub>2</sub> 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



Рисунок 6. (*a*) - поверхность слоя эпитаксиального кремния толщиной 50 нм, выращенного поверх островков CrSi<sub>2</sub>, сформированных методом ТФЭ на Si(111). (*б*) – моделирование коэффициента поглощения образца, изображенного на (*a*). (*в*) – ПЭМ изображение поперечного сечения образца с HK CrSi<sub>2</sub>, сформированными реактивной эпитаксией 1.5 нм Cr и заращенных эпитаксиальным слоем кремния (снято в режиме фильтрации по энергии).



Рисунок 7. Светлопольные изображения ПЭМ поперечных срезов образцов со встроенными нанокристаллитами CrSi<sub>2</sub>. Образцы выращены с использованием 0.1 нм Cr (*a*), 0.6 нм ( $\delta$ ) и 1.5 нм ( $\epsilon$ ) на подложке Si(111).

кремния возвращает эту величину к значению, полученному для чистого кремния, что указывает на отсутствие дополнительного рассеяния носителей заряда на границе кремний-НК вследствие бездефектного встраивания последних.

Для полного закрытия островков CrSi<sub>2</sub> с концентрацией  $4-6 \times 10^9$  см<sup>-2</sup>, сформированных на Si(111) твердофазной эпитаксией 0.18 нм Cr, оказалось достаточно 50 нм кремния (рисунок 6 *a*). Вид оптических спектров отражения и зависимость коэффициента поглощения от энергии (рисунок 6 *б*) указывает на наличие характерных для CrSi<sub>2</sub> межзонных переходов в данных образцах [5].

Структура нанокристаллитов, соответствующая дисилициду хрома CrSi<sub>2</sub>, достоверно подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) для образца с 1.5 нм Cr. Вывод о формировании НК CrSi<sub>2</sub> при остальных толщинах сделан по данным ПЭМ с фильтрацией по энергии (рисунок 6 *в*), где показано, что весь хром сосредоточен в нанокристаллитах.

Результаты систематических исследований процесса формирования островков дисилицида хрома и их заращивания эпитаксиальным кремнием показывают, что на подложке с ориентацией поверхности (111) наблюдается сложное распределение нанокристаллитов CrSi<sub>2</sub>. При использованных скоростях осаждения кремния (3-5 нм/мин) и температуры эпитаксии покрывающего слоя (750 <sup>о</sup>C) основным фактором,



Рисунок 8. АСМ изображение образца с островками дисилицида хрома, выращенными реактивной эпитаксией 0.2 Cr на Si(001) и заращенными слоем кремния толщиной 230 нм: (*a*) – область образца с температурой эпитаксии Si 600  $^{\circ}$ C, (*б*) – 670  $^{\circ}$ C.



Рисунок 9. (*a*) - результаты расчета слоевого сопротивления в образце с двумерным массивом НК CrSi<sub>2</sub>, 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.

влияющим на характер залегания нанокристаллитов дисилицида хрома в образце, является их размер, который определяется толщиной хрома, использованного для формирования островков CrSi<sub>2</sub>. 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 (рисунок 7).

В случае подложки с ориентацией поверхности Si(001) было установлено, что оптимальной температурой заращивания островков CrSi<sub>2</sub>, сформированных на ней как методом реактивной, так и твердофазной эпитаксии, является 600 <sup>о</sup>C, а толщина слоя кремния – не менее 230 нм (рисунок 8 *a*), что связано с блокированием фронта эпитаксиального роста кремния от подложки псевдоморфным слоем CrSi<sub>2</sub>, расположенным между островками этого силицида (рисунок 2  $\delta$ ). При большей температуре или меньшем покрытии поверхность эпитаксиального кремния обладает достаточно развитым рельефом (рисунок 8  $\delta$ ).

На рисунке 9 представлены температурные зависимости слоевого сопротивления основных носителей заряда (дырок) и магнитосопротивления в двумерном массиве НК

CrSi<sub>2</sub>, встроенных в кремний в плоскости (111). В соответствии с предложенной моделью, проводимость в такой системе при температуре 20-40 К обеспечивается переходами дырок с локализованных состояний на гетерогранице HK/Si в кремний с энергией активации 17 мэВ (рисунок 9 *a*). При температуре более 70 К происходит ионизация донорной примеси в подложке. За счет наличия двух типов доноров при температурах до 200 К наблюдается несколько участков с разной энергией активации проводимости. Присутствие HK CrSi<sub>2</sub>, представляющих собой пространственно распределенные зарядовые плотности, вызывает возникновение линейного магнитосопротивления [6] величиной до 600 % при 25 К (рисунок 9 *б*).

**В третьей главе** рассматривается формирование монолитных нанокомпозитов на основе  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> и CrSi<sub>2</sub> методом молекулярно-лучевой эпитаксии путем создания многопериодных образцов.

Увеличение интенсивности излучения или величины фотоотклика в приборной структуре можно достичь путем наращивания толщины ее активной области. В случае формирования излучающих или детектирующих структур в виде массивов распределенных в кремниевой матрице наноразмерных кристаллитов силицидов, увеличить эффективный объем нанокристаллитов при использовании метода молекулярно-лучевой эпитаксии возможно только путем увеличения количества периодов НК. В общем виде данная процедура выглядит следующим образом: на чистой или модифицированной (например, атомами легирующей примеси) кремниевой подложке формируется первый слой островков силицида, который закрывается эпитаксиальным слоем кремния, который, в свою очередь, является площадкой для формирования следующих периодов активной области нанокомпозита. Причем от качества этой площадки, т.е. ее морфологии и кристаллического совершенства, зависит качество всего образца (отсутствие центров гашения люминесценции, сети дислокаций и т.п.). В процессе заращивания кремнием островки силицида встраиваются в кремниевую матрицу, преобразуясь в объемные нанокристаллиты. Образец может содержать два и более периода встроенных в кремний НК силицидов, причем количество таких периодов теоретически неограниченно.

Формирование многопериодных нанокомпозитов со встроенными НК силицидов железа и хрома выявило необычные явления в характере расположения НК в объеме эпитаксиальных кремниевых слоев. В зависимости от условий формирования нанокристаллитов и ориентации подложки возможно получить их приповерхностное, сосредоточенное по слоям или квазиравномерное распределение внутри покрывающего эпитаксиального слоя кремния. Так, использование реактивного осаждения железа на Si(001) дает слоистую структуру с массивами НК  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, разделенными прослойками эпитаксиального кремния (рисунок 10 *a*). Формирование нанокомпозитов на Si(001) с НК, выращенными методом твердофазной эпитаксии, позволяет получить равномерно распределенные в объеме кремния нанокристаллиты (рисунок 10  $\delta$ ). 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 (рисунок 10 *в*).



Рисунок 10. Фотографии ПЭМ поперечного среза образцов, выращенных на Si(001), и содержащих 4 периода  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, сформированных по методу РЭ (*a*), 15 периодов по методу ТФЭ (*б*), 4 периода по методу РЭ+ТФЭ (*в*).



Рисунок 11. Фотография ПЭМ поперечного среза образца с НК β-FeSi<sub>2</sub>, выращенных методом ТФЭ на Si(111). (*б*) - ВРПЭМ фотография вышедшего на поверхность НК β-FeSi<sub>2</sub>. (*в*) – Фурье преобразование от ВРПЭМ фотографии НК β-FeSi<sub>2</sub>. Отмечены дифракционные рефлексы от кремния и β-FeSi<sub>2</sub>.

Использование подложки с ориентацией поверхности Si(111) приводит к сосредоточению НК в приповерхностной области образца (рисунок 11 *a*). Данные ПЭМ коррелируют с морфологией поверхности, полученной методом атомно-силовой микроскопии: островки, на поверхности образца (рисунок 5  $\delta$ ), представляют собой вышедшие на поверхность части НК (рисунок 11  $\delta$ ), обнаруженные на фотографии ПЭМ с высоким разрешением (ВРПЭМ).

распределения глубине Причиной различного ΗК по образца 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 площади с кремниевой подложкой и диффузионным движением контактной осаждаемых атомов кремния под НК и их встраиванием в решетку подложки с последующим перемещением НК в направлении фронта эпитаксии. Если островки



Рисунок 12. АСМ изображение поверхности (*a*) и фотография ПЭМ поперечного среза (*б*) двухпериодного образца со встроенными НК  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> на Si(111) с контактным слоем кремния, выращенным при температуре 500 <sup>о</sup>С.



Рисунок 13. (*a*) – Светлопольное ПЭМ изображение поперечного среза трехпериодного образца с НК CrSi<sub>2</sub>, выращенными методом твердофазной эпитаксии 0.2 нм Cr. (*б*) – ВРПЭМ изображение нанокристаллита CrSi<sub>2</sub>. (*в*) – Фурье-преобразование от (*б*). Отмечены дифракционные рефлексы от кремния и CrSi<sub>2</sub>.

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 встроены в кремниевую матрицу с преимущественным эпитаксиальным соотношением вида β-FeSi<sub>2</sub>(100)||Si(111) и β-FeSi<sub>2</sub>[021]||Si[110] (рисунок 11 *в*). Несоответствие кристаллических решеток кремния и дисилицида железа при этом снимается за счет возникновения упругих напряжений сжатия в нанокристаллитах, которое составляет 2.7% в направлении β-FeSi<sub>2</sub>[100].

Для интенсификации миграции НК должны выполняться следующие три условия: малый размер НК, малое несоответствие параметров плоскостей интерфейса кремнийнанокристаллит и высокая температура эпитаксии. Снижение температуры эпитаксиального заращивания β-FeSi<sub>2</sub> до 500-550 <sup>0</sup>C позволило избежать выхода НК на поверхность образца при использовании подложки Si(111) (рисунок 12).

С использованием полученных данных по эпитаксиальному заращиванию высокоплотных островков  $CrSi_2$  был выращен трехпериодный образец, в котором НК дисилицида хрома сформированы методом твердофазной эпитаксии. На рисунке 13 *а*, *б* представлены фотографии ПЭМ поперечного среза этого образца и изображение НК  $CrSi_2$ , полученное с высоким разрешением. Нанокристаллиты  $CrSi_2$  в этом образце обнаружены в виде частиц сферической формы размером  $15\pm3$  нм. Кристаллическая структура НК, соответствующая дисилициду хрома  $CrSi_2$ , подтверждается данными



Рисунок 14. АСМ изображения поверхности образца имплантированного дозой хрома  $6 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> до (*a*) и после ИИО (*б*). Светлопольное планарное ПЭМ изображение образца, имплантированного Cr<sup>+</sup> с дозой  $3 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> после импульсного отжига (*в*).

ВРПЭМ (рисунок 13 б). Фурье-преобразование (рисунок 13 в), построенное от данного изображения, дает размеры параметров решетки *a*=0.443 нм и *c*=0.6173 нм, что соответствует напряженной на 3.2% в направлении [001] решетке CrSi<sub>2</sub>. При этом CrSi<sub>2</sub>(001)||Si(111) и CrSi<sub>2</sub>[010]||Si[112].

**Четвертая глава** посвящена экспериментальной апробации подхода к формированию эпитаксиальных слоев кремния на образцах, ионно-имплантированных хромом и железом, а также выращиванию нанокомпозитов с двумя типами НК методами молекулярно-лучевой эпитаксии для создания мультикаскадных детекторов с увеличенной чувствительностью в ближней инфракрасной области спектра.

В данной работе отличительной особенностью создания образцов с преципитатами полупроводниковых силицидов методом ионной имплантации является использование низкоэнергетических (40 кэВ) пучков ионов хрома и железа, что обеспечивает их неглубокое залегание (максимум концентрации металла  $\approx$ 37 нм от поверхности) и позволяет применять импульсный ионный отжиг, при котором происходит плавление кремния на глубину до 1 мкм [7].

Рассмотрим сначала результаты экспериментов по ионной имплантации Cr и импульсному ионному отжигу полученных структур. По данным АСМ, поверхность всех образцов после ионной имплантации хрома имеет однородную структуру с явными следами разупорядочения в виде мелкого рельефа (рисунок 14 *a*). 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 1.5×10<sup>10</sup> см<sup>-2</sup> для максимальной дозы. Данные островки расположены не на плоской, а на волнистой поверхности (темные и светлые участки на рисунке 14 б). 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 (не более 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>). Ячеистый состав поверхности после импульсного отжига также подтверждается данными ПЭМ на продольных срезах (рисунок 14 в). Предполагается, что ячейки на ПЭМ (колонны, вершины которых выглядят как островки на топографических изображениях АСМ)



Рисунок 15. (*a*) - АСМ изображения поверхности Si(111) имплантированного Cr<sup>+</sup> дозой  $6 \times 10^{15}$  см<sup>-2</sup> после отжига импульсным ионным пучком и заращивания кремнием толщиной 100 нм. (*б*) - спектр РДСУ (2<sup>0</sup>) отожженного образца, имплантированного хромом с дозой  $1.2 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. (*в*) - спектр КРС Si/CrSi<sub>2</sub>/Si(111) с дозой имплантированного хрома  $6 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> (кривая 1). Для сравнения приведен спектр монокристаллического кремния (кривая 2).

представляют собой монокристаллы кремния, разделенные тонкими стенками из наноразмерных преципитатов металлического силицида хрома и/или кластерами этого металла.

Для создания приборных структур на имплантированных образцах необходимо сильнолегированный эпитаксиальный вырастить слой кремния В условиях сверхвысокого вакуума. Поскольку ионная имплантация и молекулярно-лучевая эпитаксия выполнялись в разных экспериментальных установках, требовалось выполнение очистки поверхности от естественного окисла методом термического отжига в слабом потоке атомов кремния при температуре подложке 800-850 °C. Данный метод был нами ранее апробирован только на образцах, имплантированных ионами Эпитаксиальный слой кремния толщиной 100 нм железа. при температуре формирования 700 °C (рисунок 15 *a*) поверх имплантированных и отожженных образцов удалось вырастить только В случае дозы хрома не более 1×10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>, что связано с резко увеличивающимся рельефом имплантированного образца при росте имплантированной дозы.

Формирование поликристаллической фазы  $CrSi_2$  после импульсного отжига подтверждается данными рентгеновской дифракции под скользящим углом (РДСУ) при дозе имплантации хрома, равной  $1.2 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. На спектре рентгеновской дифракции (рисунок 15 б) обнаружены пики от  $CrSi_2$  для разных кристаллографических плоскостей. Данные комбинационного рассеяния света (КРС, рисунок 15 *в*), на которых присутствуют пики 352, 398 и 412 эВ, характерные для  $CrSi_2$ , также указывают на его присутствие в образце.

Изготовление нанокомпозитов, содержащих преципитаты силицидов с разной шириной запрещенной зоны для расширения спектральной чувствительности фотодиодов, было выполнено последовательной ионной имплантацией Fe<sup>+</sup> и Cr<sup>+</sup> с дозой  $1 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> на разную глубину путем изменения энергии имплантации от 20 до 80 кэВ, соответственно. Формирование контактного слоя к имплантированному образцу было



Рисунок 16. Зависимости коэффициента поглощения образца, имплантированного ионами железа и хрома, построенные для определения непрямых (0.3 и 0.53 эВ, a) и прямых (0.83 эВ,  $\delta$ ) межзонных переходов.



Рисунок 17. Зависимости коэффициента поглощения образца с нанокристаллитами CrSi<sub>2</sub> и β-FeSi<sub>2</sub>, сформированными реактивной и твердофазной эпитаксией, соответственно. (*a*) - непрямой, (*б*) - прямой межзонный переход.

выполнено эпитаксией p<sup>+</sup>-Si толщиной 600 нм при температуре 600 <sup>0</sup>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. Тем не менее, более половины поверхности занимает ровный эпитаксиальный слой. Моделирование оптических функций данного образца показало наличие непрямых переходов с энергией 0.3 и 0.53 эВ, характерных в этой части спектра для CrSi<sub>2</sub> (рисунок 16 *a*) и прямого перехода 0.83 эВ, связанного с поглощением в β-FeSi<sub>2</sub> (рисунок 16 *б*).

Встраивание в кремниевую матрицу нанокристаллитов дисилицида железа и хрома также было выполнено методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Для этого сформировали образец на кремнии Si(001), содержащий две пары слоев НК CrSi<sub>2</sub> и β-FeSi<sub>2</sub>. Исходя из ранее полученных данных об особенностях роста высокоплотных наноразмерных островков и их встраивании в кристаллическую матрицу, для роста силицидов использовали по 0.2 нм металла, при этом β-FeSi<sub>2</sub> формировали методом твердофазной эпитаксии, а CrSi<sub>2</sub> – реактивной эпитаксии. Разделяющие слои кремния толщиной 100 нм выращивали при температуре 650 °C, а заключительный контактный слой при 550 °C. В результате был получен образец с ровной поверхностью, среднеквадратическая шероховатость которой не превышала 0.4 нм. Формирование указанных силицидов в этом образце было подтверждено данными оптической зависимостях спектроскопии: соответствующих коэффициента на поглощения



Рисунок 18. Спектр фотолюминесценции, полученный при 5 К для структуры Si/ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si с разложением на два гауссовых пика 0.8 и 0.86 эВ (*a*). Температурное гашение интенсивности (б) и изменение положения этих пиков (*в*).

наблюдаются непрямой переход с энергией 0.3 эВ от  $CrSi_2$  (рисунок 17 *a*) и прямой 0.83 эВ от  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (рисунок 17 *б*).

В пятой главе обобщены данные по приборным свойствам сформированных нанокомпозитов со встроенными наноразмерными кристаллитами и преципитатами силицидов хрома, железа и магния: приводятся результаты регистрации фото и электролюминесценции, обсуждаются способы селективного легирования двумерных силицидов для увеличения эффективность термоэлектрического преобразования и анализ спектральной чувствительности нанокомпозитов на основе нанокристаллитов силицидов железа и хрома в ближнем инфракрасном диапазоне.

Спектр низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) нанокомпозита на основе  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, сформированного методом ионной имплантации (доза железа 1×10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>) с последующим импульсным ионным отжигом и заращенный эпитаксиальным слоем кремния толщиной 1.7 мкм, представлен на рисунке 18 *а*. Данный спектр хорошо аппроксимируется двумя гауссовыми кривыми с энергией пиков 0.8 и 0.86 эВ. На основе аналогичных спектров, снятых при температурах до 190 К, были построены зависимости интенсивности пиков от обратной температуры (рисунок 18  $\delta$ ). 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 18 *в*) зависимостью Варниша вида:

$$\Delta E_g = -\alpha T^2 / (\beta + T), \qquad (3)$$

где коэффициент а 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 а будет велика. В нашем случае а равно  $(2\pm0.4)\times10^{-4}$  эВ/К для пика 0.8 эВ и  $(9\pm2)\times10^{-4}$  эВ/К для 0.86 эВ. Полученные результаты энергии активации температурного гашения ФЛ и коэффициента электрон-фононной связи хорошо согласуются с данными [8], где β-FeSi<sub>2</sub> синтезировался при энергии имплантации 100-200 кэВ, и было показано, что люминесценция в области 0.86 эВ обеспечивается дислокационной составляющей D2, а



Рисунок 19. (*a*) - спектры ЭЛ нанокомпозита, сформированного методом ТФЭ; измерения проводились в прямом смещении при различных температурах. (*б*) - аппроксимация температурной зависимости интегральной интенсивности ЭЛ.

в области 0.8 эВ – излучательной рекомбинацией в преципитатах дисилицида железа.

Мезадиод, созданный из 8-ми периодной структуры на основе нанокристаллитов β-FeSi<sub>2</sub>, сформированных методом твердофазной эпитаксии 0.1 нм Fe на Si(001) продемонстрировал интенсивную электролюминесценцию (ЭЛ) при комнатной температуре (рисунок 19 *a*). Хорошо видно, что зарегистрированный спектр при всех температурах разделяется на две полосы с максимумами интенсивности около 0.84 и 0.95 эВ. 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 [9]. В тоже время форма полосы 0.84 эВ от температуры практически не зависит.

Используя температурную зависимость интегральной интенсивности электролюминесценции (рисунок 19 б) была рассчитана энергия активации процесса затухания ЭЛ, учитывающая один температурно-активируемый процесс (формула Ванье-Мотта):

$$I = I_0 / (1 + C_1 exp(-E_a/kT)).$$
(4)

Энергия активации температурного гашения электролюминесценции оказалась равной  $E_a=25.3 \pm 0.1$  мэВ.

Несмотря на то, что положение максимума низкоэнергетической полосы 0.84 эВ в спектрах ЭЛ структур с НК, сформированных вторым методом близка к положению полосы D1, обусловленной люминесценцией дислокаций, эта полоса связана с рекомбинацией носителей заряда в НК  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. 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 [10], в нашем случае повышение температуры вплоть до 300 К приводит лишь к небольшому уменьшению интенсивности полосы ЭЛ 0.84 эВ. Оценка внешней квантовой эффективности  $\eta$  диодных структур со встроенными НК  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> для I = 200 мА (4 А/см<sup>2</sup>) дала  $\eta = 8 \times 10^{-5}$  % при 7 К. Увеличение температуры приводит к уменьшению квантовой эффективности до величины  $\eta = 1.2 \times 10^{-5}$  % при 300 К.



Рисунок 20. Зависимость логарифма электропроводности от обратной температуры (*a*) и коэффициента термоэдс от температуры (*б*) для чистой подложки, нелегированного и легированного сурьмой Mg<sub>2</sub>Si.

Современные конструкции батарей термоэлектрических преобразователей включает два плеча с разным типом электропроводности. В связи с этим необходимо иметь в наличии термоэлектрические материалы n- и p-типа. Известно, что силицид магния Mg<sub>2</sub>Si является хорошим термоэлектриком, однако исследований термоэлектрических свойств при встраивании его в кремниевую матрицу в виде нанокристаллитов не проводилось. Кроме того, для получения n-типа Mg<sub>2</sub>Si необходимо выполнить легирование данного силицида. В настоящей работе данная задача решалась путем использования сурьмы в качестве легирующей примеси. Селективное легирование нанокристаллитов Mg<sub>2</sub>Si выполнялось из поверхностной реконструкции Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30<sup>0</sup>-Sb, сформированной перед реактивной эпитаксией магния. Таким образом легирование силицида происходило во время его формирования. Протекание данного при помощи Оже-электронной спектроскопии процесса контролировалось И спектроскопии характеристических потерь энергии электронами. Наличие характерных для Mg<sub>2</sub>Si пиков с энергиями около 9 и 14 эВ подтверждает формирование этого силицида, а пики сурьмы с энергиями 388 и 466 эВ на спектрах Оже свидетельствуют о присутствии Sb в образце.

На рисунке 20 приведены данные измерения проводимости и коэффициента термоэдс для легированного и нелегированного Mg<sub>2</sub>Si и чистой подложки кремния. Видно, что проводимость и термоэдс во всем исследованном интервале температур в образцах с Mg<sub>2</sub>Si больше, чем в кремнии. Добавление сурьмы еще больше увеличивает эти параметры, таким образом можно говорить об эффективном легировании данных образцов. Расчет фактора мощности

$$PF = \alpha^2 \times \sigma, \tag{5}$$

где  $\alpha$  - коэффициент термоэдс, а  $\sigma$  – электропроводность, дает при 500 К для величину 3.03, 10.3 и 66.96 мкВт/К<sup>2</sup>м для кремния, нелегированного и легированного Mg<sub>2</sub>Si, 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.



Рисунок 21. Зависимость проводимости (*a*), коэффициента термоэдс (*б*) и фактора мощности (*в*) от температуры для чистой подложки, нелегированного и легированного алюминием нанокомпозита на основе HK CrSi<sub>2</sub>.

Аналогичный подход был применен увеличению термоэлектрической К эффективности нанокомпозитов на основе НК CrSi<sub>2</sub>. В этом случае была сделана попытка создания р-типа термоэлемента, для чего образец легировали с использованием ПР Si(001)-(2×2)-Al, содержащей около 0.05 нм алюминия, который является легирующей примесью р-типа для CrSi<sub>2</sub>. Результаты электрических измерений для легированного и нелегированного трехпериодного образца наряду с подложкой кремния приведены на рисунке 21. При температуре 480 К нелегированные трехпериодные нанокомпозиты толщиной 600 нм на основе НК CrSi<sub>2</sub>, выращенные на подложке р-типа, эффективный термоэлектрический имеют 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.

С учетом того, что измеренные термоэлектрические параметры образцов являются эффективными, т.е. включающими в себя вклад как от эпитаксиального слоя с HK CrSi<sub>2</sub> толщиной около 600 нм (или около 100 нм для образца с Mg<sub>2</sub>Si) и подложки толщиной 350 мкм, и принимая во внимание высокую теплопроводность кремния, можно предположить, что действительный фактор мощности наших образцов на 2-3 порядка выше.

Продемонстрирована возможность расширения спектрального диапазона кремниевых фотодиодов в области ближней инфракрасной области (0.6 – 0.9 эВ) при использовании узкозонных полупроводников (дисилицидов хрома и железа), внедренных в р-область кремниевого р-п перехода фотодиодов в виде преципитатов или нанокристаллитов с малыми размерами. Внедрение β-FeSi<sub>2</sub> в образцы дает прирост фотоответа в области энергии 0.85 эВ, в то время как присутствие CrSi<sub>2</sub> в виде напряженных нанокристаллитов увеличивает чувствительность в районе 0.65 эВ и менее. Влияние количества периодов встроенных НК β-FeSi<sub>2</sub> на интенсивность фотоответа хорошо заметно из сравнения восьмипериодного образца с дисилицидом железа и двухпериодного с силицидами железа и хрома. Видно, что в обоих случаях наличие нанокристаллитов β-FeSi<sub>2</sub> приводит к подъему спектра в области энергии 0.85 эВ (рисунок 22 *a*). Однако в случае восьмипериодного образца этот подъем больше,



Рисунок 22. Сравнение фотоответа выращенных структур при охлаждении до 120 К в режиме холостого хода (*a*). На графиках обозначены: 1 – восьмипериодная структура со встроенными НК β-FeSi<sub>2</sub>; 2 - двухпериодная структура со встроенными НК β-FeSi<sub>2</sub> и CrSi<sub>2</sub>; 3 – ионно-имплантированная железом и хромом структура; 4 – меза-диод, выполненный из образца сравнения. (*б*) – фотоответ двухпериодной структуры со встроенными НК β-FeSi<sub>2</sub> и CrSi<sub>2</sub> и CrSi<sub>2</sub> в режиме фототока.

чем у двухпериодного. При этом разница в интенсивности фотоответа составляет 5 раз, что очень близко к разнице в количестве содержащегося в восьми и двухпериодных образцах дисилицида железа.

По сравнению с кремниевым фотодиодом, как при комнатной температуре, так и при охлаждении (рисунок 22 *a*), наибольшее увеличение чувствительности в диапазоне 0.6-0.9 эВ обнаружено в восьмипериодной структуре Si/ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>\_NCs/Si/.../Si (1000 раз при 120 K). Двухпериодный образец Si/ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>\_NCs/Si/CrSi<sub>2</sub>\_NC/Si(111) также при всех температурах проявляет расширение спектрального диапазона (200 раз при 120 K). Фотодиод на основе ионно-имплантированного железом и хромом нанокомпозита характеризуются увеличением фотоответа только при понижении температуры (10 раз при 120 K). Расчет внешнего квантового выхода охлажденной до 120 K двухпериодной структуры с НК  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> и CrSi<sub>2</sub> по формуле

$$\eta = I_{ph} \cdot h\nu / P_{opt} , \qquad (6)$$

где  $I_{ph}$  – фототок, hv – энергия фотона,  $P_{opt}$  – оптическая мощность, дает величину 2% при энергии 0.9 эВ (рисунок 22 б).

#### ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Экспериментально определены режимы формирования высокоплотных массивов наноостровков силицидов железа и хрома на поверхности Si(111) и Si(001) с концентрацией не менее 10<sup>9</sup> см<sup>-2</sup>, латеральными размерами 30-100 нм и высотой 2-9 нм.

2. Развит подход к формированию монолитных нанокомпозитов со встроенными нанокристаллитами силицидов железа и хрома, образующихся при эпитаксиальном заращивании предварительно сформированных наноостровков. Определены особенности встраивания НК в кремниевую матрицу и показана возможность выращивания многопериодных нанокомпозитных материалов на их основе, в том числе включающих нанокристаллиты разных силицидов.

26

3. Осуществлено селективное легирование нанокомпозитных материалов на основе НК Mg<sub>2</sub>Si и CrSi<sub>2</sub> 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 1×10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>.

5. Исследования оптических и электрофизических свойств нанокомпозитов со встроенными нанокристаллитами полупроводниковых силицидов показали, что: (1) характер спектров поглощения нанокомпозитов с двумя силицидами определяется вкладом каждого из них в области энергий, соответствующих ширине запрещенной зоны данного силицида; (2) многократное селективное легирование кремниевых нанокомпозитов с использованием поверхностных реконструкций сурьмы или алюминия позволяет создать материалы п- и р-типа проводимости с увеличенным на порядок фактором мощности; (3) проводимость в нанокомпозитах при температурах выше 300 К определяется инжекцией носителей через гетеробарьер HK/кремний; (4) переходы дырок между локализованными состояниями на гетерогранице HK CrSi<sub>2</sub>/Si и кремнием р-типа проводимости обеспечивают транспорт дырок в нанокомпозите при температурах 20-40 К с энергией активации 17 мэВ; (5) неоднородность распределения заряженных HK CrSi<sub>2</sub> 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 нанокомпозитов со встроенными нанокристаллитами железа или преципитатами В качестве дисилицида светоизлучающих структур. Такие нанокомпозиты демонстрируют фотолюминесценцию в области 0.8 эВ с суммарным вкладом от преципитатов  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> и дислокаций, которые характеризуются различными энергиями активации затухания ФЛ - 71 мэВ и 15 мэВ, соответственно. Электролюминесценция кремниевых меза-диодов со встроенными мультислоями НК β-FeSi<sub>2</sub> с общей толщиной осажденного железа 2.4 нм, выращенных твердофазной эпитаксией в р-слое кремния поверх р-п перехода, имеет внешний квантовый выход порядка 1.2×10<sup>-5</sup> %.

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 Si/ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/.../Si до трех порядков при 120 К по сравнению с кремниевым диодом. Внешняя квантовая эффективность фотопреобразователя с НК  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> и CrSi<sub>2</sub> при 120 К составляет 2% при энергии 0.9 эВ.

27

# ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

#### Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. 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.

2. 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)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}/30^{\circ}$  LEED pattern // Applied Surface Science. — 2000. — 1-4 : V. 166. — P. 113-118.

3. 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. — V. 175-176. — P. 223-229.

4. Galkin N.G., Goroshko D.L., Gouralnik A.S., Polyarnyi V.O., Louchaninov I.V., Vavanova S.V. Formation and transport properties of Si(111)/ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si nanocluster structures // e-Journal of Surface Science and Nanotechnology. — 2005. — V. 3. — P. 97-106.

5. 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  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystallites // Journal of Applied Physics. — 2006. — 7 : V. 100. — P. 074313.

6. Галкин Н.Г., Турчин Т.В., Горошко Д.Л., Доценко С.А., Плехов Е.Д., Чередниченко А.И. Формирование наноразмерных островков CrSi<sub>2</sub> на Si(111)7х7 и покрывающих эпитаксиальных слоев кремния в гетероструктурах Si(111)/нанокристаллиты CrSi<sub>2</sub>/Si // Журнал технической физики. — 2007. — 8 : Т. 77. — С. 120-126.

7. 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.

8. 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.

9. 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/ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si heterostructures fabricated by Fe ion implantation and Si MBE // Journal of Physics D-Applied Physics. — 2007. — V. 40. — P. 5319–5326.

10. 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 CrSi<sub>2</sub> nanocrystallites grown in a silicon matrix // Journal of Physics-Condensed Matter. — 2007. — 50 : V. 19. — P. 506204.

11. 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/ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si heterostructures fabricated by Fe ion implantation and Si MBE // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. — 2007. — V. 6669. — P. 66691G1-66691G11.

12. Галкин Н.Г., Турчин Т.В., Горошко Д.Л. Влияние толщины слоя хрома на морфологию и оптические свойства гетероструктур Si(111)/нанокристаллиты CrSi<sub>2</sub>/Si(111) // Физика твердого тела. — 2008. — 2 : Т. 50. — С. 345-353.

13. 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.

14. Galkin N.G., Goroshko D.L., Polyarnyi V.O., Chusovitin E. A., Korobtsov V.V., Balashev V.V., Khang Y., Dozsa L., Gutakovsky 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.

15. Galkin N.G., Goroshko D.L., Dotsenko S.A., Turchin T.V. Self-organization of CrSi<sub>2</sub> nanoislands on Si(111) and growth of monocrystalline silicon with buried multilayers of CrSi<sub>2</sub> nanocrystallites // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. — 2008. — V. 8. — P. 557-563.

16. 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. — Т. 11. — С. 353-360.

17. Goroshko D.L, Galkin N.G., Fomin D.V., Gouralnik A.S., Vavanova S.V. An investigation of the electrical and optical properties of thin iron layers grown on the epitaxial  $Si(111)-(2\times2)$ —Fe phase and on an  $Si(111)7\times7$  surface // Journal of Physics-Condensed Matter. — 2009. — V. 21. — P. 435801.

18. Goroshko D.L., Galkin N.G., Gouralnik A.S. Electrical Properties of Thin Iron Films Grown on Clean Si(100) and on Si(100)-c( $4\times12$ )-Al Surface Phase // e-Journal of Surface Science and Nanotechnology. — 2009. — V. 7. — P. 167-172.

19. Goroshko D.L., Galkin N.G., Gouralnik 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.

20. 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/CrSi<sub>2</sub>/Si(111) // Журнал технической физики. — 2010. — 7 : Т. 80. — С. 122-130.

21. Goroshko D.L., Galkin K.N., Galkin N.G. Influence of Si(111) $\sqrt{3x}\sqrt{3}$ -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.

22. 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<sub>2</sub> layers in Si by ion implantation and pulsed annealing // Physics Procedia. — 2011. — V. 11. — P. 43–46.

23. Galkin N.G., Chusovitin E.A., Galkin K.N., Goroshko D.L., Shamirzaev T.S. Approach to a creation of silicon-silicide smart materials for silicon-based thermoelectronics and photonics // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. — 2012.
— V. 8409. — P. 84091W1-84091W11.

24. 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  $\mu$ m light-emitting silicon diode with embedded  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystallites // Applied Physics Letters. — 2012. — V. 101. — P. 163501.

25. 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 CrSi<sub>2</sub> nanocrystallites in plane (111) of silicon // Physica Status Solidi (b) DOI: 10.1002/pssb.201349209.

26. 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.

27. Galkin N.G., Goroshko D.L., Chusovitin E.A., Galkin K.N., Dotsenko S.A. Siliconsilicide quasi-zero dimensional heterostructures for silicon based photonics, opto- and thermoelectronics // Physica Status Solidi C. — 2013. — 12 : V. 10. — P. 1670-1676.

#### Патенты

28. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А. Светоизлучающий элемент // Патент на полезную модель — №117044; опубл. 10.06.2012, Бюл. №16.

29. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А. Светоизлучающий элемент // Патент на полезную модель — №117716; опубл. 27.06.2012, Бюл. №18.

30. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А. Светоизлучающий элемент // Патент на полезную модель — №120287; опубл. 10.09.2012, Бюл. №25.

31. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А. Способ создания светоизлучающего элемента // Патент на изобретение — №2485631; опубл. 20.06.2013, Бюл. №17.

32. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А. Способ создания светоизлучающего элемента // Патент на изобретение — №2485632; опубл. 20.06.2013, Бюл. №17.

33. 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.

34. 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.

35. 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.

36. 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.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Leong D., Harry M., Reeson K., Homewood K. A silicon/iron-disilicide light-emitting diode operating at a wavelength of 1.5 mkm // Nature. — 1997. — V. 387. — P. 686-688.

2. Borisenko V. Semiconducting silicides. — Berlin : Springer-Verlag, 2000. — C. 346.

3. 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.

4. Sahimi M. On the relationship between the critical exponents of percolation conductivity and static exponents of percolation // J. Phys. A - Math. Gen. — 1984. — T. 17. — C. L601.

5. Bellani V., Guizzetti G., Marabelli F., Piaggi A., Borghesi A., Nava F., Antonov V.N., Antonov Vl.N., Jepsen O., Andersen O.K., Nemoshkalenko V.V. Theory and experiment on the optical properties of CrSi<sub>2</sub> // Phys. Rev. B. — 1992. — V. 46. — P. 9380-9389.

6. Porter N.A., Marrows C.H. Linear magnetoresistance in n-type silicon due to doping density fluctuations // Sci. rep. — 2012. — V. 2:565. — P. 1-5.

7. Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Теруков Е.И., Кудоярова В.Х., Weiser G., Kuehne H. Импульсный синтез слоев β-FeSi<sub>2</sub> на кремнии, имплантированном ионами Fe+ // ФТП. — 2001. — Т. 35. — С. 1320-1325.

8. Maeda Y., Terai Y., Itakura M., Kuwano N. Photoluminescence properties of ion beam synthesized  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> // Thin Solid Films. — 2004. — V. 461. — P. 160-164.

9. Davies G. The optical properties of luminescence centres in silicon // Phys. Rep. — 1989. — V. 176. — P. 83.

10. Yu X., Seifert W., Vyvenko O. F., Kittler M., Wilhelm T., Reiche M. A pure 1.5 mkm electroluminescence from metal-oxide-silicon tunneling diode using dislocation network // Appl. Phys. Lett. — 2008. — V. 93. — P. 041108.

## Горошко Дмитрий Львович

# Полупроводниковые нанокомпозиты на основе

### кремния и силицидов

Автореферат

Подписано к печати "20" декабря 20	13 г. Усл. п.л. 1,6.	Уч. изд. л. 1,3
Формат 60×84/16.	Тираж 110.	Заказ 5.

Издано ИАПУ ДВО РАН. 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5. Отпечатано участком оперативной печати ИАПУ ДВО РАН. 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5.