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 2013 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) **16**

1.1 Процессы формирования наноразмерных островков силицида железа на кремнии **17**

1.2 Процессы самоорганизации наноостровков $CrSi_2$ на кремнии **30**

1.3 Влияние поверхностной реконструкции Si(111)-$3 \times 3/30°$-Cr на формирование островков полупроводникового дисилицида железа **39**

1.4 Влияние поверхностной реконструкции Si(111)-(2x2)-Fe на свойства тонких пленок железа **42**

1.4.1 Формирование упорядоченных поверхностных фаз Fe на Si(111) 45

1.4.2 Формирование поверхностной фазы Si(111)-(2x2)-Fe и ее морфология 53

1.4.3 Транспортные свойства ПФ Si(111)-(2x2)-Fe 57

1.4.4 Морфология, электрические и оптические свойства слоев Fe, осажденных при комнатной температуре на ПР Si (111)-(2 x 2)-Fe 59

1.5 Влияние поверхностной реконструкции Al-Si(100) на электрические свойства тонких покрытий железа **68**

Выводы по главе **82**

ГЛАВА 2. ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ДИСИЛИЦИДОВ ЖЕЛЕЗА И ХРОМА В КРЕМНИЕВОЙ МАТРИЦЕ ПРИ ЗАРАЩИВАНИИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫМ КРЕМНИЕМ **85**

2.1 Кремниевые нанокомпозиты со встроенными нанокристаллитами β-$FeSi_2$ **85**

2.1.1 Встраивание дисилицида железа в виде наноразмерных кристаллитов в эпитаксиальный слой кремния 85

2.1.2 Изучение заращивания кремнием островков β-$FeSi_2$, сформированных на модифицированной поверхности Si(111) 105

2.2 Нанокомпозитные кремниевые структуры на основе дисилицида хрома **109**

2.2.1 Изучение процесса встраивания островков $CrSi_2$ в кремний с ориентацией поверхности (111) ... 109

2.2.2 Формирование эпитаксиального слоя кремния поверх высокоплотных островков $CrSi_2$, сформированных на Si(001) 130

Выводы по главе **140**

ГЛАВА 3. ФОРМИРОВАНИЕ МОНОЛИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ β-$FESI_2$ И $CRSI_2$ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ **142**

3.1 Формирование монолитных гетероструктур на основе β-$FeSi_2$ методом молекулярно-лучевой эпитаксии **142**

3.1.1 Влияние ориентации подложки на структуру нанокомпозитов на основе β-$FeSi_2$ 143

3.1.2 Механизм миграции нанокристаллитов дисилицида железа в гетероструктуре кремний/(НК β-$FeSi_2$)/кремний 160

3.2 Многопериодные нанокомпозиты на основе дисилицида хрома: миграция нанокристаллитов в объеме кремния **173**

Выводы по главе **177**

ГЛАВА 4. МНОГОПЕРИОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ С ДВУМЯ ТИПАМИ КРИСТАЛЛИТОВ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ И ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ **180**

3.1 Влияние импульсного отжига на ионно-имплантированные гетероструктуры **183**

3.2 Формирование и свойства гетероструктур Si/$CrSi_2$/Si(111), полученных методом ионной имплантации **192**

3.3 Формирование и свойства нанокомпозитов, содержащих преципитаты силицидов с разной шириной запрещенной зоны **198**

Выводы по главе **200**

ГЛАВА 5. ПРИБОРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИЛИЦИДОВ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА И МАГНИЯ **201**

5.1 ФЛ свойства ионно-имплантированных образцов с преципитатами β-$FeSi_2$ **201**

5.2 Электролюминесценция нанокомпозитов со встроенными в кремний нанокристаллитами β-$FeSi_2$ **206**

5.3 Расширение спектральной чувствительности НГС на основе силицидов хрома и железа для создания эффективных фотопреобразователей в ближней ИК области **215**

5.4 Формирование силицида магния, легированного с помощью поверхностной реконструкции Si(111)√3x√3-R30^0-Sb 226

5.5 Термоэлектрические свойства гетероструктур со встроенными нанокристаллитами полупроводниковых силицидов 234

Выводы по главе 238

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ 242

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 широко распространенные и нетоксичные силициды железа, хрома и магния обладают неоспоримым преимуществом перед полупроводниками на основе арсенида галлия и соединений теллура. Кроме того, традиционная кремниевая технология с учетом значительного 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 кристаллических решеток подложки и пленки, так и различной их симметрией. Сопрягающие буферные слои в настоящее время успешно применяются для некоторых полупроводников, однако не являются универсальным способом 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 преодоления несоответствия размеров кристаллических решеток за счет создания напряженных нанокристаллитов в матрице.

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. Примечательным следствием такого упругого встраивания должно являться изменение зонной энергетической структуры силицида из-за появления нового, отличного от релаксированного, периода решетки в нанокристаллитах (НК) силицида, а также - значительные изменения оптических и электрических свойств как самих НК, так и кремний-силицидных нанокомпозитов, созданных на их основе.

Основным методом формирования преципитатов и сплошных слоев, в частности, полупроводникового дисилицида железа β-$FeSi_2$ в кремнии, для потенциального применения в оптоэлектронике в качестве излучателя света в области 1.5-1.6 мкм применялся метод ионной имплантации в кремниевую монокристаллическую подложку [1]. В данном подходе для синтеза β-$FeSi_2$ требовалась финишная операции высокотемпературного (до 900 ^{0}C) и длительного (до 20 часов) отжига с целью рекристаллизации активной области светоизлучающих структур, что может привести к существенной деградации параметров других элементов в случае интеграции их на одном кристалле с излучателем на основе β-$FeSi_2$. Формирование полупроводниковых силицидов в виде НК, встроенных в кремниевую матрицу методом молекулярно-лучевой эпитаксии позволит преодолеть это затруднение.

Данный класс полупроводниковых материалов является принципиально новым для кремниевой микро- и наноэлектроники; на момент начала данной работы не были определены подходы к его созданию и не исследованы особенности оптических и электрических свойств, а также не показана возможность использования таких материалов 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 механизм заращивания эпитаксиальным 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 многопериодных 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 p-слое кремниевого p-n перехода.

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

1. Установлено, что на монокристаллическом кремнии возможно самоформирование островков дисилицида железа и хрома с латеральными размерами от 30 до 100 нм и высотой от 2 до 9 нм с концентрацией не менее 1×10^9 см$^{-2}$. При одинаковых условиях формирования на поверхности 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)-c(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 наноостровков дисилицида железа и хрома позволяет получить в кремниевой матрице упруго и бездефектно встроенные нанокристаллиты этих силицидов с размерами 5-15 нм.
3. Выращенные образцы нанокомпозитов, содержащих как НК β-$FeSi_2$, так и $CrSi_2$, характеризуются поглощением в ближнем инфракрасном диапазоне, вклад в который дают прямые переходы с энергией 0.83 эВ в β-$FeSi_2$ и непрямые с энергий 0.33 эВ в $CrSi_2$.
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)-√3x√3-R30^o-Sb, соответственно.

5. Обнаружено увеличение концентрации и уменьшение подвижности 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, а падение подвижности – с дополнительным рассеянием на гетерограницах НК-кремний.
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 25К и магнитном поле 4 Тл. В диапазоне температур от 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 кремниевых светодиодов с мультислоями (4-8) НК β-$FeSi_2$ в p-слое кремния, сформированных твердофазной эпитаксией, наблюдается вплоть до комнатной температуры в диапазоне энергий 0.70-1.05 эВ и определяется вкладами от β-$FeSi_2$ и примесно-дислокационных комплексов.
8. При температуре 480 К нелегированные трехпериодные нанокомпозиты 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) нанокомпозитные образцы на основе встроенных НК $CrSi_2$ и β-$FeSi_2$ 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 β-$FeSi_2$, 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-$FeSi_2$; (2) на Si(111) и при скорости осаждения кремния до 20 нм/мин НК β-$FeSi_2$ 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 ^{0}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 $CrSi_2$ зафиксировано 20-ти кратное увеличение эффективного фактора мощности 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$^{-2}$. Меза-

диоды на основе мультислойных нанокомпозитов с НК β-$FeSi_2$ проявляют интенсивную электролюминесценцию в области 0.8-0.85 эВ при комнатной температуре в результате излучательной рекомбинации в НК этого дисилицида. Обнаружен новый механизм проводимости в слоях высокоплотных НК $CrSi_2$, заращенных вдоль плоскости Si(111), заключающийся в прыжковом характере движения носителей заряда в кремниевой зоне проводимости или валентной зоне, и выражающийся в малой энергии активации этого процесса и высокой подвижности. Показана возможность формирования нанокомпозитов, содержащих нанокристаллиты или преципитаты различных силицидов, как методом молекулярно-лучевой эпитаксии, так и 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. На защиту выносятся следующие научные положения:

1. Распределение нанокристаллитов в эпитаксиальных нанокомпозитах на основе мультислоев полупроводниковых силицидов железа и/или хрома 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 β-$FeSi_2$, сформированные твердофазной эпитаксией на Si(111) или Si(001), упруго и бездефектно 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 β-$FeSi_2$ в кремнии сжаты на 2.7% в направлении [100].

3. Электронная структура нанокомпозитов со встроенными НК как β-$FeSi_2$, так и $CrSi_2$, характеризуются непрямым межзонным переходом с энергий 0.33 эВ в НК $CrSi_2$ и прямым межзонным переходом с энергией 0.83 эВ в β-$FeSi_2$ 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 нанокомпозите 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 с величинами до 600% при температуре 25 К и магнитном поле 4 Тл.
5. Многократное селективное легирование кремниевых нанокомпозитов 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 за счет увеличения электропроводности и термоэдс.
6. Широкий пик электролюминесценции (0.70-1.05 эВ) при комнатной температуре из кремниевых светодиодов со встроенными в p-слой кремния мультислоями (4-8) НК β-$FeSi_2$, сформированных твердофазной эпитаксией, определяется вкладами от НК дисилицида железа и примесно-дислокационных комплексов.
7. Увеличение фотоотклика в ближней инфракрасной области спектра (0.60-1.0 эВ) кремниевых фотодиодов обеспечивается последовательным встраиванием в p-слой кремниевого p-n перехода НК или преципитатов $CrSi_2$ и/или β-$FeSi_2$.

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. 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 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 28 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 спланировано, подготовлено и проведено большинство экспериментальных работ по формированию образцов и исследованию их свойств. Он принимал участие в работе на всех этапах получения и анализа экспериментальных данных и написании статей. Вклад соавторов в публикациях 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. И. Баталов и Р.М. Баязитов выполняли работы по ионной имплантации и ионному отжигу. Спектры люминесценции гетероструктур 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. Сотрудники лаборатории оптики и электрофизики ИАПУ ДВО РАН, кандидаты физ.-мат. наук М.А. Маслов, С.В. Ваванова, С.А. Доценко принимали участие в проведении 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 255 страниц, включая 101 рисунок, 13 таблиц и список литературы.

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)

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 свои 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 нашей работе были опробованы несколько технологий формирования полупроводникового дисилицида железа, основанных на молекулярно-лучевом осаждении атомов адсорбата в условиях сверхвысокого вакуума [2], [3]. Первая

технология 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 ^{0}C (реактивная эпитаксия). При такой температуре железо интенсивно реагирует с атомами подложки, формируя β-$FeSi_2$. Вторая технология включает адсорбцию железа на кремнии при комнатной температуре, после чего образец прогревают при температуре 630 ^{0}C 20 мин, в результате чего так же получается β-$FeSi_2$ (твердофазная эпитаксия). Третья технология является комбинацией первых двух с небольшими изменениями, заключающимися в том, что реактивная эпитаксия выполняется при температуре 375 ^{0}C (образуется моносилицид железа). После этого на него добавочно осаждается тонкий слой кремния при комнатной температуре с последующим прогревом при 475 ^{0}C в течение 2 мин.

1.1 Процессы формирования наноразмерных островков силицида железа на кремнии

Основное внимание при формировании первой серии образцов было уделено выращиванию островков β-$FeSi_2$ на кремниевых подложках с ориентацией поверхности (001) 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 определ енный интерес в связи с возможным получением результатов, отличающихся от Si(001).

Параметры образцов, полученных с использование каждой технологии, 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-$FeSi_2$.

Таблица 1. Основные параметры незаращенных образцов с островками полупроводникового дисилицида β-$FeSi_2$.

Образец	Подложка/тип проводимости	Технология	Порция Fe, нм	Скорость осаждения Fe, нм/мин	Доп. отжиг, ^{0}C/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 каждую технологию отдельно.

Технология 1. Формирование полупроводникового дисилицида железа методом реактивной эпитаксии осуществляется при температуре подложки 475 ^{0}C – по данным многочисленных исследований эта температура является оптимальной для выращивания такой фазы [Suemasu T., Fujii T., Takakura K., Hasegawa F. "Dependence of photoluminescence from *β*-$FeSi_2$ and induced deep levels in Si on the size of *β*-$FeSi_2$ balls embedded in Si crystals" // Thin Solid Films, V. **381** (2001) pp.209–213.; Suemasu T., Fujii T., Tanaka M., Takakura K., Iikura Y., Hasegawa F. "Fabrication of p-Si/*β*-$FeSi_2$ balls/n-Si structures by MBE and their electrical and optical properties" // Journal of Luminescence, V.**80** (1999) pp.473—477. Suemasu T., Fujii T., IIKURA Y., Takakura K., Hasegawa F. "Photoluminescence from Reactive Deposition Epitaxy (RDE) Grown *β*-$FeSi_2$ Balls Embedded in Si Crystals" // Jpn. J. Appl. Phys., V.**37** (1998) pp.L1513–L1516.]. Осаждение 6-13 нм железа при таких условиях с последующим

заращиванием кремнием дает шарообразные кристаллиты размером 100-1000 нм. Использование существенно меньших порций железа должно привести к формированию кристаллитов нанометрового размера с напряженной решеткой, что обеспечит их бездефектное встраивание в кремний.

Прежде всего, рассмотрим процесс формирования массивов наноразмерных островков полупроводникового дисилицида железа на подложке с ориентацией поверхности (111).

Реактивная эпитаксия 0.2 нм железа на Si(111) привела к формированию двух типов островков с малой плотностью (рисунок 1). При таком покрытии отличительной особенностью островков является их вытянутость вдоль преимущественного направления, которое было определено как [110]. На поверхности кремния (111) существует три эквивалентных ориентации такого направления. Наблюдаемое выстраивание островков только вдоль одной из них вероятно связано с преимущественной ориентацией кремниевых террас. Формирование двух типов (больших и малых) островков коррелирует со случаем осаждения железа на поверхность (111). 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-$FeSi_2$ на такой поверхности. Вполне закономерно, что плотность получившихся на (111) островков меньше, чем на (001), поскольку у них выросли средние размеры, а 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.

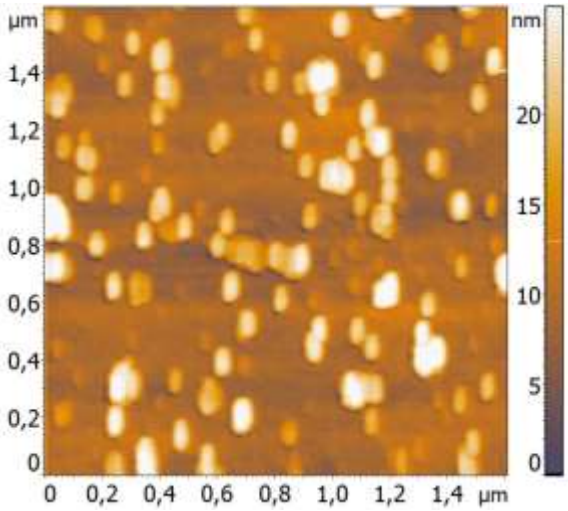


Рисунок 1. АСМ изображение поверхности образца №1 с островками β-$FeSi_2$, сформированными на Si(111) по первой технологии.

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

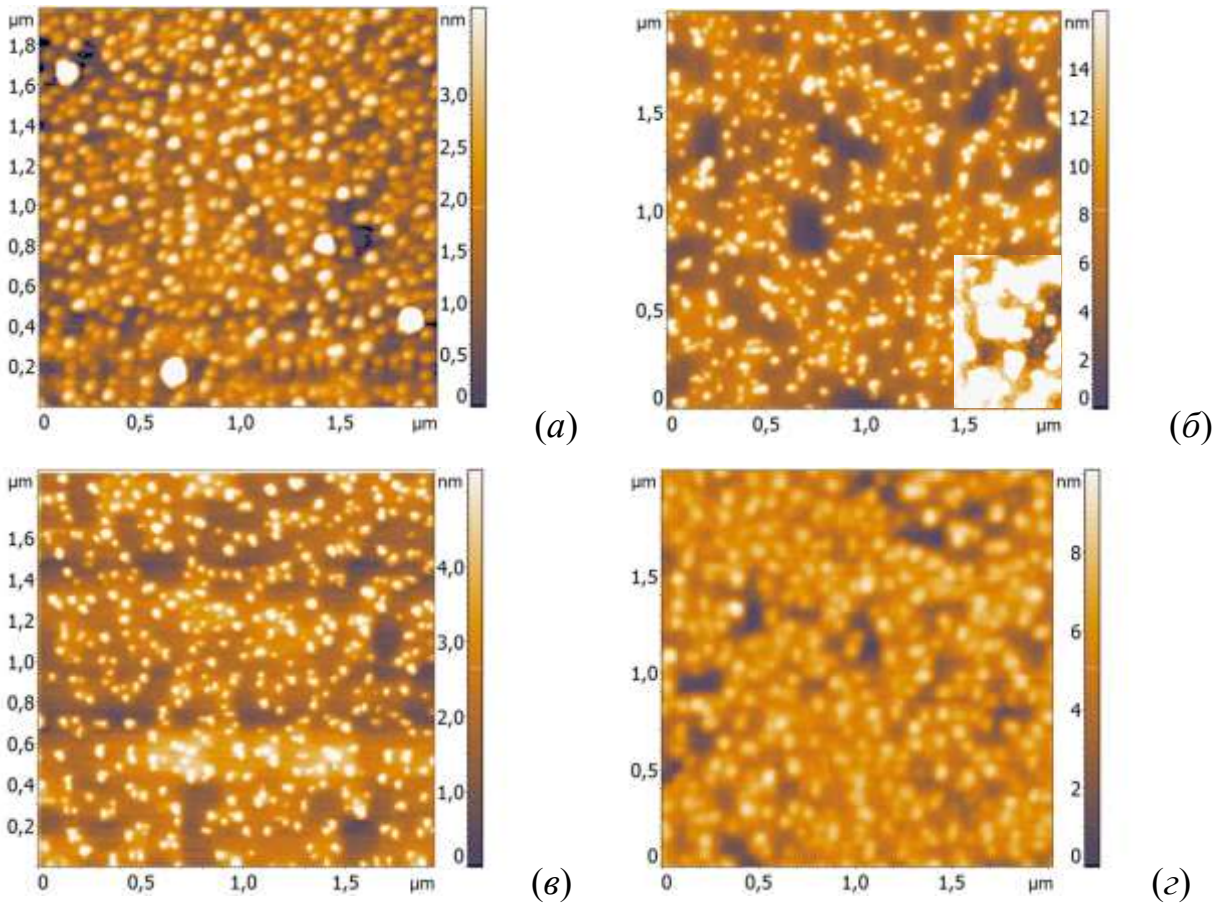


Рисунок 2. Изображение поверхности образцов после осаждения 0.8 нм железа с разной скоростью при температуре 475 ^{0}С. (*а*) – образец №2; (*б*) – образец №3, в правом нижнем углу контрастом выделены мелкие островки; (*в*) – образец №4; (*г*) – образец №5.

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 до 5 островков. 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 2 *б* и *в*. В обоих случаях крупные островки получились

примерно одинаковых размеров 59-65 нм и плотности 8.2-8.7×10^9 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, 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 2 *г*. Хорошо видно, что крупные островки с латеральным размером 50 нм и концентрацией 7×10^9 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 первой технологии выполнялись при скорости осаждения железа не более 3 нм/мин.

В связи с тем, что впоследствии планировалось закрывать выращенные островки слоем эпитаксиального кремния (покрытия хорошего качества были получены при температурах 500-750 ^{0}C [Sunohara T., Kobayashi K., Suemasu T. "Epitaxial growth and characterization of Si-based light-emitting Si/b-FeSi2 film/Si double heterostructures on Si(001) substrates by molecular beam epitaxy" // Thin Solid Films, V.**508** (2006), pp. 371–375; Suemasu T., Fujii T., Takakura K., Hasegawa F. "Dependence of photoluminescence from β-$FeSi_2$ and induced deep levels in Si on the

size of β-$FeSi_2$ balls embedded in Si crystals" // Thin Solid Films, V. **381** (2001) pp.209–213]) 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 β-$FeSi_2$ на Si(001) в рамках первой технологии подготовили образцы №6 и 7 которые после осаждения железа при 475 ^{0}C кратковременно отжигались при 800 и 700 ^{0}C, 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 3 *а,* образец №6) с плотностью, троекратно превышающую плотность островков на неотожженном образце (рисунок 2 *б*, образец №3). Наиболее вероятной причиной увеличения плотности является коалесценция мелких островков, замеченных на образце №3. 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 ^{0}C в течении 2 мин (рисунок 3 *б*) привели к формированию массива островков с двумя преимущественными размерами (таблица 2). Крупные островки с латеральными размерами 50 нм и плотностью 5×10^9 см$^{-2}$ очевидно являются результатом коалесценции более мелких. Плотность мелких островков с латеральными размерами 37 нм и высотой 2 нм составляет 6×10^{10} 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.

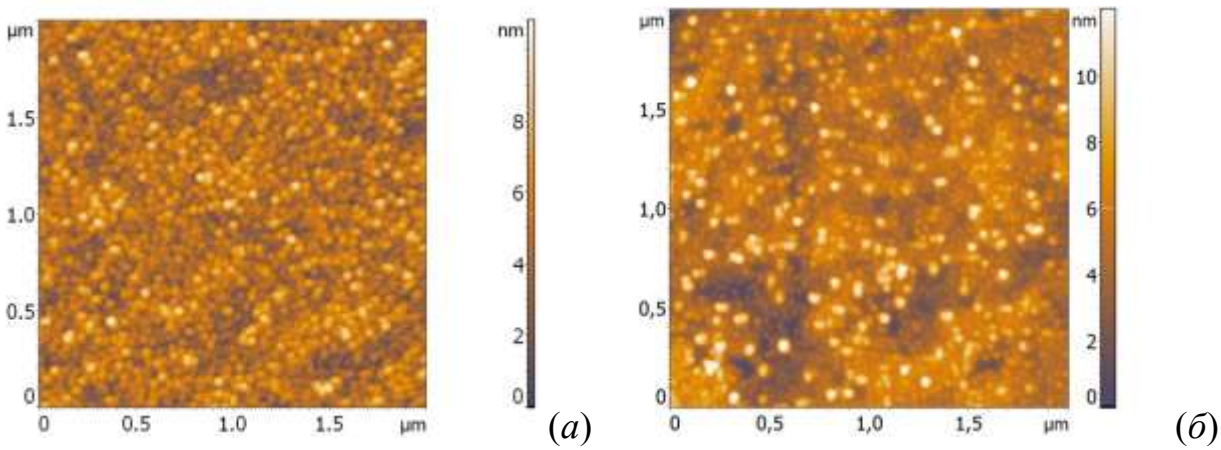


Рисунок 3. АСМ изображение поверхностей образцов с островками β-$FeSi_2$, дополнительно отожженных в течение 2 мин. (*а*) - №6, T=800 ^{0}C; (*б*) - №7, T=700 ^{0}C.

Технология 2. Твердофазное формирование островков β-$FeSi_2$ выполнялось путем осаждения 0.2 нм железа на подложку при комнатной температуре с последующим прогревом в течение 20 мин при 630 ^{0}C. АСМ изображение поверхности образца №8, подготовленного таким способом представлено на рисунке 4. 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$^{-2}$.

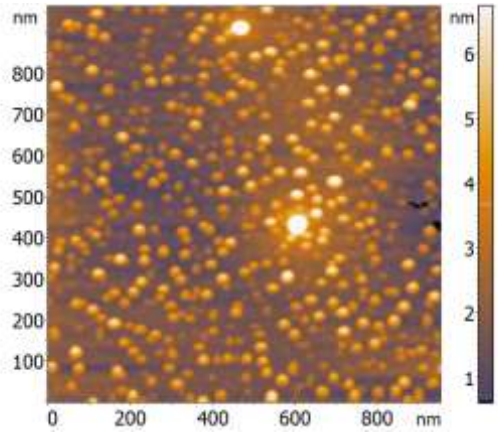


Рисунок 4. АСМ изображение поверхности образца №8 (подложка Si(100)), подготовленного по второй технологии: d_{Fe}=0.2 нм, $T_{отжига}$=630 ^{0}C, $t_{отжига}$=20 мин.

Результат формирования островков β-$FeSi_2$ по второй технологии 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 5 *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. Наличие двух типов островков на поверхности (111) указывает на повторную 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 по второй технологии и аналогичного образцу №9, но дополнительно отожженному в течение 2 мин при 750 ^{0}C (рисунок 5 *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 длинной 50-100 нм. Хорошо заметна 60^0 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 [4]. Вероятно, перемещающиеся ступени увлекают за собой островки β-$FeSi_2$, 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 [5], что на поверхности (111) минимальное рассогласование решеток β-$FeSi_2$ и кремния получается когда β-$FeSi_2$[010] или [001]||Si[110], что и наблюдается на рисунке 5 *б*. Относительно короткий по продолжительности отжиг (2 мин), возможно, оказался недостаточен для коалесценции всех островков, поэтому на поверхности наблюдается некоторое количество малых островков.

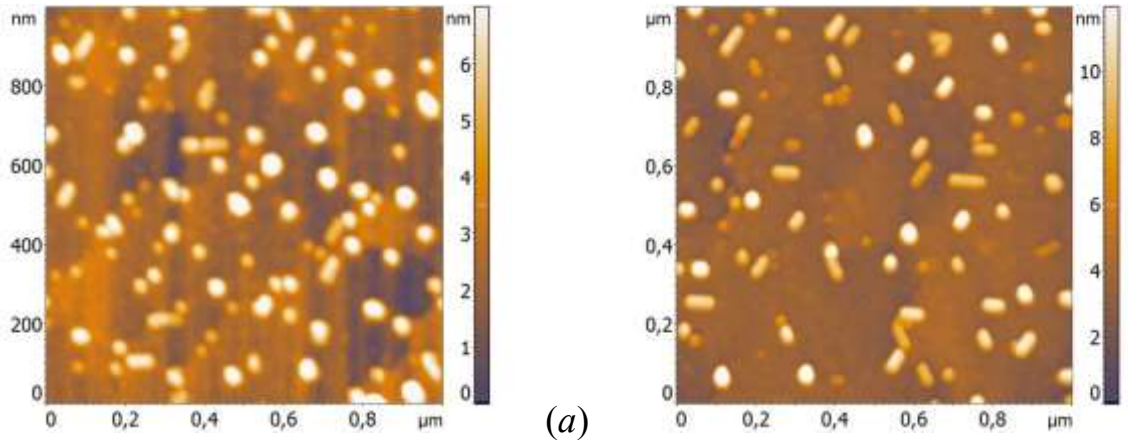


Рисунок 5. АСМ изображение поверхностей образцов с островками β-$FeSi_2$, сформированных на Si(111) по второй технологии: (*а*) - №9, (*б*) - №10. Образец на рисунке (*б*) аналогичен (*а*), но был дополнительно отожжен в течение 2 мин при 750 ^{0}C.

Технология 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 ^{0}C подложку осадили 0.2 нм железа (реактивная эпитаксия), после чего при комнатной температуре дополнительно нанесли 0.2 нм кремния и отожгли в течении 2 минут при 475 ^{0}C (твердофазная эпитаксия). Отличие двух образцов состояло в том, что по завершении процедуры формирования силицида, образец №12 подвергся двухминутному отжигу при температуре 700 ^{0}C. Предпосылки для применения такой совмещенной технологии заключались в следующем: предполагалось, что на этапе реактивной эпитаксии железа на поверхности

образуется моносилицид железа [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, том **77**, вып. 12, (2007) с. 55-60.; Chrost J., Hinarejos J.J., Segovia P., Michel E.G., Miranda R. "Iron silicides grown on Si(100): metastable and stable phases" // Surf. Sci., V.**371**, (1997) pp. 297-306.; 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, V.**74** (2006) p.155406.]. Последующее осаждение кремния и отжиг должны перевести моносилицид в дисилицид в виде островков с высокой плотностью.

На рисунке 6 *а* представлено АСМ изображение поверхности образца №11. На поверхности наблюдаются островки β-$FeSi_2$ 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 с диаметром 30 нм, высотой 1 нм. На рисунке 6 *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 рефлексами (1×1).

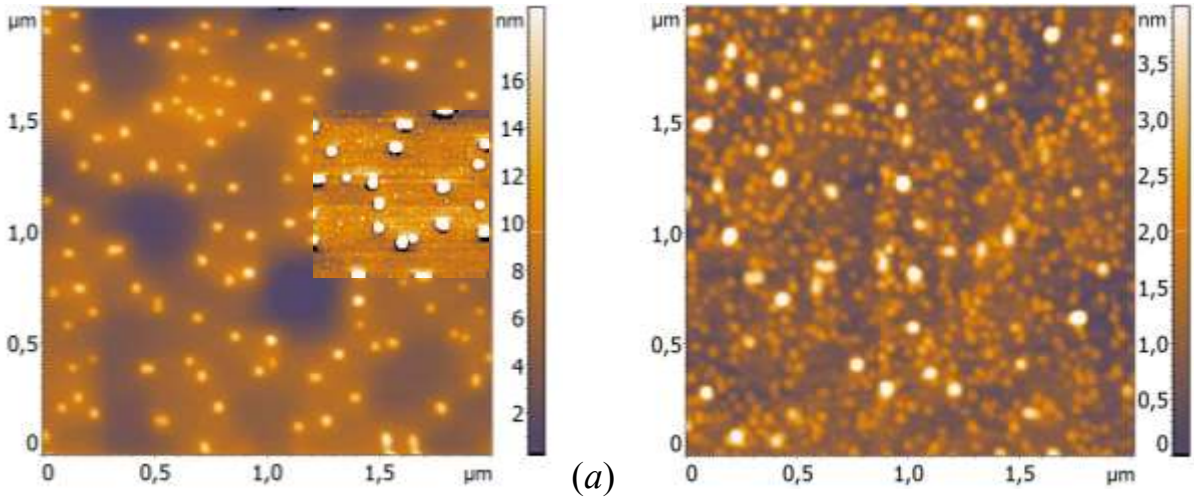


Рисунок 6. АСМ изображение поверхности образца №11 после формирования β-$FeSi_2$ по третьей технологии (*а*) и образца №12 после дополнительного отжига при 700 ^{0}C в течение 2 мин (*б*). Оттененная область на (*а*) иллюстрирует наличие мелких островков с высокой плотностью на ровных участках поверхности.

Изображение на рисунке 6 *б* иллюстрирует поверхность образца №12 – аналогичного образцу №11, но с дополнительным отжигом при 700 ^{0}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. Появившиеся более мелкие представляют собой массив наноразмерных островков β-$FeSi_2$ (средние латеральные размеры 45 нм, высота 1 нм, плотность 1.2×10^{10} см$^{-2}$). Фон, наблюдавшийся на картине ДМЭ от такой поверхности, совпадает с отсутствием упорядочения, которое продемонстрировано методом АСМ.

Таблица 2. Основные параметры поверхности образцов с островками β-$FeSi_2$, сформированных по разным технологиям.

Образец	Подложка	Технология	Скорость осаждения Fe, нм/мин	Fe, нм	Средний латеральный размер островков, нм	Средняя высота островков, нм	Концентрация островков, $\times10^8$ 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

По данным электронной Оже-спектроскопии показано, что островки полупроводникового дисилицида железа по первой технологии (реактивная эпитаксия) формируются в достаточно широком диапазоне толщин осажденного железа. Наилучшие характеристики массива островков (минимальные размеры и максимальная плотность) на поверхности Si(001) получаются при скорости осаждения железа не более 3 нм/мин. Исследование влияния дополнительного отжига образцов при температуре эпитаксии кремния показало, что использование стандартной порции 0.8 нм приводит к коалесценции островков и уменьшению их плотности, однако осаждение 0.2 нм железа и отжиг при 700 ^{0}C дает максимальную плотность островков среди всех изученных образцов (№7, таблица 2).

С учетом полученных данных формирование островков по второй технологии (твердофазная эпитаксия) на Si(001) выполнялось осаждением 0.2 нм железа со скоростью 0.25 нм/мин. В результате был получен высокоплотный массив островков β-$FeSi_2$ с характеристиками, близкими к наилучшим (№8, таблица 2).

Использование как первой так и второй технологии формирования островков полупроводникового дисилицида железа на кремнии с ориентацией поверхности (111) по сравнению с (001) дает при одинаковых условиях более крупные островки с меньшей плотностью. Предполагается, что это связано с повышенной диффузионной подвижностью на данной поверхности как атомов железа так и островков дисилицида.

Третья технология, так же как и первые две, позволяют сформировать на поверхности монокристаллического кремния (001) массив наноразмерных островков полупроводникового дисилицида железа с плотностью не менее чем 10^{10} см$^{-2}$. Необходимо отметить, что такую плотность островков можно получить только после дополнительного отжига образца при температуре эпитаксиального формирования покрывающих слоев кремния.

1.2 Процессы самоорганизации наноостровков $CrSi_2$ на кремнии

По данным теоретических расчетов [6] [V. Bellani, G. Guizzetti, F. Marabelli, A. Piaggi, A. Borghesi, F. Nava, V.N. Antonov, V1.N. Antonov, O. Jepsen, O.K. Andersen, V.V. Nemoshkalenko. Phys. Rev. B 46, 9380 (1992). R.W. Fathauer, P.J. Grunthaner, T.L. Lin, K.T. Chang, J.H. Mazur, D.N. Danielson. J. Vac. Sci. Tecnhol. B 6, 708 (1988).] и экспериментальных исследований [P. Wetzel, C. Pirri, J.C. Peruchetti, D. Bolmont, G. Gewinner. Solid Sate Commun. 65, 1217 (1988). [5] N.I. Plusnin, N.G. Galkin, V.G. Lifshits. Surf. Rev. Lett. 2, 439 (1995).] 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 [N.I. Plusnin, N.G. Galkin, V.G. Lifshits. Surf. Rev. Lett. 2, 439 (1995)] предложили способ получения пленок этого силицида с преимущественной ориентацией, что позволило сформировать тонкие эпитаксиальные пленки $CrSi_2$(0001) А-типа на Si(111) [N.G. Galkin, T.V. Velitchko, S.V. Skripka, A.B. Khrustalev. Thin Solid Films 280, 211 (1996). [7] N.G. Galkin, A.M. Maslov, A.V. Konchenko. Thin Solid Films 311, 230 (1997).]. 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 напряжениями, возникающими при эпитаксиальном росте: кристаллическая решетка $CrSi_2$ в пленке А-типа повернута

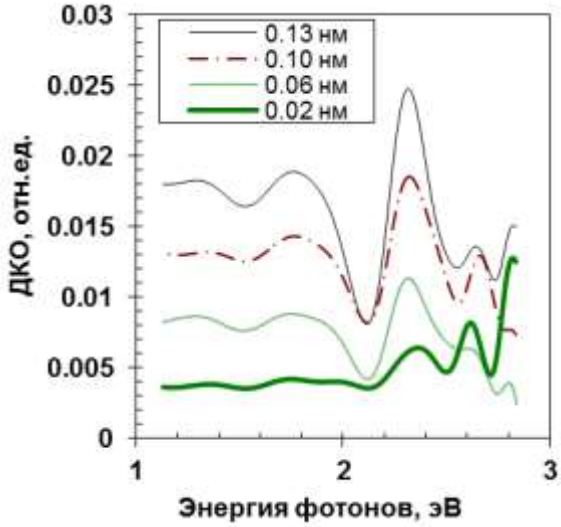
относительно решетки кремния на 30^0 и отличается от нее на 0.1%. Наличие в таких пленках некоторого количества $CrSi_2$ B-типа с ориентацией решетки, совпадающей с кремниевой, не позволяет выращивать толстые эпитаксиальные пленки A-типа и, соответственно, гетероструктуры на их основе.

Исследование начальных стадий осаждения хрома на подогретую поверхность кремния (111) методом сканирующей туннельной микроскопии было выполнено в [7], где авторы показали, что до покрытий хрома 0.008-0.032 нм, осажденного на Si(111) при температуре 450-550 ^{0}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 и может быть использовано в новых приборах.

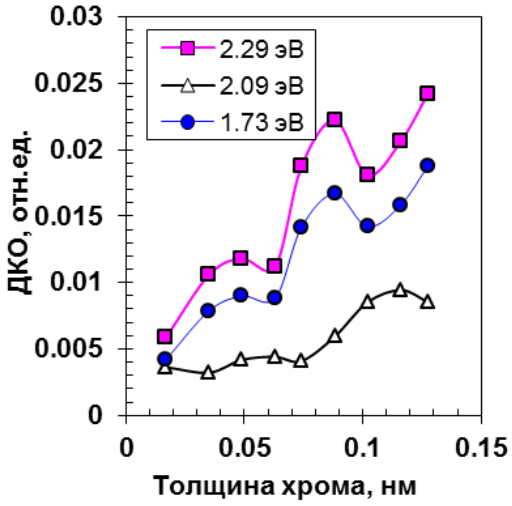
В данном разделе приводятся результаты экспериментов по формированию и исследованию свойств образцов гетероструктур на основе дисилицида хрома $CrSi_2$, сформированного в виде нанокристаллитов, встроенных в кремний с ориентацией поверхности Si(111) [8; 9]. Хром напылялся из эффузионной ячейки на атомарно-чистую поверхность кремния, температура которой поддерживалась равной 500 ^{0}C, со скоростью 0.017-0.023 нм/мин до толщины 0.01-0.18 нм. Получившиеся островки дисилицида хрома заращивались кремнием методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Для этого на образец, прогретый до 700-750 ^{0}C, со скоростью 3-4 нм/мин напыляется кремний толщиной 20-100 нм. Многопериодные образцы формировались повторением процедур формирования островков и их заращивание кремнием несколько раз.

Начальные стадии формирования массива высокоплотных островков силицида хрома 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 [Dotsenko S.A., Galkin N.G., Gouralnik A.S., Koval L.V. // Surface Sci. and Nanotechnology. 205. N 3. P. 113-119.], которая содержит информацию об оптических переходах: их энергии и силе осцилляторов.



(*а*)



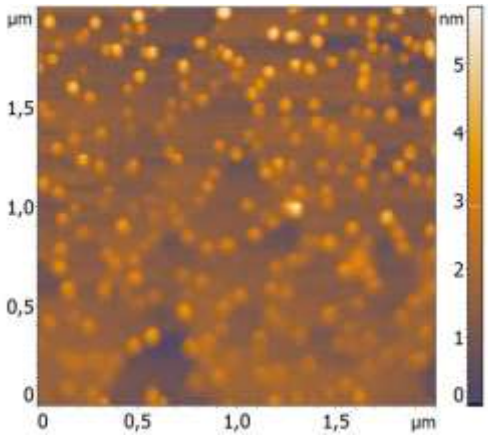
(*б*)

Рисунок 7. (*а*) - спектр дифференциального коэффициента отражения при различных толщинах хрома, напыленного при температуре 500 ^{0}C. (*б*) - дифференциальный коэффициент отражения в зависимости от толщины осажденного хрома при некоторых энергиях.

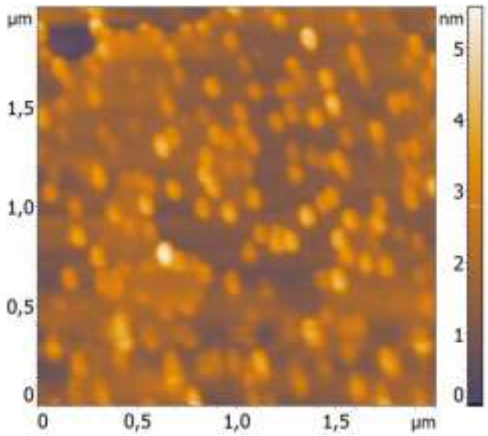
На рисунке 7 *а* представлены спектры ДКО, зарегистрированные при разных толщинах осажденного хрома. Видно, что при толщине 0.063 нм и более на кривых появляются хорошо различимые пики при 1.3, 1.7 и 2.3 эВ, которые соответствуют межзонным оптическим переходам в энергетической структуре $CrSi_2$ [6]. 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 7 *б*) соответствует двумерному росту $CrSi_2$ на Si(111)7×7, что коррелирует с результатами СТМ исследований в [7]. После резкого

увеличения ДКО при толщине 0.08-0.09 нм второй диапазон умеренного роста дифференциального коэффициента отражения наблюдается при толщинах более 0.1 нм (рисунок 7 *б*), что соответствует началу объемного разрастания островков $CrSi_2$.

Морфология поверхности кремния со сформированными на нем по описанной выше технологии островками $CrSi_2$ была изучена на двух образцах с толщинами хрома 0.12 и 0.18 нм (рисунок 8 *а, б*). При толщине слоя хрома 0.12 нм на поверхности кремния сформировались островки $CrSi_2$ круглой формы с плотностью $4\text{-}5\times10^9$ 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 8 *б*), а увеличились их латеральные размеры до 50-100 нм и островки приобрели овальную форму и одинаковую ориентацию относительно подложки. 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 2D островков $CrSi_2$ и формирование плоских 3D островков $CrSi_2$ после их кристаллизации со средней высотой около 2 нм, что соответствует 6 монослоям в направлении [0001] в кристаллической решетке дисилицида хрома или трем постоянным решетки $CrSi_2$ в том же направлении [6].



(*а*)



(*б*)

Рисунок 8. АСМ изображения поверхности Si(111) с островками $CrSi_2$, выращенными методом реактивной эпитаксии хрома на подложку при температуре 500 ^{0}C. Толщина осажденного хрома составляет 0.12 нм (*а*) и 0.18 нм (*б*).

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 заращивания островков силицида проводится при температуре 750 ^{0}C, 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 $CrSi_2$, которые дополнительно отжигались при температуре 750 ^{0}C. На рисунке 9 *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 4×10^9 см$^{-2}$ (рисунок 9 *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, сформированном с использованием 0.1 нм хрома дополнительный отжиг при температуре 750 ^{0}C привел к уменьшению латеральных размеров и увеличению высоты островков при сохранении их плотности.

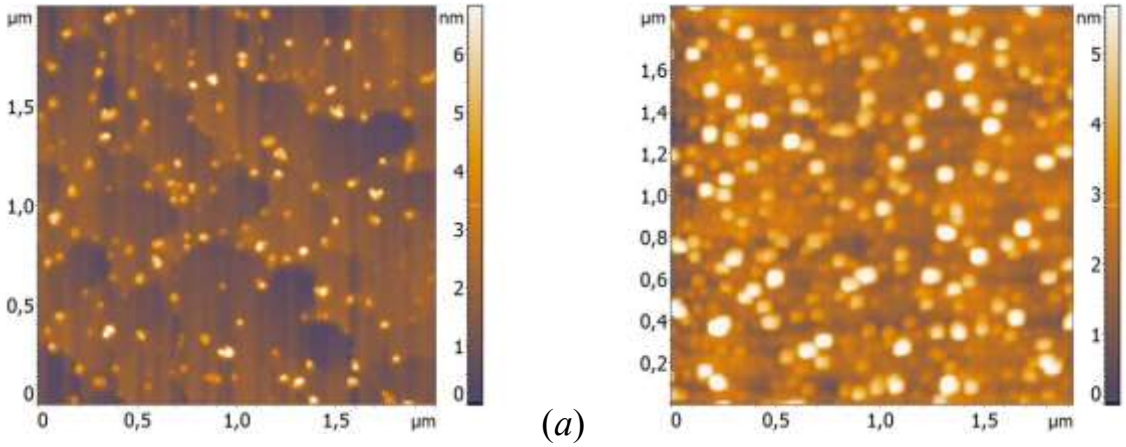


Рисунок 9. АСМ изображения поверхности образцов с островками $CrSi_2$, сформированными при температуре 500 ^{0}C и дополнительно отожженными при температуре 750 ^{0}C в течение 2 мин. Толщина хрома составляет 0.1 нм (*а*) и 0.6 нм (*б*).

В случае формирования островков с использованием покрытия хрома 0.6 нм после дополнительного отжига при 750 ^{0}C наблюдается примерно 2–3 кратное увеличение плотности островков (8-12×10^9 см$^{-2}$) и их латеральных размеров (до 30-60 нм). Высота островков остается на уровне 3-7 нм. При этом часть островков при одинаковых латеральных размерах имеет заметно меньшую высоту (рисунок 9 *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 Si(111)) в процессе реактивной эпитаксии совместно с дополнительным отжигом при температуре 750 ^{o}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 ^{0}C, либо после осаждении 0.1 нм хрома при 500 ^{0}C и дополнительного кратковременного отжига при 750 ^{0}C. 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 нм наблюдается увеличение плотности и латеральных размеров островков дисилицида хрома, но и в этом случае не менее 50% поверхности образца свободно от островков. Для проверки возможности формирования эпитаксиальных покрывающих слоев кремния на такой поверхности проведены соответствующие ростовые эксперименты, результаты которых будут представлены в следующих разделах.

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 заращивания их эпитаксиальным кремнием.

В этих экспериментах островки силицида хрома формировались на Si(001) двумя методами. Первый – реактивная эпитаксия при температуре 500 ^{0}C, а второй – твердофазная эпитаксия при температуре 550 ^{0}C в течение 20 мин. В обоих случаях использовалось 0.2-0.4 нм хрома, осаждаемого со скоростью 0.2 нм/мин.

На рисунке 10 представлены АСМ изображения поверхностей образцов с островками дисилицида хрома, выращенными методами реактивной и твердофазной эпитаксии 0.4 нм хрома.

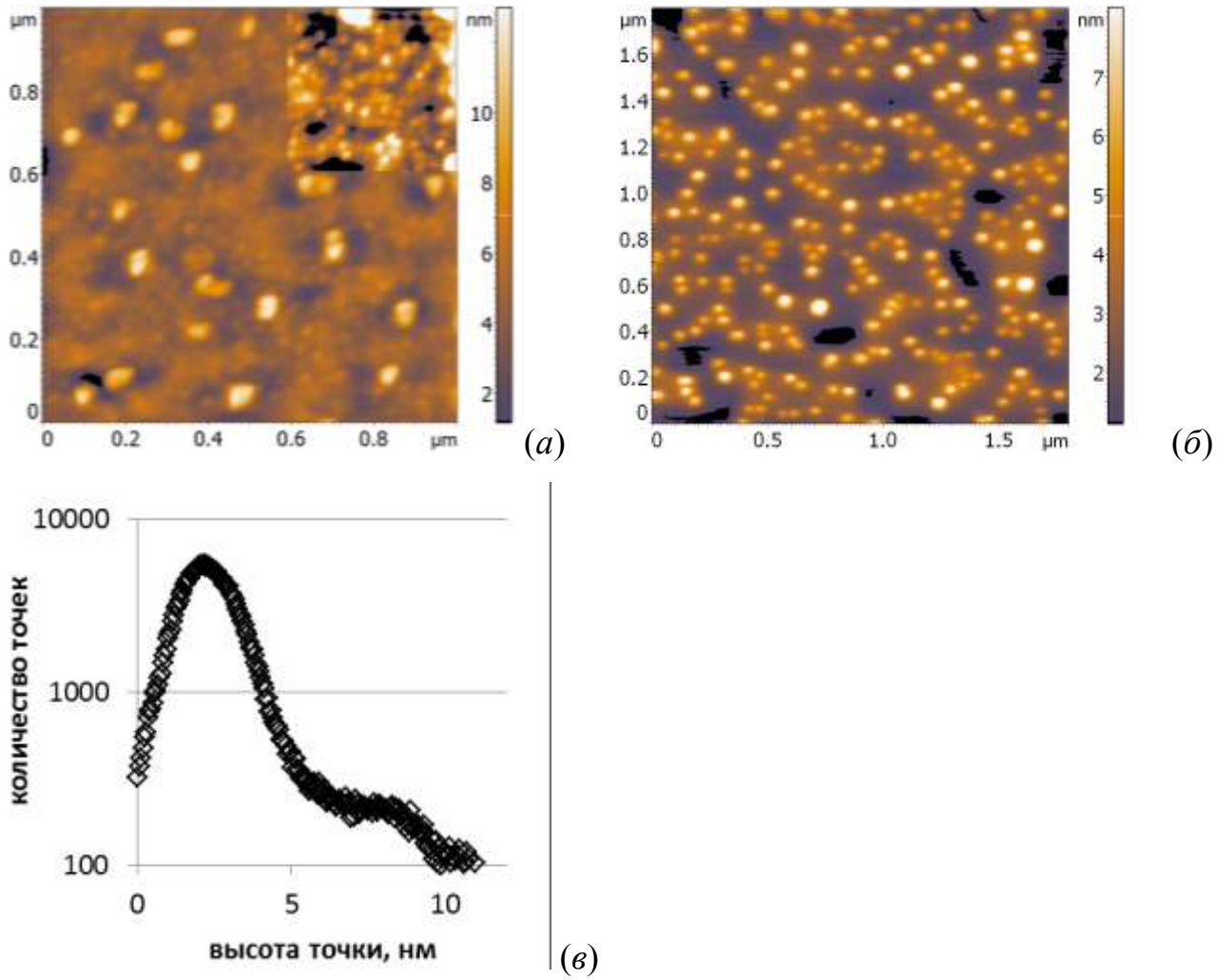


Рисунок 10. АСМ изображения поверхностей образцов с островками дисилицида хрома, выращенными методами реактивной (*а*) и твердофазной (*б*) эпитаксии 0.4 нм хрома. Вставка на (*а*) иллюстрирует наличие массива высокоплотных островков с малыми размерами. (*в*) – распределение высот на изображении (*а*), отражающее наличие двух типов островков с разными размерами.

В обоих случаях на образцах наблюдаются островки дисилицида хрома, что подтверждается спектрами ХПЭЭ (рисунок 11). После формирования островков объемный пик кремния на спектре образца сдвигается в сторону больших энергий на 0.6 эВ, что по данным [луняков] указывает на перераспределение электронных плотностей в результате прошедшей реакции силицидообразования.

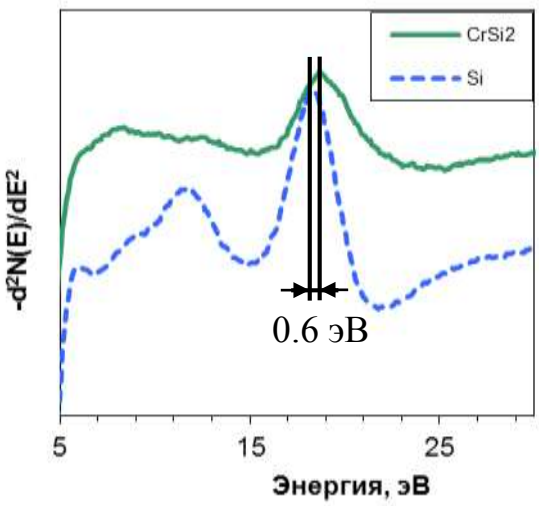


Рисунок 11. Спектры характеристических потерь энергии электронами от атомарно-чистой подложки (кривая Si) и от поверхности со сформированными островками дисилицида хрома (кривая CrSi2).

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 10 *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 10.

	Тип островка	Плотность островков, $\times 10^9$ 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

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

Особую важность представляет изучение влияние предварительно сформированных поверхностных реконструкций на процессы зарождения островков β-$FeSi_2$. 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 [Y. Takagi , A. Nishimura, A. Nagashima, J. Yoshino Formation of iron silicide nanodots on Si(1 1 1)–sqrt3xsqrt3Ag Surface Science 514 (2002) 167–171] было показано, что пассивация поверхности атомами серебра Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$Ag позволяет получить плотность островков силицида железа Fe_3Si на уровне 3-8$\times 10^{11}$ см$^{-2}$. В данном исследовании для этих целей мы использовали упорядоченную поверхностную реконструкцию, созданную субмонослойными покрытиями атомов хрома [10].

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 ^{0}C. Картина ДМЭ от такой поверхности отражала сверхструктуру 7×7 с более яркими, чем на чистой поверхности, рефлексами. Предполагается, что при этом получается сверхтонкий моносилицид хрома [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) Vo. 2 No. 4 Pt. p. 439 - 449] (далее данная реконструкция буден 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 ^{0}C в течение 0.5 мин. Данная реконструкция имела картину ДМЭ с рефлексами $\sqrt{3} \times \sqrt{3}/30°$ и по данным [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) Vo. 2 No. 4 Pt. p. 439 - 449] представляет собой тонкий силицид хрома (далее $\sqrt{3}$Cr). Формирование островков дисилицида железа на этих поверхностях выполнялось по технологии реактивной эпитаксии путем осаждения 0.2 нм железа при температуре 475 ^{0}C.

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 12 *а*) показал, что концентрация островков составляет около 5×10^9 см$^{-2}$. Основная особенность полученных островков – это их прямоугольная форма, которая означает кристаллизацию островков. Латеральные размеры островков составляют 50-70 на 100-130 нм, а средняя высота – 8 нм.

Осаждение железа на $\sqrt{3}$Cr привело к полному разупорядочению поверхности, что отразилось в полном исчезновении рефлексов ДМЭ. На рисунке 12 *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

два сорта островков: малые и большие. Приблизительно вдвое увеличилась средняя высота островков, так что объем силицида, в ходящий в состав всех островков, остался таким же, как и при осаждении железа на (7×7)-Cr. По данным сканирующей туннельной микроскопии [Utas O.A., 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) Vo. 596 No. 1-3 Pt. p. 53 - 60] поверхностная реконструкция Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}/30°$-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 $\sqrt{3}$Cr. Такой вывод подтверждается данными ДМЭ, картина которой представляла собой только фон.

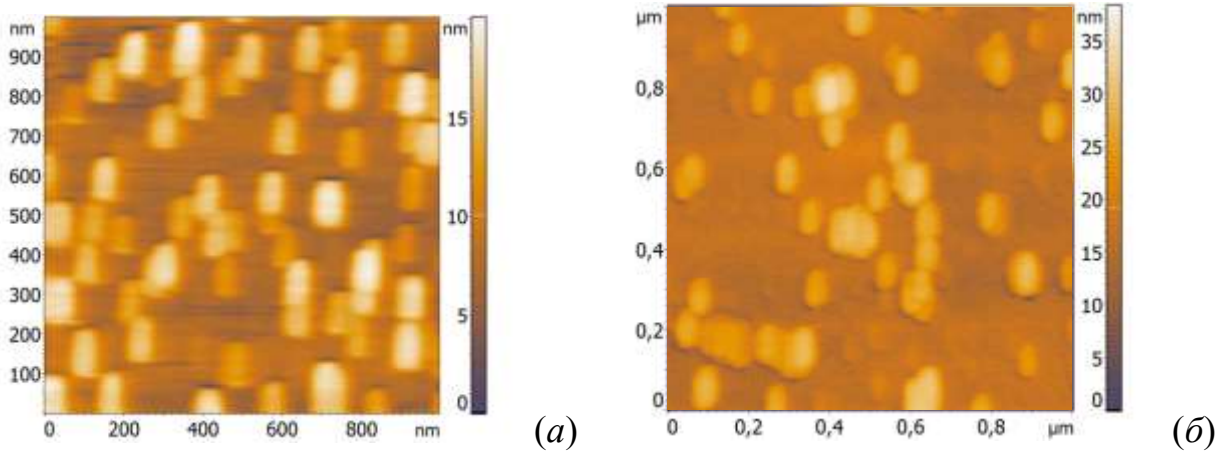


Рисунок 12. АСМ изображение островков β-$FeSi_2$ на модифицированной поверхности кремния (7×7)-Cr (*а*) и $\sqrt{3}$Cr (*б*).

Сводные данные по размерам и концентрации островков β-$FeSi_2$, сформированных при реактивной эпитаксии 0.2 нм железа на атомарно чистом кремнии Si(111)-7×7, а также поверхностях (7×7)-Cr и $\sqrt{3}$Cr представлены в таблице 4. Видно, что минимальные размеры островков и их максимальная концентрация получается при осаждении железа на атомарно чистую поверхность Si(111)-7×7. 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.

Таблица 4. Параметры островков β-$FeSi_2$, сформированных при реактивной эпитаксии 0.2 нм железа на атомарно чистом кремнии Si(111)-7×7 и реконструированной поверхности.

Поверхность кремния	Латеральные размеры островков, нм	Высота островков, нм	Концентрация островков, $\times 10^9$ см$^{-2}$
Si(111)-7×7	30×60	8	12
(7×7)-Cr	60×120	12	5
$\sqrt{3}$Cr	большие: 60×80 малые: 30×40	25 10	2

1.4 Влияние поверхностной реконструкции Si(111)-(2x2)-Fe на свойства тонких пленок железа

В настоящее время в мировой литературе накоплено значительное количество информации об эпитаксиальном росте пленок полупроводниковых силицидов металлов на кремнии с различной ориентацией. К ним относятся силициды не менее чем двенадцати металлов, таких как Mg, Ca, Ba, Cr, Mn, Fe, Mo, Ru, W, Re, Os и Ir. С одной стороны, это внимание обусловлено фундаментальными проблемами гетероэпитаксиального роста материалов с

близкими постоянными кристаллических решеток, но с различной симметрией кристаллических решеток. С другой стороны, оно поддерживается необходимостью поиска новых путей развития кремниевой интегральной технологии. Одним из таких направлений может стать создание гетероэпитаксиальной интегральной технологии на основе кремния и полупроводниковых силицидов металлов. При этом важным является разработка методов гетероэпитаксиального роста не только сплошных пленок, но и пленок с пониженной размерностью: двумерных и одномерных. Использование вицинальных и высокоиндексных поверхностей кремния и поверхностных реконструкций металлов в виде прекурсоров окажет значительное влияние на процессы зарождения и роста квазиодномерных и квазидвумерных силицидов с близкими размерами на кремнии, что, например, наблюдалось при росте квазиодномерных пленок меди на поверхностной фазе алюминия на Si(111) [Олянич Д.А., Чубенко Д.Н., Грузнев Д.В., Зотов А.В., Саранин А.А. Исследование методом сканирующей туннельной микроскопии роста наноостровков Cu на поверхности Si(100)-c(4г12)-Al // Письма в «Журнал Технической Физики», 2007, Т. 33, вып.21, С.31-35]. Полупроводниковые силициды (b-FeSi2, CrSi2, Mg2Si, a.o. [V.E. Borisenko (Eds.), Semiconducting Silicides, Springer-Verlag, Berlin, 2000, p. 346.]) в форме тонких эпитаксиальных пленок на кремнии привлекают значительное внимание исследователей как перспективные материалы для кремниевой планарной технологии. Полупроводниковый дисилицид железа (b-FeSi2), имеющий квази-прямую запрещенную зону с первым прямым переходом с энергией Eg=0.85-0.87 эВ используется как приемлемый материал для излучающих на основе кремния и детектирующих приборов для фотовольтаических применений. В двумерных пленках полупроводниковых силицидов, как и в двумерных слоях кремния и германия [A.N. Kholod, S. Ossicini, V.E. Borisenko, F.A. d’Avitaya, Surf. Sci., 527 (2003) 30-40.] можно ожидать перестройку зонной структуры, связанную с

квантово-размерным ограничением, и, соответственно, изменения в оптических и электрических свойствах.

Силициды металлов с пониженной размерностью на кремниевых подложках являются перспективными для решения проблемы роста монолитных кремний – силицидных гетеронаноструктур. Такие структуры были уже созданы в российской лаборатории [N.G. Galkin. Thin Solid Films, 515 (2007) 8179 – 8188] в 2006-2007 годах на подложках с сингулярной поверхностью кремния (111) и (100). В них нанокристаллиты полупроводниковых силицидов железа и хрома упруго встроены в монокристаллическую кремниевую матрицу без образования линейных дефектов. Однако для них наблюдается большой разброс встроенных нанокристаллитов силицидов по размерам (5-50 нм), что не позволяет создать наноструктуры с заметным влиянием размерного квантования на их свойства. Представляется перспективным использование прекурсоров в виде поверхностных реконструкций на поверхностях с отклонением от сингулярности для создания наноструктур с более резким распределением Q2D и Q1D силицидных образований и формирования кремний – силицидных гетеронаноструктур с более резко выраженным эффектом размерного квантования на свойства всей гетеронаноструктуры в целом и приборов на их основе. Такие структуры в настоящее время не созданы и достижение этого результата будет являться пионерским как для физики полупроводников, так и для физики полупроводниковых приборов. Также является перспективным использование прекурсоров для формирования барьерных слоев при создании ферромагнитных элайнеров на базе кремния для задач спинтроники. Для этого могут быть использованы как различные поверхностные реконструкции, так и изменение ширины террасы на кремнии для формирования ферромагнитных квантовых нитей и двумерных ферромагнитных слоев с контролируемым промежуточным слоем на границе с кремниевой подложкой. Такой подход является новым и может быть использован для развития приборов кремниевой спинтроники.

1.4.1 Формирование упорядоченных поверхностных фаз Fe на Si(111)

В последние два десятилетия широко изучается рост силицидов железа на кремнии. Этот интерес вызван отчасти формированием полупроводниковой фазы β-$FeSi_2$ эпитаксиально ориентированной относительно Si(100) и Si(111). Данная ПФ представляет значительный интерес для оптоэлектроники, поскольку ширина ее запрещенной зоны (0.87эВ) близка к области прозрачности оптического волокна.

С другой стороны существует интерес к тонким слоям железа, связанный с возможным формированием магнитных слоев, линий или точек (островов) на кремнии. Эти магнитные материалы могли бы быть интегрированы в микроэлектронные приборы. Однако одним из сдерживающих факторов является с одной стороны неуправляемая реакция поверхности Fe/Si [5], а с другой - отсутствие каких-либо данных по поверхностным фазам, которые могли бы выполнять роль ориентирующего барьера при осаждении железа на кремний.

В исследованиях процессов формирования силицидов железа в режиме твердофазной эпитаксии наиболее широко используется поверхность Si(111)7x7, поскольку структура 7x7 является наиболее энергетически выгодной для поверхности Si(111), ее еще называют атомарно-чистой поверхностью кремния.

Результаты проведенных работ часто остаются противоречивыми, и до сих пор сохраняется ряд спорных вопросов, касающихся как стадии нанесения железа на поверхность кремния, так и процессов, протекающих при последующем отжиге образцов. Так, в сходных экспериментальных условиях разные авторы наблюдали формирование различных фаз силицидов железа: ε-FeSi [6]; β-$FeSi_2$ [7], γ-$FeSi_2$ [8], α-$FeSi_2$ [5].

Всего для силицидов железа наиболее характерны 4 соединения, формирующиеся в системе Fe/Si. Они представляют собой железообогащенный силицид Fe_3Si, промежуточную фазу Fe_5Si_3, моносилицид FeSi, и дисилицид $FeSi_2$. В области состава дисилицида различают 3 фазы: тетрагональная α-$FeSi_2$, орторомбическая β-$FeSi_2$ и кубическая γ-$FeSi_2$. Среди вышеперечисленных дисилицидных фаз только β-$FeSi_2$ обладает полупроводниковыми свойствами.

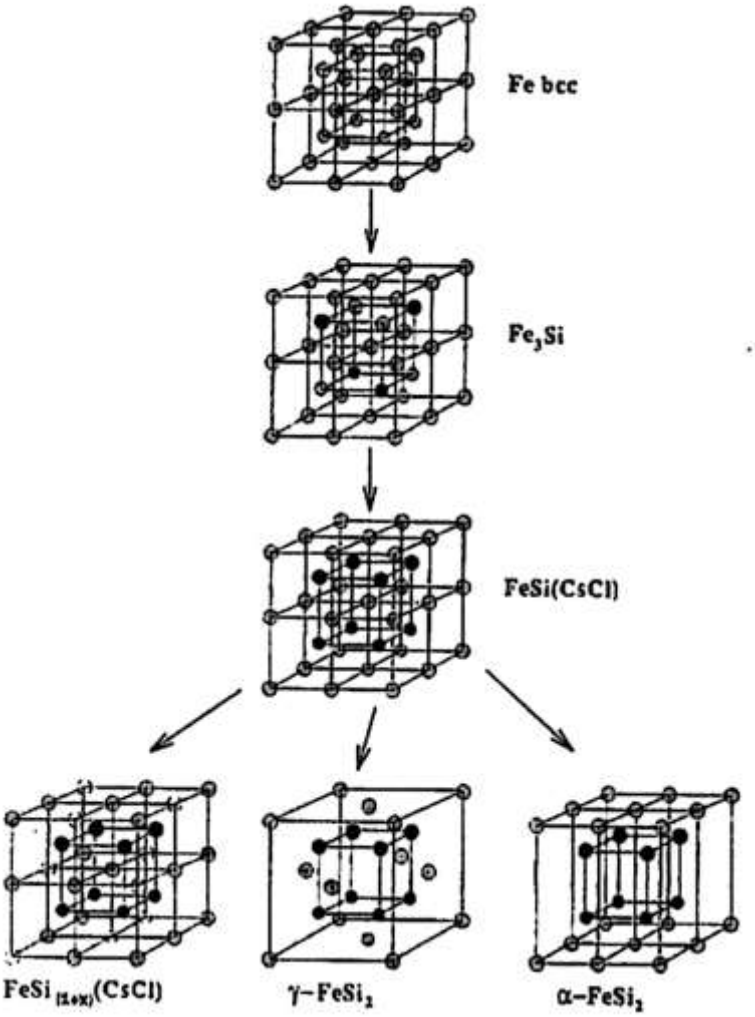


Рис. 0.1 Атомная структура силицидов железа.

На рисунке 1.2 приведена атомная структура различных силицидов железа. Образование силицида железа может быть описано в общем случае следующей химической реакцией [9]:

$nFe + mSi = Fe_nSi_m$ (1.1)

При этом α-фаза является самой высокотемпературной фазой системы. Она стабильна в температурном интервале от 950 °С до точки плавления. Также она имеет вакансии в положениях атомов железа. Ниже 950 °С эта фаза переходит в β-фазу в соответствии с эвтектоидной реакцией:

$\alpha\text{-}FeSi_2 \rightarrow \beta\text{-}FeSi_2 + Si$ (1.2)

Температура перехода лежит в интервале 915 - 960 °С.

В тоже время β-фаза является стехиометричной и переходит в α-фазу при температурах выше 970 °C согласно реакции, которую можно записать как:

$$\beta\text{-}FeSi_2 \rightarrow \alpha\text{-}FeSi_2 + FeSi. \qquad (1.3)$$

Кубическая фаза γ-$FeSi_2$ является метастабильной низкотемпературной, появляющейся во время полиморфного перехода в β-$FeSi_2$ при 650 °C .

Элементарная ячейка β-$FeSi_2$ является орторомбической, с параметрами решетки: a=0.7791 нм, b=0.7883 нм и c=0.9863 нм.

В ранних работах, посвященных исследованию системы Fe/Si двумерная фазовая диаграмма Fe на Si(111) выглядит, как показано на рисунке 1.3 [10]. Было установлено, что первично осаждаемые атомы взаимодействуют с поверхностью, смещая атомы кремния со своих положений. В результате получается аморфный слой со структурой и плотностью состояний близких к FeSi. Сначала на картине ДМЭ наблюдается только фаза 7x7. При достижении покрытия ~0,1 нм, эта картина пропадает и видно только рефлексы (1x1). На поверхности «реактивного» слоя возможен рост кристаллических пленок железа, который начинается с роста кристаллитов железа с примесью атомов кремния и при дальнейшем напылении приводит к получению чистой пленки железа.

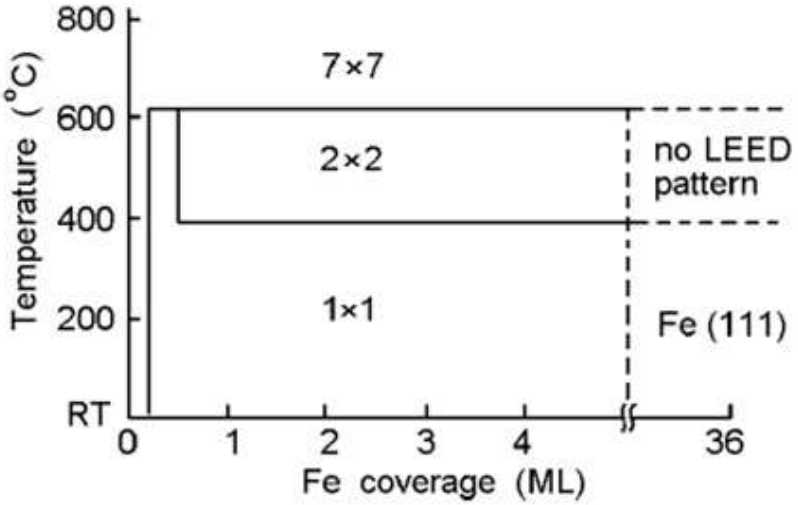


Рис. 0.2 Двумерная фазовая диаграмма Fe на Si(111). Атомы железа осаждались при комнатной температуре, затем образец отжигался при высоких температурах (10 минут на отжиг при каждой температуре)[10].

В работе [11] отражено подробное исследование границы раздела Fe/Si(111)7x7 на ранних стадиях осаждения методами *рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* (РФЭС). Полученные в эксперименте интенсивности модуляций на спектрах сравнивались со значениями, соответствующими теоретическим моделям границ раздела с учетом местного механизма рассеяния. Наилучшее согласование с экспериментом дала модель с 50% хаотическим замещением атомов кремния в третьем и четвертом слоях, атомами железа. Структура реактивного слоя для данного случая представлена на рисунке 1.4.

Данная структура хорошо согласуется со всеми экспериментальными данными, описывающими поведение реактивной границы раздела. Атомы железа диффундируют внутрь решетки кремния уже при комнатной температуре, замещая атомы кремния со своих положений. После отжига при 150ºС первоначальная структура 7x7 заменяется на строго упорядоченный слой, завершенный бислоем кремния со структурой 1x1-R180º.

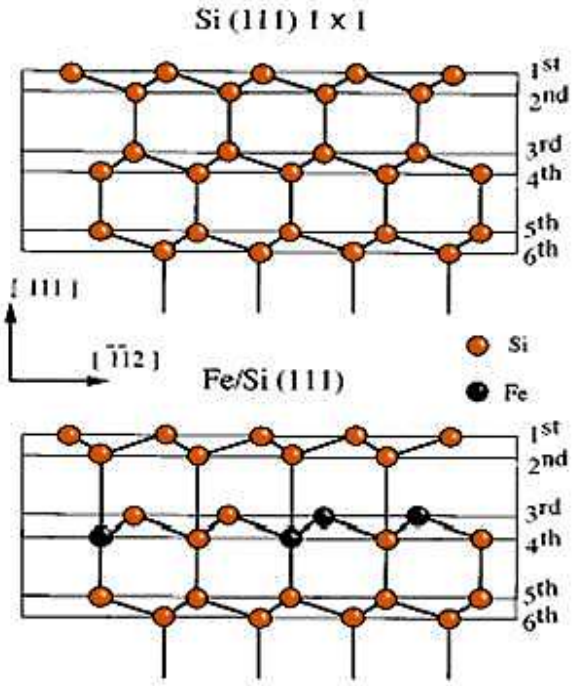


Рис. 0.3 Структура промежуточного реактивного слоя для системы Fe/Si (111)1x1, полученная из анализа экспериментальных спектров РФЭС. [6].

Химический состав поверхности во время осаждения определялся методом *спектроскопии ионов, рассеянных при соударении* (СИРС) [6]. Для чистой поверхности кремния 7x7 наблюдался пик при $E/E_0 = 0{,}62$, что в данных условиях (для данных энергии первичного пучка и угла рассеяния) с точностью 95% соответствует структуре Si(111)7x7 с поверхностной плотностью $1{,}9 \cdot 10^{14}$ атомов/см^2. Осаждение слоя 0.2 нм (при данной толщине формирование аморфного, химически связанного промежуточного слоя еще не завершилось, по данным СТМ), дает дополнительный пик на спектре СИРС при $E/E_0 = 0{,}79$, который соответствует массе атомарного железа. При этом уже существующий «кремниевый» пик не изменяется.

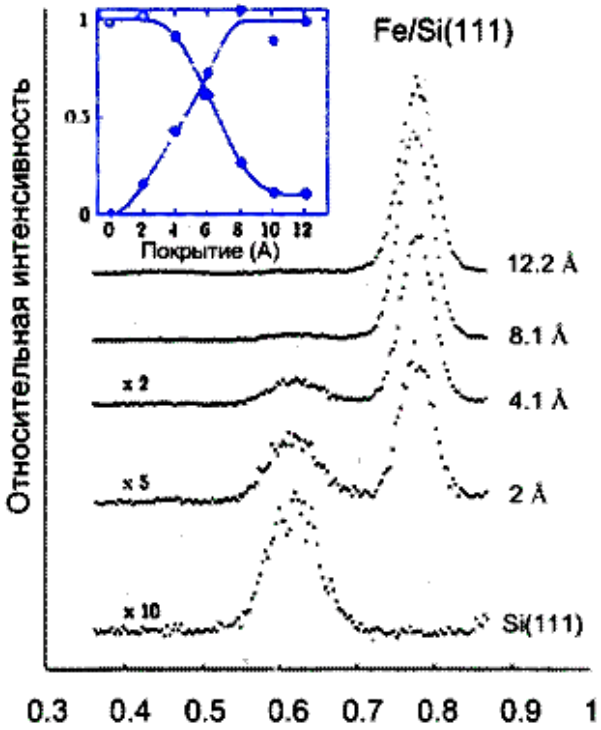


Рис. 0.4 Спектры ионного рассеяния [12].

Покрытие 1.22 нм соответствует полностью покрытому образцу, т.к. при данном значении, пик кремния становится неразличим на фоне пика железа (как показано на рисунке 1.5). Метод СИРС дает значение атомной плотности $1.2 \cdot 10^{15}$ атомов/см^2, что равняется среднему значению плотности атомов мало-индексных

плоскостей ОЦК железа, следовательно пленка является поликристаллической. Данное значение может варьироваться вследствие наличия эффекта затенения и частичной ориентации кристаллитов. Как было упомянуто выше, сигнал СИРС для чистой поверхности Si(111)7x7 соответствует поверхностной плотности 1.9 $\cdot 10^{14}$ атомов/см^2, отсюда, используя данную нормировку можно преобразовать площади под пиками в поверхностные плотности атомов. На ранних стадиях процесса осаждения железа наблюдалась незначительное уменьшение сигнала кремния, вопреки высокой чувствительности метода. Для пленки Fe до покрытий 0.4 нм, когда на СТМ картине начинают появляться 3D кристаллиты, плотность атомов кремния не изменяется, тогда, как сигнал от железа увеличивается на 40% от начального значения. Это показывает, что атомы кремния, вероятно, находятся на поверхности 3D островков. Фактически, при пленке 0.2 нм, только 10% осажденных атомов железа (1.8 $\cdot 10^{14}$ атомов/см^2), находятся на поверхности, и учитываются только они; тогда как остальные атомы уходят вглубь кремния. Это дает прямое экспериментальное доказательство формирования реактивного промежуточного слоя. Осаждение 0.4 и 0.6 нм железа показывает увеличение числа атомов, учитывающихся методом СИРС и уменьшение числа атомов кремния с поверхности 3D кристаллитов. Для ~ 0.8 нм, поверхность пленки почти полностью покрыта железом. Отсюда можно сделать вывод, что на ранних стадиях осаждения при комнатной температуре железо не растет однородно на поверхности Si (111), а диффундирует ниже поверхности кремния до 0.2 нм, а затем формирует 3D кристаллиты, поверхность которых обогащается железом в процессе дальнейшего осаждения. Реактивный характер границы раздела был подтвержден данными *ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии* (УФЭС). Спектры снимались в процессе осаждения и представлены на рисунке 1.6. Нижняя кривая соответствует чистой поверхности. Осаждение 0.06 нм железа дает кривую на рисунке 1.6, похожую на аналогичную для FeSi, исключая заметно меньшую плотность состояний при E_F. Из этого следует (и подтверждено данными СТМ), что спонтанно формируемый при комнатной температуре аморфный,

реактивный промежуточный слой имеет химический состав и плотность состояний, согласующуюся с данными, полученными для FeSi.

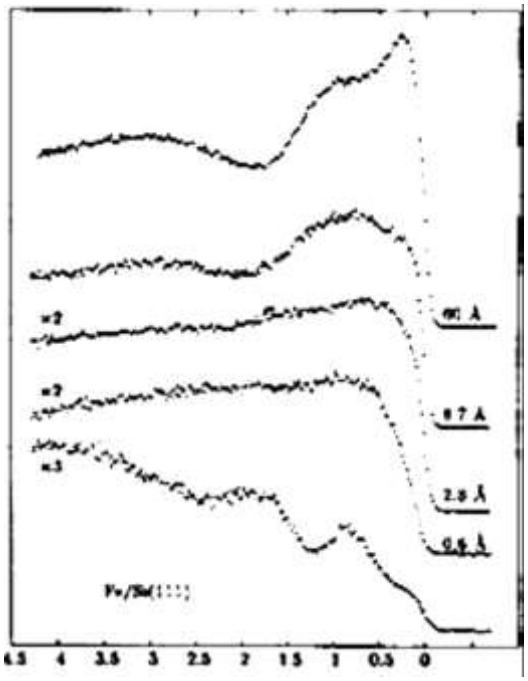


Рис. 0.5 Спектры ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии для чистой поверхности кремния (нижний график) и для различных покрытий Fe. Энергия фотона – 21.2 эВ [6].

На основании рассмотренных работ по исследованию формирования упорядоченных поверхностных фаз Fe на Si(111) можно утверждать, что уже на начальной стадии нанесения железа (до 0.2 нм) на поверхность Si(111)7x7 при комнатной температуре в соответствии с результатами работы [6] происходит формирование сверхтонкой пленки метастабильного силицида FeSi со структурой типа CsCl. Далее на ней растет пленка твердого раствора Fe-Si с сегрегированным кремнием. Когда доза осажденного Fe достигает примерно 0.8 нм, на поверхности образца начинает формироваться пленка железа. В отличие от поверхности Si(100)2x1 на данной грани кремния не происходит формирования богатого железом силицида Fe_3Si, что дает основание считать возможным получение силицидов вида $FeSi_x$.

В последние годы интерес к тонким фазам силицидов железа на кремнии возобновился. Это связано с обнаружением двумерной упорядоченной фазы

Si(111)c(4x8)-Fe [5,8], которая формируется из упорядоченной фазы Si(111)-(2x2)-Fe в узком диапазоне покрытий железа (1.5 – 1.7 монослоя) при повышении температуры отжига с 400…500 °C до 530…600 °C (как показано на рисунке 1.7).

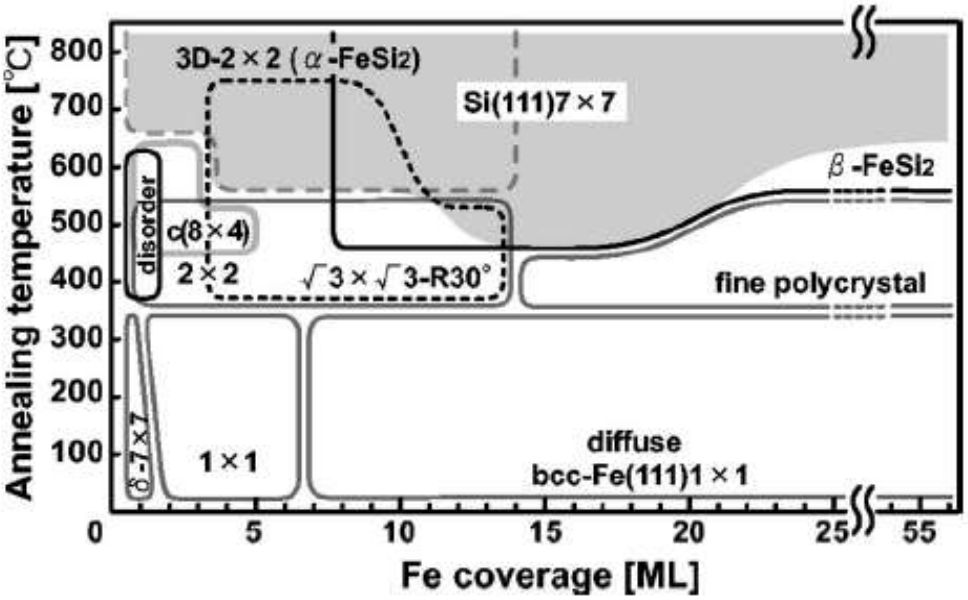


Рис. 0.6 Схематическая фазовая диаграмма поверхности Si(111) – Fe, полученная в режиме твердофазной эпитаксии при комнатной температуре. Поверхность Si(111)7x7 после осаждения на нее Fe отжигалась при нужной температуре в течение 10 минут [8].

Авторы [5] высказали предположение, что данная двумерная фаза может стать основой для эпитаксиального роста полупроводникового дисилицида железа – перспективного материала для кремниевой оптоэлектроники. Можно предположить также, что данная двумерная фаза может стать ориентирующим барьером уже при комнатной температуре в процессе формирования тонких слоев железа на кремнии для создания магнитных наноструктур для спинтроники. Эксперименты на двумерных упорядоченных фазах железа Si(111)-(2x2)-Fe и Si(111)c(4x8)-Fe методами in situ электрических холловских измерений в условиях сверхвысокого вакуума еще не проводились.

1.4.2 Формирование поверхностной фазы Si(111)-(2x2)-Fe и ее морфология

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной камере с базовым вакуумом $1 \cdot 10^{-9}$ Тор, оснащенной методом дифракции медленных электронов, автоматизированной приставкой для in situ температурных Холловских измерений [62], держателем образца, сублимационным источником кремния (КДБ-1), источником железа (99,99%) и кварцевым датчиком для измерений скорости осаждения железа и кремния.

В качестве подложек использовались прямоугольные полоски (17x5x0.35 мм^3) кремния p-типа проводимости с ориентацией (111) и удельным сопротивлением 1 Ом·см. Скорость осаждения железа составляла 0.15 – 0.20 нм/мин. Пластины кремния перед загрузкой в сверхвысоковакуумную камеру очищались химически в ультразвуковой ванне. В условиях сверхвысокого вакуума образцы дегазировались при температуре 650 ^{o}C в течение 8 часов и затем охлаждались в течение 12 часов. Атомарно-чистую поверхность кремния с картиной ДМЭ Si(111)7x7 (фотография на рисунке 3.1б) получали после серии коротких прогревов до температуры 1250°C. В отдельных экспериментах проводился дополнительный рост буферного слоя кремния толщиной 100 нм при температуре 750 ^{o}C со скоростью 3.0 – 4.0 нм/мин. Для формирования упорядоченных поверхностных фаз железа использовался метод твердофазной эпитаксии с температурой T=600 ^{o}C и временем 10 минут в соответствии с данными работ [5,8].

Рост сверхтонких пленок железа проводился при комнатной температуре на атомарно-чистой поверхности кремния и на сформированной упорядоченной фазе железа порциями по 0.1 нм.

Холловские измерения проводились на атомарно-чистой поверхности кремния, после формирования упорядоченной фазы железа и после осаждения каждой порции железа. При измерениях проводился контроль Холловского

напряжения (U_H) и продольного напряжения (U_ρ) пропорционального удельному сопротивлению.

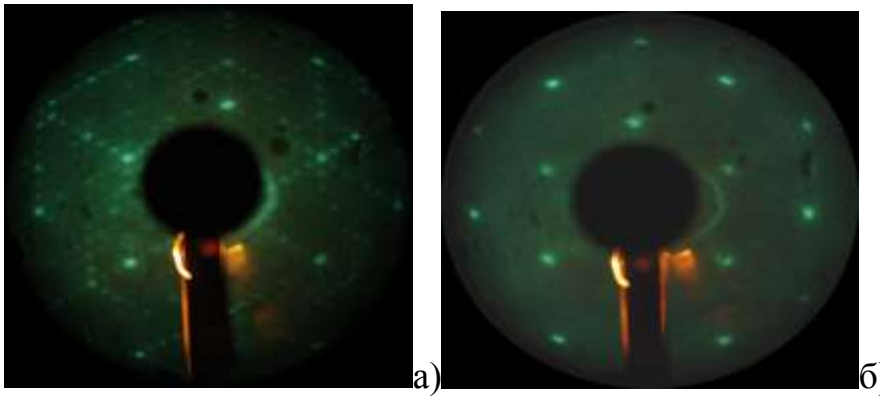


Рис. 0.7 Картины дифракции медленных электронов: а) Si(111)1x1; б) Si(111)7x7 – полученная от образца Si(111)1x1 после серии коротких прогревов до температуры 1250°C.

Поскольку после каждой процедуры осаждения атомов железа держатель образца повторно приводился в контакт с зондовой головкой [62], то для уменьшения ошибок измерения за счет некоторого возможного сдвига зондов проводилось 3-4 повторных процедуры переустановки контактов. Полученные данные измерений усреднялись с расчетом среднеквадратичного отклонения для каждого измерения. Ошибки измерений не превышали 5% для наихудшего случая. Температурные in situ Холловские измерения проводились в диапазоне температур 20-270 °C с использованием методики автоматизированных двухчастотных измерений [63] в процессе остывания образца. Морфология поверхности образцов после их выгрузки исследовалась на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47. Магнитные свойства пленок железа после выгрузки исследовали методом поверхностного магнитооптического эффекта Керра [64], а оптические свойства – путем регистрации спектров пропускания и отражения на спектрофотометрах Hitachi U-3010 и Solar TII MSDD1000 и расчета оптических функций для выращенных слоев железа на кремнии.

Известно, что для получения малоизученной двумерной упорядоченной фазы Si(111)c(4x8)-Fe, которая формируется из ПФ Si(111)-(2x2)-Fe, необходимо достаточно точно выдержать покрытие атомов железа на кремнии [5,8] в пределах

0.15-0.17 нм при комнатной температуре и затем отжечь при температуре 550-600 ^{o}C. В виду отсутствия в используемой ростовой камере независимого метода контроля покрытия осажденного слоя металла, в экспериментах было использовано осаждение железа при комнатной температуре порциями по 0.15 – 0.17 нм (исходя из рассчитанной по кварцевому датчику толщины скорости осаждения железа). Отжиг порции осуществлялся при температуре 600°C, а с помощью картин ДМЭ велся контроль за получаемой поверхностной фазой. Для ряда образцов использовали процедуру высокотемпературной очистки кремния для десорбции островков силицидов железа, и затем выращивали эпитаксиальный слой кремния («регенерация поверхности подложки») поверх отожженной поверхности образца для дальнейшего повторения процедуры формирования поверхностной фазы железа на атомарно-чистой поверхности Si(111)7x7.

Проведенные ростовые эксперименты привели к получению двумерной упорядоченной фазы Si(111)-(2x2)-Fe с точечными ДМЭ-рефлексами и малой интенсивностью фона, свидетельствующими о хорошем кристаллическом качестве созданного двумерного слоя, картина ДМЭ, характерная для двумерной упорядоченной фазы железа Si(111)c(4x8)-Fe не наблюдалась. Поскольку структура данной фазы определяется упорядочением вакансий Fe в решетке $FeSi_{1+x}$ типа CsCl [65], то рост железа и отжиг в базовом вакууме P=1x10^{-9} Тор не позволил получить указанного упорядочения вакансий на участках поверхности образца, больших длины когерентности электронного пучка использовавшегося ДМЭ анализатора. Однако в проведенных экспериментах наилучшее качество картины ДМЭ с рефлексами 2x2 (Рисунок 3.2(б)) было получено именно в диапазоне покрытий и температур, которые по литературным данным соответствуют области формирования Si(111)c(4x8)-Fe. Известно, что обе поверхностные фазы – 2x2 и c(4x8) – терминированы атомами кремния, упорядоченными с периодом 2x2 относительно решетки подложки [8], поэтому вполне возможно, что сеть вакансий была сформирована, но не зарегистрирована в силу технических ограничений анализатора ДМЭ. Тем не менее, поверхность,

полученную в результате вышеописанной процедуры, будем называть поверхностной фазой Si(111)-(2x2)-Fe.

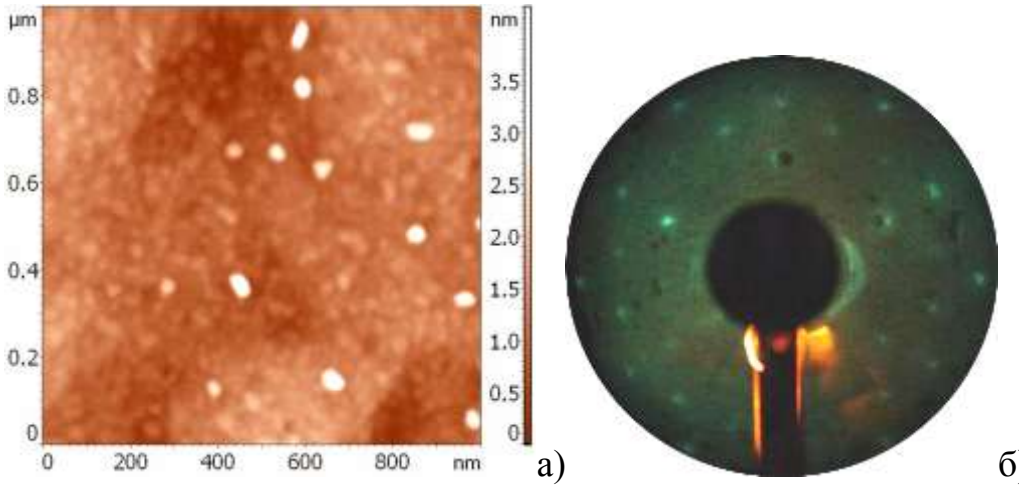


Рис. 0.8 АСМ изображение образца со сформированной на нем поверхностной фазой Si(111)-(2x2)-Fe (а) и картина дифракции медленных электронов от данной фазы после ее формирования (б).

Морфология образца со сформированной поверхностной фазой Si(111)-(2x2)-Fe и картина ДМЭ от нее представлены на рисунке 3.2 (а,б).

Видно, что большая часть поверхности кремния покрыта однородным слоем с малой шероховатостью, поверх которого расположены разноориентированные, но ограненные 3D островки с размерами 20 – 40 нм, высотой 2-3 нм и плотностью порядка $1 \cdot 10^9$ см$^{-2}$. Они были сформированы за счет излишков атомов железа и кремния, образующего фазу (2x2) [8]. При таких малых размерах и невысокой плотности они не могли обеспечить высокую интенсивность рефлексов ДМЭ 2x2 и малый фон в ростовой камере. Следовательно, за формирование картины ДМЭ отвечает двумерный слой со среднеквадратичной шероховатостью 0.2 нм, который состоит из двумерных одинаково ориентированных доменов с размерами 30-50 нм, плотностью порядка $(0.7\text{-}1.0) \cdot 10^{11}$ см$^{-2}$ и высотой порядка 0.3-0.4 нм. По данным СТМ с высоким разрешением [66] данная двумерная фаза состоит из двумерных доменов полностью покрывающих поверхность кремния.

1.4.3 Транспортные свойства ПФ Si(111)-(2x2)-Fe

In situ исследования температурных зависимостей продольного и Холловского напряжения (рисунок 3.3 (а,б)) проведены на образце с атомарно-чистой поверхностью Si(111)7x7 и на образце с двумерной упорядоченной фазой Si(111)-(2x2)-Fe.

Обнаружено, что при комнатной температуре проводимость образца со сформированной на нем поверхностной фазой 2x2 на $2 \cdot 10^{-4}$ $Ом^{-1}$ (-14%) ниже по сравнению с проводимостью атомарно-чистого кремния. Похожая ситуация наблюдалась в случае формирования малых покрытий железа на атомарно-чистой поверхности кремния при комнатной температуре. По данным [67] на p-подложке при покрытии Fe проводимость системы уменьшается на 6%.

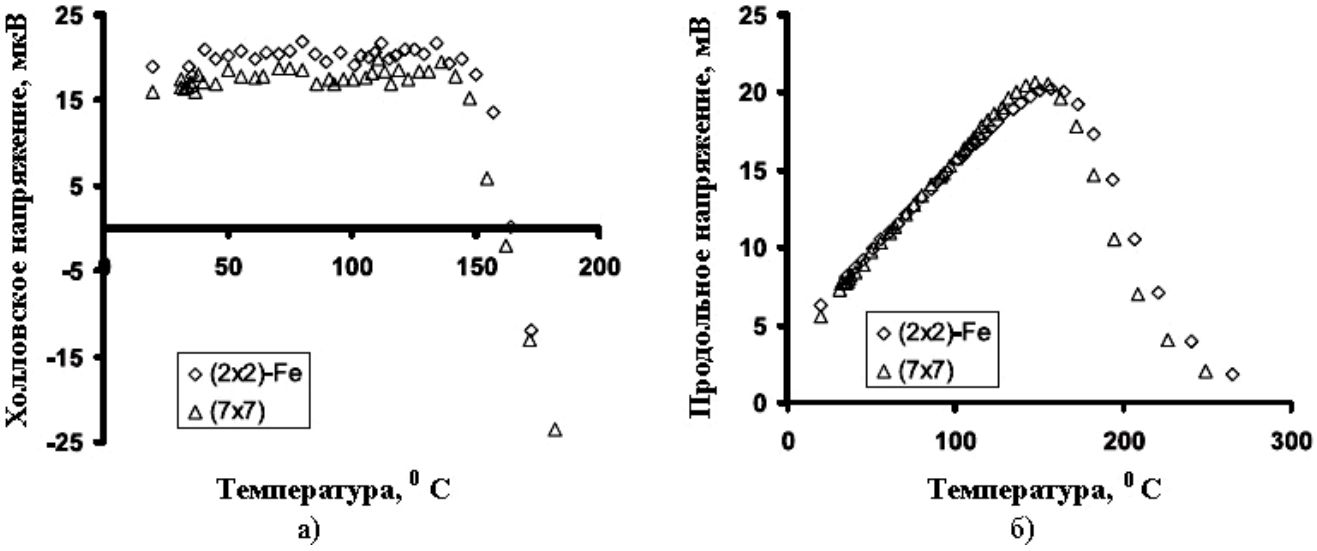


Рисунок 3.3. Температурные зависимости Холловского (а) и продольного (б) напряжения для атомарно-чистого кремния Si(111)7x7 и кремния с упорядоченной фазой (2x2)-Fe.

По порядку величины изменение проводимости совпадает с теоретическими расчетами по решению уравнения Пуассона применительно к области пространственного заряда у поверхности кремния Si(111) для случая перезарядки

локализованных поверхностных состояний сверхструктуры 7x7 и усиления обеднения приповерхностного слоя носителями заряда за счет изгиба зон [68]. В данном случае уменьшение проводимости возникает в результате формирования дополнительных объемных ловушек в виде сети дефектов (вакансий) в предположительно сформировавшейся поверхностной фазе c(4x8), что приводит к уменьшению концентрации носителей заряда, что и было зарегистрировано. При температурах более 120 °C наблюдается различный ход зависимостей продольного и Холловского напряжения (рисунок 3.3 (а,б)).

На образце с фазой Si(111)-(2x2)-Fe наблюдается переход в собственную проводимость при большей температуре, чем на атомарно-чистой поверхности кремния. При температуре более 165 °C сопротивление образца с фазой Si(111)-(2x2)-Fe уменьшается с меньшей скоростью по температуре, чем для образца Si(111)7x7. В тоже время можно заметить повышение Холловского напряжения (пропорциональное подвижности носителей) для образца с фазой Si(111)-(2x2)-Fe.

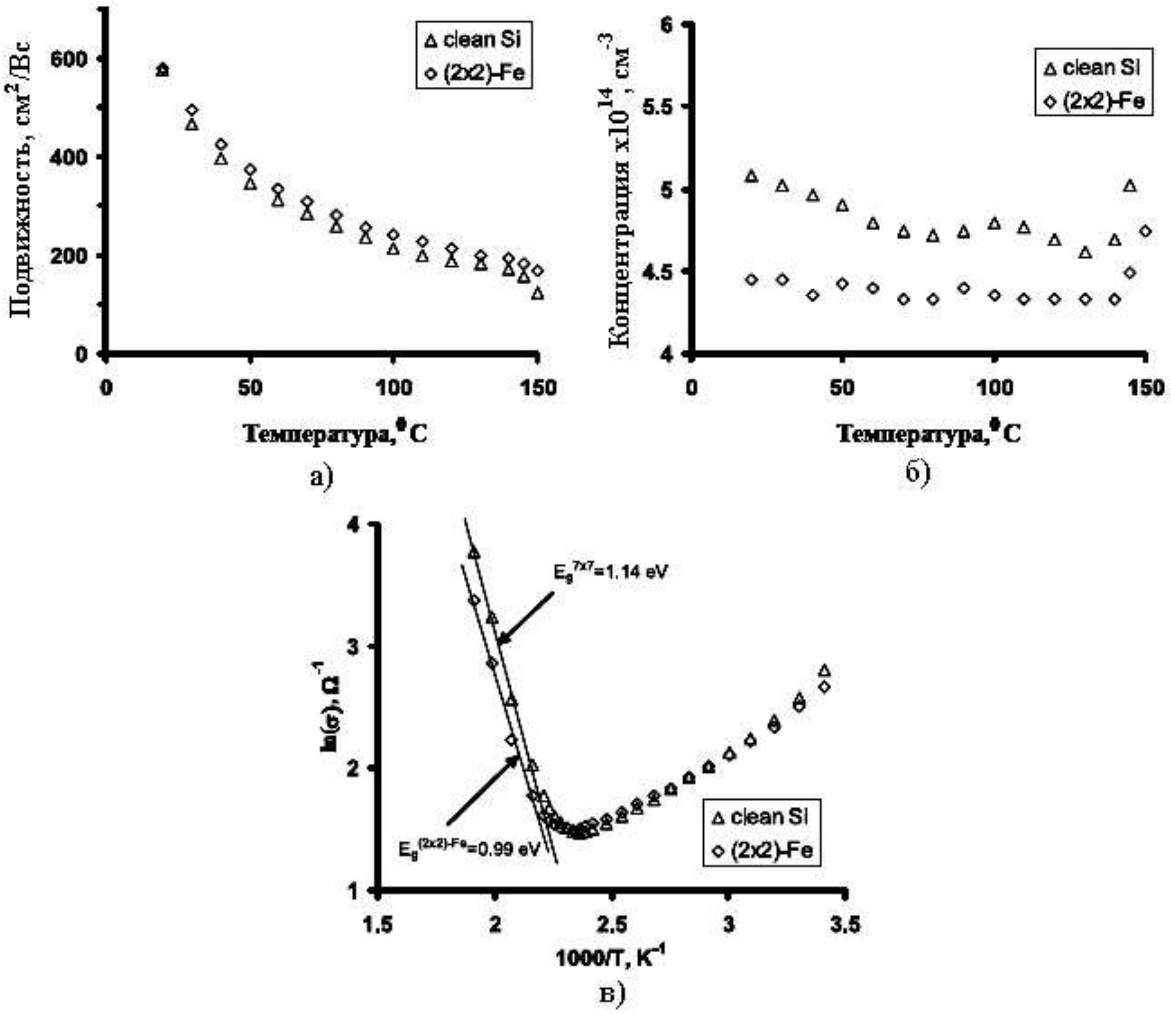


Рисунок 3.4 Результаты расчета для образца с фазой Si(111)-(2x2)-Fe и образца с атомарно-чистой поверхностью кремния Si(111)7x7: а) эффективной подвижности дырок и их б) концентрации, как функции температуры; в) зависимость натурального логарифма удельной электрической проводимости от обратной температуры.

Образец с фазой Si(111)-(2x2)-Fe имеет более высокую подвижность основных носителей (дырки) (рисунок 3.4 (а)) и более низкую концентрацию дырок (рисунок 3.4 (б)) в температурном диапазоне 20-150 ^{o}C по сравнению с атомарно-чистым кремнием. Зависимости натурального логарифма удельной электрической проводимости от обратной температуры (рисунок 3.4 (в)), для рассматриваемых образцов, имеют явные отличия при высоких температурах, что соответствует изменению ширины запрещенной зоны. Так, для образца с фазой Si(111)-(2x2)-Fe заметно уменьшение ширины запрещенной зоны, а такое возможно в случае, если данный образец обладает полупроводниковыми свойствами и узкой запрещенной зоной. Расчет ширины запрещенной зоны (рисунок 3.4 (в)) показал, что для атомарно-чистого кремния она равна 1.14±0.05 эВ, а для образца с фазой Si(111)-(2x2)-Fe - 0.99±0.06 эВ.

1.4.4 Морфология, электрические и оптические свойства слоев Fe, осажденных при комнатной температуре на ПР Si (111)-(2 x 2)-Fe

Рост сверхтонких пленок железа проводился при комнатной температуре как на атомарно-чистой поверхности кремния Si(111)7x7, так и на сформированной упорядоченной поверхностной фазе Si(111)-(2x2)-Fe порциями по 0.1 нм.

Исследование транспортных свойств тонких слоев железа проводилось на двух образцах с различным кристаллическим качеством двумерной упорядоченной фазы. Их условия формирования были идентичны, за исключением продолжительности отжига: образец *A* отжигался 45 мин, образец *B* – 20 мин. При этом картины ДМЭ по уровню фона и интенсивности рефлексов

2x2 заметно не отличались. Чтобы получить объективные данные для сравнения, в тех же условиях (пластина кремния, из которой вырезались образцы, вакуумные условия, источник железа), аналогичные измерения были выполнены на атомарно-чистой поверхности кремния Si(111)7x7 (образец *C*).

Рассмотрим эволюцию Холловского и продольного напряжений от покрытия железа, которая представлена на рисунке 3.5.

Не зависимо от состояния подложки, на которую осаждается железо, в поведении всех кривых можно увидеть общие закономерности.

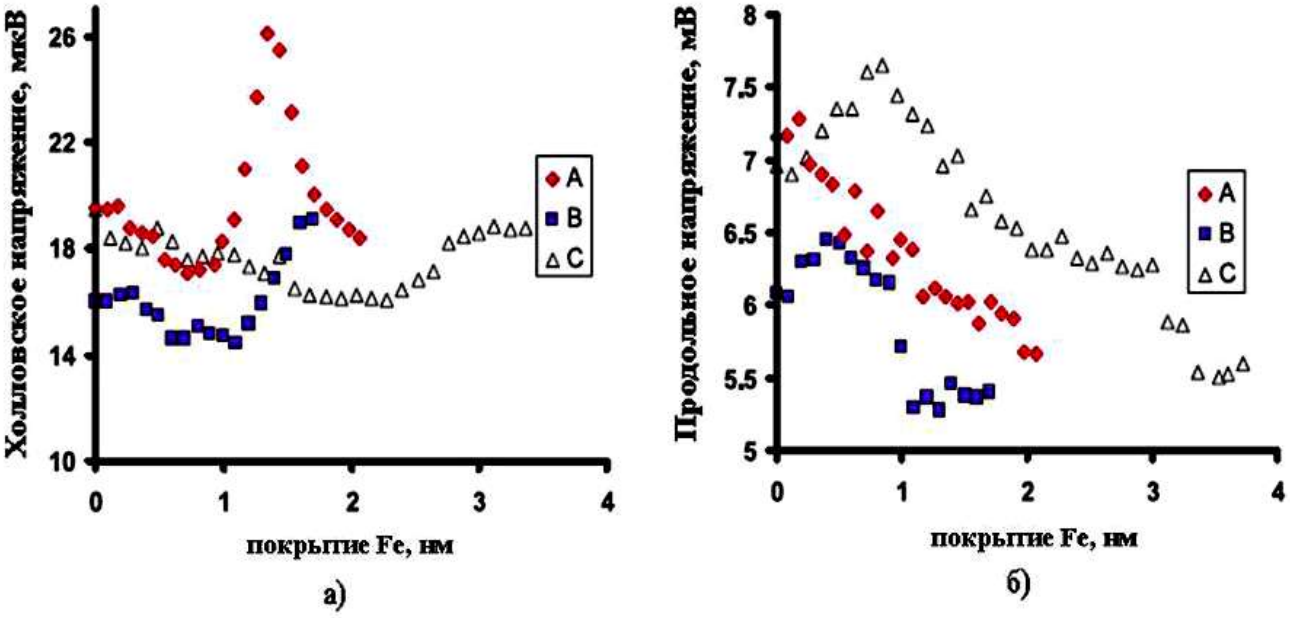


Рисунок 3.5 Зависимости Холловского (а) и продольного (б) напряжений от покрытия железа для образцов со сформированной поверхностной фазой Si(111)-(2x2)-Fe и временем отжига 45 мин (образец *A*) и 20 мин (образец *B*) а так же атомарно-чистой поверхности кремния Si(111)7x7 (образец *C*).

Для Холловского напряжения это некоторое уменьшение сразу после начала осаждения, затем увеличение разной степени интенсивности в зависимости от образца, за которым следует падение (рисунок 3.5 (а)). Наибольшие по амплитуде изменения были зарегистрированы для образца *A*. Для него после выгрузки были сняты картины АСМ (рисунок 3.6), которые показали, что выращенный слой

состоит из двумерных островков с размерами 20-30 нм, которые покрывают (декорируют) поверхность фазы (2x2) и обладают очень малой шероховатостью (0.11 нм). Следовательно, на данной стадии осаждения при комнатной температуре атомов железа на фазу Si(111)-(2x2)-Fe наблюдается зарождение и рост двумерных островков в соответствие с обнаруженным ранее [66] островковым механизмом роста (механизм Вольмера-Вебера) для более толстых слоев железа на фазе Si(111)c(4x8)-Fe. Достаточно резкое изменение Холловского напряжения (рисунок 3.5 (а)) для образца *A* свидетельствуют о сильных изменениях в транспортных свойствах этого образца относительно атомарно-чистой поверхности кремния.

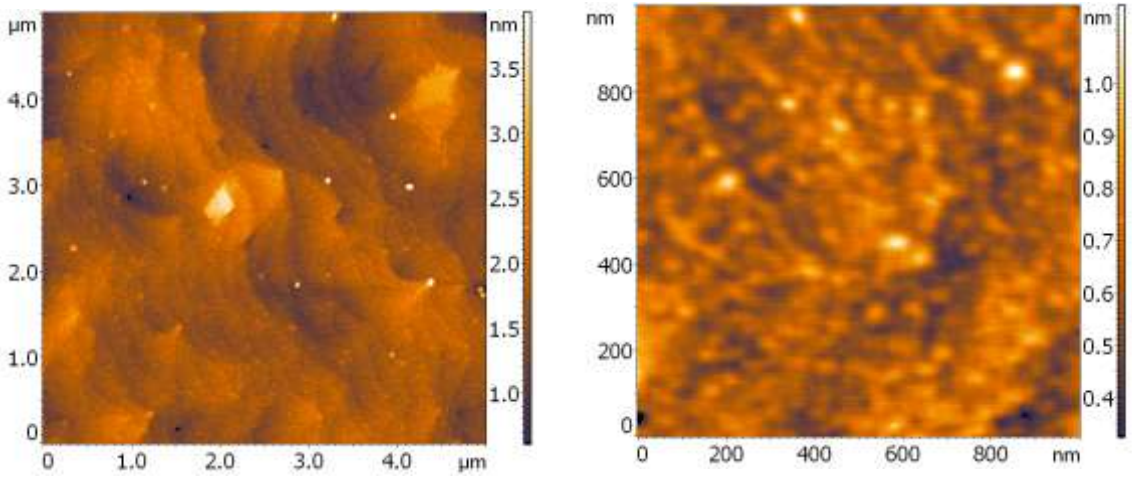


Рисунок 3.6 - АСМ изображение поверхности образца А со слоем железа (2 нм), осажденным на ПФ Si(111)-(2x2)-Fe. Размер изображения (а) – 5x5 мкм, (б) – 1x1 мкм.

Аналогичные свойства продемонстрировал и образец *B*, но с меньшим значением максимума Холловского напряжения (рисунок 3.5 (а)). Если все существенные изменения Холловского напряжения в образцах *A* и *B* произошли до покрытий в 2 нм, то для образца *C* необходимо было получить покрытие почти в 2 раза больше, чтобы зарегистрировать аналогичный максимум, но со значительно меньшей амплитудой. Эти изменения Холловского напряжения в

образцах происходят за счет накопления напряжений в растущем слое и процессов релаксации силицида железа [65]. Наибольшее напряжение получено в образце с лучшим кристаллическим качеством, т.е. в образце *A*.

Отклонения в стехиометрии или сплошности фазы Si(111)-(2x2)-Fe, приводит к меньшим напряжениям в растущем двумерном слое железа образца *B* и, отсутствию таких напряжений и плавному изменению Холловского напряжения для атомарно-чистой поверхности кремния.

Изменение продольного напряжения, которое прямо пропорционально сопротивлению, проходит в две стадии: заметный рост, начиная с первых порций железа, за которым следует плавное снижение (рисунок 3.5 (б)). Минимальное увеличение продольного напряжения (сопротивления) наблюдалось для образца *A*, а максимальное – для образца *C*. Рост сопротивления здесь связан с частичной потерей носителей в кремнии при росте железа за счет диффузии последнего в кремний и формирования силицида железа [6]. Наиболее ярко этот процесс выражен для атомарно-чистого кремния. В средней степени он наблюдается при росте железа на фазе (2x2) с худшим кристаллическим качеством (образец *B*) и в наименьшей – для образца *A*. Следовательно, можно сказать, во-первых, о минимальном влиянии диффузии железа в кремний при росте железа на фазе (2x2) с наилучшим кристаллическим качеством и, во-вторых, - о присутствии оголенной поверхности кремния в образце *B*.

Результаты расчета эффективной проводимости образца *A* и эффективной подвижности основных носителей заряда в нем в рамках однослойной модели представлены на рисунке 3.7.

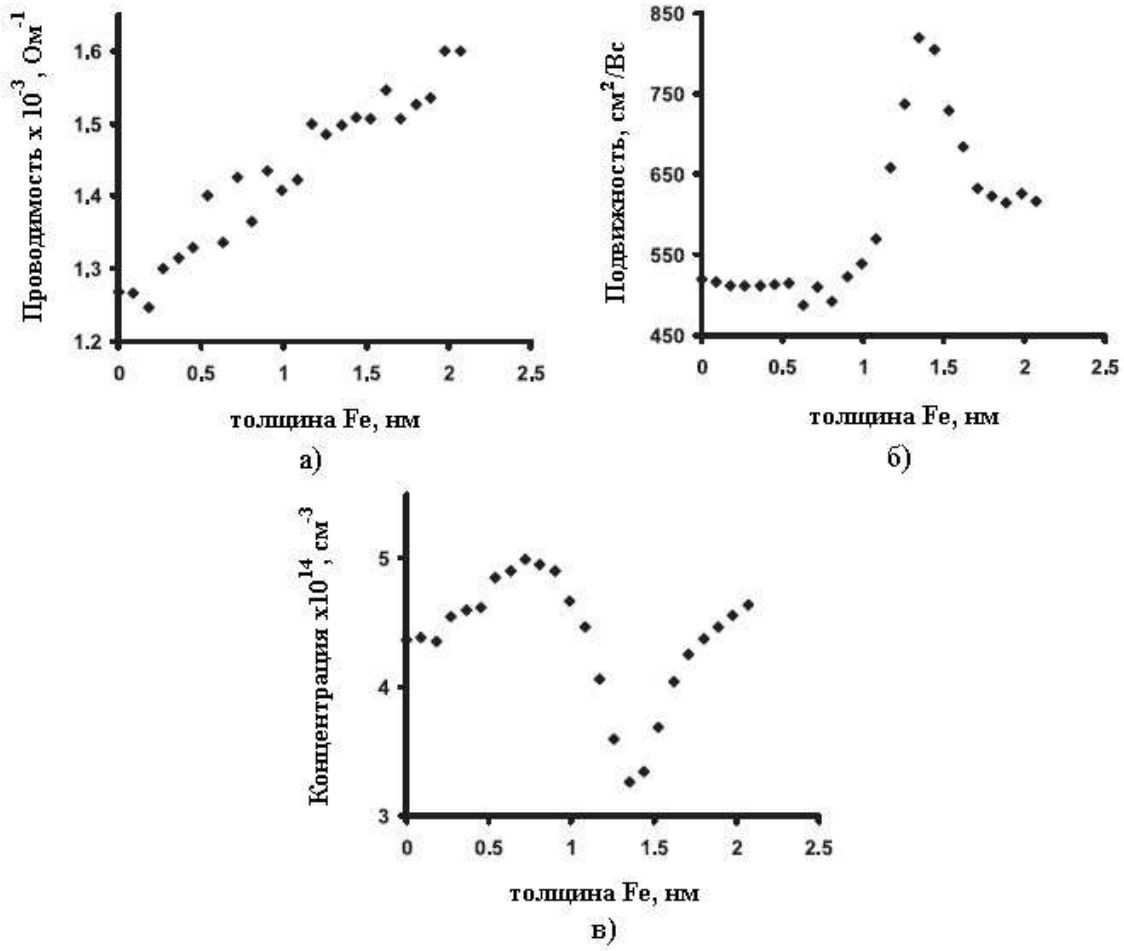


Рисунок 3.7 - Результаты расчетов для образца *A*: изменение проводимости (а), подвижности дырок (б) и их концентрации (в) в зависимости от покрытия железом.

Для расчетов в данном случае не используются сложные модели, принимающие во внимание многослойные структуры с различными типами проводимости и сопротивлением, в сочетании с возможным p-n переходом между ними, как например в [69].

Расчет проводимости, подвижности и концентрации основных носителей заряда проводился с использованием теории эффекта Холла. Эти величины являются хорошей характеристикой электрофизических свойств систем состоящих из подложки и пленки на ней.

Уменьшение проводимости образца *A* на начальных стадиях роста железа (0 – 0.2 нм) связано с процессом силицидообразования, который происходит при взаимодействии атомов железа с адатомами кремния, формирующими структуру

(2x2). Далее островки силицида начинают сращиваться с атомами железа до покрытий в 0.3 нм [65], чем объясняется начало повышения проводимости образца (рисунок 3.7 (а)).

Процесс диффузии железа в кремний блокируется на этом этапе (0 – 0.8 нм) и далее происходит рост островков железа с напряженной структурой. При этом наблюдается небольшое снижение подвижности дырок (рисунок 3.7 (б)), тогда как их концентрация растет (рисунок 3.7 (в)). Следовательно, силицидообразование на начальной стадии осаждения атомов железа приводит к разупорядочению в приповерхностной области, увеличению рассеяния носителей заряда и уменьшению проводимости. Наиболее ярко выражен этот процесс на образце *C* (атомарно-чистый кремний), где уменьшение проводимости (увеличение продольного напряжения) наблюдается до покрытий 0.8 нм и достигает 9%. Однако формирование поверхностной фазы Si(111)-(2x2)-Fe, препятствует такому перемешиванию, т.е. ПФ Si(111)-(2x2)-Fe выступает в роли ориентирующего барьера. В этом случае железо реагирует только с атомами кремния, оставшимися на свободной поверхности кремния с образованием трехмерных островков силицидов железа. Чем выше кристаллическое качество фазы (2x2)-Fe, тем меньше свободного кремния для того, чтобы шла реакция силицидообразования. При дальнейшем увеличении количества осажденного железа на фазе Si(111)-(2x2)-Fe происходит псевдоморфный рост пленки железа. При этом данная пленка испытывает напряжение растяжения, т.к. постоянная решетки железа меньше постоянной решетки любого из его силицидов [64]. Очевидно, что именно напряжения в пленке железа и в приповерхностном слое кремния приводят к тому, что подвижность носителей заряда в образце *A* существенно увеличивается. При толщине покрытия железа 1,35 нм максимум подвижности достигает 820 см^2/(В·сек) (рисунок 3.7 (б)), тогда как подвижность в начальном состоянии (после формирования фазы Si(111)-(2x2)-Fe) составляет всего 520см^2/(В·сек). Таким образом, происходило увеличение этой величины в 1.5 раза, при получении образа *A*. Изменение концентрации дырок (рисунок

3.7(в)) из области Fe соответствует объемной модели. Уменьшение концентрации дырок коррелирует с увеличением их подвижности. Данная оценка относится целиком к образцу с учетом толстой подложки с низкой транспортной подвижностью. Имея в виду, что изменения свойств должны касаться тонкого осаждаемого слоя, можно предположить, что реальное увеличение подвижности, будет на порядок выше. Это предположение может быть проверено путем проведения высокоточных измерении описанных в [70].

В случае осаждения атомов железа на фазу Si(111)-(2x2)-Fe с худшим кристаллическим качеством или меньшей долей покрытия кремниевой подложки пик Холловского напряжения также наблюдается, но меньший по величине и при большей толщине слоя осажденного железа 1.7 нм (рисунок 3.5(а)). В этом случае железа реагирует с атомами кремния на свободной поверхности с образованием 3D островков силицидов железа, а атомы железа на двумерных доменах фазы Si(111)-(2x2)-Fe постепенно формируют двумерный слой железа с напряженной структурой. В этом случае максимум Холловского напряжения сдвигается в район больших толщин железа, поскольку часть атомов железа реагирует с кремнием.

При осаждении железа на атомарно-чистую поверхность кремния пик Холловского напряжения наблюдается еще при более значительной толщине слоя осажденного железа - 3.3 нм (рисунок 3.5 (а)) и его значение достигает величины характерной для атомарно-чистого кремния. Напряжение в таких пленках не очень большое, поскольку происходит процесс благоприятный для перемешивания Fe и Si. Отсутствие силицида в начале напыления заканчивается образованием более или менее непрерывной железной пленки большой толщины.

По данным [71] известно, что при осаждении железа на кремний со сформированным на нем сверхтонким силицидом железа, при толщинах начиная с d_{Fe} = 2.3 нм, наблюдается релаксация возникших напряжений и переход к эпитаксиальному росту железа с объемным значением постоянной кристаллической решетки. В действительности такой процесс может протекать и при меньших толщинах, поскольку в [71] использовали большие порции при

осаждении железа, тогда как в [65] приводятся пики рентгеновской спектроскопии характерные для железа с объемным значением постоянной кристаллической решетки, но уже при толщине d_{Fe} = 1.8 нм. В данных исследованиях момент начала релаксации напряжений в пленке определяется степенью активности границы раздела. Когда пленка достигает критической толщины - активность ослабевает. Для образца *A* – это 1.35 нм. Следует отметить, что некоторое остаточное напряжение все же остается и повышенная подвижность существует и после крутого спада при толщине сформированного слоя в 1.7 нм.

После выгрузки образцов со слоями железа на упорядоченной фазе Si(111)-(2x2)-Fe из вакуумной камеры для них были зарегистрированы спектры отражения и пропускания (рисунок 3.8 (а,б)). Спектр отражения представлен также для монокристаллического кремния в области непрозрачности кремния. Видно, что образец, выращенный на фазе Si(111)-(2x2)-Fe с наименьшим кристаллическим качеством имеет меньшие значения коэффициентов отражения при энергиях фотонов более 1.5 эВ по сравнению с монокристаллическим кремнием, что связано с развитием рельефа поверхности. Он также обладает меньшим пропусканием (рисунок 3.8 (а)) по сравнению с образцом с лучшим качеством поверхностной фазы Si(111)-(2x2)-Fe. Однако образец со слоем железа, выращенным на фазе Si(111)-(2x2)-Fe с лучшим кристаллическим качеством, обладает коэффициентом отражения большим, чем кремний в области почти до 3 эВ. Это подтверждают данные разностного спектра отражения (рисунок 3.8 (в)).

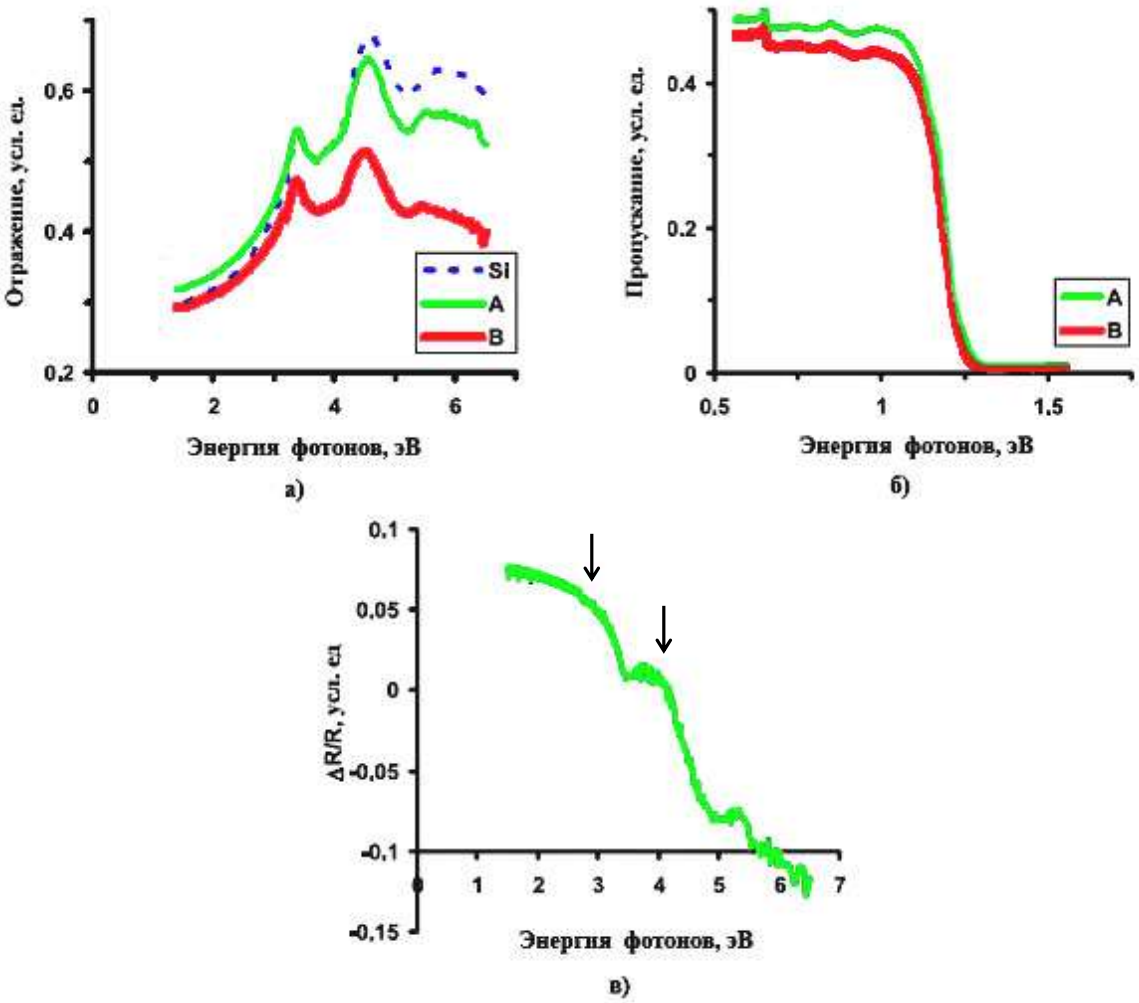


Рисунок 3.8 - Спектры отражения *R* (а) и пропускания *T* (б) для образцов: *A* - Fe/Si(111)-(2x2)-Fe (время отжига ПФ - 45 мин); *B* - Fe/ Si(111)-(2x2)-Fe (время отжига ПФ - 20 мин); *C* - Fe/Si(111)7x7. Разностный спектр отражения ПФ образца *A* и Fe/Si(111)7x7 (в).

Плавное уменьшение дифференциального коэффициента отражения (ΔR/R) с энергией фотонов, свидетельствует о металлическом типе поглощения [56], но широкий максимум 2.7-2.8 эВ и небольшой пик 3.8 эВ соответствуют небольшому вкладу, носящему полупроводниковый характер поглощения данной фазы.

С одной стороны осаждение Fe на фазу Si(111)-(2x2) – Fe при комнатной температуре заканчивается сохранением полупроводникового вклада фазы Si(111)-(2x2) – Fe, что было видно из рисунка 3.4 (в) по результатам in situ Холловских измерений. С другой стороны, существует металлический вклад от

напряженных 2D островков железа на фазе Si(111)-(2x2)-Fe. Таким образом, можно говорить о сохранении фазы Si(111)-(2x2)-Fe за счет накопления напряжений в растущем слое и в отсутствие перемешивания.

1.5 Влияние поверхностной реконструкции Al-Si(100) на электрические свойства тонких покрытий железа

В данной части работы по проекту был развит подход к созданию резкой границы кремний – пленка железа с целью недопущения диффузии атомов металла в подложку. Не смотря на то, что начальные стадии роста железа на поверхности Si(100)2x1 были изучены во многих работах, данные касающиеся электрических свойств этой системы отсутствуют. В то же время, такая информация является очень ценной в свете возможного практического применения. Кроме того, зависимость электрофизических свойств растущей пленки от ее толщины может дать дополнительные сведения о процессе формирования. В этом разделе зависимости Холловских данных от толщины железа, полученные для пленки, выращенной на Si(100)-c(4x12)-Al сравниваются с результатами измерений на чистом кремнии.

Образование немагнитной силицидной прослойки является сложной проблемой при создании спин-электронных устройств. Во многих работах было показано, что в самом начале осаждения железа на кремний Si(100) при комнатной температуре, его атомы активно взаимодействуют с кремнием, что приводит к формированию смеси толщиной около 0.3 нм. Использование подходящих поверхностных фаз (ПФ) в качестве диффузионного барьера кажется нам очень перспективным, поскольку их толщина обычно не превышает одного или нескольких атомарных слоев. Например, в [23] было показано, что ПФ $CrSi_2$ существенно ослабляет перемешивание Fe-Si. ПФ Si(100)-c(4x12)-Al обладает высокой температурной стабильностью до 1100 К [24]. Эта ее особенность означает сильную межатомную связь. Таким образом, можно ожидать, что в некоторых случаях эта ПФ будет эффективно пассивировать поверхность кремния и уменьшать (или даже блокировать) перемешивание. Кроме того, если данная

ПФ будет сохраняться при осаждении на нее железа при повышенной температуре, она может быть использована для роста эпитаксиальных пленок.

Эксперименты выполнялись в сверхвысоковакуумной (СВВ) камере с базовым давлением $1x10^{-9}$ Торр, оснащенной анализатором дифракции медленных электронов (ДМЭ), СВВ приставкой для регистрации эффекта Холла, а также сублимационными источниками Fe и Al. Подложки размером 15x5x0.35 $мм^3$ вырезались из кремниевых пластин Si(100) p-типа удельной проводимости 4.5 Ом x см. Перед загрузкой в СВВ камеру образцы очищались органическими растворителями. В условиях СВВ проводили дегазацию образцов при температуре 900 К в течении 10 часов. После этого выполнялось несколько кратковременных отжигов при температуре 1500 К. В результате наблюдалась картина ДМЭ, характерная для Si(100)2x1.

Алюминий напылялся из покрытой Al вольфрамовой спирали прогреваемой постоянным током. ПФ Si(l00)-c(4x12)-Al формировалась при нанесении 1 монослоя Al на горячую поверхность Si(100)2x1 (T=1000…1100 K) [24]. 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_ρ (пропорциональное сопротивлению) регистрировалось при помощи СВВ приставки. Зависимость электрофизических свойств от растущей пленки железа были получены путем повторения процедур осаждения и последующего измерения Холловских параметров. Химическую и температурную стабильность ПФ Si(100)-c(4x12)-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 (АСМ) в контактном и полуконтактном режимах

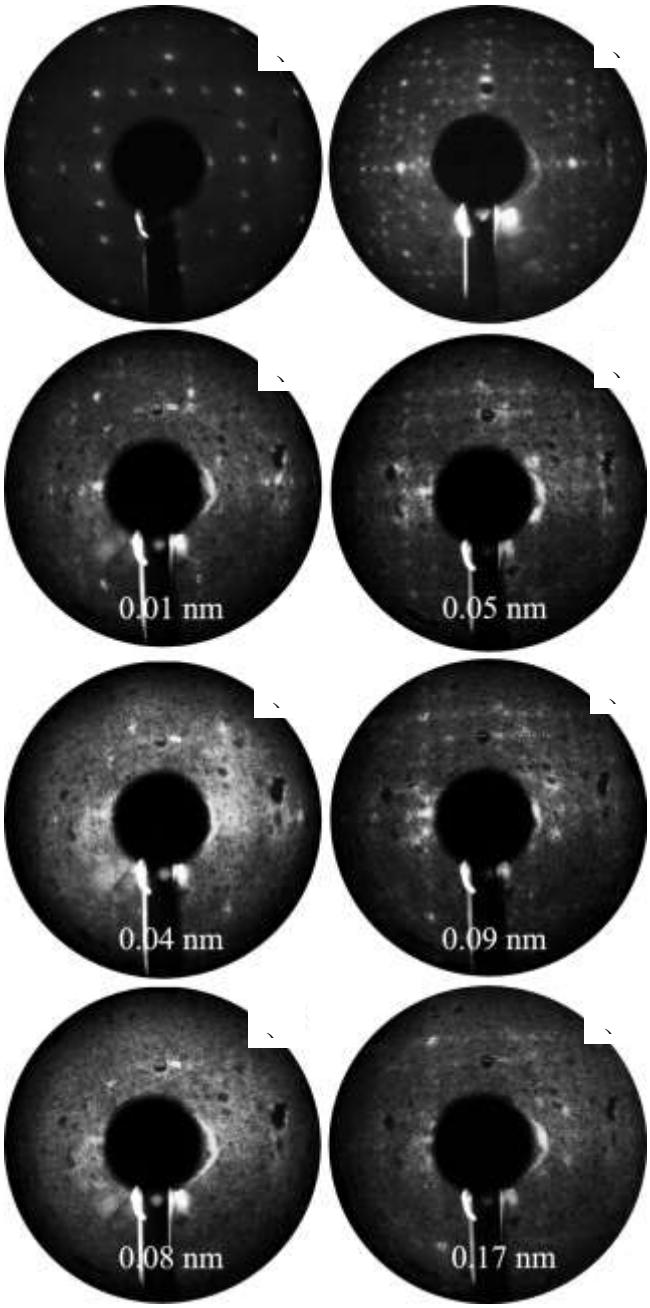


Рис. 1.1. Картины ДМЭ от атомарно-чистой поверхности Si(100)2x1 (а) и ПФ Si(100)-c(4x12)-Al (д). Эволюция картин ДМЭ при осаждении железа на Si(100)-c(4x12)-Al при комнатной температуре (б-д) и при 600 K (е-з).

Картины ДМЭ от поверхности перед осаждением железа показаны на рисунках 1.1 (а) и 1.1 (д). На рисунке 1.1 (а) приведена двухдоменная фаза Si(100)2x1 сформированная при высокотемпературной очистке подложки Si(100). Точечные рефлексы и отсутствие фона свидетельствуют о хорошем качестве поверхности. Картина ДМЭ на рисунке 1.1 (д) получена от Si(100)-c(4x12)-Al

сразу после ее формирования. Хорошо видны рефлексы, характерные для этой поверхностной фазы (ПФ).

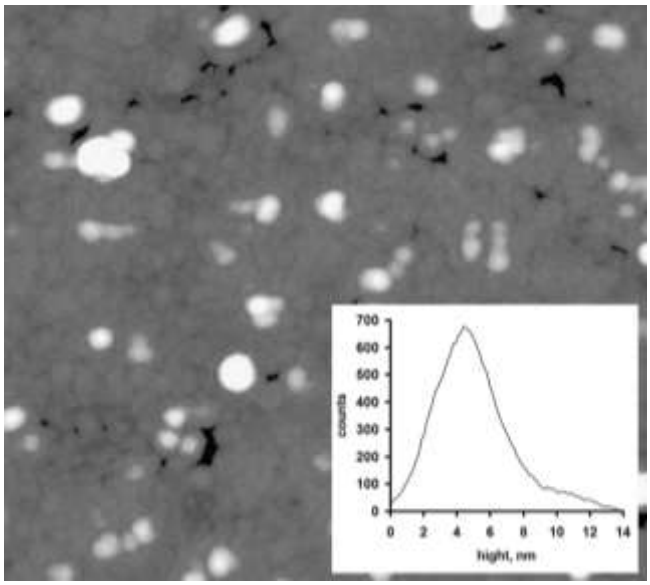


Рис. 1.2. АСМ изображение размером 1.9×1.9 мкм^2 образца с пленкой железа толщиной 1.8 нм, выращенной на Si(100)-c(4x12)-Al. Вставка – гистограмма распределения высот поверхности этого образца.

АСМ изображение поверхности образца c(4x12) с 1.8 нм железа поверх приведено на рисунке 1.2. Видно большое количество островков, плотность которых составляет 2x10^{10} см$^{-2}$. Островки имеют круглую или овальную форму со средним диаметром 60 нм и высотой 4.5 нм (см. гистограмму на рисунке 1.2).

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.

Холловское и продольное напряжения приведены на рисунке 1.3 в зависимости от толщины железа как для чистого кремния так и для ПФ Si(l00)-c(4x12)-Al. Очевидно, что зависимость Холловского напряжения от толщины существенно отличается для этих двух поверхностей (см. рисунок 1.3 (а)).

Холловское напряжение для Si(100)2x1 с учетом экспериментальных разбросов практически постоянно до d_{Fe} ~ 1 нм, затем оно уменьшается на ~ 5%. Начиная с d_{Fe} ~ 1.6 нм наблюдается некоторое увеличение U_H и при 2.3 нм оно достигает исходного уровня. На образце с ПФ Si(100)-c(4x12)-Al U_H монотонно уменьшается во всем диапазоне покрытий железа.

Величины U_ρ для этих двух образцов так же значительно отличаются (рисунок 1.3 (б)). В случае чистого Si(100) увеличение U_ρ 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_ρ при толщинах от 1 нм до 1.8 нм. Для поверхности Si(100)-c(4x12)-Al U_ρ было постоянно при $d_{Fe} \leq 0.4$ нм, после чего упало на ~ 25% при 0.4 нм $\leq d_{Fe} \leq$ 1 нм; при последующем осаждении железа до 1.8 нм скорость уменьшения U_ρ ослабла.

Для проверки стабильности ПФ Si(100)-c(4x12)-Al от разрушения при осаждении железа были изучены два образца при комнатной температуре (КТ) и 600 К. Несколько порций железа было осаждено при каждой температуре; после каждой регистрировались картины ДМЭ. Результаты этих экспериментов приведены на рисунках 1.1 (б-г) и рисунках 1.1 (е-з). Из рисунка 1.1 (б-г) видно, что при КТ интенсивность картины дифракции Si(100)-c(4x12)-Al ослабевает после осаждения 0.04 нм железа и исчезает при d_{Fe} = 0.08 нм. При осаждении на 600 К, Si(100)-c(4x12)-Al хорошо видна при d_{Fe} = 0.09 нм (рисунок 1.1 (ж)). Некоторые рефлексы различимы даже при d_{Fe} = 0.17 нм (рисунок 1.1 (з)). Таким образом, картина дифракции от ПФ Si(100)-c(4x12)-Al остается видимой при осаждении более толстого слоя железа при температуре выше, чем комнатная.

Используя хорошо известные уравнения, описывающие классический эффект Холла мы рассчитали проводимость и подвижность носителей заряда (рисунок 1.3). Этот простой подход к такой сложной системе сильно упрощен, однако он кажется наиболее правильным, поскольку описывает только поведение системы, не внося никаких искусственных результатов, относящихся к той или иной модели [1].

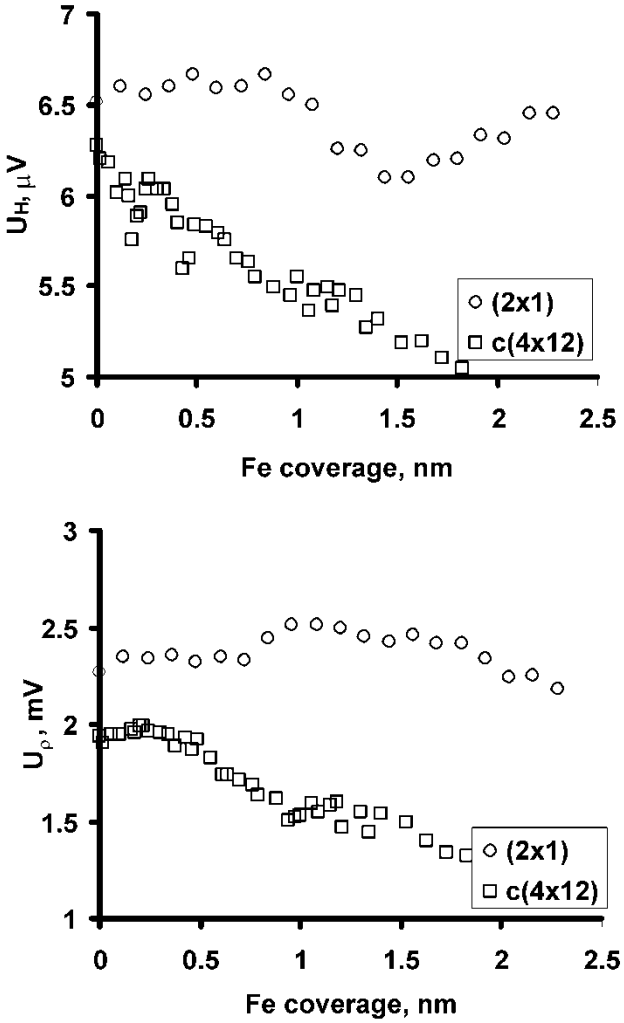


Рис. 1.3. Зависимость Холловского напряжения U_H (а) и продольного напряжения Uρ (б) от толщины железа. Кружочки и квадратики соответствуют результатам измерений при осаждении железа на Si(100)2x1 и Si(l00)-c(4x12)-Al соответственно. Среднеквадратическое отклонение каждой точки менее 5%.

Изменение проводимости по отношению к исходному уровню для системы Fe/Si(100) представлено на рисунке 1.4 (а) в зависимости от толщины железа. Проводимость при КТ чистого образца Si(100)2x1, рассчитанная по данным из рисунка 1.3 составляет $\sigma_{Si(100)\ 2x1} = 3.9x10^{-3}$ Ом$^{-1}$ (первая точка на рисунке 1.4 (а)) что удовлетворительно соответствует величине ≈ $3x10^{-3}$ Ом$^{-1}$ приведенной в [2]. Проводимость падает на ~ 3.4 % после осаждения самой первой порции железа,

затем остается практически неизменной до $d_{Fe} \leq 0.7$ нм, после в диапазоне 0.7–1 нм уменьшается еще на ~10% и при 1 нм $\leq d_{Fe} \leq 2.3$ нм вновь возрастает.

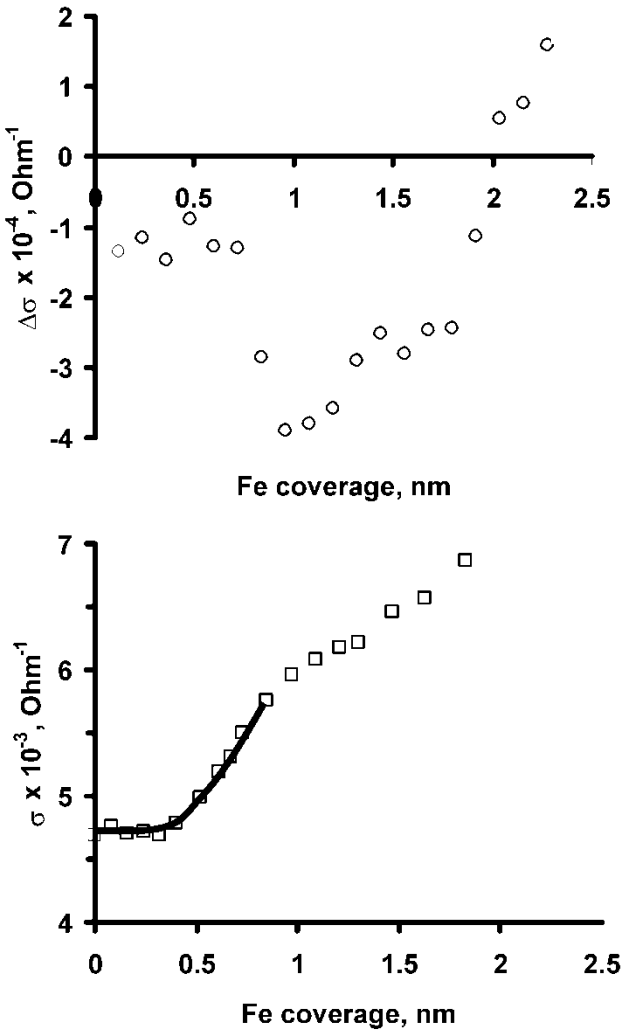


Рис. 1.4. Относительные изменения проводимости от толщины железа при осаждении на Si(100)2x1; проводимость чистой поверхности Si(100)2x1 взята за нулевой уровень (а). Зависимость проводимости от толщины железа в системе пленка Fe /Si(100)-c(4x12)-Al/подложка (б). Аппроксимация в соответствии с перколяционной теорией представлена в виде сплошной линии.

На графике с рассчитанной подвижностью дырок μ_H (рисунок 1.5) отчетливо 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 ~ 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 1.6 (а).

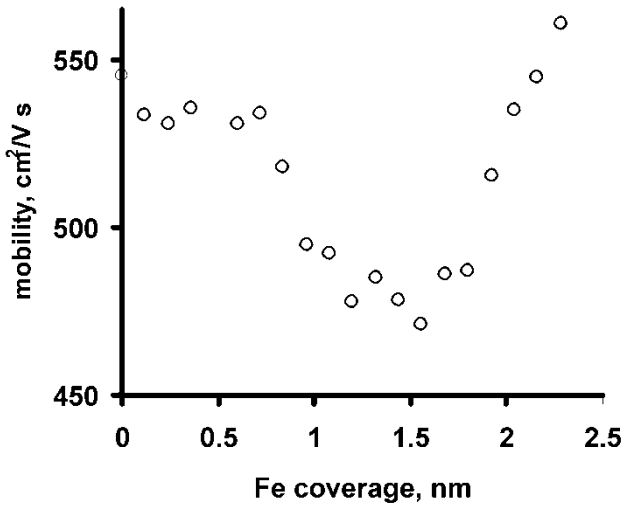


Рис. 1.5. Зависимость эффективной подвижности дырок от толщины железа для системы Fe/Si(100).

Поведение проводимости и подвижности носителей заряда совпадает с принятой на сегодняшний день трехстадийной моделью роста железа на Si(100)2x1. В соответствии с ней, сначала образуется разупорядоченный твердый раствор FeSi, затем ферромагнитный силицид Fe_3Si, за которым следует рост пленки железа [3-6].

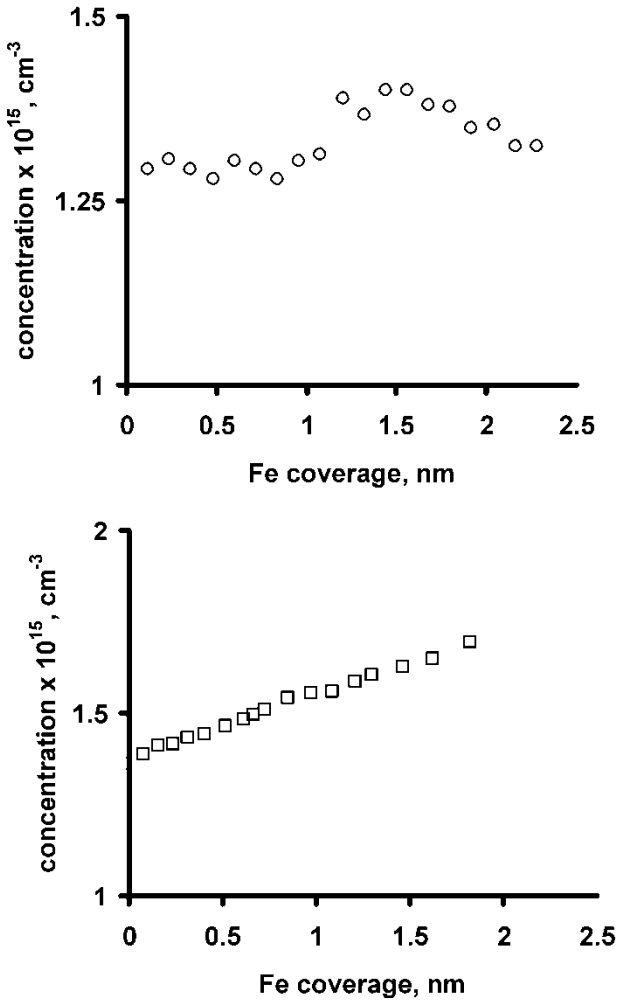


Рис. 1.6. Зависимость концентрации дырок от толщины железа для Fe/Si(100) (а) и для Fe/Si(100)-c(4x12)-Al (б).

С целью более полного изучения свойств ПФ Si(100)-c(4x12)-Al, измерения были выполнены не только при КТ, но и при повышенных температурах. Из рисунка 1.7 (а) видно, что подвижность основных носителей заряда (дырок) в образце c(4x12) выше, чем в образце (2x1), как при комнатной так и при повышенных температурах. При КТ подвижность дырок в c(4x12) составляет 620 $см^2$ x $В^{-1}$ x $с^{-1}$ что на 16% выше чем подвижность в (2x1). Зависимости концентрации в обоих образцах от температуры приведены на рисунке 1.7 (б). Эффективная концентрация дырок становится меньше в c(4x12), отражая увеличение концентрации неосновных носителей заряда при температурах выше 350 K из-за металлического характера проводимости данной ПФ.

Подвижность носителей заряда от температуры может быть выражена в виде $\mu_H(T) = \mu_H(T/T_0)^{\alpha}$, откуда показатель степени $\alpha = \Delta \lg \mu_H / \Delta \lg T$. Для чистого объемного кремния он равен -2.7. По графику зависимости подвижности от температуры (рисунок 1.7 (а)) мы определили, что α = -2.71 для образца с(4х12); таким образом, можно сделать вывод о том, что подвижность основных носителей заряда в нем так же как и в кремнии определяется в основном рассеянием на фононах и нейтральных примесях.

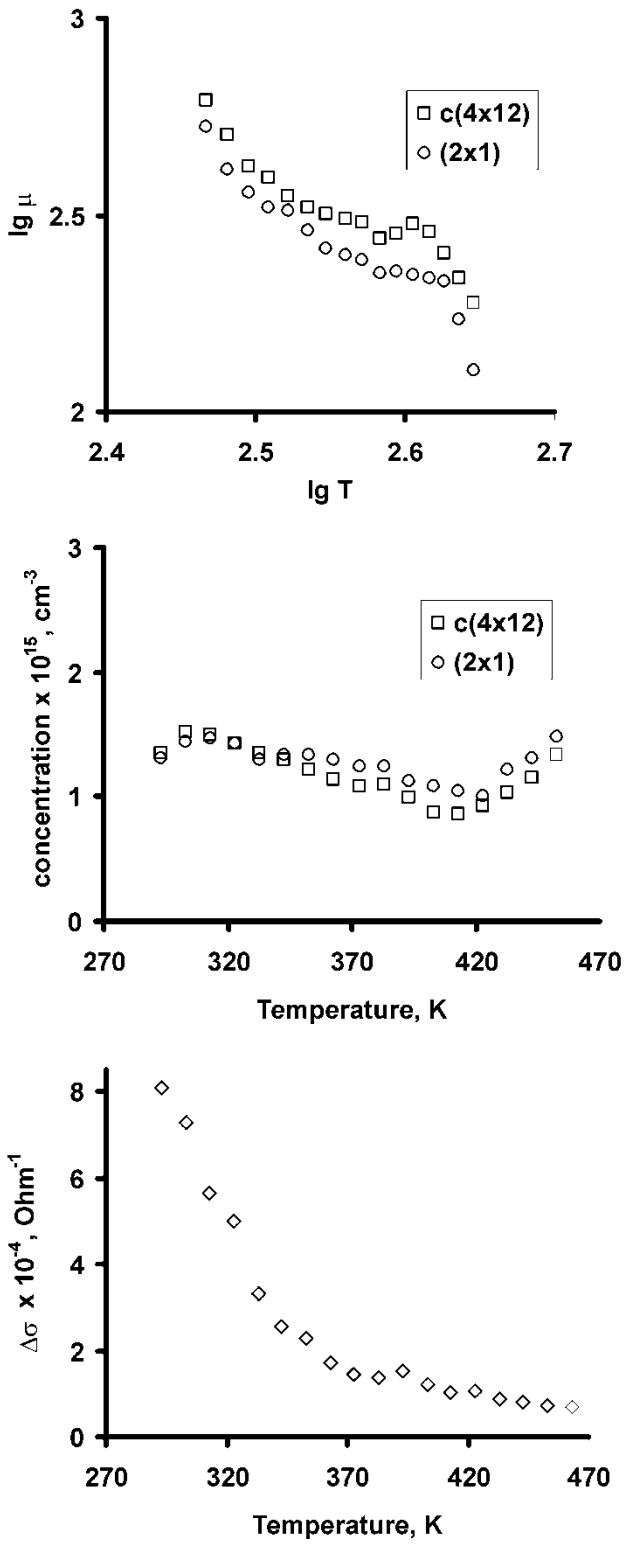


Рис. 1.7. Подвижность дырок (а) и концентрация (б) в зависимости от температуры для чистого кремния Si(100) (кружочки) и образца со сформированной ПФ Si(100)-c(4x12)-Al (квадратики). Относительные изменения

проводимости образца с ПФ Si(100)-c(4x12)-Al от температуры (в). Проводимость Si(100)2x1 при каждой температуре взята за начало отсчета.

Наблюдаемое увеличение подвижности дырок (рисунок 1.7 (а)) может быть связано с формированием новой приповерхностной зонной структуры, отличной от Si(100)2x1, из-за насыщения оборванных кремниевых связей атомами алюминия из ПФ Si(100)-c(4x12)-Al.

Изменение разницы проводимости $\Delta\sigma$ между двумя образцами от температуры приведено на рисунке 1.7 (в). Абсолютное значение $\Delta\sigma$ при КТ составляет 8×10^{-4} Ом$^{-1}$. На графике можно выделить две области с двумя различными наклонами кривой $\Delta\sigma(T)$. Видно, что при температурах от КТ до 350 К значение $\Delta\sigma$ уменьшается на ~ 6×10^{-4} Ом$^{-1}$. В диапазоне от 400 до 470 К, величина $\Delta\sigma$ падает гораздо медленнее. Мы предполагаем, что существует некоторый дополнительный канал проводимости вследствие наличия ПФ Si(100)-c(4×12)-Al. Проводимость этого канала должна не зависеть от температуры. Поэтому представляется разумным приписать практически постоянную величину $\Delta\sigma$ ~ 1-2$\times10^{-4}$ Ом$^{-1}$ при температурах выше 400 К проводимости непосредственно по ПФ Si(100)c(4×12)-Al. Уменьшение $\Delta\sigma$ в диапазоне КТ - 350 К объясняется изменением проводимости по объемно заряженному слою. При КТ изгиб зон под поверхностью должен быть существенно больше для образца с ПФ c(4×12) чем чистого кремния (2x1). Этот изгиб уменьшается с температурой, и, как следствие, разница в изгибе зон уменьшается, что приводит к уменьшению разницы в проводимости по объемно заряженному слою.

По результатам Холловских измерений при осаждении железа на c(4x12) установлено, что дырки остаются основными носителями заряда. Их эффективная подвижность постепенно растет от 620 см$^2\times$В$^{-1}\times$с$^{-1}$ (для чистой c(4x12) до 725 см$^2\times$В$^{-1}\times$с$^{-1}$ (при толщине Fe 1.8 нм). Концентрация дырок так же монотонно увеличивается от 1.36×10^{15} см$^{-3}$ до 1.7×10^{15} см$^{-3}$ (рисунок 1.6 (б)).

Зависимость проводимости σ от покрытия железа для образца c(4x12) представлена на рисунке 1.4 (б). В самом начале роста (менее 0.3 нм) никаких изменений проводимости не наблюдается. Начиная с d_{Fe} = 0.4 нм, проводимость увеличивается, однако некоторое уменьшение наклона происходит при покрытии 1 нм. Следует заметить, что такое поведение отличается от данных из [7] для роста Al или In на ПФ Si(100)-c(4x12)-Al, где проводимость системы уменьшалась сразу после начала осаждения.

Зависимость проводимости слоя железа может быть описана в терминах перколяционной теории [8]. Наши расчеты дают критическое покрытие 0.3 ± 0.02 нм. Это 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 железа для формирования перколяционных путей. Результат, полученный для других систем, также говорит о том, что критическое покрытие всегда больше теоретических оценок [9].

Перколяционный характер проводимости является свидетельством нереактивного интерфейса между железом и поверхностью c(4x12), 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 ПФ c(4x12) блокирует перемешивание атомов железа с подложкой.

В свою очередь, исчезновение картины ДМЭ c(4x12) при толщине железа 0.08 нм при осаждении на КТ говорит о том, что либо: (1) ПФ разрушается, либо (2) атомы железа равномерно распределяются по поверхности, постепенно скрывая ее часть, занятую этой ПФ. Поскольку картина ДМЭ c(4x12) ясно видна

после осаждения 0.17 нм железа при 600 K (рисунок 1.1 (з)), мы делаем вывод о том, что при повышенной температуре из-за усиления термически активированной поверхностной диффузии, атомы железа собираются в трехмерные островки, оставляя больше поверхности, занятой фазой c(4x12). Поэтому, поскольку данная фаза не разрушается при повышенной температуре, логично предположить , что и при КТ она сохраняется под слоем железа.

После того, как островки стали достаточно большими, что бы сформировать сплошную пленку (при d_{Fe} = 1 нм), проводимость линейно увеличивается при дальнейшем напылении. Такое увеличение связано с ростом толщины пленки железа. Это естественным образом описывается выражением $\Delta\sigma(d) = a \cdot d + b$, где d - толщина пленки, a и b - константы. Величина a представляет собой удельную проводимость материала. По углу наклона линейной части зависимости проводимости от толщины было найдено, что удельная проводимость составляет $1x10^4$ $Ом^{-1}$ x $см^{-1}$, что на порядок меньше объемного железа. Данное расхождение объясняется гранулированной структурой пленки.

После окончания роста железа, были проведены измерения зависимости U_H и U_ρ от температуры. Данные подвижности носителей заряда в логарифмическом масштабе представлены на рисунке 1.8 (а). Наклон этой кривой составляет -2.2, что означает влияние на рассеяние нейтральных примесей – скорее всего межзеренных границ. Концентрация дырок (рисунок 1.8 (б)) изменяется слабо и равняется ~2 x 10^{15} $см^{-3}$.

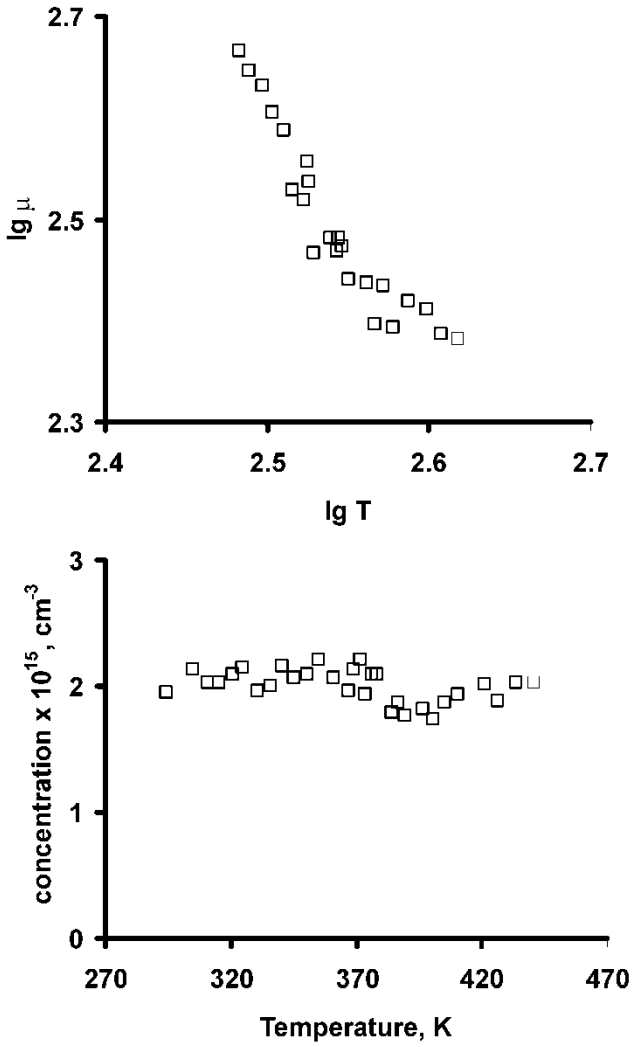


Рис. 1.8. Изменение подвижности дырок (а) и их концентрации (б) с температурой для 1.8 нм Fe на Si(100)-c(4x12)-Al.

Выводы по главе

Островки β-$FeSi_2$ выращивались методами реактивной эпитаксии, твердофазной эпитаксии и совмещением первых двух. В первом случае железо осаждалось на подогретую до 475 ^{0}C подложку (реактивная эпитаксия, РЭ), во втором – на подложку при комнатной температуре с последующим прогревом в течение 20 мин при 630 ^{0}C (твердофазная эпитаксия, ТФЭ). Третий метод включал осаждение железа при 375 ^{0}C, осаждение кремния при комнатной температуре (КТ) и кратковременный отжиг при 475 ^{0}C (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 10^9 см$^{-2}$.

Формирование наноразмерных островков дисилицида хрома было выполнено на Si(001) двумя методами. Первый – реактивная эпитаксия при температуре 500 ^{0}C, а второй – твердофазная эпитаксия при температуре 550 ^{0}C 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 получаются два типа островков с разными размерами и плотностью. Концентрация мелких и крупных островков на этом образце составляет соответственно 2×10^{11} и 2×10^9 см$^{-2}$. В случае твердофазной эпитаксии обнаружены островки промежуточного размера 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 островков. В случае твердофазной эпитаксии 20-ти минутный отжиг позволил мелким островкам дисилицида хрома коалесцировать, в результате чего получился массив островков, между которыми расположен смачивающий слой псевдоморфного дисилицида хрома, от которого наблюдается картина ДМЭ с яркими рефлексами 1×1. Такое поведение объясняется малым (0.6-0.9%) несоответствием постоянных решетки $CrSi_2$ и поверхности Si(001) [6].

При формировании островков $CrSi_2$ методом реактивной эпитаксии при температуре 500 ^{0}C 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).

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 [11], 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)-c(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 *а*), 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. 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. Аппроксимация первого участка зависимостью вида $\Delta\sigma(d) \propto (d - d_c)^t$ для $d > d_c$, где d – покрытие адсорбата, d_c – некоторое критическое покрытие, t – показатель степени (перколяционная проводимость [12]) дает показатель t=1.36±0.09, что хорошо соответствует теоретически рассчитанному t=1.3. Таким образом,

возникновение проводимости по мере осаждения железа обусловлено соприкосновением увеличивающихся в размерах металлических островков. Дальнейшее изменение проводимости описывается зависимостью $\Delta\sigma(d) = a \times d + b$, где b – некоторый коэффициент, a – удельная проводимость пленки железа. Аппроксимация линейного участка в диапазоне 1-2 нм дает a=1×10^4 Ом$^{-1}$см$^{-1}$, 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. 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 15 монослоев, когда наблюдается высокая эффективная подвижность дырок, достигающая 820 см^2/(В·с), после чего пленка релаксирует.

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

2.1 Кремниевые нанокомпозиты со встроенными нанокристаллитами β-$FeSi_2$

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-$FeSi_2$, выращенных на Si(001) было сделано на образце №13. Этот образец формировали по второй технологии и заращивали при температуре 600 ^{0}C. Такая величина была выбрана в качестве некоторой средней из встречающихся в литературе в диапазоне от 500 ^{0}C [Sunohara T., Kobayashi K., Suemasu T. "Epitaxial growth and characterization of Si-based light-emitting Si/b-FeSi2 film/Si double heterostructures on Si(001) substrates by molecular beam epitaxy" // Thin Solid Films, V.**508** (2006), pp. 371–375] до 750 ^{0}C [Suemasu T., Fujii T., Takakura K., Hasegawa F. "Dependence of photoluminescence from *β*-$FeSi_2$ and induced deep levels in Si on the size of *β*-$FeSi_2$ balls embedded in Si crystals" // Thin Solid Films, V. **381** (2001) pp.209–213]. Номинальная толщина кремния составляла 80 нм, но для определения минимального необходимого покрытия взаимное расположение образца и источника выбиралось так, что бы на поверхности образовалась пленка переменной толщины – клин.

Таблица 5. Перечень образцов наногетероструктур со встроенным массивом β-$FeSi_2$.

Образец	Подложка/тип проводимости	Технология	Порция Fe, нм	Толщина Si, нм	Скорость осаждения Si, нм/мин	$T_{эпитаксии}$ Si, ^{0}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 13 приведены картины ДМЭ, иллюстрирующие кристаллическое состояние поверхности образца в процессе его формирования. Атомарно-чистая поверхность характеризуется точечной картиной (2×1) (рисунок 13 *а*). После осаждения 0.2 нм железа интенсивность рефлексов (2×1) заметно уменьшилась, и увеличился фон (рисунок 13 *б*). Это означает что железо, осажденное при комнатной температуре в таком количестве (0.2 нм Fe на Si(100) 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 13 *в*). Заращивание образца слоем Si привело к восстановлению исходной картины ДМЭ и, соответственно, формированию сплошной эпитаксиальной пленки. Изображение на рисунке 13 *г* было получено от той части образца, где толщина клина была максимальна. Таким образом, 80 нм кремния оказалось достаточно для закрытия островков β-$FeSi_2$, выращенных по второй технологии.

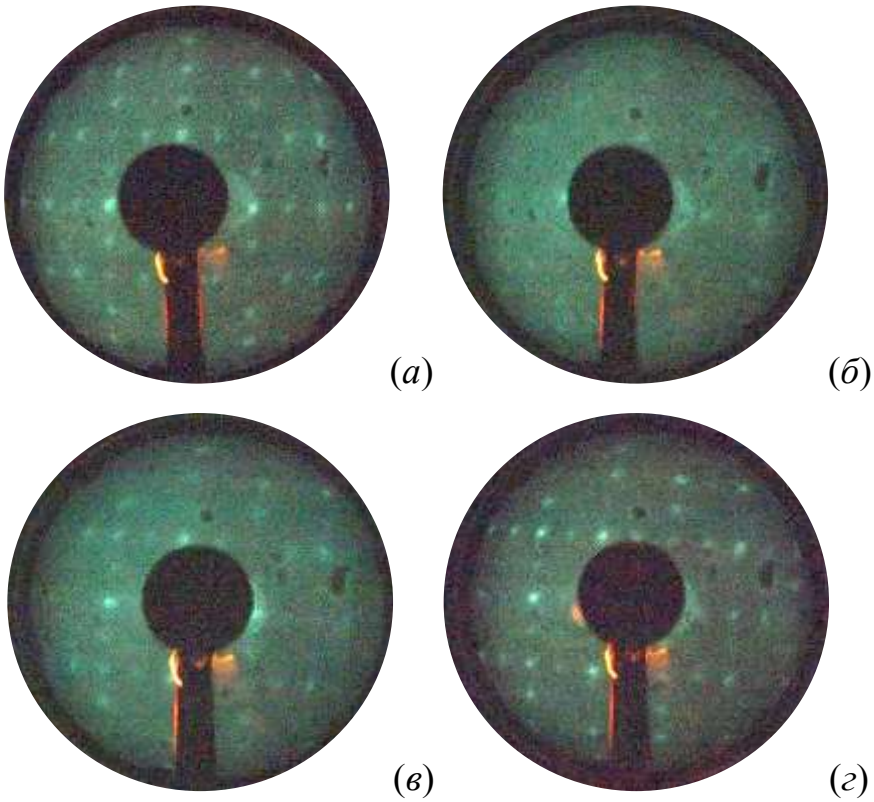


Рисунок 13. Образец №13: эволюция картин ДМЭ в процессе формирования массива островков β-$FeSi_2$ по второй технологии и их заращивания эпитаксиальным слоем кремния при температуре 600 ^{0}C. (*а*) – атомарно-чистая подложка; (*б*) – осаждение 0.2 нм железа при КТ; (*в*) – отжиг 630 ^{0}C в течение 2 мин; (*г*) – заращивание кремнием при 600 ^{0}C.

Изображение поверхности образца №13, снятое в разных его точках вдоль клина, приведено на рисунке 14. Минимальная толщина слоя кремния, оцененная по глубине провалов на поверхности, изображенной на рисунке 14 *а*, составляет 15 нм. По мере увеличения покрывающего слоя происходит срастание отдельных островков кремния (рисунки 14 *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 14 *г*) получилось ровная пленка с малой шероховатостью (0.1 нм). Такой результат находится в соответствии с

данными структурного анализа (рисунок 13 *г*) и подтверждает формирование сплошного эпитаксиального слоя, полученного методом реактивной эпитаксии 80 нм кремния.

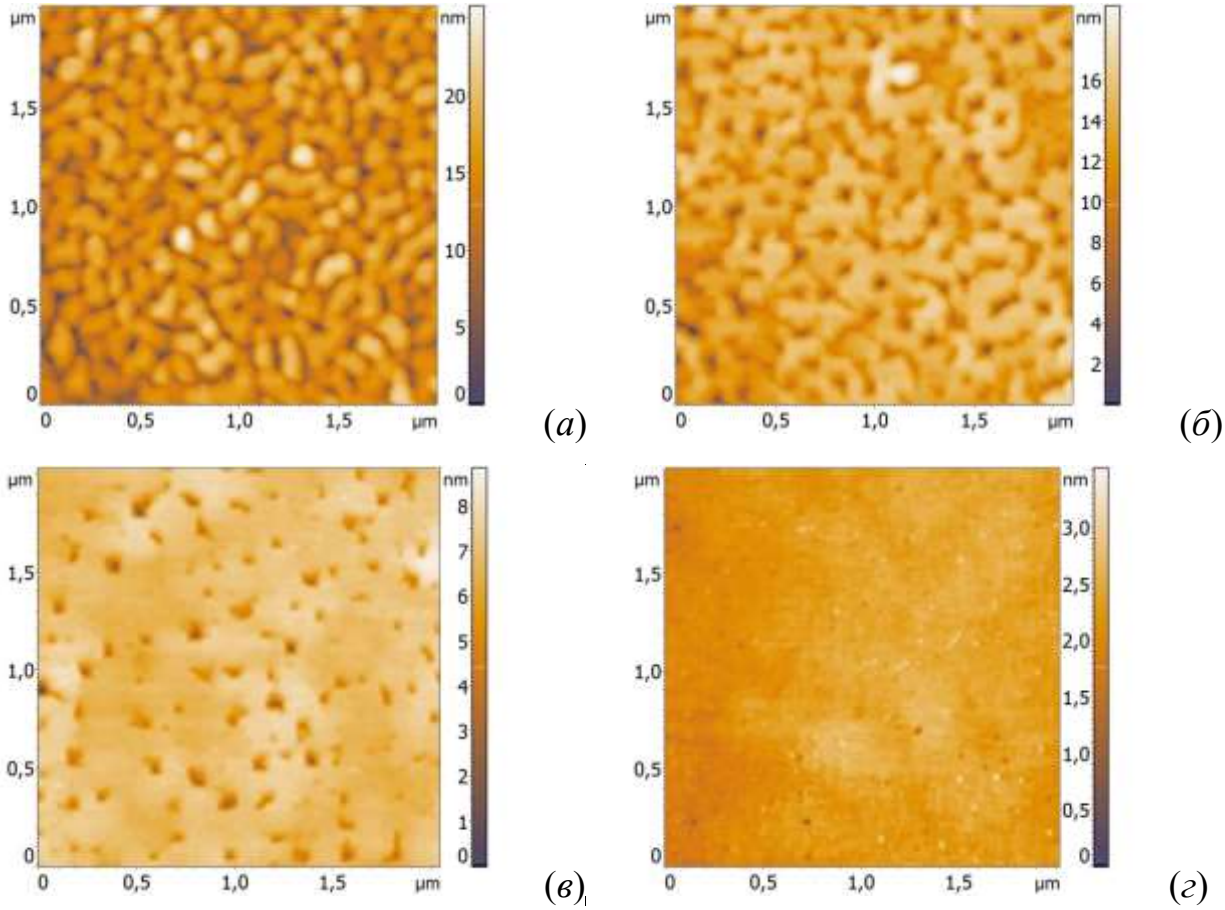


Рисунок 14. АСМ изображения поверхности образца №13 (вторая технология), снятые в разных его точках и соответствующие различной толщине осажденного кремния: последовательность от (*а*) до (*г*) соответствует утолщению клина от 15 до 80 нм.

Сильное влияние технологии формирования островков β-$FeSi_2$ на результат заращивания эпитаксиальным кремнием иллюстрирует образец №14. Островки силицида железа на этом образце были сформированы по первой технологии с толщиной осажденного железа 0.8 нм и толщиной покрывающего кремния 200 нм. 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 2×10^8 см$^{-2}$ (рисунок 15). Если происхождение проколов в №14 по аналогии с клином кремния на образце №13 можно объяснить недостаточной 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 на текущем этапе исследования не представляется возможным. Однако по ряду косвенных признаков можно предположить, что данными островками являются скорее вышедшие на поверхность в ходе заращивания островки β-$FeSi_2$, а не агрегированный в островки кремний. С одной стороны, при использованных скоростях осаждения кремния (2-5 нм/мин) и температуре эпитаксии 700 ^{0}C реализуется послойный рост Si за счет движения ступеней по механизму Франка – ван дер Мерве [13], что подтверждается отсутствием островков на образце №17 (рисунок 17 *а*). С другой стороны, на это указывает сравнение образцов №14 (рисунок 15 *а*) и №16 (рисунок 16 *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 по первой технологии, 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. В результате на поверхности образуются проколы, располагающиеся над всплывшими островками. На АСМ изображении образца №14 есть островки, занимающие промежуточное положение между частично заращенными и полностью всплывшими. Эти островки видны на поверхности, но находятся в некотором углублении в ямках (рисунок 15 *б*), что также говорит в пользу движения островков к поверхности при их заращивании.

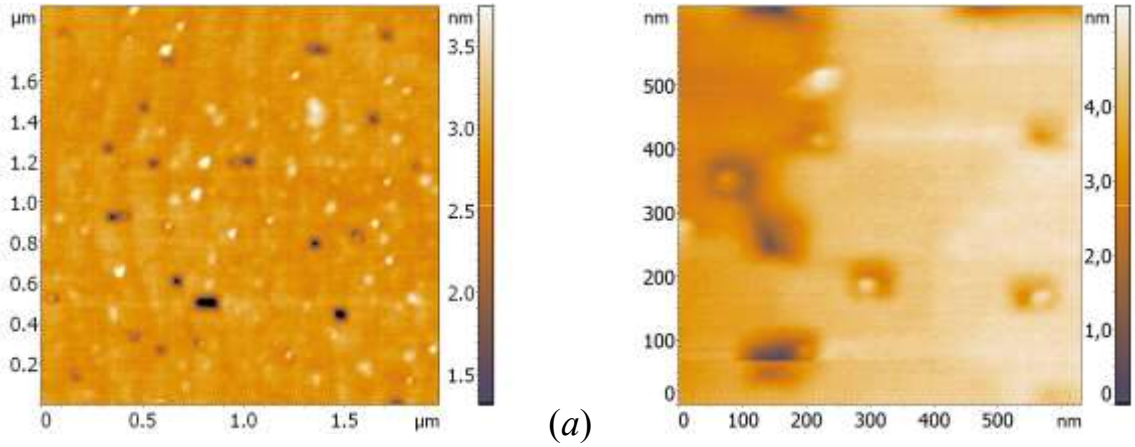


Рисунок 15. АСМ изображения поверхности образца №14 с островками β-$FeSi_2$, сформированными на Si(001) по первой технологии и заращенных при температуре 700 ^{0}C, d_{Si}=200 нм: (*а*) – общий вид, (*б*) – увеличенный фрагмент с островками, расположенными в ямках.

Серия из образцов №15, 16 и 17 была сформирована для выяснения влияния температуры реактивной эпитаксии кремния на кристаллическое совершенство покрывающих слоев поверх островков, выращенных на подложке с ориентацией поверхности (001). Эти образцы выращивались по первой технологии (реактивная эпитаксия железа при 475 ^{0}C), а кремний напылялся при температурах 600, 700 и 800 ^{0}C. 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 [Sunohara T., Kobayashi K., Suemasu T. "Epitaxial growth and characterization of Si-based light-emitting Si/b-FeSi2 film/Si double heterostructures on Si(001) substrates by molecular beam epitaxy" // Thin Solid Films, V.**508** (2006), pp. 371–375] такой толщины было достаточно для заращивания островков дисилицида железа, сформированных при осаждении 1.6 нм Fe.

Сводные данные морфологических параметров поверхности образцов приведены в таблице 6, а анализа АСМ изображения поверхностей образцов – на рисунке 16.

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 16 *г*), выращенного при 700 ^{0}С. Температура 800 ^{0}С для образца №17 также способствовала эпитаксиальному упорядочению сформированной кремниевой поверхности (точечные рефлексы (2×1), рисунок 16 *г*). Минимальное эпитаксиальное упорядочение, по данным ДМЭ, наблюдалось на поверхности образца №15, выращенного при 600 ^{0}С (рисунок 16 *б*). Об этом свидетельствовал сильный фон и слабые рефлексы (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 16 *в*), выращенного при температуре 700 ^{0}С. Поверхность образца №15, выращенного при 600 ^{0}С (рисунок 16 *а*), представляла собой блочную структуру с хорошо заметными межзеренными границами. Повышение температуры до 800 ^{0}С (образец №17, рисунок 16 *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 островковый характер формирования пленки.

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 14 *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.

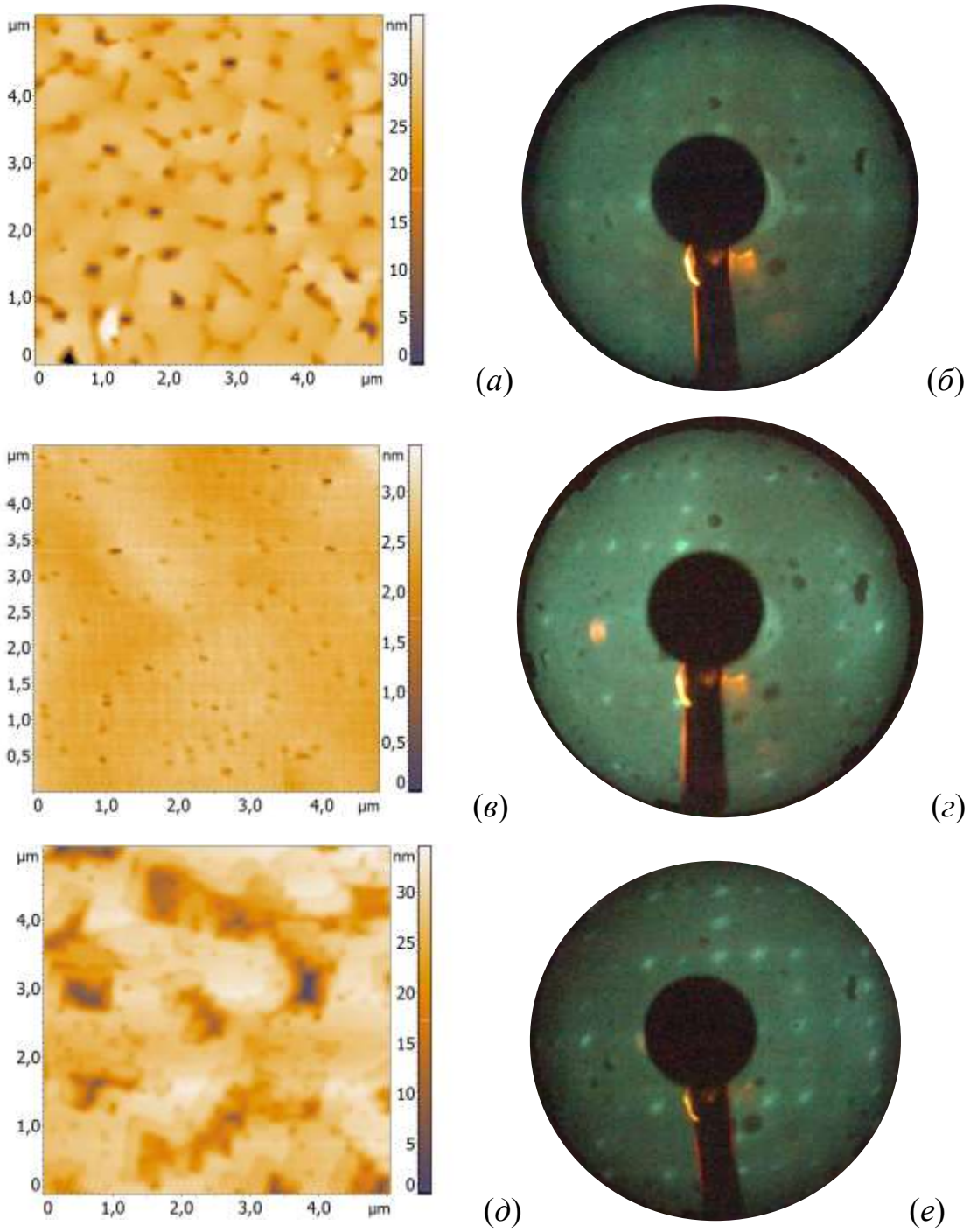
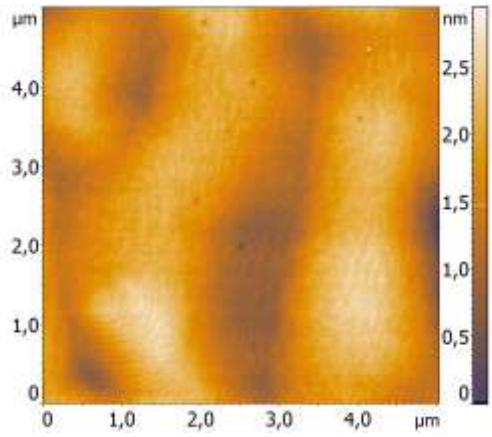


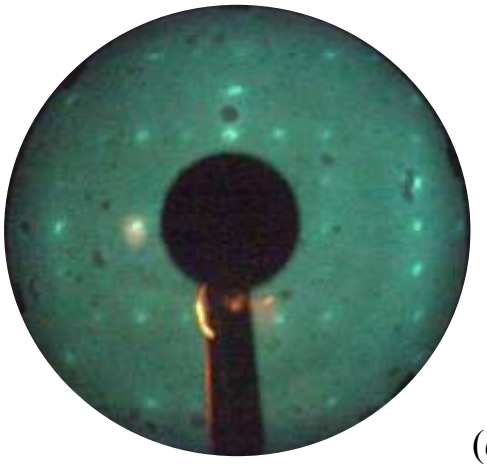
Рисунок 16. АСМ изображения поверхностей образцов (первая технология), заращенных слоем кремния 400 нм при разных температурах и картины ДМЭ от соответствующих поверхностей. (*а*), (*б*) - №15, T=600 ^{0}C. (*в*), (*г*) - №16; T=700 ^{0}C. (*д*), (*е*) - №17; T= 800 ^{0}C.

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

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 β-$FeSi_2$. 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 17 *а*), которые дают двухдоменную точечную (2×1) картину ДМЭ (рисунок 17 *б*). Зарегистрированные на поверхности проколы по размерам меньше, чем в остальных образцах, а их плотность ниже на порядок.



(*а*)



(*б*)

Рисунок 17. АСМ изображения поверхностей образца сравнения №18, заращенного слоем кремния 400 нм при температуре 700 ^{0}C (*а*) и картина ДМЭ от этой поверхности (*б*).

В случае применения третьей технологии формирования островков $FeSi_2$ и использовании для этого 0.8 нм железа для получения ровной эпитаксиальной поверхности не хватает даже 800 нм кремния. На рисунке 18 представлено АСМ изображение поверхности такого образца №19. Толщина слоя осажденного на него кремния на порядок превосходит толщину на образце №13 (рисунок 14 *г*), однако на поверхности присутствуют проколы со средней 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 заращивания.

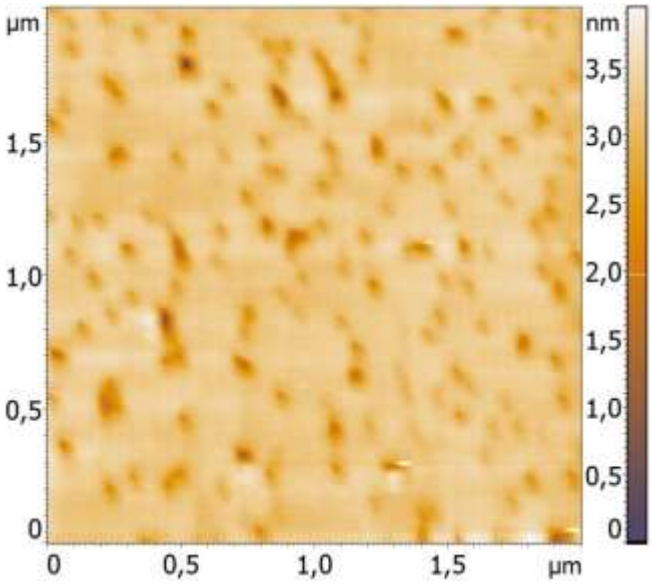
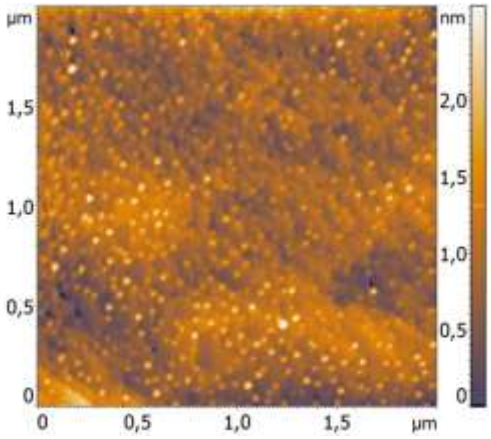


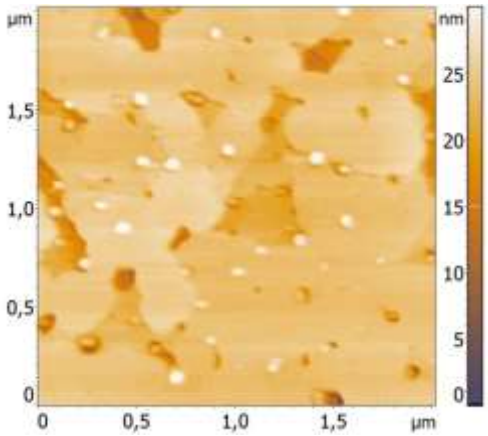
Рисунок 18. АСМ изображения поверхности образца №19 с островками β-$FeSi_2$, сформированными на Si(001) по третьей технологии и заращенных при температуре 700 ^{0}C, d_{Si}=800 нм.

АСМ изображение поверхностей заращенных образцов с островками β-$FeSi_2$, сформированными на кремнии (111) по первой и второй технологиям, представлено на рисунке 19. 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 по второй технологии и закрытого слоем кремния 400 нм она достигает 1×10^{10} см$^{-2}$ (рисунок 19 *а*). Для сравнения, на поверхности образца образце №13, сформированного на подложке (001) (рисунок 14 *г*) 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 по первой технологии (рисунок 19 *б*). По сравнению с аналогичным образцом №17 на Si(001) (рисунок 16 *д*), его поверхность менее развита и содержит широкие гладкие

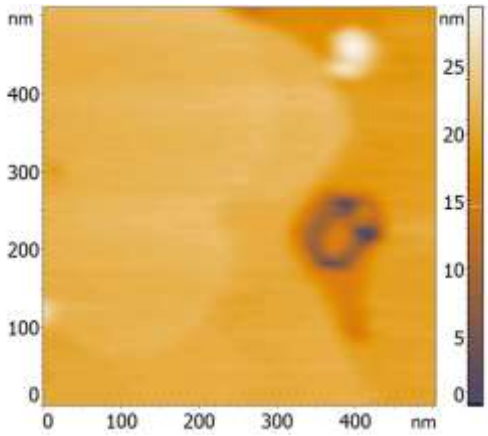
ступени со среднеквадратической шероховатостью между островками не более 0.5 нм. Также на поверхности присутствуют проколы размером несколько сотен нанометров и глубиной до 50 нм (рисунок 19 *б*) с концентрацией не более 2×10^{8} см$^{-2}$. Отличительной особенностью некоторых из таких проколов является наличие в них островков (или нескольких сросшихся островков, как показано на рисунке 19 *в*). Хорошо заметна шестиугольная огранка краев таких проколов, отражающая гексагональную симметрию поверхности (111).



(*а*)



(*б*)



(*в*)

Рисунок 19. АСМ изображения поверхностей заращенных образцов, сформированных на Si(111). (*а*) – образец №20, вторая технология; (*б*) и (*в*) – образец №21, первая технология. На (*в*) приведен увеличенный фрагмент из (*б*) со встроенными в прокол островками.

Таблица 6. Морфологические параметры образцов, заращенных эпитаксиальным кремнием.

Образец	Температура роста кремния, °C	Средние размеры проколов: ширина×глубина, нм	Концентрация проколов, $\times 10^8$ см$^{-2}$	Средний размер островка: диаметр×высота, нм	Концентрация островков, $\times 10^8$ 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 продольного среза образца №21, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии, представлено на рисунке 20. Хорошо видно, что заращенные островки трансформировались в кристаллиты с преимущественной шестиугольной огранкой. Именно такая огранка определяет ориентацию краев проколов с находящимися там всплывшими кристаллитами β-$FeSi_2$ (рисунок 19 *в*). Упорядоченная кристаллическая структура заращенных островков подтверждается картиной Муара, возникающей в результате интерференции между решеткой кремния и кристаллита. Преимущественные размеры кристаллитов составляют 50×25 нм, а концентрация в плоскости сечения порядка 2×10^9 см$^{-2}$. С учетом малых размеров и кристаллической природы данных образований в дальнейшем будем называть их нанокристаллитами (НК).

Латеральные размера островков β-$FeSi_2$ (таблица 6) и размеры продольного сечения сформировавшихся из них НК достаточно хорошо совпадают, однако плотность нанокристаллитов на рисунке 20 *а* в шесть раз меньше, чем островков на незаращенной поверхности (рисунок 1). Информация, которую можно получить только из изображения продольного среза недостаточна для объяснения причин такой разницы, однако, как будет показано в далее с привлечением данных поперечных сечений ПЭМ, в процессе заращивания кремнием островки интенсивно коалесцируют, увеличиваясь в размерах. В результате плотность нанокристаллитов становится меньше, чем плотность исходных островков.

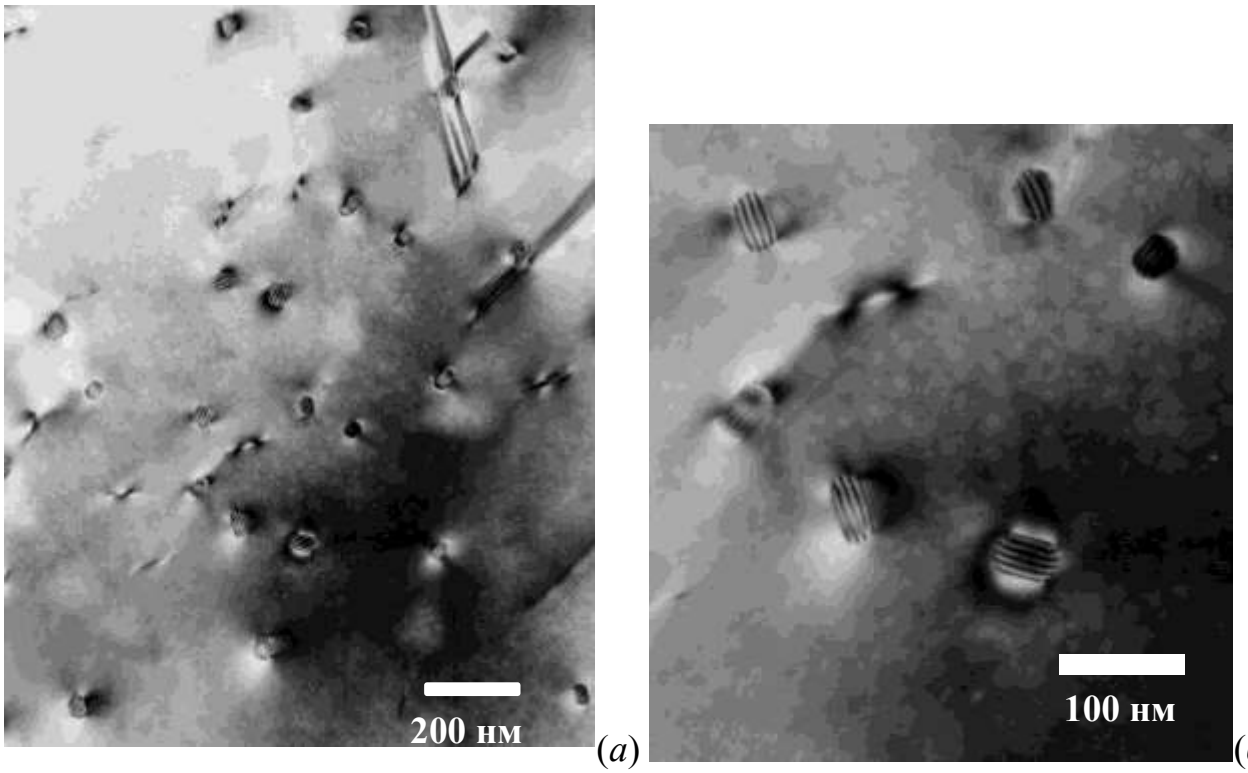


Рисунок 20. ПЭМ изображение продольного сечения заращенного образца №21 с островками β-$FeSi_2$, сформированными на Si(111) по первой технологии. (*а*) – общий вид образца; (*б*) – увеличенное изображение, иллюстрирующее возможные варианты ориентации встроенных нанокристаллитов.

Встроенные ограненные нанокристаллиты β-$FeSi_2$ имеют три преимущественных ориентации (рисунок 20 *б*). На рисунке 21 *а* приведено ПЭМ изображение нанокристаллита, полученное с высоким разрешением. Анализ Фурье-преобразования изображения такого НК (рисунок 21 *б*), дает три эквивалентных эпитаксиальных соотношения между НК и кремнием: плоскость β-$FeSi_2$(101) или (110)||Si(111) и направление β-$FeSi_2$[010] или [001]||Si[110]. Установлено, что длинная сторона НК соответствует направлению [010] или [001] решетки β-$FeSi_2$. Неопределенность в плоскостях и направлениях β-$FeSi_2$ связана с тем, что параметры орторомбической решетки *b* и *c* этого силицида отличаются только на 0.54% и не могут быть различены на Фурье преобразовании.

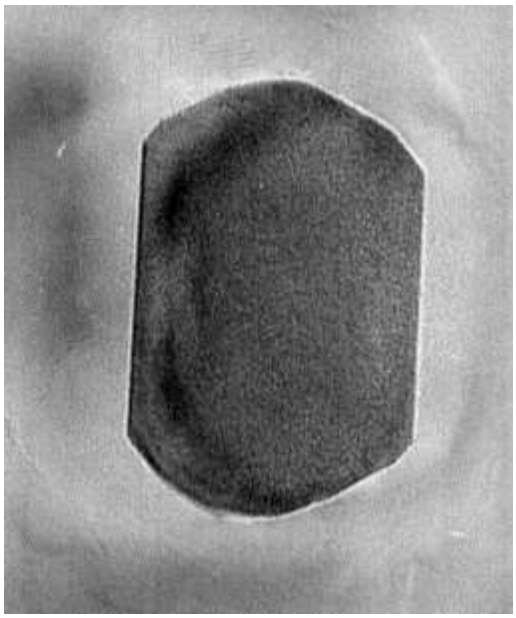

(*а*) (*б*)

Рисунок 21. Изображение нанокристаллита β-$FeSi_2$ в образце №21 (*а*) и Фурье-преобразование, полученное от этого изображения (*б*). Направление электронного пучка совпадает с Si[111].

Крупные упруго встроенные в кремний НК являются причиной возникновения в выращенном слое высокой плотности (до 9×10^8 $см^{-2}$) дефектов в виде линейных дислокаций несоответствия, хорошо заметных на рисунке 20 *а*.

Коалесценции мелких островков, сформированных на Si(001), в процессе заращивания кремнием на этой поверхности происходит менее интенсивно. Об этом свидетельствуют данные изображений планарных срезов, полученных методом ПЭМ. На рисунке 22 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 заращивания образца.

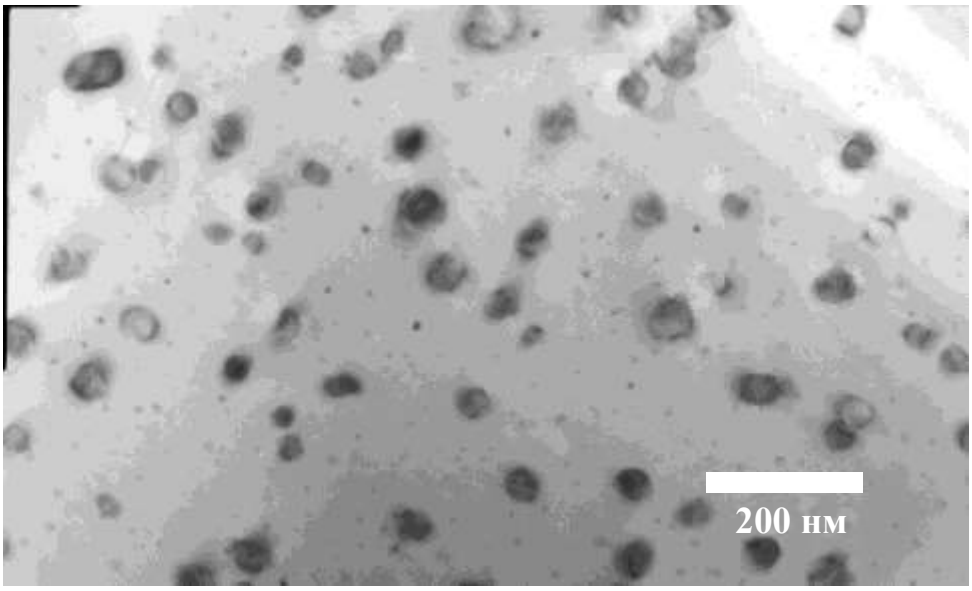


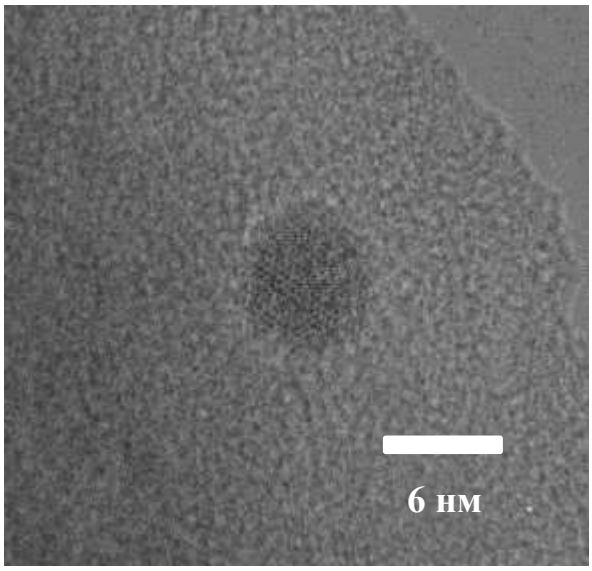
Рисунок 22. ПЭМ изображение образца №17: Si(001), первая технология, d_{Fe}=0.8 нм, d_{Si}=400 нм.

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 22, составляет 7×10^{10} см$^{-2}$, а средний размер – 6 нм. Сделанные оценки очень хорошо совпадают с параметрами незаращенных островков, сформированных при аналогичных условиях на образце №3 (рисунок 2 *б* и таблица 2). Также данные ПЭМ образца №17 коррелируют с изображением его поверхности (рисунок 16 *д*), на которой отсутствуют всплывшие островки. Таким образом, все островки, сформированные на поверхности по первой технологии реактивной эпитаксией 0.8 нм железа удалось полностью зарастить эпитаксиальным слоем кремния толщиной 400 нм.

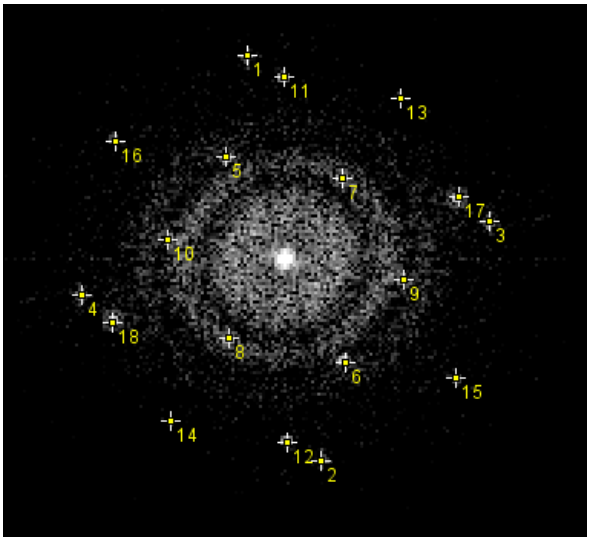
По результатам анализа изображений ВРПЭМ нанокристаллитов, сформированных в объеме образца №17 (рисунок 23 *а*), установлено, что мелкие НК представляют собой полупроводниковый дисилицид железа β-$FeSi_2$. Эпитаксиальное соотношение, определенное из анализа Фурье-изображения (рисунок 23 *б*), соответствует β-$FeSi_2$(100)||Si(001) с направлением β-

$FeSi_2$[001||Si[010], что является B-типом эпитаксиального встраивания этого дисилицида в кремний [14].

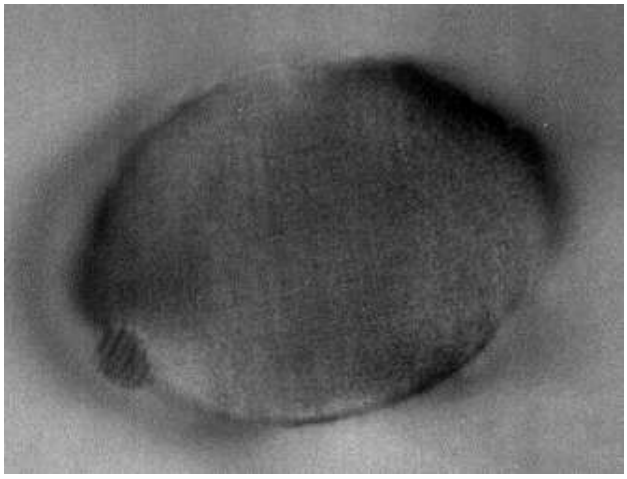
Несоответствие решеток объемного β-$FeSi_2$ и кремния с одной стороны и эпитаксиальное встраивание малых нанокристаллитов β-$FeSi_2$ являются причиной возникновения в них упругих деформаций. Установлено, что эти НК растянуты в направлении [001] на 1.9%, а в направлении [010] сжаты на 2.2%.



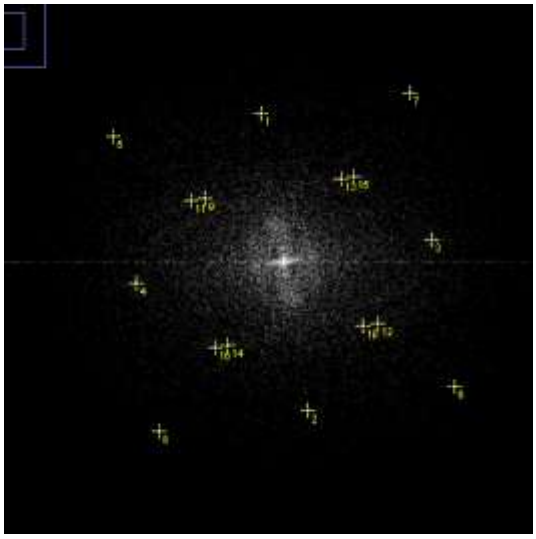
(*а*)



(*б*)



(*в*)



(*г*)

Рисунок 23. 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].

На рисунке 23 *в* приведено изображение крупного НК, к которому примыкает мелкий. Определенная выше как β-$FeSi_2$ структура мелких нанокристаллитов в данном образце подтверждается наблюдающимися на рисунке 23 *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 23 *г*). Межплоскостные расстояния, полученные из этого рисунка, соответствуют гранецентрированной кубической ячейке обогащенного железом силицида Fe_3Si с эпитаксиальным соотношением решеток Fe_3Si(001)||S(001) и Fe_3Si[100]||Si[010]. Кристаллическая решетка Fe_3Si релаксирована и имеет высокую плотность двойниковых дефектов с плоскостью, параллельной плоскости Si(110).

Результаты исследования заращивания кремнием высокоплотных массивов островков полупроводникового дисилицида железа β-$FeSi_2$ показали, что оптимальной температурой формирования гладкого эпитаксиального слоя Si является температура около 700 ^{0}C. Определение минимального покрытия кремния для полного заращивания островков составляет определенную трудность, связанную с тем, что на подложках с разной ориентацией поверхности островки, сформированные по разным технологиям зарастают по-разному. Кроме того, необходимая толщина кремния зависит от количества железа, использованного для формирования островков силицида. Установлено, что островки β-$FeSi_2$, сформированные на Si(001) по второй технологии, могут быть полностью закрыты эпитаксиальным кремнием толщиной 80 нм, если толщина железа была 0.2 нм. Однако для закрытия островков, выращенных по первой технологии достаточным для этих целей покрытием является 400 нм при толщине железа 0.8 нм. Островки, сформированные по третьей технологии (d_{Fe}=0.8 нм),

удается закрыть при осаждении 800 нм кремния, но гладкой поверхности не получается.

На подложках с ориентацией поверхности (111) островки, сформированные по второй технологии всплывают полностью даже при покрытии кремния, пятикратно превышающее необходимое для заращивания сформированных при тех же условиях островков на Si(001). Наблюдается частичное всплытие островков β-$FeSi_2$, выращенных по первой технологии. Однако качество покрывающего слоя кремния по сравнению с подложкой Si(001) получается лучше.

Анализ АСМ изображений указывает на частичную коалесценцию всплывающих островков. Этот вывод подтверждается данными изображений ПЭМ планарных срезов образцов. Установлено, что при заращивании образца с островками, выращенными на кремнии (111) по первой технологии в объеме формируются нанокристаллиты β-$FeSi_2$ со средними размерами 30-50 нм и тремя преимущественными ориентациями. Массив островков, сформированный по первой технологии на Si(001) и имеющий два типа островков на поверхности, после заращивания 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 – напряженным β-$FeSi_2$. Наличие крупных напряженных кристаллитов в образце на подложке (111) приводит, в отличие от (001), к формированию высокой плотности дислокаций в эпитаксиальном слое.

Сделано предположение, что формирование проколов на поверхности эпитаксиального кремния связано с процессом всплытия островков при их заращивании кремнием. Детальное исследование процессов, приводящих к образованию проколов и объяснение их механизмов, потребовало дополнительных исследований с привлечением других методов, и будет рассмотрено в следующих разделах.

2.1.2 Изучение заращивания кремнием островков β-$FeSi_2$, сформированных на модифицированной поверхности Si(111)

Покрывающие слои кремния поверх массивов островков полупроводникового дисилицида железа выращивались методом реактивной эпитаксии 200-400 нм кремния со скоростью 6 нм/мин при температуре 800 ^{0}C. Не смотря на то, что после формирования островков поверхность теряла дальний порядок, что отражалось в исчезновении картины ДМЭ от сверхструктуры 7×7, после заращивания кремнием ото всех образцов наблюдалась четкая дифракционная картина 7×7 на несколько усиленном, по сравнению с чистым кремнием, фоне. Данный факт говорит о том, что поверх островков были сформированы эпитаксиальные слои кремния.

После заращивания кремнием толщиной 200 нм островков дисилицида железа, сформированных на 7×7-Cr, была получена яркая картина ДМЭ с рефлексами 7×7, сравнимыми по интенсивности с рефлексами от чистой поверхности, что свидетельствует о хорошем эпитаксиальном упорядочении покрывающего слоя. По данным АСМ (рисунок 24 *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 поверхности Si(111)7×7, однако островки получились более высокие. Концентрация проколов на поверхности также увеличилась до 8×10^8 см$^{-2}$ (рисунок 24 *б*). Хорошо видно, что внутри проколов расположен вытянутый островок, в 2-3 раза превышающий размер островка на поверхности. Встроенные в прокол островки и края проколов, их обрамляющие, имеют шестиугольную огранку. Эпитаксиальное встраивание островков, расположенных в таких углублениях, подтверждается их преимущественной ориентацией с углом между длинными сторонами островков 60^0 (рисунок 24 *б*, островки в центре и в левом верхнем углу).

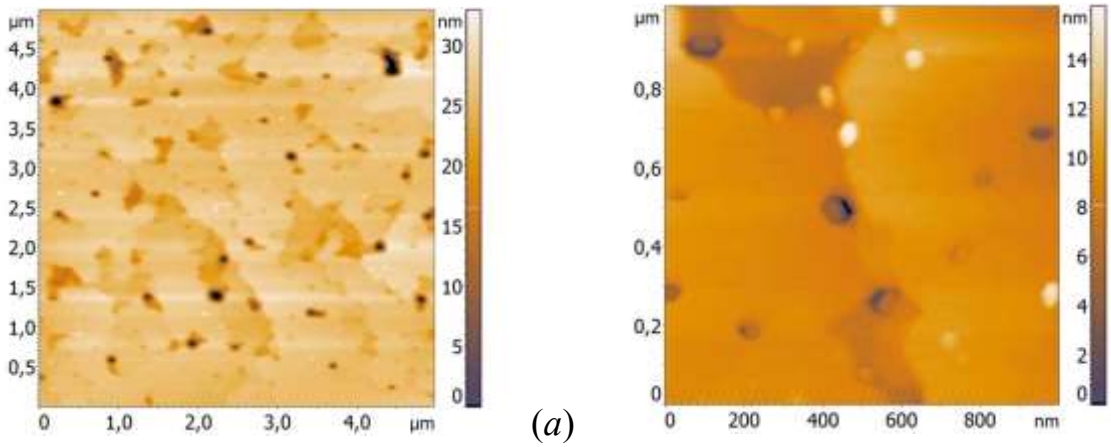


Рисунок 24. АСМ изображение поверхности заращенного образца с островками β-$FeSi_2$, сформированными на реконструкции 7×7-Cr; толщина слоя кремния 200 нм, температура роста 800 ^{0}C. (*а*) – общий вид поверхности, (*б*) – увеличенное изображение проколов с ограненными стенками разной ориентации.

Аналогично рассмотренной в разделе ххх поверхности (001), появление проколов и островков на поверхности заращенного образца с ориентацией поверхности (111) объясняется эффектом всплытия НК. В зависимости от размеров нанокристаллитов они могут всплыть полностью, частично или остаться заращенными в объеме кремния. Очевидно, что дополнительная температурная обработка должна повлиять на морфологию образца: частично всплывшие, находящиеся на дне проколов НК 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 20 плотность дислокаций была оценена на уровне 5×10^8 см$^{-2}$.

После отжига при температуре 800 ^{0}C в течение 12 часов (рисунок 25) 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 ограненных островков β-$FeSi_2$, вышедших на поверхность в ходе отжига. Разупорядочение поверхности было подтверждено затуханием рефлексов 1×1 на картине ДМЭ

после 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-$FeSi_2$ на поверхности Si(111) из-за присущих этой системе несоответствий решеток в плоскости поверхности. Решетка β-$FeSi_2$ сжата на 5.3% вдоль направления Si[1-12] и на 1.4% (или 2% в зависимости от того, какой плоскостью она сопрягается с кремнием) расширена в направлении Si[110]. Аналогичный эффект наблюдался в [S. Liang, R. Islam, David J. Smith, P.A. Bennett Phase transformation in FeSi 2 nanowires Journal of Crystal Growth 295 (2006) 166–171], где методом сканирующей туннельной микроскопии на Si(110) были обнаружены нанопроволоки дисилицида железа, сформированного реактивной эпитаксией при 700-800 ^{0}C.

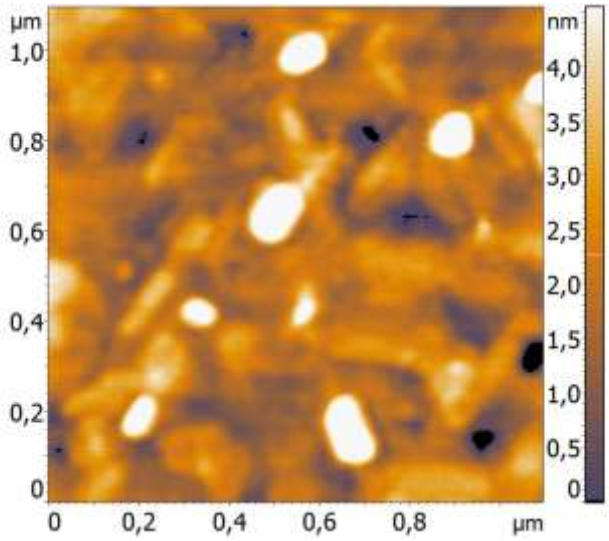


Рисунок 25. АСМ изображение поверхности заращенного образца с островками β-$FeSi_2$, сформированными на реконструкции 7×7-Cr и дополнительно отожженного при температуре 800 ^{0}C в течение 12 часов.

Заращивание островков β-$FeSi_2$, сформированных на реконструкции $\sqrt{3}$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 26). 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 концентрацией 7×10^{8} см$^{-2}$ (рисунок 26 *а*). Кроме таких выдающихся над поверхностью островков на образце есть нанокристаллиты, заглубленные в покрывающем слое кремния на разную глубину (рисунок 26 *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 4×10^{8} см$^{-2}$.

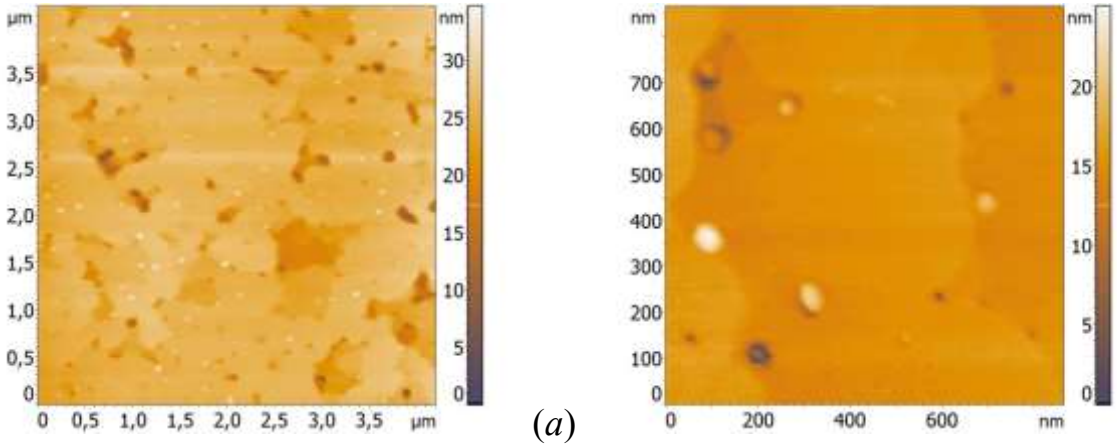


Рисунок 26. АСМ изображение поверхности заращенного образца с островками β-$FeSi_2$, сформированными на реконструкции $\sqrt{3}$Cr; толщина слоя кремния 400 нм, температура роста 800 ^{0}C. (*а*) – общий вид поверхности, (*б*) – увеличенное изображение островков и проколов с НК внутри.

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 β-$FeSi_2$ даже минимальное из этих покрытий должно было полностью закрыть

островки. Тем не менее, на поверхности покрывающего слоя всех образцах, 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.

Во всех случаях покрывающие слои кремния получились эпитаксиальными с низкой шероховатостью, однако при заращивании островков, сформированных на реконструкциях (7×7)-Cr и $\sqrt{3}$Cr, поверхность образца между островками содержит обширные долины и широкие террасы (рисунки 24 и 26). Вероятно, это связано с нарушением однородности фронта роста кремния, который начинается не от всей поверхности одновременно, а при некотором покрытии смыкается над областям, занятыми поверхностной реконструкцией.

Таблица 7. Параметры поверхностей образцов после заращивания кремнием островков β-$FeSi_2$, сформированных на реконструированном кремнии.

Поверхность кремния	Толщина слоя Si, нм	Параметры островков			Концентрация проколов, $\times 10^8$ см$^{-2}$	Шероховатость, нм
		Латеральные размеры, нм	Высота, нм	Концен-трация, $\times 10^8$ см$^{-2}$		
Si(111)-7×7	400	120×200	5-10	3	2	0.4
(7×7)-Cr	200	50×80	30	5	8	0.5
отожжен. (7×7)-Cr	200	60×200	2	28	-	1.2
$\sqrt{3}$Cr	400	20×60	5	7	4	0.6

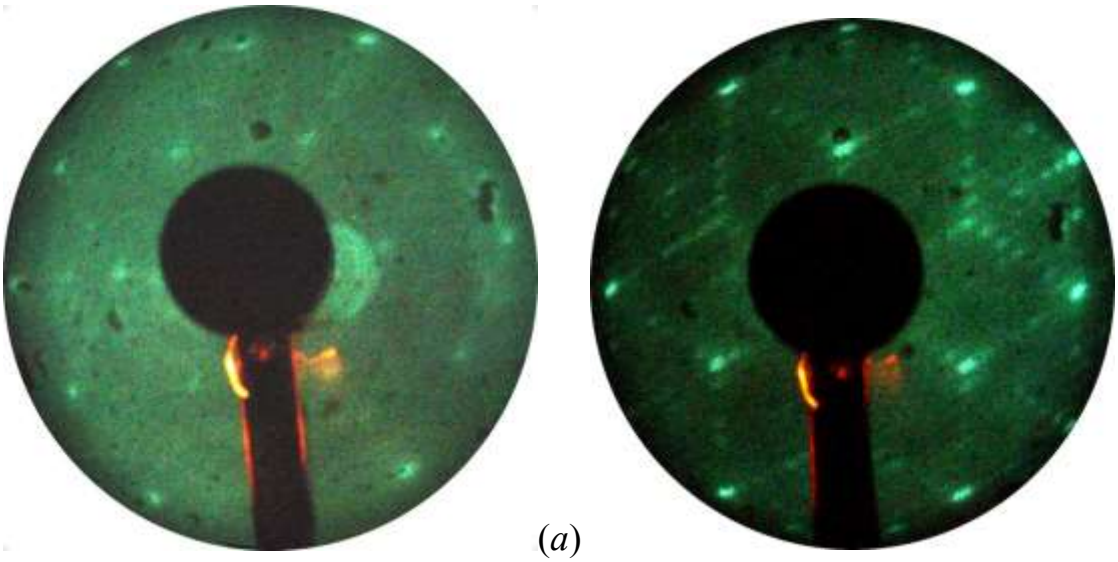
2.2 Нанокомпозитные кремниевые структуры на основе дисилицида хрома

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 $CrSi_2$ [15; 8; 9; 16] было выполнено с использованием покрытия Si 50 нм и двух

фиксированных температур его эпитаксии, равных 700 и 750 ^{0}C. Островки дисилицида хрома в этих экспериментах формировались осаждением слоя хрома толщиной 0.06 нм.

По данным ДМЭ после формирования наноразмерных островков $CrSi_2$ на поверхности наблюдалась картина Si(111)1×1 с увеличенным фоном (рисунок 27 *а*), что соответствует частичному разупорядочению поверхности кремния между островками за счет вовлечения кремния в зону реакции при помощи механизма поверхностной диффузии и коррелирует с морфологией поверхности, зарегистрированной АСМ (рисунок 8 *а*).



(*а*) (*б*)

Рисунок 27. Картины дифракции медленных электронов (E_p=104 эВ) от поверхности кремния с островками $CrSi_2$ (d_{Cr}=0.06 нм, T_{Si}=500 ^{0}C) – (*а*) и от эпитаксиального слоя кремния поверх этих островков (d_{Si}=50 нм, T_{Si}=750 ^{0}C) – (*б*).

Осаждение кремния при всех температурах подложки приводило к восстановлению картины Si(111)7×7, что свидетельствует об его эпитаксиальном росте поверх островков $CrSi_2$. Однако максимальная интенсивность рефлексов 7×7 и минимальный фон соответствовал температуре подложки 750 ^{0}C (рисунок 27 *б*). Исследования морфологии поверхности заращенных образцов методом АСМ показали, что наиболее гладкая монокристаллическая пленка кремния со среднеквадратичной шероховатостью 0.212 нм была получена при

750 ^{0}C (рисунок 28 *а*). При температуре эпитаксии кремния 700 ^{0}C наблюдалось незначительное увеличение рельефа поверхности, что отразилось в увеличении шероховатости до 0.245 нм (рисунок 28 *б*). В целом это соответствует некоторому разупорядочению на поверхности за счет существования невстроенных атомов и кластеров и некоторой плотности проколов глубиной 2-4 нм.

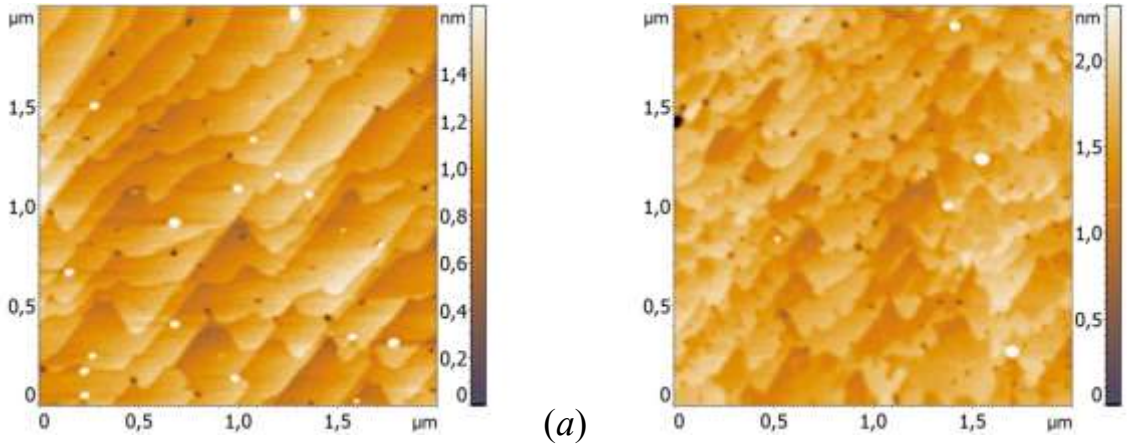


Рисунок 28. АСМ изображения поверхности образцов с заращенными островками $CrSi_2$ кремнием толщиной 50 нм при температуре 750 и 700 ^{0}C – (*а*) и (*б*), соответственно.

Для роста кремния поверх островков дисилицида хрома была выбрана температура эпитаксии 750 ^{0}C, 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 8×10^8 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 ^{0}C и заращивались слоем кремния толщиной 100 нм при температуре 750 ^{0}C. В данных экспериментах использовались толщины хрома 0.1, 0.3, 0.6 и 1.5 нм.

После заращивания кремнием островков $CrSi_2$ картина, соответствующая сверхструктуре Si(111)7×7 и характерная для атомарно-чистой поверхности кремния наблюдалась для всех использованных толщин хрома (рисунок 29 *а*). 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. Подобная картина наблюдалась ранее для нанокристаллитов полупроводникового дисилицида железа β-$FeSi_2$, эпитаксиально встроенных в кремниевую матрицу на подложках с ориентацией (001) и (111).

Рассмотрим морфологию образцов после роста кремния (рисунок 29 *б-е*). Пленки кремния являются сплошными, но имеют некоторое количество дефектов в виде ямок и островков, которое изменяется немонотонно от толщины слоя хрома (рисунок 30). Плотность ямок максимальна (4×10^9 см$^{-2}$, рисунок 30 *а*, вставка) при минимальной толщине осажденного слоя хрома и совпадает с плотностью наноразмерных островков после двухминутного отжига при 750 ^{0}C (рисунок 9 *а*).

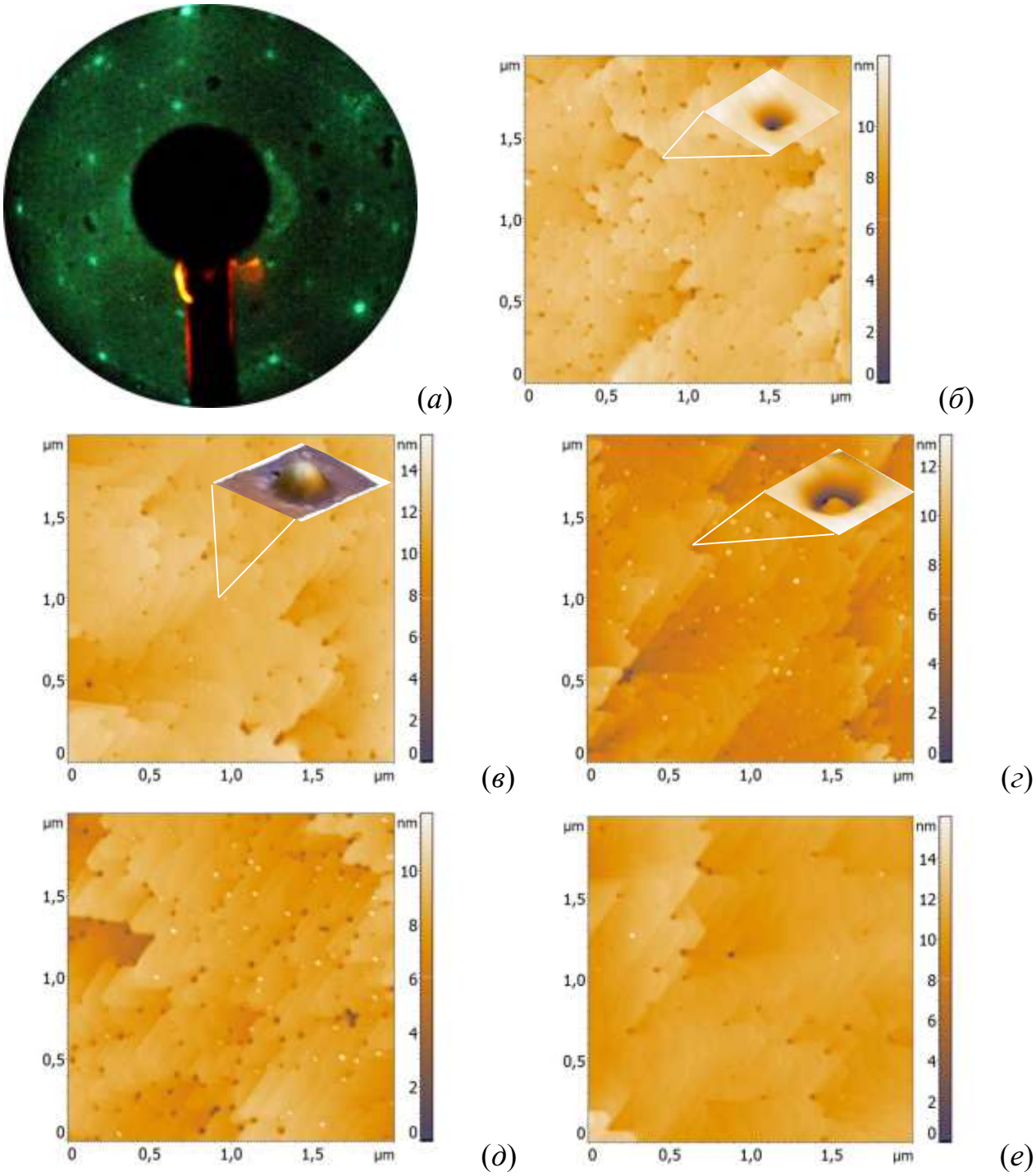


Рисунок 29. Картина ДМЭ после роста кремния толщиной 100 нм поверх островков $CrSi_2$ (*а*); АСМ изображения поверхностей образцов с осажденным при 750 ^{0}C кремнием поверх островков $CrSi_2$ на Si(111) с различными толщинами хрома: (*б*) - 0.1 нм, (*в*) - 0.3 нм, (*г*) - 0.6 нм, (*д*) - 1.0 нм и (*е*) - 1.5 нм. На вставках приведены увеличенные изображения характерных дефектов поверхности: ямки, островки, островки в ямках.

Во всех образцах размеры ямок составляют 20-25 нм и глубину 6-8 нм (рисунок 29 *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.

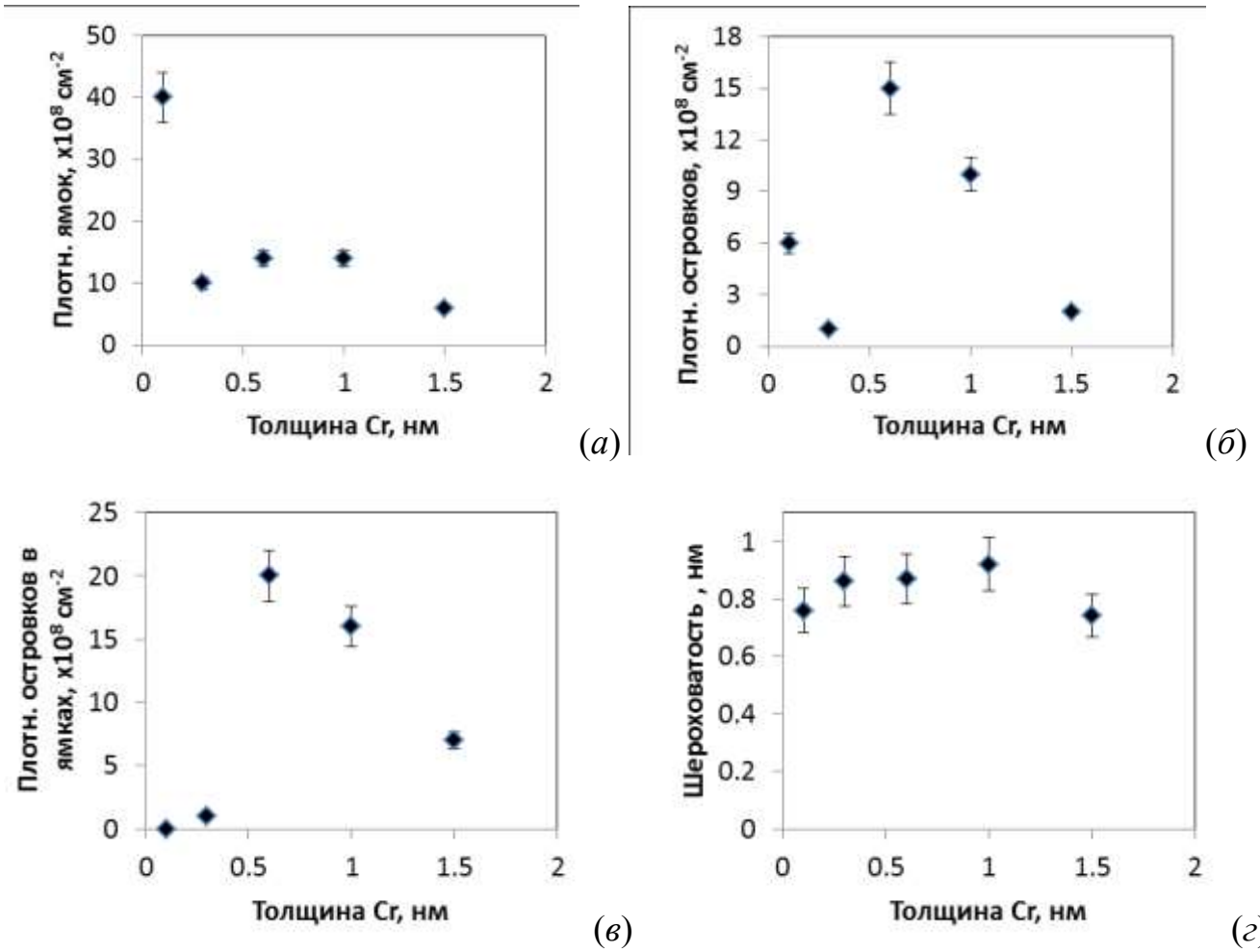


Рисунок 30. Зависимости от толщины осажденного хрома плотности ямок (*а*), островков на ровной поверхности (*б*), островков в ямках (*в*) и среднеквадратической шероховатости поверхности заращенных образцов (*г*). Островки на ровной поверхности идентифицированы как скопления невстроившегося в эпитаксиальный слой кремния, а островки в ямках – как вышедшине на поверхность нанокристаллиты $CrSi_2$.

При толщинах хрома 0.6 нм и более (рисунок 29 *г*, 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 30 *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 в следующем разделе, 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 30 *г*), 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 30 *в*). Такое поведение свидетельствует о некотором распределении НК по толщине образца и существовании некоторого оптимального размера НК, выше которого их появление на поверхности кремния осложнено.

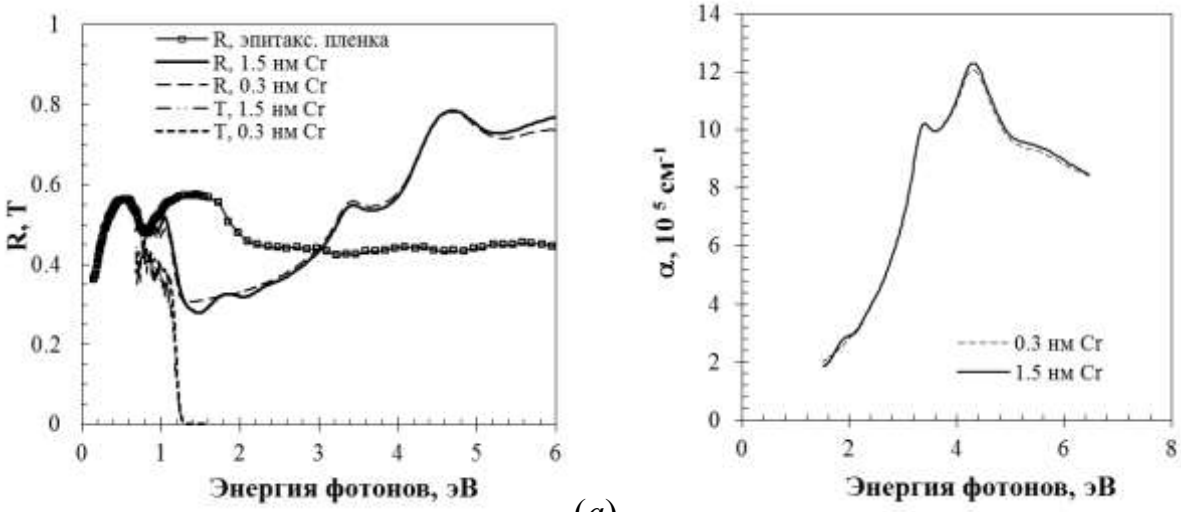
Выращенные эпитаксиальные гетероструктуры со встроенными НК $CrSi_2$ в зависимости от толщины хрома, использованного для их формирования имеют различную морфологию поверхности. Эти различия обусловлены предполагаемым выходом части НК в приповерхностную область кремниевой

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 [Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников, М.: Наука, 1977, 336 с.]. В данном разделе исследуются спектры пропускания и спектры отражения выращенных гетероструктур, и делается попытка определения свойств встроенных в эпитаксиальный слой кремния нанокристаллитов $CrSi_2$.

В спектре отражения образцов с толщинами слоя хрома выше 0.3 нм наблюдается появление нового пика при 1.8 эВ (рисунок 31 *а*), который соответствует наблюдаемому в спектре отражения эпитаксиальной пленки $CrSi_2$ в этом диапазоне энергий максимуму [Галкин Н.Г., Маслов А.М., Конченко А.В., Каверина И.Г., Гуральник А.С. Оптика и спектроскопия. 1998. Т.85. N 4. С. 658-663]. Этот пик нельзя отнести к началу появлению интерференционных особенностей в пленке кремния толщиной 100 нм при многократном отражении от границы раздела между нанокристаллитами $CrSi_2$ и кремнием, поскольку он не наблюдается для образцов с НК $CrSi_2$, полученными при осаждении слоя хрома 0.1 и 0.3 нм (рисунок 31 *а*). Кроме того, нанокристаллиты $CrSi_2$ 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 31 *б*), полученные после расчетов спектральных зависимостей коэффициента экстинкции с использованием интегральных соотношений Крамерса-Кронига и данных спектра пропускания (рисунок 31 *а*). 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 31 *б*)

появляется заметный максимум с энергией около 1.8 эВ, как и на спектре отражения (рисунок 31 *а*). 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 [Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников, М.: Наука, 1977, 336 с.].



(*а*) (*б*)

Рисунок 31. 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 $CrSi_2$ [9].

Для определения типов наблюдаемых переходов и их энергий были построены зависимости величин $(\alpha\times h\nu)^{1/2}$ и $(\alpha\times h\nu)^2$ от энергии фотонов. Для образца с толщиной слоя хрома 0.3 нм линейных участков обнаружено не было как на кривых $(\alpha\times h\nu)^{1/2}$ (не показано) так и $(\alpha\times h\nu)^2$ (рисунок 32 *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 $(\alpha\times h\nu)^2$ от энергии фотонов для образца с толщиной слоя хрома 1.5 нм (рисунок 32 *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 $CrSi_2$(0001) на Si(111) [Галкин Н.Г., Маслов А.М., Конченко А.В., Каверина И.Г., Гуральник А.С. Оптика и спектроскопия. 1998. Т.85. N 4. С. 658-663.] и монокристалла $CrSi_2$ [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., Phys. Rev. B, **46** (1992) 9380-9389]. Аналогичные величины переходов были получены и для толщин хрома, равных 0.6 и 1.0 нм.

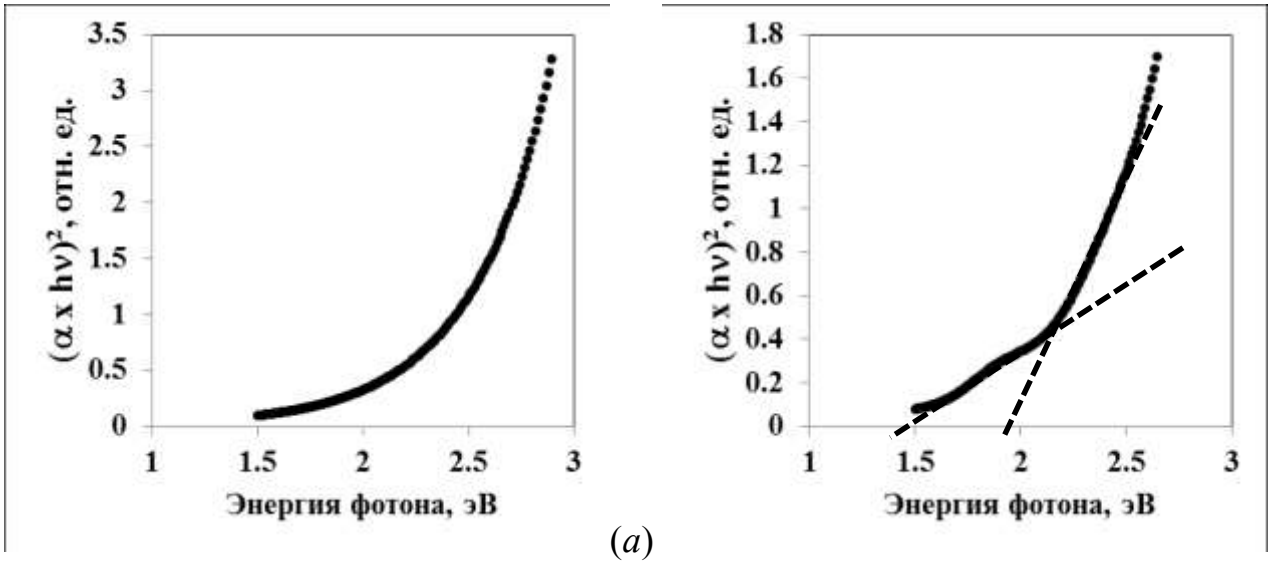


Рисунок 32. Зависимости величины $(\alpha \times h\nu)^2$ от энергии фотонов, определенной из данных рисунка 31 *а* для образцов с толщинами слоев хрома 0.3 нм (*а*) и 1.5 нм (*б*). Пунктирными линиями на графике (*б*) показаны прямые межзонные переходы с энергиями 1.5 и 1.95 эВ.

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 1×10^8 см$^{-2}$ (рисунок 29 *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 31 *а*) имеет локальный максимум при 0.6 нм хрома (рисунок 33), что коррелирует с максимальной плотностью обнаруженных на картинах АСМ островков в ямках (рисунок 30). 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 при этом увеличивается суммарный объем сформированных НК $CrSi_2$. Поскольку при энергии 1.8 эВ глубина зондирования света в кремнии составляет порядка 1 мкм [Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников: справ. Киев: Наукова Думка, 1987, 387 с.], а глубина залегания не превышает толщины покрывающего слоя кремния (в нашем случае 100 нм), то вклад от встроенных в кремний НК $CrSi_2$ 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 33) при уменьшившейся плотности НК $CrSi_2$ в ямках (рисунок 30 *в*).

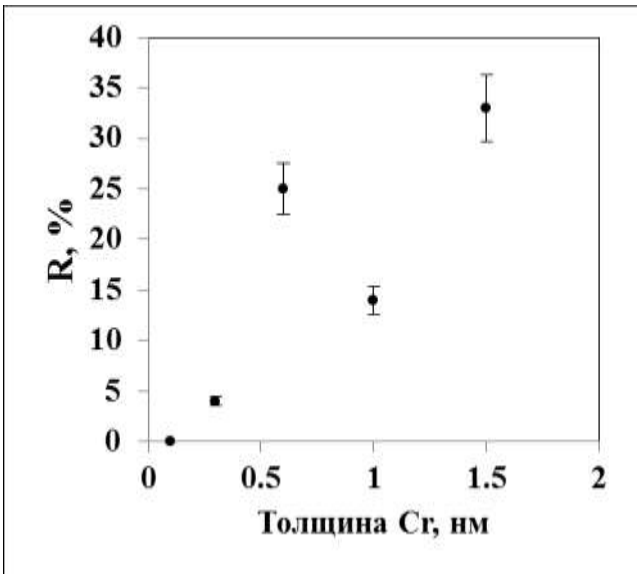


Рисунок 33. Зависимость интенсивности максимума 1.8 эВ в спектре отражения от толщины слоя хрома, использованного для формирования гетероструктур Si(111)/НК $CrSi_2$/Si.

Следовательно, можно утверждать, что в образцах со встроенными НК $CrSi_2$ 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 $CrSi_2$ на поверхности кремния.

Наличие полупроводниковой фазы $CrSi_2$ в заращенных образцах было подтверждено методом ультрафиолетовой электронной спектроскопии (УФЭС). Результаты этого исследования представлены на рисунке 34, где показаны спектры УФЭС от образца с заращенными кремнием толщиной 100 нм островки $CrSi_2$, сформированные осаждением 0.3 нм хрома. Для покрывающего слоя был зарегистрирован сигнал только от валентной полосы кремния. После стравливания 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 заращивании 100 нм кремния при 750 ^{0}C и не всплывают на поверхность по крайней мере при использовании 0.3 нм хрома для их формирования.

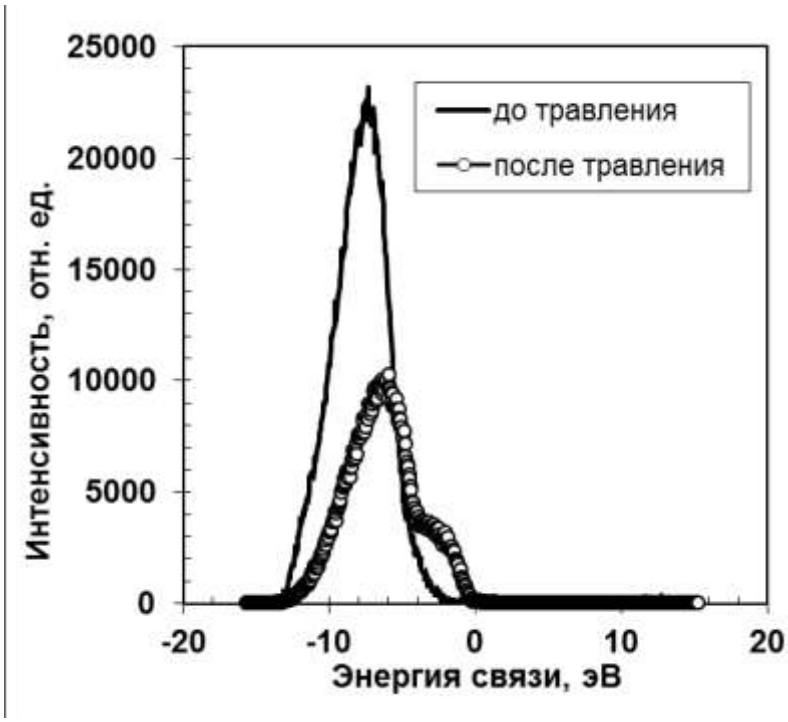


Рисунок 34. Интенсивность сигнала УФЭС в зависимости от энергии связи для гетероструктуры, состоящей из островки $CrSi_2$, сформированные осаждением 0.3 нм хрома на Si(111) при 500 ^{0}C и заращенных 100 нм кремния при 750 ^{0}C. Спектры сняты до и после ионного травления покрывающего слоя кремния.

Для определения пространственного распределения нанокристаллитов $CrSi_2$ в выращенных гетероструктурах были выполнены исследования методом просвечивающей электронной микроскопии продольных и поперечных срезов образцов. Светлопольное изображение ПЭМ продольного среза утоненного края образца, содержащего 0.1 нм Cr, представлено на рисунке 35 *а*. Данная фотография косвенно указывает 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.

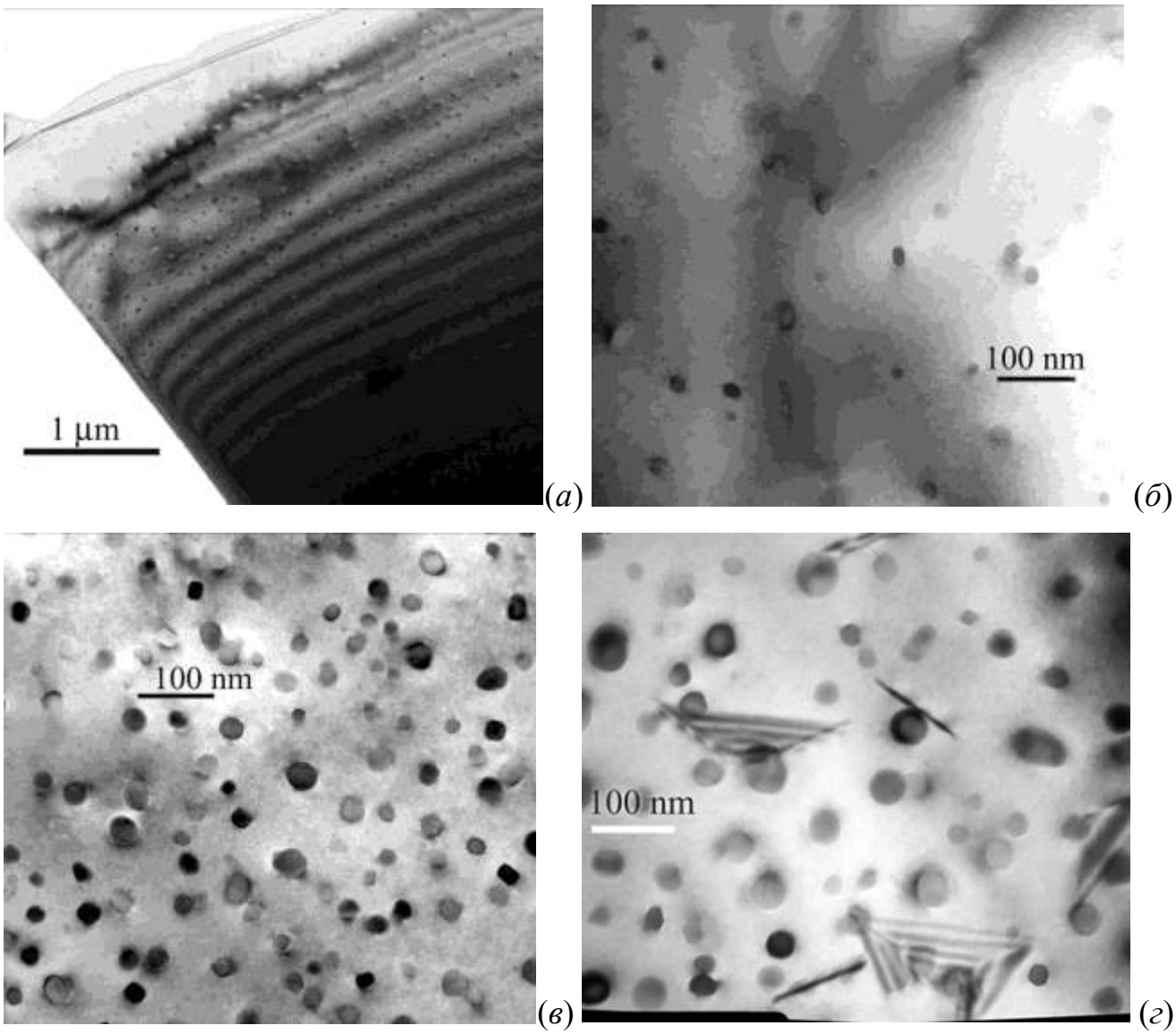
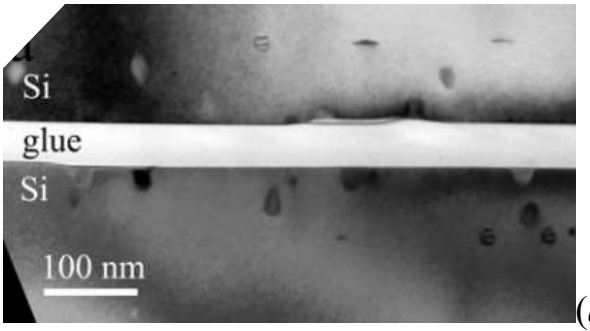


Рисунок 35. Светлопольные изображения просвечивающей электронной микроскопии продольных срезов образцов со встроенными нанокристаллитами $CrSi_2$. Образцы выращены с использованием 0.1 нм Cr (фотография с малым (*а*) и большим (*б*) увеличением), 0.6 нм (*в*) и 1.5 нм (*г*).

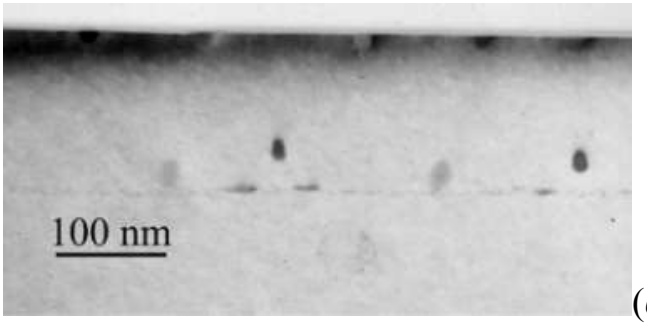
На рисунке 35 *б* приведена ПЭМ фотография этого же образца с большим увеличением. Оценка максимальной плотности НК по этому изображению дает величину 6×10^9 см$^{-2}$, что хорошо совпадает с плотностью островков $CrSi_2$, определенной по картинам АСМ на незаращенном образце (рисунок 8 *а*). Нанокристаллиты имеют размеры от 5 до 15 нм. ПЭМ изображение образца, содержащего 0.6 нм хрома, показано на рисунке 35 *в*. Плотность НК составляет

2×10^{10} 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, определнные по данным ПЭМ также хорошо совпадает с плотностью и размерами (в пересчете из плоских островков в сферические НК) островков, наблюдаемых на АСМ изображении (рисунок 9 *б*). Образец, содержащий 1.5 нм хрома, по данным ПЭМ поперечного среза (рисунок 35 *г*), содержит 1.3×10^{10} 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 36. Видно, что в образце с 0.1 нм Cr большинство НК расположены около поверхности (рисунок 36 *а*), а в образце с 0.6 нм – частично у поверхности и около границы раздела эпитаксиального слоя кремния и подложки (рисунок 36 *б*). В образце с 1.5 нм Cr практически все НК расположены в глубине эпитаксиального слоя, у подложки (рисунок 36 *в*).



(*а*)



(*б*)

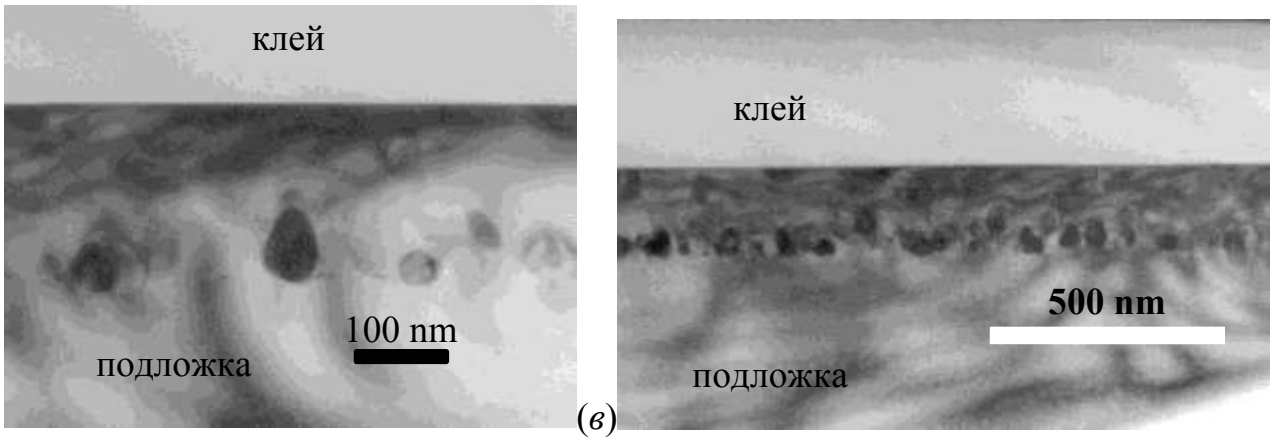


Рисунок 36. Светлопольные изображения ПЭМ поперечных срезов образцов со встроенными нанокристаллитами $CrSi_2$. Образцы выращены с использованием 0.1 нм Cr (*а*), 0.6 нм (*б*) и 1.5 нм (*в* и *г*).

Отличительной чертой изображений ПЭМ всех образцов является наличие плоских НК, расположенных на границе раздела подложка/эпитаксиальный слой кремния и видимых на рисунках 36 *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 36 *в*).

Распределение атомов хрома в выращенных гетероструктурах было определено методом просвечивающей электронной микроскопии с фильтрацией электронов по энергии. На рисунке 37 *а* приведено изображение поперечного среза образца с 1.5 нм хрома, полученное методом ПЭМ, а на рисунке 37 *б* – изображение 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 36, на картинах с энергетической фильтрацией отсутствуют (рисунок 37 *б*).

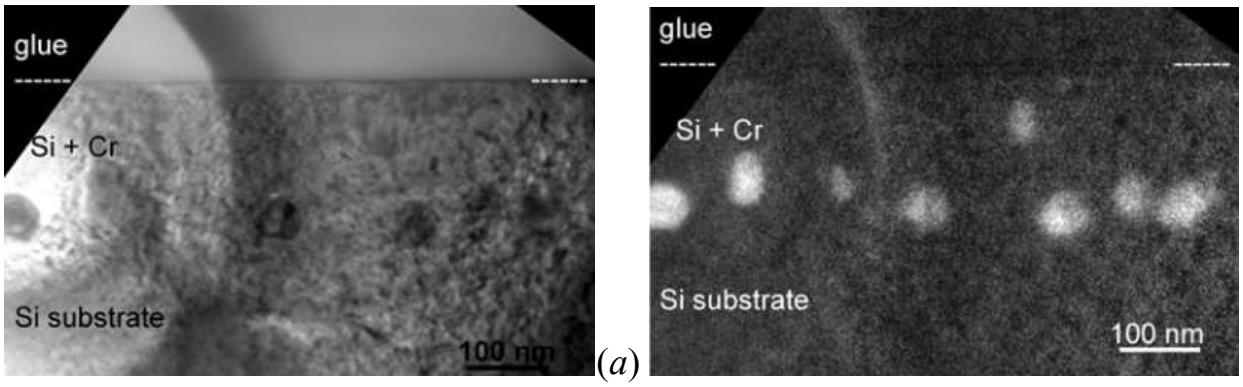


Рисунок 37. Изображение ПЭМ (*а*) и распределение Cr, полученное ПЭМ с фильтрацией по энергии (*б*) поперечного сечения образца с НК $CrSi_2$, сформированными реактивной эпитаксией 1.5 нм хрома на Si(111) и заращенными 100 нм кремния. Светлые окружности в левой части изображений - фоновая засветка фокусированным электронным пучком.

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 38. Данный НК имеет гексагональную решетку с параметрами a=0.4428 нм и c=0.6369 нм, эпитаксиально ориентированную относительно Si(111) с периодом d=0.3135 нм. Несоответствие решеток составляет около 1.5%, таким образом, кристаллическая решетка крупных НК $CrSi_2$ является анизотропно сжатой в направлении оси c. полностью релаксирована [A.V. Krivosheeva, V.L. Shaposhnikov, V.E. Borisenko Electronic structure of stressed $CrSi_2$// Materials Science and Engineering B101 (2003) 309-312]. 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 гексагональные НК расположены в районе интерфейса подложка/эпитаксиальный покрывающий слой.

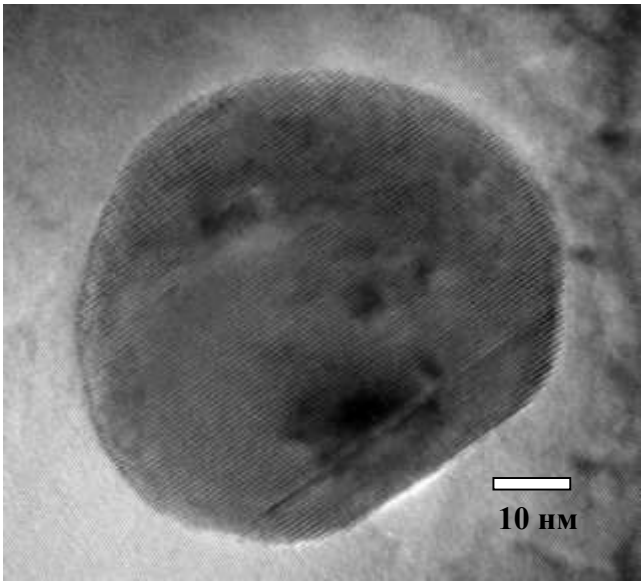


Рисунок 38. Фотография просвечивающей электронной микроскопии с высоким разрешением нанокристаллита дисилицида хрома в образце, выращенном с использованием 1.5 нм Cr.

Дополнительные данные по распределению хрома в сформированных гетероструктурах были получены методом резерфордовского обратного рассеяния. В некоторых случаях достаточно большая концентрация Cr была обнаружена под поверхностью образца (рисунок 39). На данном рисунке для гетероструктур, сформированных реактивной эпитаксией 0.1, 0.6 и 1.5 нм хрома, приведены спектры РОР, сняты под углом 165^0. При такой величине угла сигнал Cr и Si может быть хорошо разделен. Общее количество хрома, зарегистрированное РОР, 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 39 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.

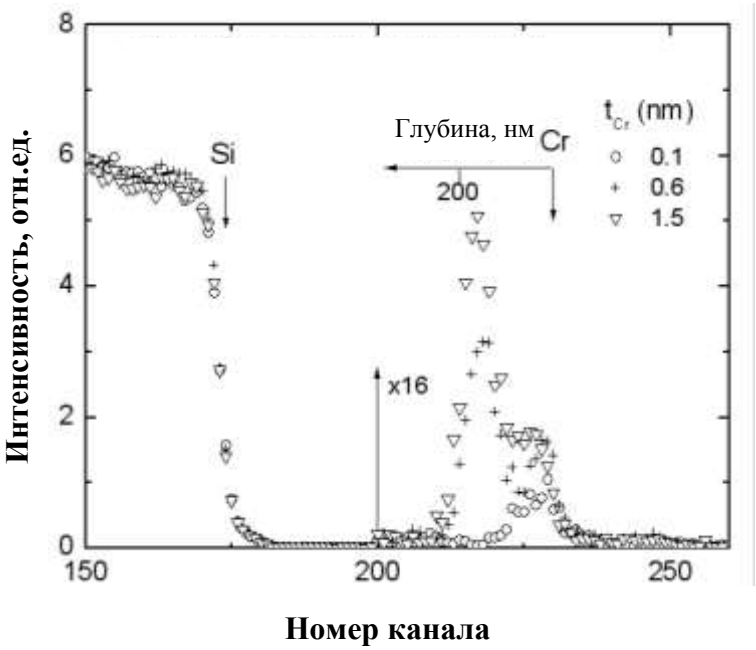


Рисунок 39. Спектры резерфордовского обратного рассеяния для гетероструктур, сформированных реактивной эпитаксией 0.1, 0.6 и 1.5 нм хрома. Условия регистрации: $\Theta=165^0$, E=2 МэВ, $^4He^+$.

Приведенные результаты систематических исследований процесса формирования островков дисилицида хрома и их заращивания эпитаксиальным кремнием показывает, что на подложке с ориентацией поверхности (111) наблюдается сложное распределение нанокристаллитов $CrSi_2$. При использованных скоростях осаждения кремния (3-5 нм/мин) и температуры эпитаксии покрывающего слоя (750 ^{0}C) основным фактором, влияющим на характер залегания нанокристаллитов дисилицида хрома в образце, является их размер, который определяется толщиной хрома, использованного для формирования островков $CrSi_2$.

По данным АСМ при увеличении порции хрома от 0.1 нм до 0.18 нм плотность островков на поверхности практически не изменяется, однако

увеличивается их размер. Двух-трех кратное увеличение плотности островков до 8-12×10^9 $см^{-2}$, сформированных с использование 0.6 нм хрома, наблюдаемое на картинах АСМ после дополнительного отжига образца при температуре последующей эпитаксии кремния (750 ^{0}C), указывает на повторное зарождение островков на свободной поверхности кремния на более поздних стадиях роста хрома. Однако заметного увеличения размеров островков при толщине хрома 0.6 нм по сравнению с 0.12 нм не наблюдается даже после отжига, что говорит об отсутствие коалесценции. В процессе заращивания островков $CrSi_2$, по данным просвечивающей электронной микроскопии, происходит их трансформация из плоских образований с латеральными размерами от 20 до 60 нм и высотой 4-6 нм в объемные нанокристаллиты округлой формы, диаметр которых зависит от осажденной толщины хрома.

Характер оптических спектров отражения и зависимость коэффициента поглощения от энергии указывает на наличие дисилицида $CrSi_2$ в образцах с толщиной хрома от 0.6 нм, что связано с малым объемом полупроводниковой фазы хрома при меньших толщинах. Структура нанокристаллитов, соответствующая дисилициду хрома $CrSi_2$ достоверно подтверждается данным ПЭМ с высоким разрешением для образца с 1.5 нм Cr. Сделать вывод о формировании НК $CrSi_2$ при остальных толщинах можно 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 резерфордовского 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 учетотом фазовой диаграммы формирования соединений

хрома и кремния, переход $CrSi_2$, содержащегося в островках при использованной темературе эпитаксии кремния в другую фазу маловероятен. Спектры УФЭС снятые от образца, заращенного 100 нм кремния с НК, сформированными из 0.3 нм хрома до и после травления, также указывают на формирование полупроводниковой силицидной фазы.

Плотность НК в образце с 0.1 нм хрома хорошо соответствует плотности островков на поверхности кремния, сформированных при такой же толщине и, в свою очередь, плотности ямок на заращенном кремнием образце. Поскольку по данным АСМ все НК находятся у поверхности эпитаксиального слоя, можно утверждать, что ямки образуются над находящимися под поверхностью НК из-за несоответствия постоянных решеток дисилицида хрома и кремния. При увеличении толщины хрома на поверхности эпитаксиального слоя в некоторых из таких ямок обнаруживаются островки, которые являются вышедшими на поверхность НК $CrSi_2$. В пользу этого говорит сравнение изображений АСМ и фотографий ПЭМ поперечных срезов образцов с толщинами хрома 0.6 и 1.5 нм, где максимальному количеству островков в ямках соответствует максимальная плотность НК у поверхности. В свою очередь островки вне ямок на ровной поверхности, наблюдающиеся при всех толщинах хрома, являются скоплениями невстроившегося в эпитаксиальный слой кремния. Максимальная концентрация таких островков обнаружена на поверхности образца с 0.6 нм хрома, где из-за большого количества вышедших наружу НК эпитаксиальный рост кремния максимально затруднен.

модель подметания как на железе: крупные сливаются в оч крцпные и Вероятно, что основные процессы, обеспечивающие миграцию НК $CrSi_2$ в изучаемых образцах, является теже, что и для НК β-$FeSi_2$. А имено, механизм подметания островков дисилицида при их эпитаксиальном заращивании кремнием. Малые островки легче перемещаются движущимися ступенями кремния, чем крупные. При этом существенной коалисценции островков при использовании 0.1 нм Cr не происходит из-за относительно малой концентрации

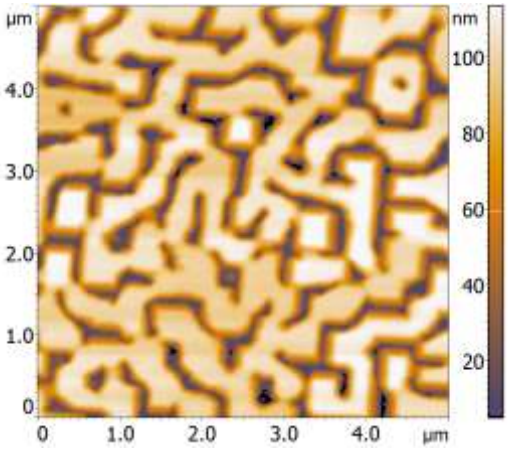
островков. В пользу этой модели свидетельствует также и морфология поверхности образцов, где ямки наблюдаются в основном вдоль кремниевых террас. В образце с 1.5 нм хрома в основном формируются крупные островки, которые быстро зарастают кремнием и остаются на границе раздела подложка/эпитаксиальный слой. При средних толщинах хрома наблюдается промежуточная ситуация, когда часть НК из-за больших размеров закрепляется у подложки, а часть – медленно зарастает, выходя при этом на поверхность.

Таким образом, используя различную толщину хрома для формирования островков $CrSi_2$, можно регулировать распределение НК этого силицида по глубине образца, формируя гетероструктуры 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.

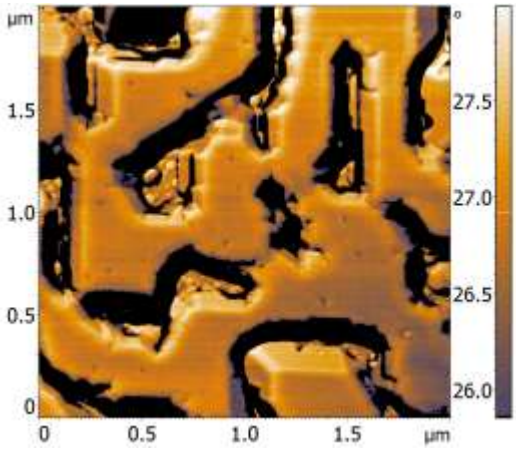
2.2.2 Формирование эпитаксиального слоя кремния поверх высокоплотных островков $CrSi_2$, сформированных на Si(001)

Как было показано выше, для заращивания островков $CrSi_2$, 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 ^{0}C. Однако в случае подложки с ориентацией поверхности (001) эти параметры формирования покрывающего слоя кремния оказались не подходящими для создания бездефектной поверхности.

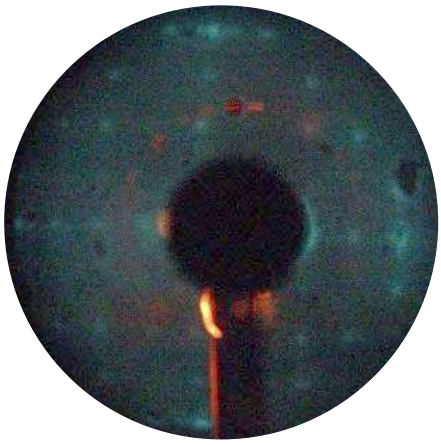
На рисунке 40 *а* и *б* представлено АСМ изображение образца с островками $CrSi_2$, сформированными на Si(001) осаждением 0.4 нм хрома на подложку при 500 ^{0}C и заращенных слоем кремния толщиной 100 нм при температуре 700 ^{0}C со скоростью 2.5 нм/мин. Картина ДМЭ, полученная от такой поверхности приведена на рисунке 40 *в*. Наличие рефлексов 2×1 свидетельствует об эпитаксиальном упорядочении выращенного кремния, а сильный фон соответствует тому, что пленка получилась не сплошная.



(*а*)



(*б*)



(*в*)

Рисунок 40. (*а*) - АСМ изображение образца с островками $CrSi_2$, сформированными на Si(001) осаждением 0.4 нм хрома на подложку при 500 ^{0}C и заращенных слоем кремния толщиной 100 нм при температуре 700 ^{0}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.

Между кремниевыми блоками на АСМ изображении, полученном в режиме фазового контраста хорошо видны островки неопределенного состава (рисунок 40 *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 Cr и заращенными увеличенным до 230 нм слоем кремния. Для изучения влияния температуры на процесс заращивания на образце создали градиент температуры. Более горячий край образца был нагрет до 670 ^{0}C, а более холодный – до 600 ^{0}C. На рисунке 41 *а* и *б* представлены АСМ изображения от соответствующих областей образца.

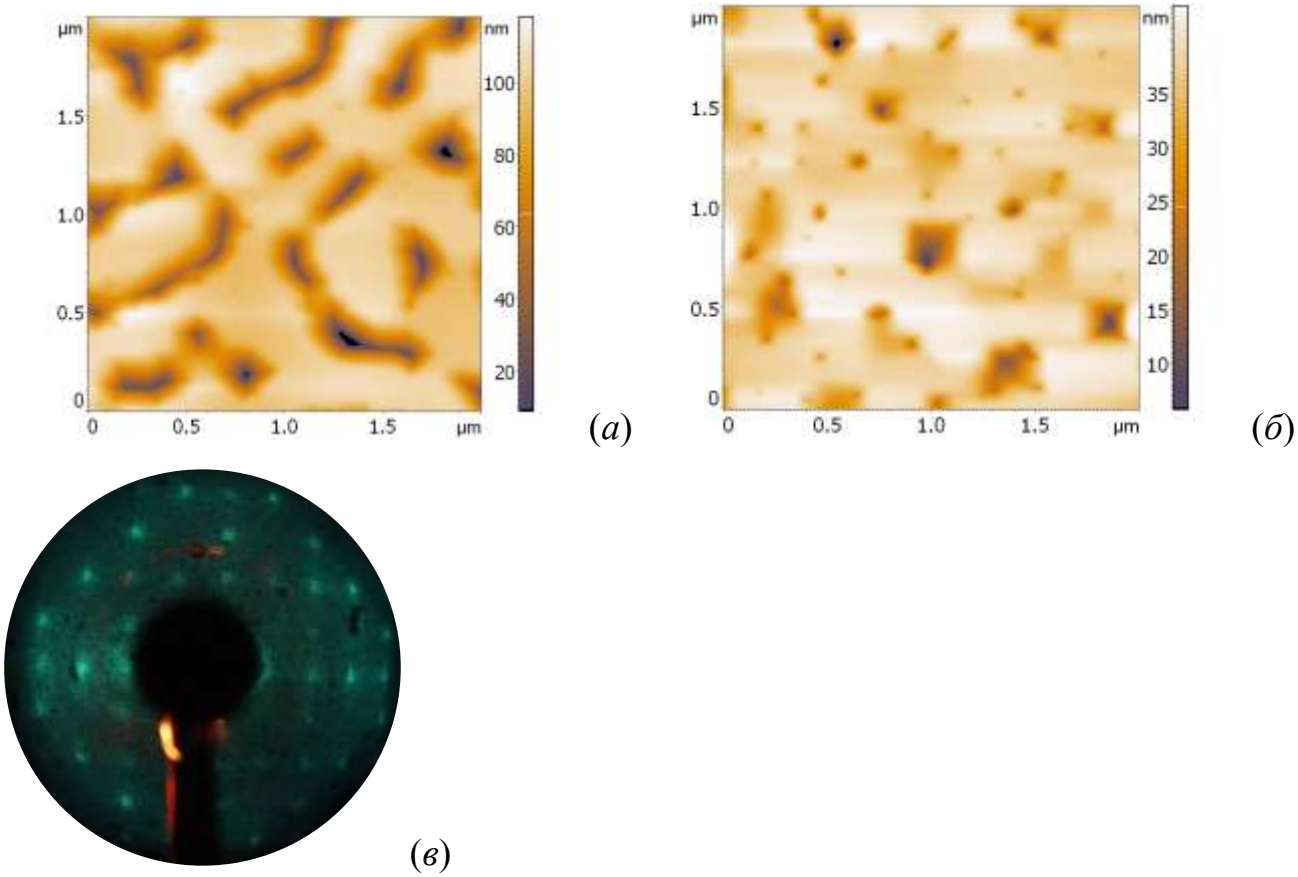
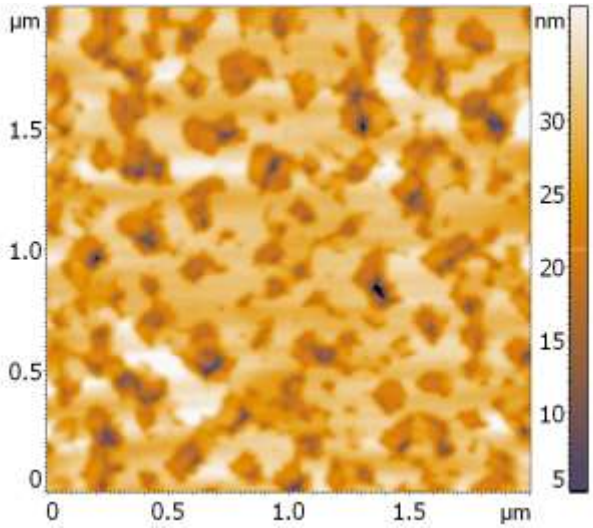


Рисунок 41. АСМ изображение образца с островками дисилицида хрома, выращенными реактивной эпитаксией 0.2 Cr и заращенными слоем кремния толщиной 230 нм: (*а*) – область образца с температурой эпитаксии Si 670 ^{0}C, (*б*) – 600 ^{0}C. (*в*) – картина ДМЭ от этого образца.

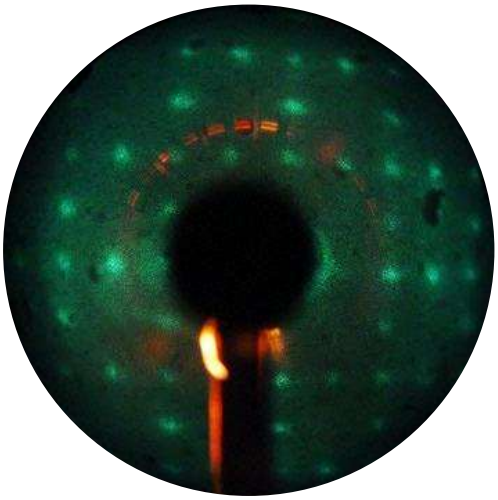
Ото всех частей образца была получена картина ДМЭ, аналогичная представленной на рисунке 41 *в*, незначительно отличающаяся фоном, усиливавшимся при приближении к высокотемпературному краю. Однако рефлексы 2×1 высокой интенсивности, характеризующие эпитаксиальное состояние выращенного кремниевого слоя наблюдались всегда.

Поверхность эпитаксиального слоя с высокотемпературной стороны похожа на поверхность, полученную при большей температуре и меньшей толщине кремния (рисунки 40 *а* и 41 *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 разные размеры – от 30 до 200 нм у поверхности и представляют собой несросшиеся края провалов, обнаруженных на высокотемпературной части. Прямоугольная форма ямок определяется формой 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 заращивания 600 ^{0}С. Для проверки этого предположения был выращен образец, отличающийся от приведенного на рисунке 41 пониженной температурой заращивания, равной 550 ^{0}С. АСМ изображение его поверхности показано на рисунке 42 *а*. Видно, что пленка кремния получилась несплошной, состоящей из эпитаксиальных террас (по данным ДМЭ – рисунок 42 *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.



(*а*)



(*б*)

Рисунок 42. АСМ изображение образца с островками дисилицида хрома, выращенными твердофазной эпитаксией 0.2 Cr и заращенными слоем кремния толщиной 230 нм при температуре 550 ^{0}C - (*а*). (*б*) – картина ДМЭ от этого образца.

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 гетероструктур.

Для этого был выращен образец с островками $CrSi_2$, сформированными твердофазной эпитаксией 0.2 Cr и заращенными слоем кремния толщиной 230 нм при температуре 600 ^{0}C. 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 43.

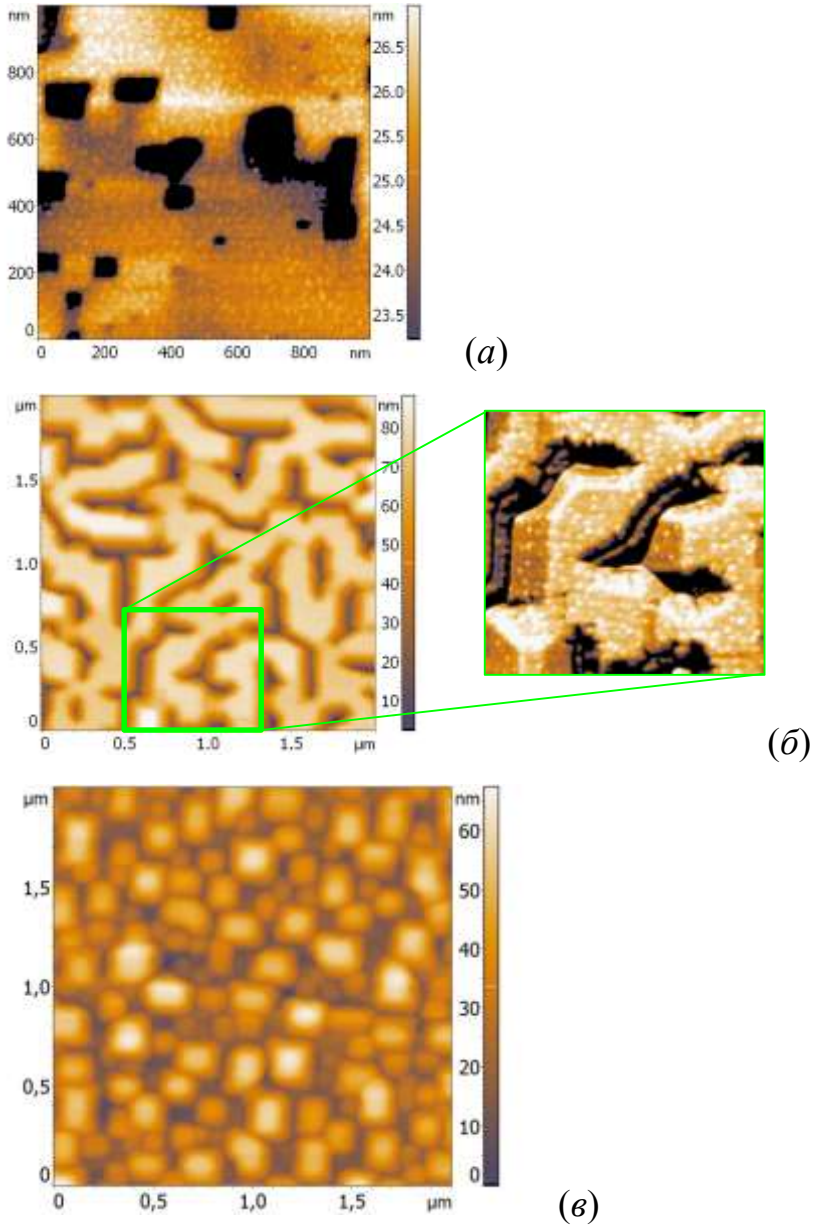


Рисунок 43. АСМ изображение различных частей образца, на который покрывающий слой кремния осаждался при температуре 600 ^{0}C в виде клина с максимальной толщиной 230 нм, после чего на этой поверхности были сформированы островки $CrSi_2$. (*а*) – поверхность в наиболее толстой части клина. (*б*) – в средней части; на выноске показан фрагмент поверхности с большим увеличением, где видно зарождение островков не боковых гранях кремниевых блоков. (*в*) - поверхность в наиболее тонкой части клина.

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 40 *а* при аналогичной толщине. При минимальной толщине клина, соответствующей 30 нм кремния, наблюдаются сросшиеся оганенные кремниевые зерна с латеральными размерами 180±50 нм (таблица 8).

Таким образом, для формирования сплошного эпитаксиального слоя требуется не менее 230 нм кремния, выращенного при температуре около 600 ^{0}С.

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 в методом ТФЭ разных частях клинообразного покрывающего слоя кремния.

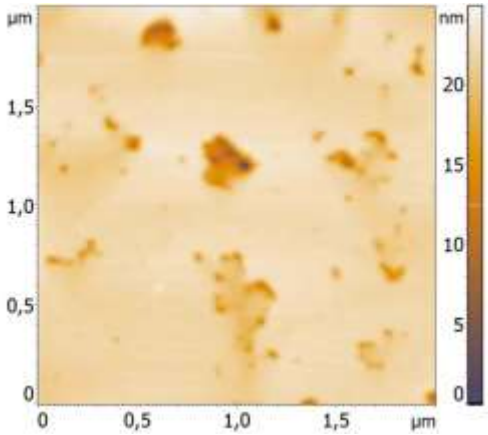
Толщина слоя Si	Шероховатость поверхности, нм	Концентрация, $\times 10^9$ см$^{-2}$	Высота, нм	Диаметр, нм
максимальн.	2.42	140	1±0.1	13±2
средняя	4.6	50	1.1±0.2	17±2
минимальн.*	11.61	3	40±10	180±50

* При минимальной толщине слоя кремния приведены параметры кремниевых блоков.

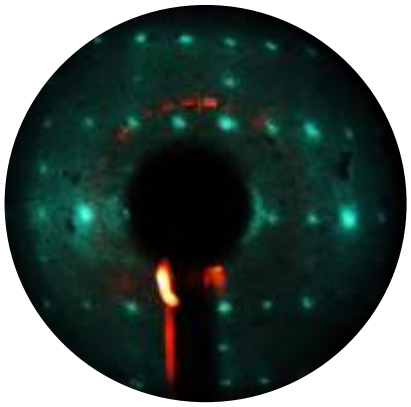
Примечательной чертой повторного зарождения островков $CrSi_2$ на не полностью сросшейся пленке кремня в средней части образца является их зарождение не только на поверхности, но также и на боковых гранях кремниевых блоков (рисунок 43 *б*). Данное явление позволит впоследствии формировать равномерно распределенных высокоплотные массивы встроенных в эпитаксиальный кремний НК дисилицида хрома с использованием кремниевых прослоек уменьшенной толщины.

Используя полученные данные об оптимальной температуре формирования покрывающего слоя кремния и его толщине, были выращены трехпериодные гетероструктуры со встроенными нанокристаллитами $CrSi_2$. Дисилицид хрома в данных образцах был выращен с применением обеих технологий его формирования – реактивной и твердофазной эпитаксии.

На рисунке 44 *а* и *в* представлены АСМ изображения поверхностей этих образцов и образца сравнения (рисунок 44 *д*), полученного эпитаксией трех слоев кремния при тех же режимах, что и силицидосодержащие гетероструктуры, но без формирования $CrSi_2$. The sample was formed to compare the quality of capping layers and determine the influence of NCs on the surface morphology.



(*а*)



(*б*)

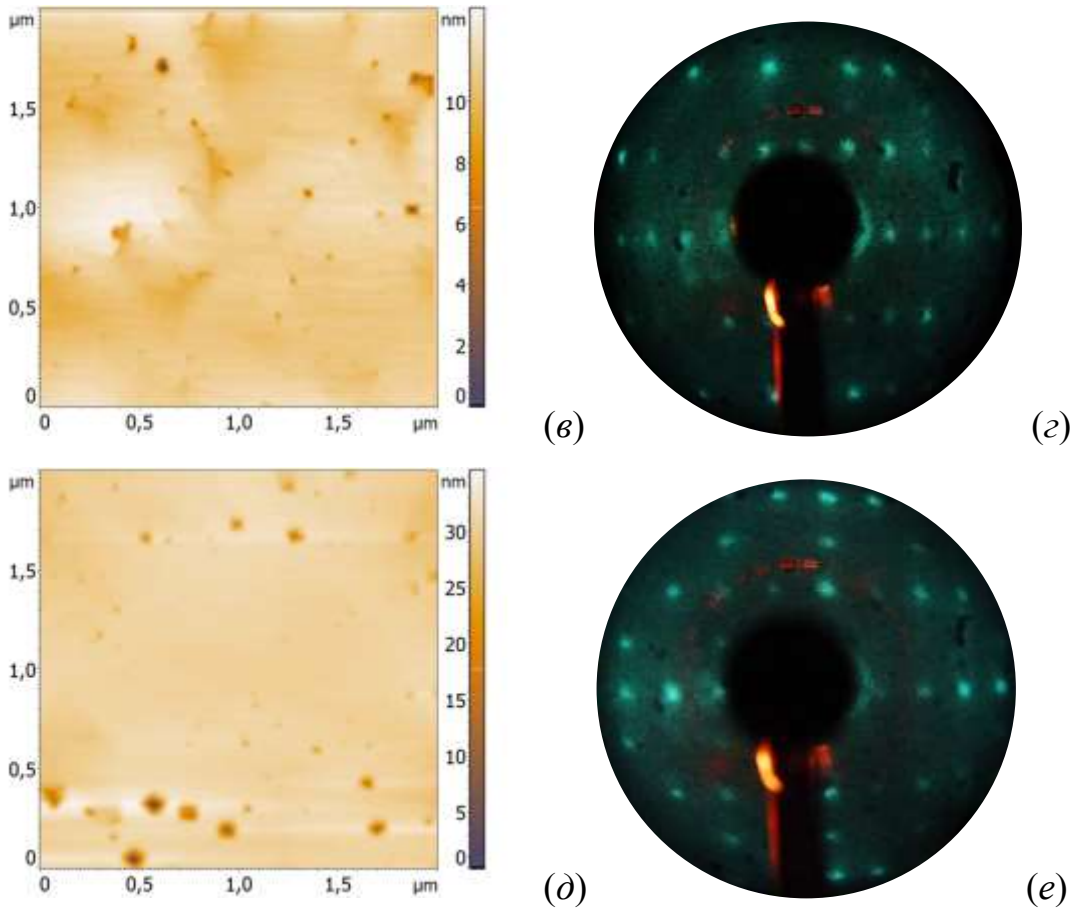
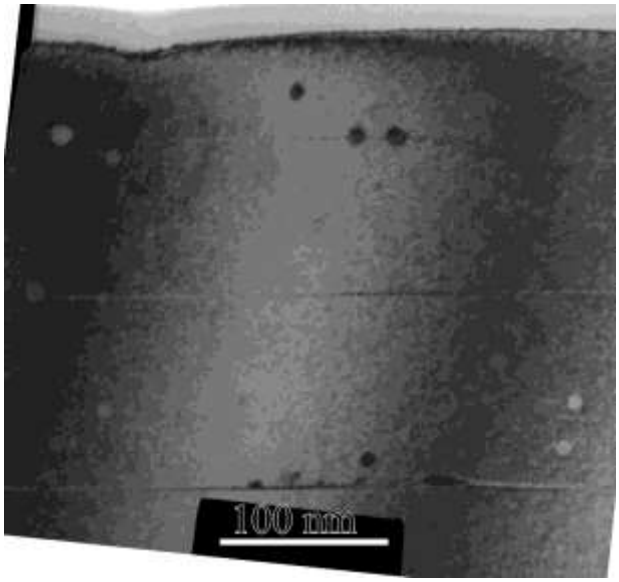


Рисунок 44. АСМ изображения поверхностей трехпериодных образцов, в которых дисилицид хрома формировался методом реактивной эпитаксии (*а*), твердофазной эпитаксии (*в*) и не формировался (*д*). На (*б*), (*г*) и (*е*) представлены картины ДМЭ от соответствующих поверхностей.

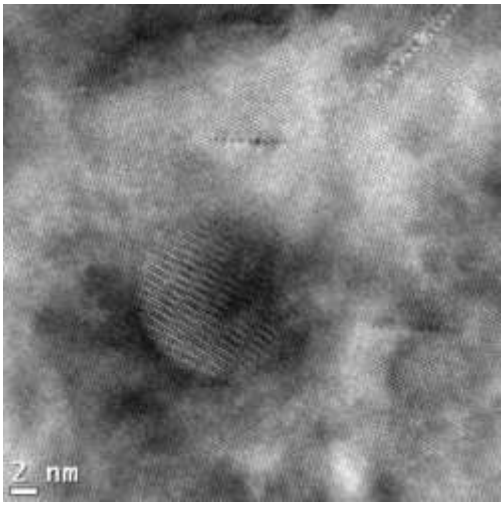
Минимальной шероховатостью поверхности обладал образец сравнения (0.26 нм). Шероховатость поверхности образцов с НК $CrSi_2$ была несколько выше, но не превышала в среднем 1.5 нм. Во всех случаях покрывающие слои кремния получились эпитаксиальными, что подтверждается точечной 2×1 картиной ДМЭ с малым 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. Вышедших на поверхность нанокристаллитов $CrSi_2$ не обнаружено.

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

микроскопии. На рисунке 45 представлены фотографии поперечного среза этого образца и изображение НК $CrSi_2$, полученное с высоким разрешением.



(*а*)



(*б*)

Рисунок 45. (*а*) – поперечный срез трехпериодного образца с НК $CrSi_2$, выращенными методом твердофазной эпитаксии 0.2 нм Cr. (*б*) – ВРПЭМ изображение нанокристаллита $CrSi_2$.

По данным ПЭМ (рисунок 45 *а*) в структуре образца хорошо просматриваются три слоя кремния, что соответствует трем периодам формируемой гетероструктуры. Хорошее эпитаксиальное качество слоев подтверждается отсутствие дислокационных дефектов. Нанокристаллиты $CrSi_2$ в этом образце обнаружены в виде частиц сферической формы размером 15±3 нм. Видно, что часть НК стабилизирована у границ раздела эпитаксиальных слоев, а часть – находится внутри слоев. Этот результат соответствует случаю формирования ГС на подложке с ориентацией (111), где было 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 45 *а*) коррелируют с изображением АСМ (рисунок 44 *в*), на котором наблюдаются ямки. Очевидно, что эти ямки образуются над вышедшими к поверхности НК $CrSi_2$.

Кристаллическая структура НК, соответствующая дисилициду хрома $CrSi_2$ подтверждается данными ВРПЭМ (рисунок 45 *б*). Фурье-преобразование (не показано), построенное от данного изображения, дает размеры *a*=0.443 нм и *c*=0.637 нм, что соответствует релаксированной решетке $CrSi_2$. При этом $CrSi_2$(0001)//Si(111), как и в случае формирования гетероструктур на Si(111). Нанокристаллиты $CrSi_2$ имеют четкую гетерограницу с кремнием и встроены в него бездефектно.

Выводы по главе

Результаты исследования заращивания кремнием высокоплотных массивов островков полупроводникового дисилицида железа β-$FeSi_2$ показали, что оптимальной температурой формирования гладкого эпитаксиального слоя Si поверх островков β-$FeSi_2$ на Si(001) является 700 ^{0}C. 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-$FeSi_2$, сформированные на Si(001) методом ТФЭ составляет 80 нм. 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). Как будет показано далее, причиной этой разницы является различное поведение нанокристаллитов β-$FeSi_2$ 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-$FeSi_2$ 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 $CrSi_2$ с концентрацией 4-6×10^9 $см^{-2}$, сформированных твердофазной эпитаксией при осаждении 0.18 нм Cr, оказалось достаточно 50 нм кремния. Характер оптических спектров отражения и зависимость коэффициента поглощения от энергии указывает на наличие дисилицида $CrSi_2$ в данных образцах [17].

Структура нанокристаллитов, соответствующая дисилициду хрома $CrSi_2$, достоверно подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии с высоким разрешением (ВР ПЭМ) для образца с 1.5 нм Cr. Вывод о формировании НК $CrSi_2$ 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.

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 $CrSi_2$. При использованных скоростях осаждения кремния (3-5 нм/мин) и температуры эпитаксии покрывающего слоя (750 ^{0}C) основным фактором, влияющим на характер залегания нанокристаллитов дисилицида хрома в образце, является их размер, который определяется толщиной хрома, использованного для формирования островков $CrSi_2$.

Как было показано, для заращивания островков $CrSi_2$, сформированных при реактивной эпитаксии 1.5 нм хрома на Si(111), и получения ровной эпитаксиальной поверхности с малой плотностью дефектов, хватало слоя кремния толщиной 50 нм, осажденного при температуре 750 ^{0}C. Однако в случае

подложки с ориентацией поверхности (001) эти параметры формирования покрывающего слоя кремния оказались не подходящими для создания бездефектной поверхности, что связано с блокированием фронта эпитаксиального роста кремния от подложки псевдоморфным слоем $CrSi_2$, расположенным между островками этого силицида. Установлено, что оптимальной температурой заращивания островков $CrSi_2$, сформированных на Si(001) как методом реактивной, так и твердофазной эпитаксии, является 600 ^{0}C, а толщина слоя кремния – не менее 230 нм.

В соответствии с предложенной моделью, проводимость в двумерном массиве НК $CrSi_2$, встроенных в кремний в плоскости (111) при температуре 20-40 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 [18] величиной до 600% при 25К.

Глава 3. Формирование монолитных нанокомпозитов на основе β-$FeSi_2$ и $CrSi_2$ методом молекулярно-лучевой эпитаксии

3.1 Формирование монолитных гетероструктур на основе β-$FeSi_2$ методом молекулярно-лучевой эпитаксии

Увеличение интенсивности объемных светоизлучающих или фоточувствительных материалов можно увеличить 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 гетероструктур. 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 гетероструктуры. 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 заращивания 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 [19].

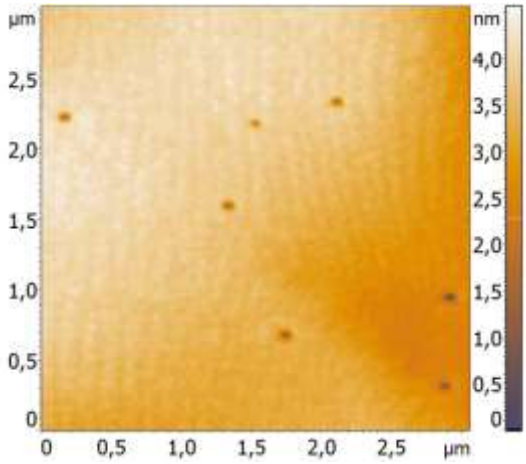
3.1.1 Влияние ориентации подложки на структуру нанокомпозитов на основе β-$FeSi_2$

Для исследования механизма встраивания нанокристаллитов полупроводникового дисилицида железа в кремниевые многопериодные гетероструктуры была выращена серия образцов, основные технологические 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 и 10 Ом×см. Формирование дисилицида железа выполнялось с использование всех трех апробированных технологий 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 ^{0}C для исследования влияния процесса рекристаллизации на их кристаллическую структуру и приборные свойства.

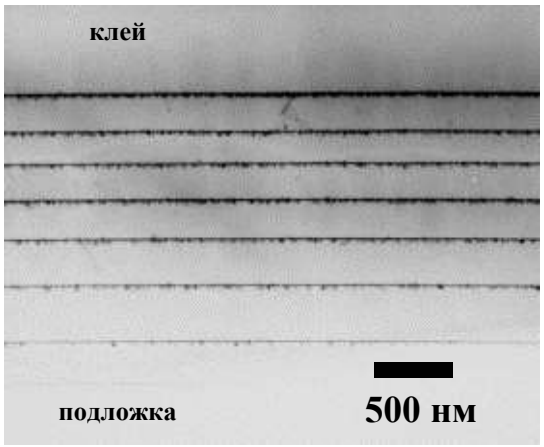
Таблица 9. Основные технологические параметры формирования многопериодных гетероструктур со встроенными нанокристаллитами β-$FeSi_2$.

Образец	Ориентация подложки	Технология	Кол-во периодов	Толщина Fe в периоде, нм	Толщина Si в периоде, нм	Последний слой Si, нм	Скорость роста Si, нм/мин	Отжиг, ^{0}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)	3	4	0.8	800	800	10	-
№ 26	(001)	3	4	0.8	800	400	20	850/8
№ 27	(001)	2	15	0.2	100	300	6.9	-
№ 28	(001)	2	7	0.2	100	100	8.2	-
№ 29	(111)	2	8	0.2	200	200	11.7	-

Изображение поверхности и поперечного среза образца №22, содержащего 8 периодов нанокристаллитов, приведено на рисунке 46. Температура эпитаксии кремния в каждом периоде равнялась 700 ^{0}C в соответствии с ранее определенной оптимальной температурой формирования гладкого покрывающего слоя (образец №16, рисунок 16 *в*). Плотность проколов 1×10^8 см$^{-2}$ в покрывающем слое кремния (рисунок 46 *а*) близка к плотности проколов в образце №16 (4×10^8 см$^{-2}$), где островки дисилицида железа выращивались по такой же технологии. В ходе анализа морфологии поверхности образца №14 с толщиной кремния 200 нм и большим количеством проколов и островков на поверхности (рисунок 15), 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 заращивания островков дисилицида железа, сформированных на Si(001).



(*а*)



(*б*)

Рисунок 46. АСМ изображение поверхности (*а*) и фотография ПЭМ поперечного среза (*б*) образца №22, содержащего 8 периодов НК β-$FeSi_2$, сформированных по первой технологии на Si(001).

На рисунке 46 *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 разделенные 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 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 плотность проколов на поверхности образца.

Анализ изображений нанокристаллитов, полученных с высоким разрешением (рисунок 47), подтвердил, что мелкие НК размером до 10 нм имеют структуру β-$FeSi_2$. Также были замечены несовершенные по структуре нанокристаллиты с дефектами двойникования (правый НК на рисунке 47). Преимущественная ориентация этих НК соответствует β-$FeSi_2$(101) или (110)||Si{111} и β-$FeSi_2$[010] или [001]||Si[110].

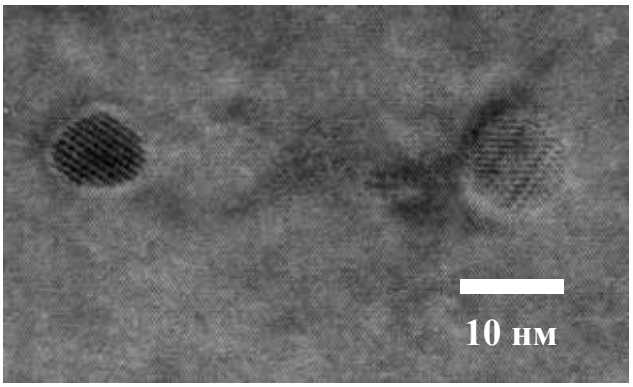
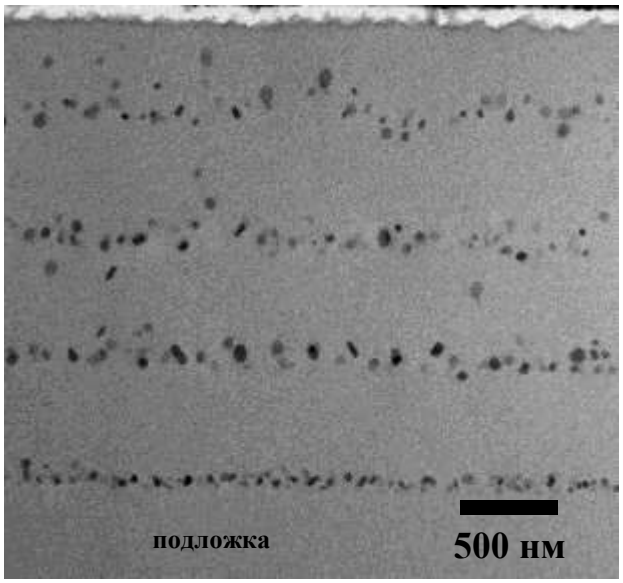
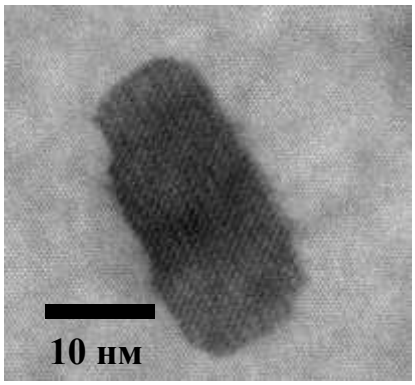


Рисунок 47. ВРПЭМ изображение нанокристаллитов в образце №22.

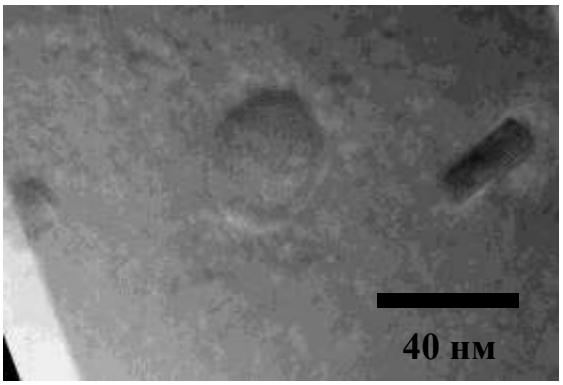
Такое эпитаксиальное соотношение между нанокристаллитами и кремнием с ориентацией поверхности (001) отражается в их специфической форме и огранке. На рисунке 48 *а* представлено поперечное изображение ВРПЭМ образца №23, выращенного по первой технологии с параметрами формирования, совпадающими с образцом №22, но содержащим 4 периода НК и по 200 нм разделяющих слоев кремния.



(*а*)



(*б*)



(*в*)

Рисунок 48. (*а*) - фотография ПЭМ образца №23, содержащего 4 периода НК β-$FeSi_2$, сформированных по первой технологии на Si(001). (*б, в*) - ВРПЭМ изображения НК β-$FeSi_2$, ориентированных параллельно Si{111}.

На данном изображении можно выделить продолговатые, частично ограненные, и округлые нанокристаллиты, увеличенные фотографии которых приведены на рисунках 48 *б* и *в*. Хорошо видно, что продолговатые НК имеют преимущественные наклоны влево и вправо от направления [001] на 35^0. Эпитаксиальные соотношения НК и кремния, определенные по рисунку 48 *б* и *в*, соответствует β-$FeSi_2$(101) или (110)||Si{111} и β-$FeSi_2$[010] или [001]||Si[110]. Картины Муара на поперечных сечениях нанокристаллитов (продолговатые НК) на рисунке 48 *б* и *в*, разориентированные на 70^0, отражают интерференцию от кристаллических плоскостей β-$FeSi_2$(101) или (110), параллельных двум эквивалентным кремниевым плоскостям {111}. Таким образом, наблюдаемые на рисунке 48 два типа НК представляют собой четыре проекции нанокристаллитов β-$FeSi_2$ дискообразной формы, ориентированные плоскостью (101) или (110) вдоль четырех кристаллографически эквивалентных плоскостей кремния {111}.

Влияние дополнительного отжига на морфологию и кристаллическое совершенство гетероструктуры, сформированной на образце №22, было изучено путем прогрева идентичного образца №24 при температуре 850 ^{0}C в течение 12 часов. Изображение его поверхности и поперечного среза приведено на рисунке 49. Видно, что на отожженном образце появились островки с

концентрацией около 4×10^8 см$^{-2}$, что хорошо совпадает с концентрацией проколов на поверхности неотожженного образца (рисунок 46). На поперечном срезе образца №24, изображенного на рисунке 49 *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.

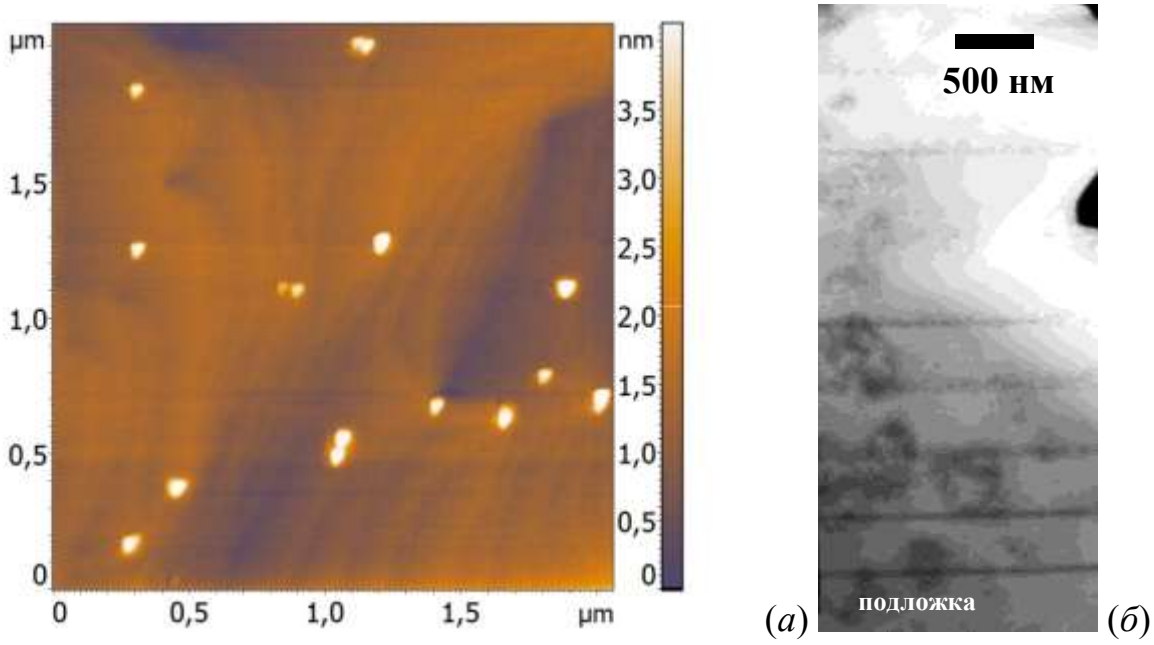
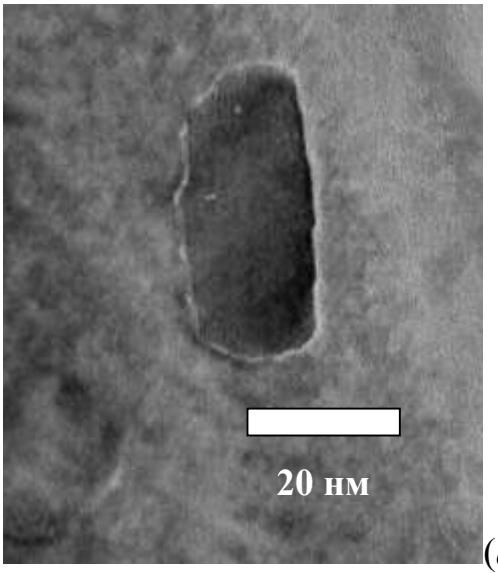


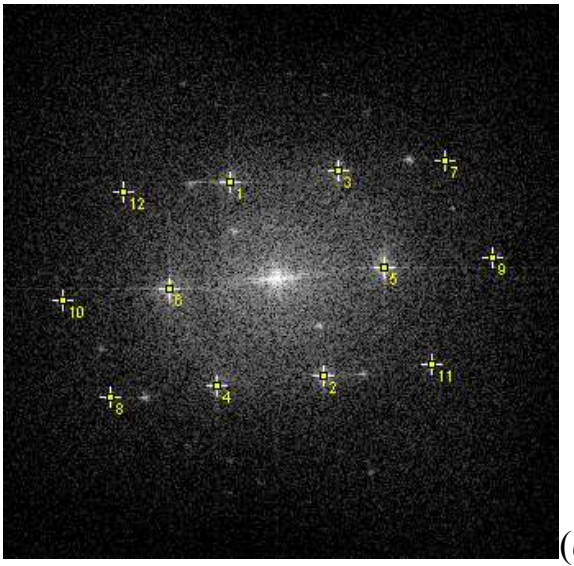
Рисунок 49. АСМ изображение поверхности (*а*) и фотография ПЭМ поперечного среза (*б*) образца №24, содержащего 8 периодов НК β-$FeSi_2$, сформированных по первой технологии на Si(001) и отожженного 12 часов при температуре 850 ^{0}С.

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 50 *а* приведено изображение типичного

нанокристаллита, а на рисунке 50 *б* - Фурье-преобразование от него. Эпитаксиальное соотношение между НК β-$FeSi_2$ и кремнием, определенное по рисунку 50 *б*, соответствует β-$FeSi_2$(101) или (110)||Si(111) и β-$FeSi_2$[010] или [001]||Si[110].



(*а*)



(*б*)

Рисунок 50. (*а*) - ВРПЭМ изображение НК β-$FeSi_2$, сформировавшегося в образце №24. (*б*) – Фурье-преобразование от нанокристаллита, изображенного на (*а*).

Многопериодные гетероструктуры со встроенными нанокристаллитами силицида железа, сформированными по третьей технологии, дали похожие на рассмотренные на примере образца №22 и №23 (первая технология, без дополнительного отжига) морфологию и распределение НК в объеме кремния. На рисунке 51 представлены АСМ изображение поверхности образца №25 и фотография ПЭМ его поперечного среза.

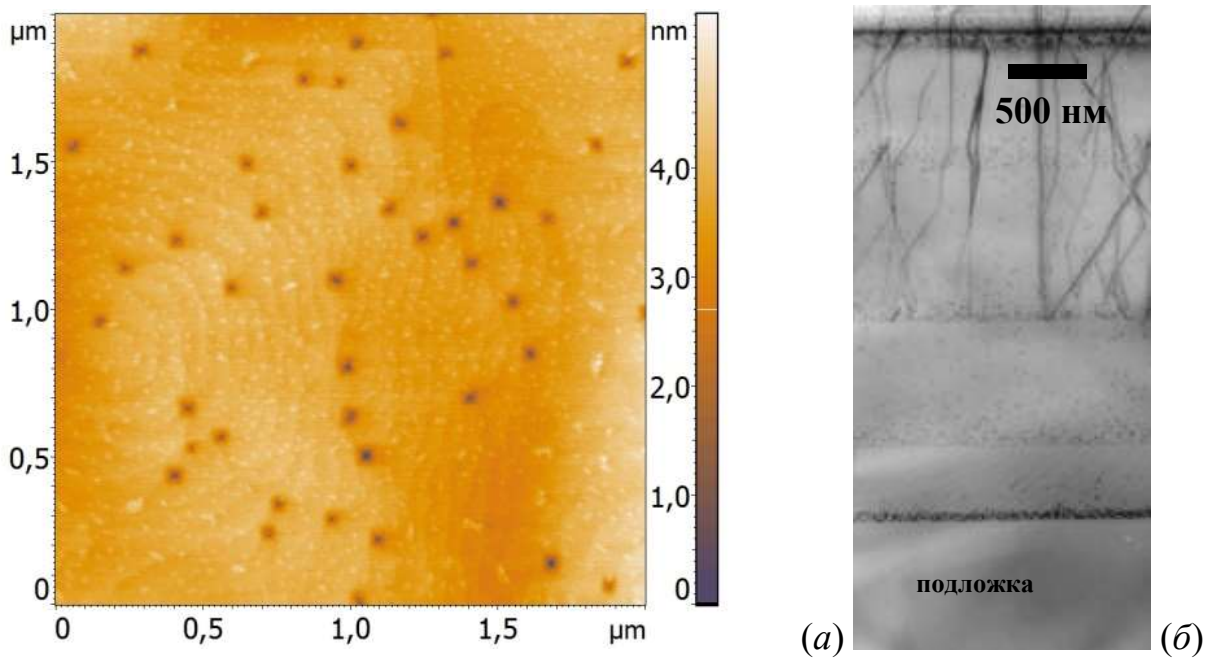


Рисунок 51. АСМ изображение поверхности (*а*) и фотография ПЭМ поперечного среза (*б*) образца №25, содержащего 4 периода НК β-$FeSi_2$, сформированных по третьей технологии на Si(001).

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 51 *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 1×10^9 $см^{-2}$. Полученный результат полностью соответствует рассмотренному выше аналогичному однопериодному образцу №19 (рисунок 18), что указывает на принципиальную возможность масштабирования гетероструктур путем увеличения количества периодов НК.

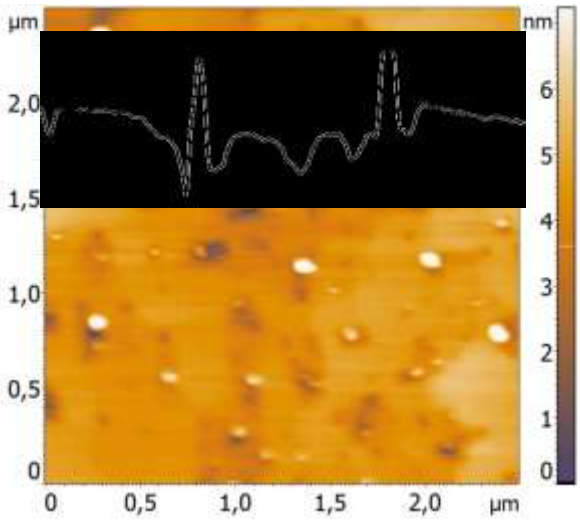
Четыре хорошо различимых слоя нанокристаллитов на рисунке 51 *б* соответствуют 4 периодам в сформированной гетероструктуре. Для данного образца получить изображение ПЭМ с высоким разрешением не удалось, однако

по рисунку 51 *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.

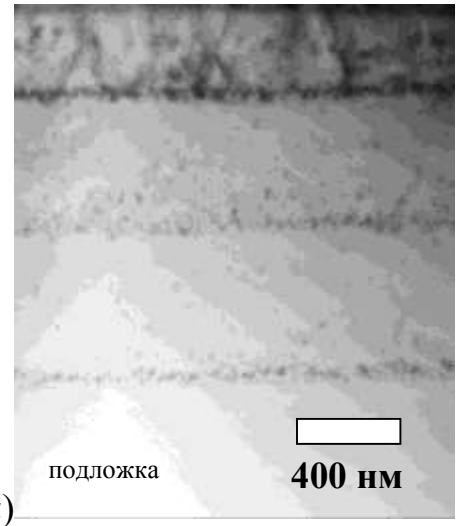
Начиная с третьего периода, в разделяющих слоях кремния наблюдаются дефекты в виде сети дислокаций, выходящих на поверхность образца. Появление данных дефектов связано с нарушением технологических параметров роста гетероструктуры, заключающееся в продолжительной (12 часов) паузе между окончанием заращивания кремнием второго слоя НК и формированием островков силицида железа в третьем периоде. По оценкам [13], 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 №26 при температуре 850 ^{0}C в течение 8 часов привел к появлению на его поверхности островков с размерами основания около 100 нм и концентрацией 0.5×10^{9} см$^{-2}$. (рисунок 52 *а*) Хорошо видно, что некоторые островки находятся в углублениях (см. профиль поверхности вдоль пунктирной линии на рисунке 52 *а*). Данное наблюдение вместе с удовлетворительным совпадением концентрации островков на поверхности неотожженных и отожженных образцов, содержащих НК, сформированные по разным технологиям, указывает на схожесть механизмов всплытия НК при отжиге таких гетероструктур.

Обзорная фотография ПЭМ отожженного образца №26 с НК силицида железа, сформированными по третьей технологии, приведена на рисунке 52 *б*. Исходно в образце было сформировано 4 периода нанокристаллитов, однако в результате неудачной пробоподготовки заключительный период был полностью стравлен, поэтому на рисунке 52 *б* отражены только первые три периода ГС. С учетом этого исключения видно, что это изображение мало отличается от фотографии ПЭМ аналогичного, но неотожженного образца №25 (рисунок 51 *б*). В обоих образцах размытие слоев НК происходит в основном в первой трети толщины разделяющих слоев кремния (в переделах 200-300 нм). При этом дополнительный отжиг не влияет на данный процесс. Большая плотность дислокаций в образце №26 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 №25.



(*а*)



(*б*)

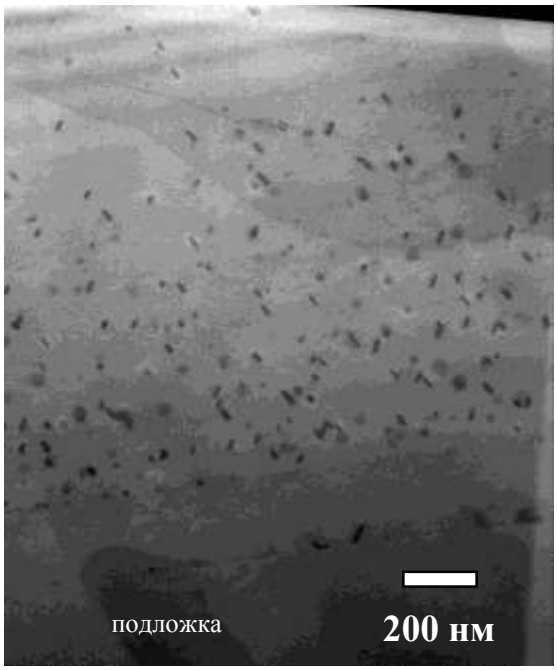
Рисунок 52. АСМ изображение поверхности (*а*) и фотография ПЭМ поперечного среза (*б*) образца №26, содержащего 4 периода НК β-$FeSi_2$, сформированных по третьей технологии на Si(001) и отожженного 8 часов при температуре 850 ^{0}C.

Особенности пространственного распределения нанокристаллитов силицида железа в разделяющих слоях кремния можно использовать для создания разных конфигураций гетероструктур путем варьирования тех или иных технологических параметров. Практическая реализация этого тезиса была осуществлена при формировании образца №27, в котором островки силицида железа выращивались по второй технологии (по 0.2 нм железа в каждом периоде), а толщина разделяющих слоев кремния была уменьшена до 100 нм. Данный образец содержал 15 периодов НК и прослоек кремния, однако на изображении его поперечного среза (рисунок 53 *а*) границы слоев различить не удается, за исключением границ буферного слоя эпитаксиального кремния толщиной 200 нм. Этот слой напылялся из источника кремния p-типа на поверхность подложки n-типа с целью пространственно разделить активную область будущего светодиода, содержащую массив НК β-$FeSi_2$, от смещенного в прямом направлении p-n перехода. Отсутствие границ между соседними слоями гетероструктуры указывает на хорошее эпитаксиальное соответствие между ними.

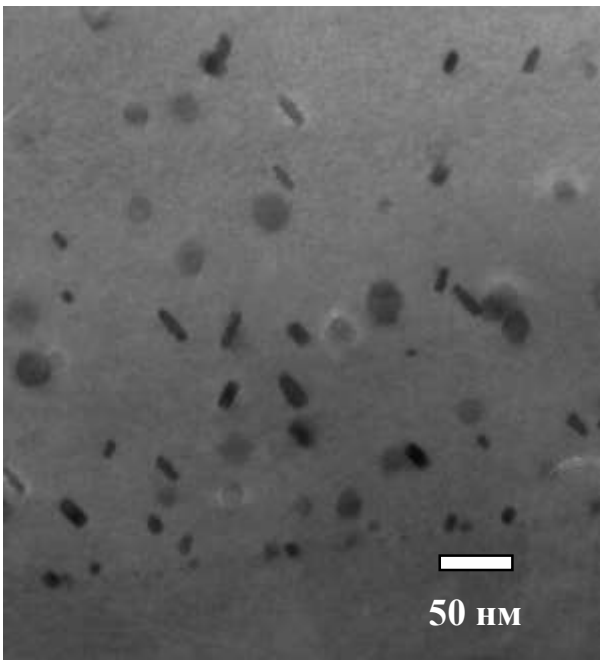
Из рисунка 53 *а* видно, что нанокристаллиты в объеме образца распределены достаточно равномерно, имеют средние размеры 20-30 нм и концентрацию в плоскости среза 1×10^{10} см$^{-2}$. Такой вид распределения НК в объеме, очевидно, происходит из-за уменьшенной толщины прослоек кремния. Поскольку в процессе эпитаксии кремния основная масса НК всплывает на расстояние до 200 нм (см. рисунок 51 *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 15 в случае малой толщины кремния). В результате вновь осажденные островки β-$FeSi_2$ 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 β-$FeSi_2$ в каждом новом периоде и

всплывших НК следует из анализа увеличенного фрагмента фотографии ПЭМ в области первых слоев гетероструктуры, приведенного на рисунке 53 *б*. Видно, что размер НК, сосредоточенных в самом первом слое в несколько раз меньше размера нанокристаллитов, находящихся ближе к поверхности.

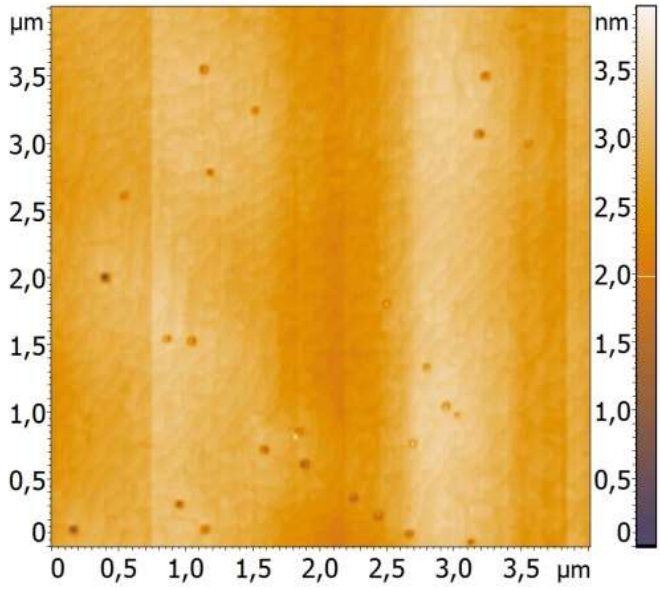
Чтобы не допустить всплытие НК на поверхность образца при формировании завершающего слоя кремния, его толщина была увеличена до 300 нм. Данная предосторожность возымела успех, что подтверждается АСМ изображением поверхности образца (рисунок 53 *в*). На поверхности присутствуют проколы с диаметром основания до 100 нм, глубиной до 1 нм и концентрацией 1.2×10^{8} см$^{-2}$, однако всплывших НК не обнаружено.



(*а*)



(*б*)



(*в*)

Рисунок 53. Фотографии ПЭМ поперечного среза (*а*) и (*б*) и АСМ изображение поверхности (*в*) образца №27, содержащего 15 периодов НК β-$FeSi_2$, сформированных по второй технологии на Si(001) с толщиной прослойки кремния 100 нм.

Увеличенный фрагмент фотографии ПЭМ образца №27 (рисунок 53 *б*) также позволяет определить форму и ориентацию НК. Видно, что они хорошо совпадают с таковыми в образце №23, где нанокристаллиты были сформированы

по первой технологии (рисунок 48). В обоих случаях наблюдаются три проекции дискообразных НК округлой и продолговатой формы. Последние также разориентированы на 70^0, а средние размеры НК в образцах практически не отличаются. По данным фотографий НК, полученных с помощью ВРПЭМ от образца №27 (рисунок 54) установлено, что кристаллическая структура нанокристаллитов соответствует полупроводниковому дисилициду железа, а эпитаксиальное соотношение совпадает с оным в образце №23, т.е. β-$FeSi_2$(101) или (110)||Si{111} и β-$FeSi_2$[010] или [001]||Si[110].

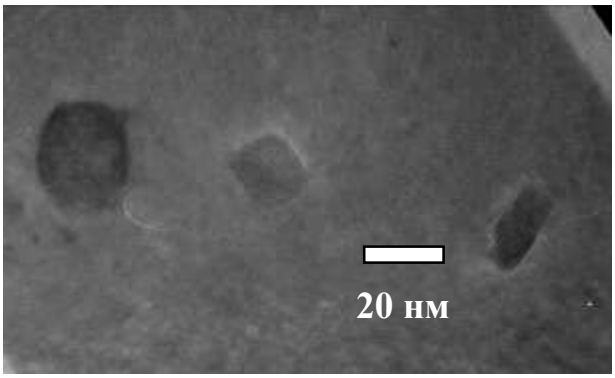


Рисунок 54. ВРПЭМ изображение нанокристаллитов β-$FeSi_2$, сформированных в образце №27 по второй технологии на Si(001).

Формирование многопериодных гетероструктур со встроенными НК β-$FeSi_2$, выращенными по второй технологии с другим количеством периодов выполняли на подложках с ориентацией поверхности (001) и (111). На рисунке 55 представлены АСМ изображения поверхности и фотографии ПЭМ поперечных срезов семипериодного образца №28 и восьмипериодного образца №29, 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 №28 и 200 нм для №29, а температура эпитаксии 700-750 ^{0}C.

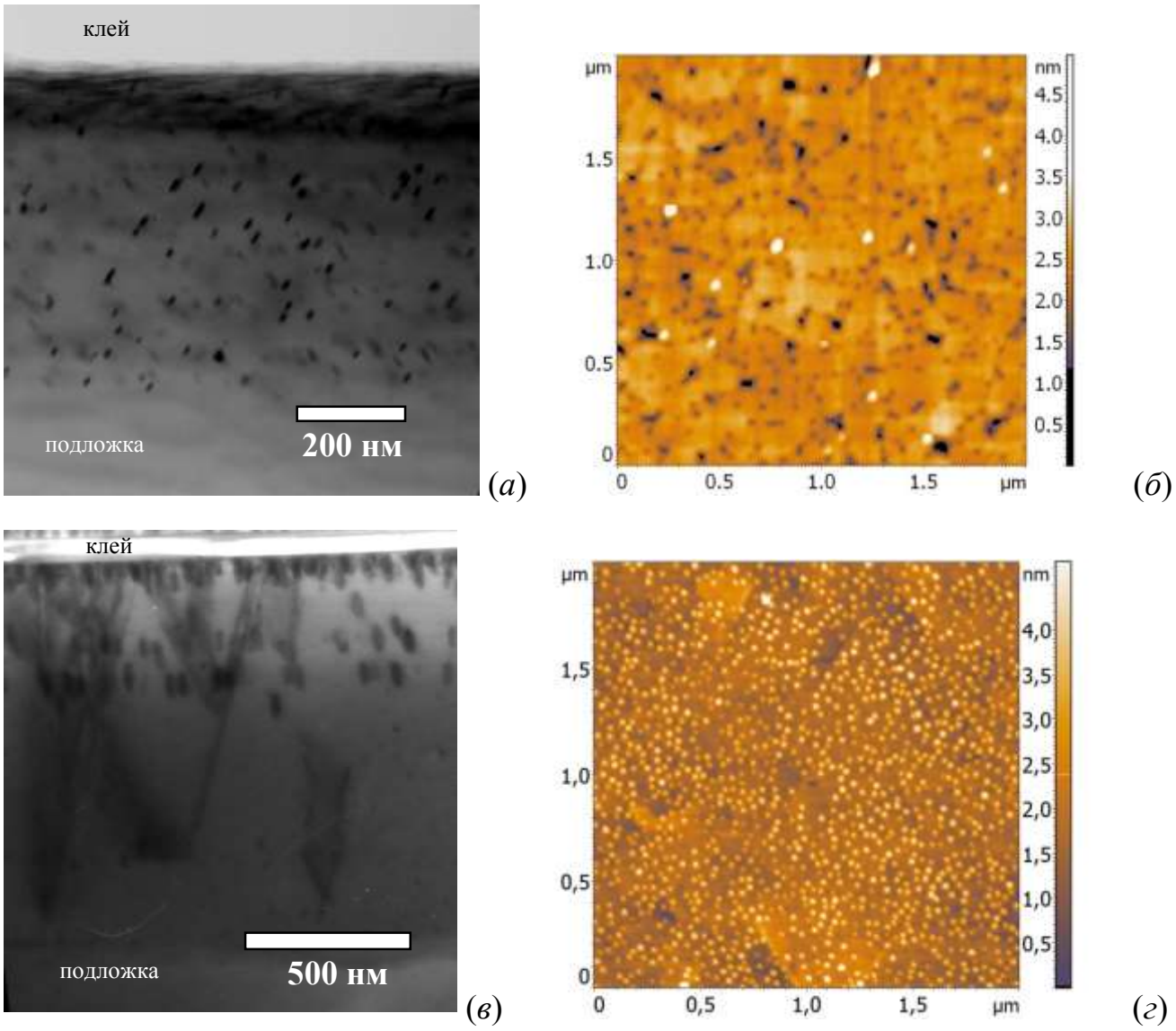
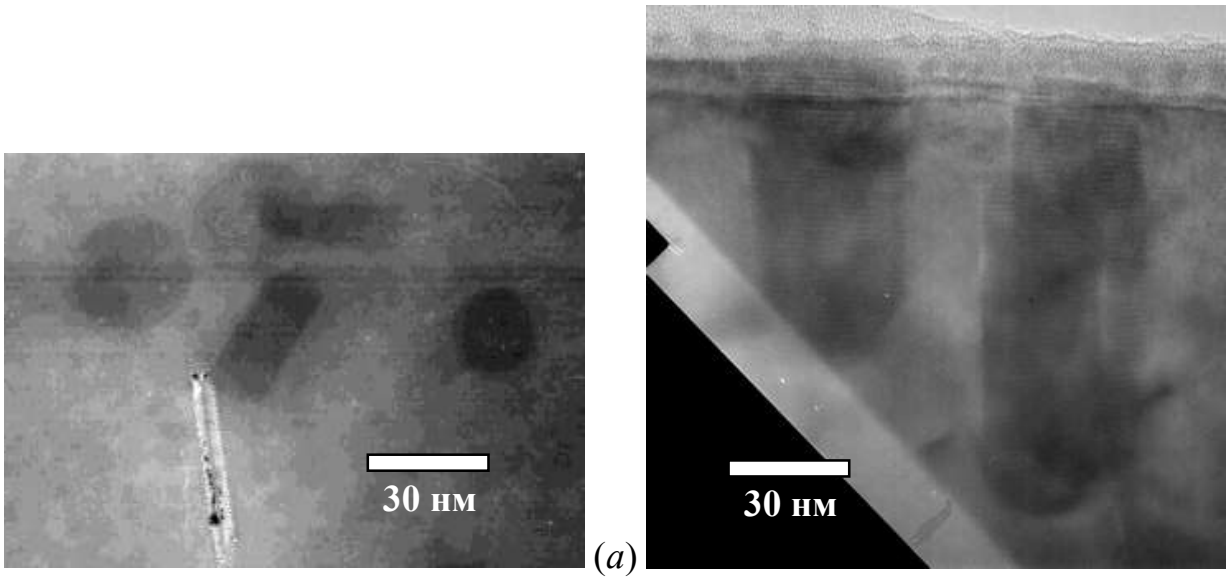


Рисунок 55. Фотографии ПЭМ поперечных срезов (*а*, *в*) и АСМ изображения поверхностей (*б*, *г*) образцов №28 (*а*, *б*) и №29 (*в*, *г*) выполненных по второй технологии на Si(001) и (111), соответственно.

Структура НК, обнаруженных на фотографиях ПЭМ поперечных срезов образцов была определена по снимкам ВРПЭМ (рисунок 56) и соответствует структуре полупроводникового дисилицида железа β-$FeSi_2$. Эпитаксиальные соотношения НК и кремниевой матрицы также совпадают и являются следующими: β-$FeSi_2$(101) или (110)||Si{111} и β-$FeSi_2$[010] или [001]||Si[110].



(*а*) (*б*)

Рисунок 56. ВРПЭМ изображение нанокристаллитов β-$FeSi_2$, сформированных в образцах №28 (*а*) №29 (*б*) по второй технологии на Si(001) и Si(111), соответственно.

В обоих образцах определить границы эпитаксиальных слоев, соответствующих разным периодам гетероструктуры невозможно, что связано со всплытием НК в процессе заращивания кремнием и хорошим эпитаксиальным сопряжением разделяющих слоев кремния между собой и с подложкой. Однако, в образце №29 на Si(111) замечены дислокации, некоторые из которых начинаются от самого первого эпитаксиального слоя кремния. В отличие от образцов №25 и 26 (рисунок 51 *б* и 52 *б*), где дислокации появились из-за неконтролируемых загрязнений поверхности, образец №29 выращивался в едином цикле. Как будет показано далее, наличие дислокаций в многопериодных образцах со встроенными НК β-$FeSi_2$ является характерной чертой гетероструктур, выращенных на Si(111).

Всплытие нанокристаллитов дисилицида железа в образце, сформированном на подложке (111) происходит более интенсивно, чем на (001). Такой вывод можно сделать из анализа рисунка 55 путем сравнения характера распределения НК по глубине образцов и морфологии их поверхностей. Видно, что в образце №28 на Si(001) нанокристаллиты сосредоточены в слое толщиной 700 нм, что соответствует толщине семи выращенных периодов

гетероструктуры (ГС). В свою очередь в образце №29 на Si(111) НК залегают на глубине до 500 нм, при том, что толщина ГС равняется 1600 нм.

Более интенсивное всплытие НК в этом случае приводит к двум последствиям: увеличению в размерах нанокристаллитов и выход их на поверхность образца. Дисковидные НК в №28 имеют средний диаметр 40 нм и толщину 10 нм (рисунок 56 *а*). НК в образце №29 имеют цилиндрическую форму со средней высотой 60 нм и диаметром 25 нм (рисунок 56 *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. Изображенный на рисунке 56 *б* верхний слой образца №29 с вышедшими на поверхность НК β-$FeSi_2$ полностью соответствует морфологическим данным, полученным с помощью АСМ (рисунок 55 *г*): островки имеют средний диаметр 30 нм и высоту 2 нм; их концентрация составляет 2.8×10^{10} см$^{-2}$.

Структура образца №28, выращенного по второй технологии, и содержащего 7 периодов, совпадает со структурой образца №27, где сформировано 15 периодов (рисунок 53 *а* и 55 *а*). В обоих случаях толщина разделяющих слоев кремния составляла 100 нм, скорость осаждения 7-8 нм/мин, а температура эпитаксии 700 ^{0}С. На этом примере видно, что технология многопериодного формирования НК легко поддается масштабированию: есть возможность выращивать ГС с любой толщиной активной зоны. При этом характер распределения НК в гетероструктуре и их эпитаксиальное встраивание при одинаковых условиях заращивания кремнием остается одинаковым. Наблюдаемое на поверхности образца №28 большее количество крупных проколов и даже незаращенных островков объясняется меньшей толщиной последнего слоя кремния (рисунок 55 *б*). Однако даже в этом случае

концентрация островков на два порядка меньше, чем на образце №29 (такая же технология, но подложка Si(111): рисунок 55 *г*).

Известно [Mahan J.E., Thanh V. Le, Chevrier J., Berbezier I., Derrien J., Long R. G. Surface electrondiffraction patterns of βFeSi2 films epitaxially grown on silicon J. Appl. Phys. 74, 1747 (1993)], что β-$FeSi_2$ в виде эпитаксиальных пленок растет на поверхности Si(001) так, что β-$FeSi_2$(100)||Si(001). Азимутальная ориентация плоскости β-$FeSi_2$(100) на Si(001) дает два типа эпитаксиального сопряжения: А-тип, когда β-$FeSi_2$[001]||Si<110> и В-тип, когда β-$FeSi_2$[001]||Si<100>. Следует отметить, что такой тип встраивания НК β-$FeSi_2$ в объем кремния с ориентацией подложки (001) в наших экспериментах не наблюдается. Вероятно, выстраивание плоскостей β-$FeSi_2$ 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 [M. G. Grimaldi, C. Bongiorno, C. Spinella, E. Grilli, L. Martinelli, M. Gemelli, D. B. Migas, Leo Miglio, M. Fanciulli Luminescence from b-FeSi2 precipitates in Si. I. Morphology and epitaxial relationship PHYSICAL REVIEW B 66, 085319 (2002)], где преципитаты полупроводникового дисилицида железа в Si(001) формировались методом ионной имплантации.

3.1.2 Механизм миграции нанокристаллитов дисилицида железа в гетероструктуре кремний/(НК β-$FeSi_2$)/кремний

Использовавшийся до настоящего момента термин "всплытие" нанокристаллитов подразумевал под собой наблюдаемый на АСМ изображениях и фотографиях ПЭМ поперечных срезов образцов результат заращивания массивов островков дисилицида железа, сформированных на поверхности. Предполагалось, что распределение нанокристаллитов (т.е. островков, встроившихся в кремниевую матрицу и в результате этого каким-то образом изменившим форму), будет похоже на слоистое, как на рисунке 46 *б*. Однако

такая структура многопериодных образцов оказалась скорее исключением, чем правилом. В остальных случаях НК были обнаружены на удалении от границ, разделяющих периоды в гетероструктурах, 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 гетероструктур. Как было показано на примере образца №22 и аналогичного ему образцу №24 с дополнительным длительным отжигом (рисунок 46 и 49), 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.

Интересным следствием такого выдавливания является обнаруженный в образце №23 нанокристаллит округлой формы, имеющий в нижней части темный, хорошо заметный "хвост" (рисунок 57). Этот НК расположен посреди разделяющего слоя кремния во втором периоде ГС (рисунок 48 *а*).

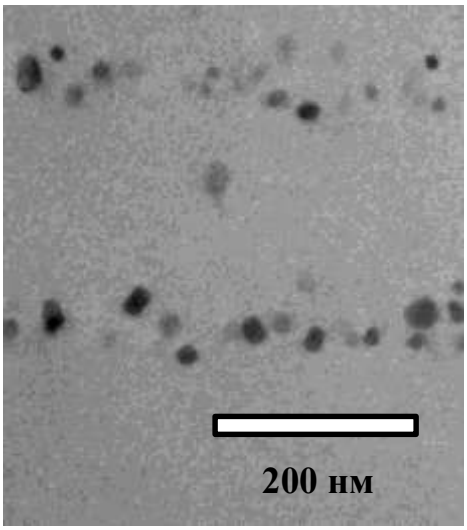


Рисунок 57. Увеличенное изображение поперечного среза образца №23 с нанокристаллитом и присоединенным к нему каналом.

Как будет показано ниже, наличие таких НК характерно для системы наноразмерных силицидных кристаллитов, встроенных в кремниевую матрицу, и является результатом возникающих напряжений в НК в процессе эпитаксиального заращивания кремнием.

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 ^{0}C, 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, заращивался эпитаксией 400 нм кремния при температуре 600 ^{0}C (рисунок 16 *а*). Кроме этого, распределение находящихся в объеме кремния НК, расположенных во всех, кроме последнего периода гетероструктуры не изменяется после отжига (рисунки 51 *б* и 52 *б*). Отсутствие направленной диффузии преципитатов β-$FeSi_2$ также наблюдалось при отжиге ионно-имплантированного железом кремния [M. G. Grimaldi, C. Bongiorno, C. Spinella, E. Grilli, L. Martinelli, M. Gemelli, D. B. Migas, Leo Miglio, M. Fanciulli Luminescence

from b-FeSi2 precipitates in Si. I. Morphology and epitaxial relationship PHYSICAL REVIEW B 66, 085319 (2002)].

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 55 *а* и *в*, в случае Si(111) наблюдается массовое всплытие НК из всех периодов гетероструктуры 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 1×10^{10} см$^{-2}$ на незаращенном образце №9 (рисунок 5 *а*) совпадает с концентрацией вышедших на поверхность после эпитаксии 400 нм кремния нанокристаллитов на образце №20 (рисунок 19 *а*).

Таким образом, требуются дополнительные данные для прояснения механизмов, происходящих при формировании гетероструктур и построения их модели. С этой целью была выращена серия из 4-х гетероструктур, все параметры формирования которых совпадали, за исключением температуры роста покрывающего слоя кремния, которая варьировалась от 600 до 800 ^{0}C (Таблица 10).

Таблица 10. Однопериодные гетероструктуры с НК дисилицида железа, сформированные на Si(111) по второй технологии.

Образец	Толщина Fe, нм	Толщина Si, нм	Температура эпитаксии, ^{0}C	Концентрация островков $\times10^9$, см$^{-2}$	Средний объем островка, нм^3	Объем островков на 1 мкм^2, $\times10^4$ нм^3
№ 30	0.4	200	600	65±5	60±20	4.0 ± 1
№ 31			700	19±1	200±50	3.8 ± 0.9
№ 32			750	6±1	600±100	3.6 ± 0.9

№ 33			800	2.3±0.2	1600±400	3.7 ± 0.9

АСМ изображения поверхностей этих образцов приведены на рисунке 58. Качество эпитаксиального слоя кремния сильно зависит от температуры роста: при 600 ^{0}C поверхность состоит из крупных блоков и имеет максимальную шероховатость. Гладкие террасы получаются при температурах 700 и 800 ^{0}C. В отличие от серии образцов, выращенных на Si(001) (рисунок 16), вместо проколов на поверхности наблюдаются островки. Оба этих факта свидетельствуют о всплытии НК, а также подтверждают то, что на Si(111) данный процесс происходит более интенсивно.

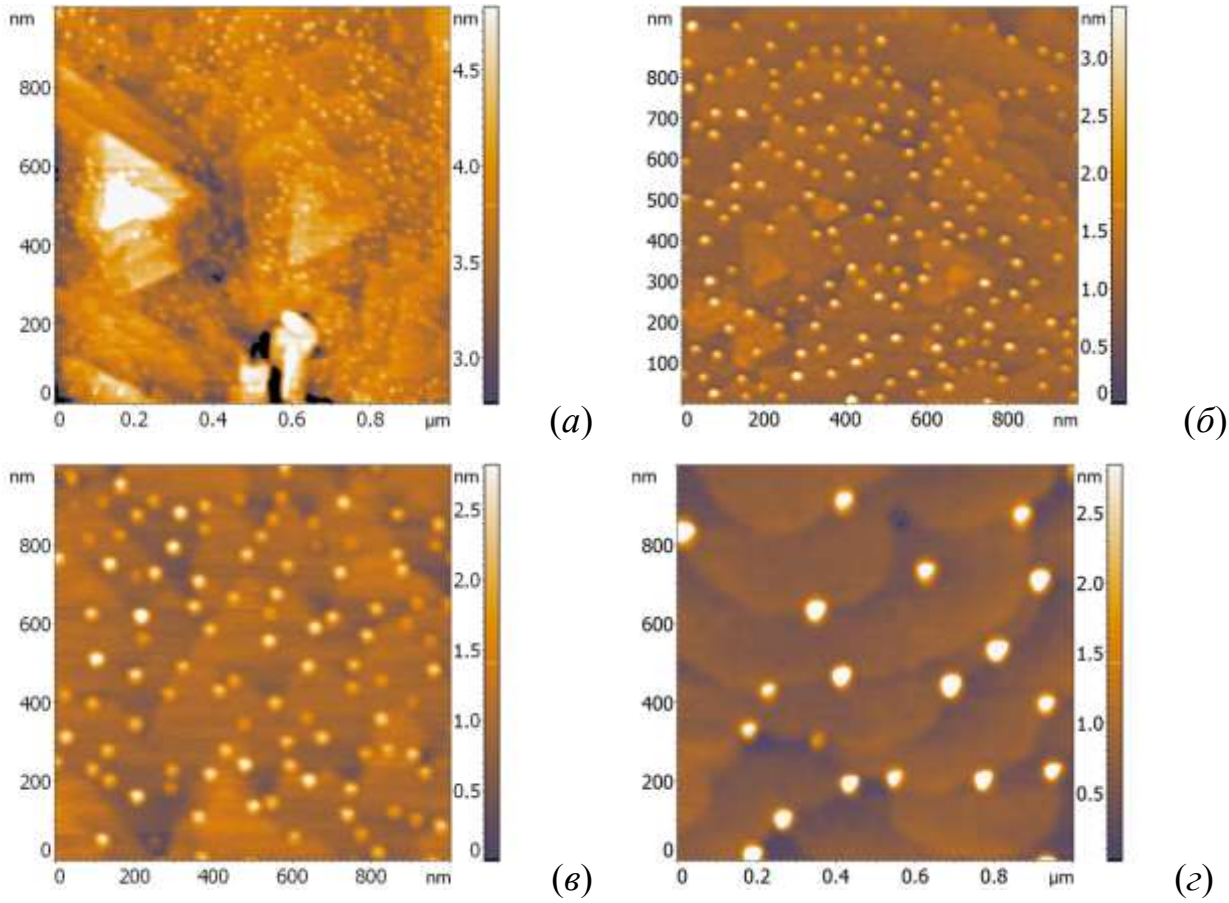


Рисунок 58. АСМ изображение образцов с вышедшими на поверхность НК дисилицида железа. (*а*) - №30, $T_{эпитаксии}$=600 ^{0}C; (*б*) - №31, $T_{эпитаксии}$=700 ^{0}C; (*в*) - №32, $T_{эпитаксии}$=750 ^{0}C; (*г*) - №33, $T_{эпитаксии}$=800 ^{0}C.

Видно, что размеры и концентрация островков заметно отличаются на всех поверхностях. Численные оценки этих параметров сведены в таблицу 10 и представлены на рисунке 59 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 сохранятся, 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 размеров (образцы №9 и 10, рисунок 5, таблица 2), а значит, процесс коалесценции идет во время осаждения кремния.

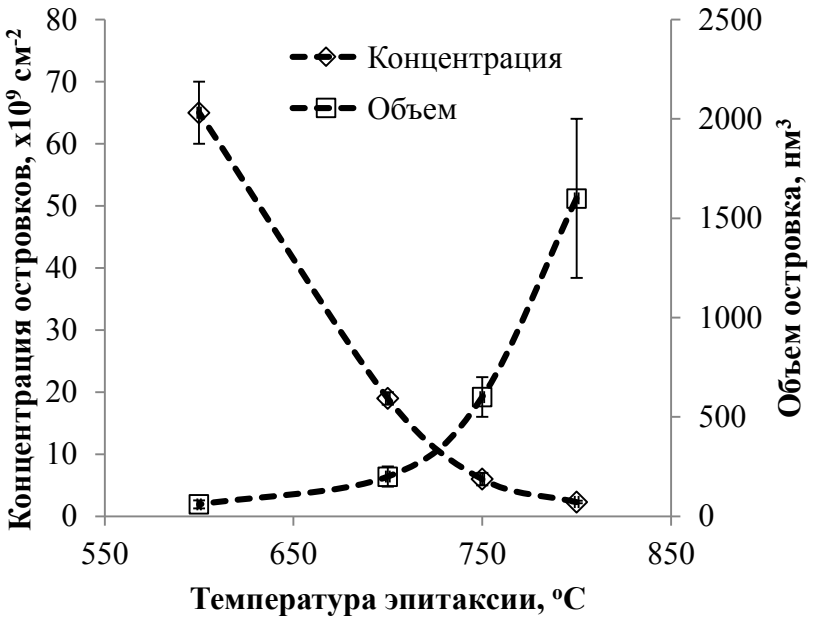


Рисунок 59. Зависимость концентрации всплывших нанокристаллитов β-$FeSi_2$ и их объема от температуры эпитаксии кремния.

Наиболее вероятными механизмами коалесценции могут быть или коалесценция заращенных 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 гетероструктурах 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 заращен 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 заращивается 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 соприкасаться и коалесцировать. Этот механизм называется «коалесценция в режиме подметания» [20]. 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 получаются более крупные островки (рисунок 59). Наиболее ярко коалесценция по механизму «подметания» проявилась в случае гетероструктуры 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 58 *в*).

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-$FeSi_2$ 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-$FeSi_2$ на кремнии с ориентацией

(111) больше, чем (001) [6]. 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. Использованные 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-$FeSi_2$ на этой подложке.

Закрепление на дефектах даже мелких островков β-$FeSi_2$ хорошо заметно на фотографиях ПЭМ поперечных срезов гетероструктур. Например, на рисунке 48 *а* хорошо видно, что первый слой четырехпериодной гетероструктуры на Si(001) содержит только мелкие НК, сосредоточенные в тонком слое. На рисунке 55 *а*, где отражен результат "всплытия" НК на Si(111), также хорошо виден только первый слой, в то время как остальные границы восьми периодов гетероструктуры неразличимы.

В работе [Li Cheng, H. Lai, S. Chen, T. Suemasu, F. Hasegawa "Improvement of luminescence from *β*-$FeSi_2$ particles embedded in silicon, with high temperature silicon buffer layer" // Journal of Crystal Growth 2006, V.290, pp.176–179] что если формирование НК *β*-$FeSi_2$ 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 заведомом меньше, чем на очищенной подложке (рисунок 17).

На рисунке 60 представлены АСМ изображения поверхностей образцов со встроенными НК β-$FeSi_2$, сформированными на Si(111) по второй технологии. Перед формированием островков на одном из них был выращен эпитаксиальный буферный слой кремния толщиной 100 нм при температуре 750 ^{0}С. Количество железа в обоих случаях составляло 0.4 нм, а толщина покрывающего кремния 200 нм.

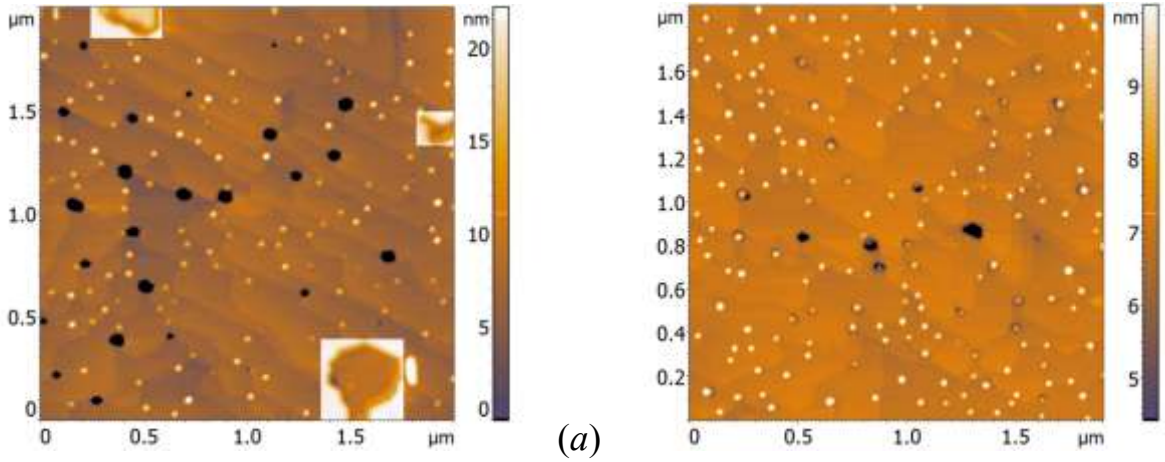


Рисунок 60. АСМ изображения поверхности образцов, выращенных без использования буфера (*а*) и с формированием эпитаксиального буферного слоя 100 нм (*б*).

У образца с предварительно сформированным буферным слоем (рисунок 60 *б*) концентрация всплывших нанокристаллитов увеличилась в 2 раза по сравнению с образцом без буфера, и составила $(4.6\pm0.1)\times10^9$ см$^{-2}$ против $(2.3\pm0.1)\times10^9$ см$^{-2}$ (рисунок 60 *а*). Высота и средние латеральные размеры островков β-$FeSi_2$ 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-$FeSi_2$ улучшает качество выращенного покрывающего слоя Si за счет уменьшения его шероховатости и повышает

способность нанокристаллитов к всплытию, что проявляется в росте концентрации НК β-$FeSi_2$ на поверхности.

Аппроксимация кривых, изображенных на рисунке 59 в левую сторону дает неограниченный рост концентрации сопровождающееся уменьшение их объема, что при условии фиксированного количества силицида означает полное отсутствие всплытия нанокристаллитов. Максимально из таких температур является, как видно, величина в районе 550 ^{0}C.

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-$FeSi_2$ необходимо создание поверх гетероструктуры 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 B-Fe (центр безызлучательной рекомбинации), что вместе с выходом НК из *p-n* перехода приводит к значительному гашению электролюминесценции.

С другой стороны, люминесцентные и термоэлектрические свойства данных структур могут зависеть от взаимного расположения встроенных в кремний нанокристаллитов β-$FeSi_2$. 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 “невсплытия” НК были 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 ^{0}C. АСМ изображения поверхностей этих образцов представлены на рисунке 61.

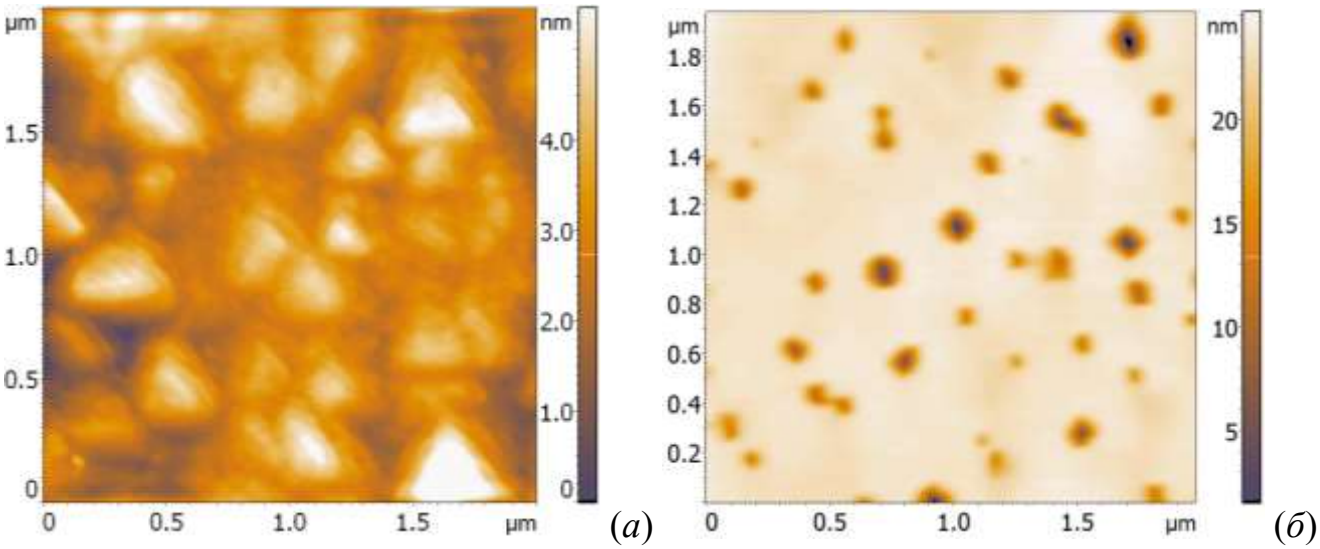
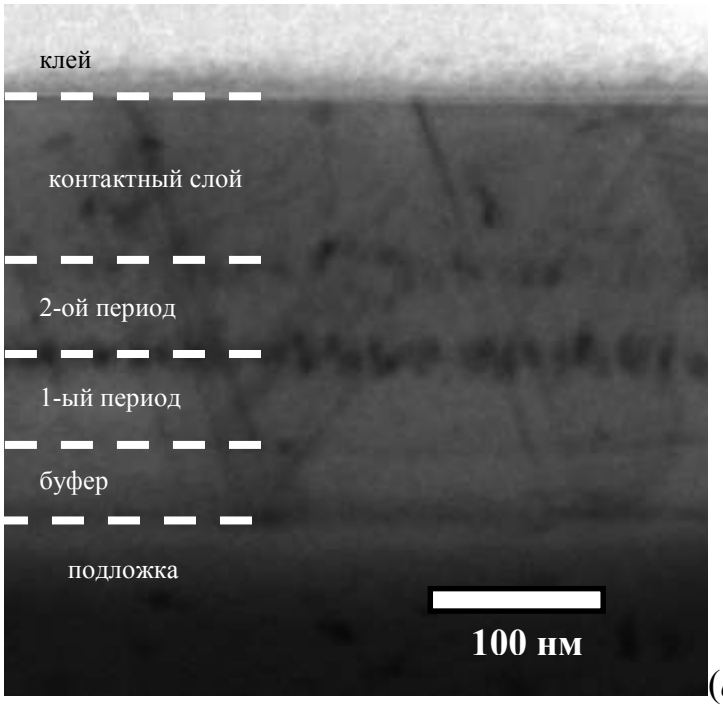


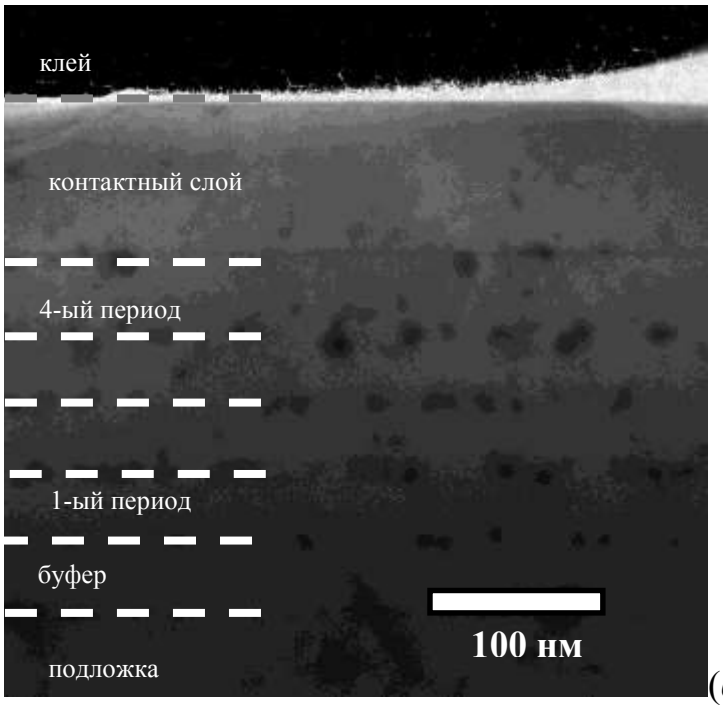
Рисунок 61. АСМ изображения поверхностей образцов со встроенными НК β-$FeSi_2$ с контактным слоем кремния, выращенным при температуре 550 ^{0}C. Образец сформирован на подложке Si(111) (*а*) и на Si(001) (*б*).

В случае ориентации подложки (111) формируется поликристаллическая пленка с блоками, имеющими треугольную форму (рисунок 61 *а*). На подложке (001) вырастает практически сплошной слой, имеющий проколы глубиной не более 10 нм и концентрацией 8×10^8 см$^{-2}$ (рисунок 61 *б*). В обоих случаях на поверхности совершенно отсутствуют всплывшие нанокристаллиты *β*-$FeSi_2$.

Фотографии ПЭМ для этих образцов (рисунок 62) 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) продолжаются от нижележащих слоев, в то время как новые не образуются (рисунок 62 *а*). Дислокаций в контактном слое образца на подложке Si(001) замечено не было (рисунок 62 *б*). Таким образом, кристаллическое качество низкотемпературных контактных слоев получается не хуже, чем при обычной температуре эпитаксии.



(*а*)



(*б*)

Рисунок 62. Фотография ПЭМ поперечного среза образцов, поверхности которых приведены на рисунке 61. Образец сформирован на подложке Si(111) (*а*) и на Si(001) (*б*).

3.2 Многопериодные нанокомпозиты на основе дисилицида хрома: миграция нанокристаллитов в объеме кремния

Как было показано в разделе про механизм миграции НК β-$FeSi_2$, температура эпитаксии кремния сильно влияет на структуру образцов со встроенными силицидными нанокристаллитами. Использованная при заращивании островков $CrSi_2$ температура в 750 ^{0}C, выбранная из анализа морфологии поверхности заращенных образцов с НК дисилицида хрома (рисунок 28), привела к их интенсивному выходу на поверхность эпитаксиального слоя при использовании для их формирования толщины хрома 0.6 нм и менее (рисунок 29 *г* и 30 *в*) [21].

Температура 700 ^{0}C также позволяет получить эпитаксиальную покрывающую пленку кремния с несколько более развитым рельефом, чем 750 ^{0}C (рисунок 28), однако при данной температуре возможно ограничить всплытие НК $CrSi_2$ малого размера. Для экспериментальной проверки этого предположения была выращена серия образцов, в которых дисилицид хрома формировался реактивным осаждением 0.6 нм хрома при температуре 550 ^{0}C со скоростью 0.04 нм/мин и заращивался кремнием толщиной 9 и 50 нм при температуре 700 ^{0}C. Кроме этого, был сформирован трехпериодный образец, в котором разделяющие слои кремния были по 50 нм.

На рисунке 63 представлены АСМ изображения поверхностей данных образцов. Видно, что при толщине покрывающего слоя кремния 9 нм поверхность представляет собой несросшиеся террасы кремния, расположенные на разной высоте (рисунок 63 *а*). Наблюдаемые на поверхности островки округлой формы представляют собой, скорее всего, не встроившийся в пленку кремний, поскольку данные островки расположены на кремниевых террасах и достигают диаметра 200 нм. Как было показано ранее, даже при использовании более высокой температуры роста кремния островки $CrSi_2$ не проявляют значительной тенденции к коалесценции (рисунок 9 *б* и 35 *в*).

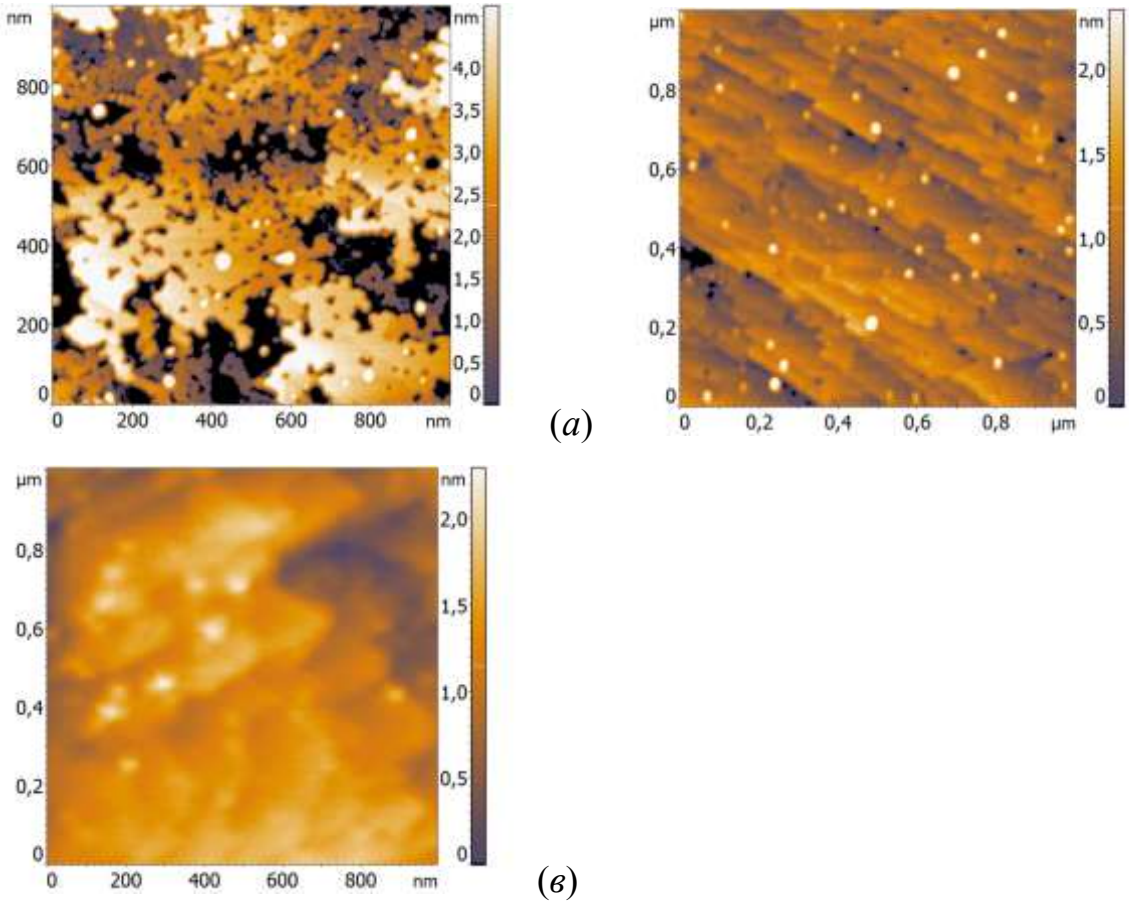


Рисунок 63. АСМ изображения поверхностей образцов, в которых дисилицид хрома формировался реактивным осаждением 0.6 нм хрома при температуре 550 ^{0}C со скоростью 0.04 нм/мин и заращивался кремнием толщиной 9 (*а*) и 50 нм (*б*) при температуре 700 ^{0}C. (*в*) – поверхность трехпериодного образца, в котором разделяющие слои кремния были по 50 нм.

Основное отличие поверхностей образцов с покрывающим слоем кремния 50 нм заключается в меньшей их шероховатости (0.4±0.05 нм против 1.9±0.02 нм) за счет срастания пленки кремния и формирования сплошных террас. На этих террасах также наблюдаются островки плотностью до 5×10^9 см$^{-2}$ из невстроившегося кремния. Нарушение послойного режима роста связано с уменьшенной температурой осаждения кремния, что привело к почти пятикратному увеличению плотности таких островков (см. рисунок 30 *б*: при 0.6 нм Cr плотность равна 1.5×10^9 см$^{-2}$).

Рассмотрим структуру выращенных образцов. Фотографии поперечных срезов образцов, поверхности которых представлены на рисунке 63, показаны на рисунке 64. Видно, что НК присутствуют как у поверхности образцов, так и на границе раздела подложка/покрывающий слой. Однако, в трехпериодном образце наблюдается увеличенная концентрация НК, находящихся у границы раздела, по сравнению с образцом, выращенным при 750 ^{0}С (рисунок 36 *б*). Уменьшение вышедших на поверхность НК также отмечено на изображениях АСМ (рисунок 63 *б* и *в*), о чем свидетельствует отсутствие островков в ямках.

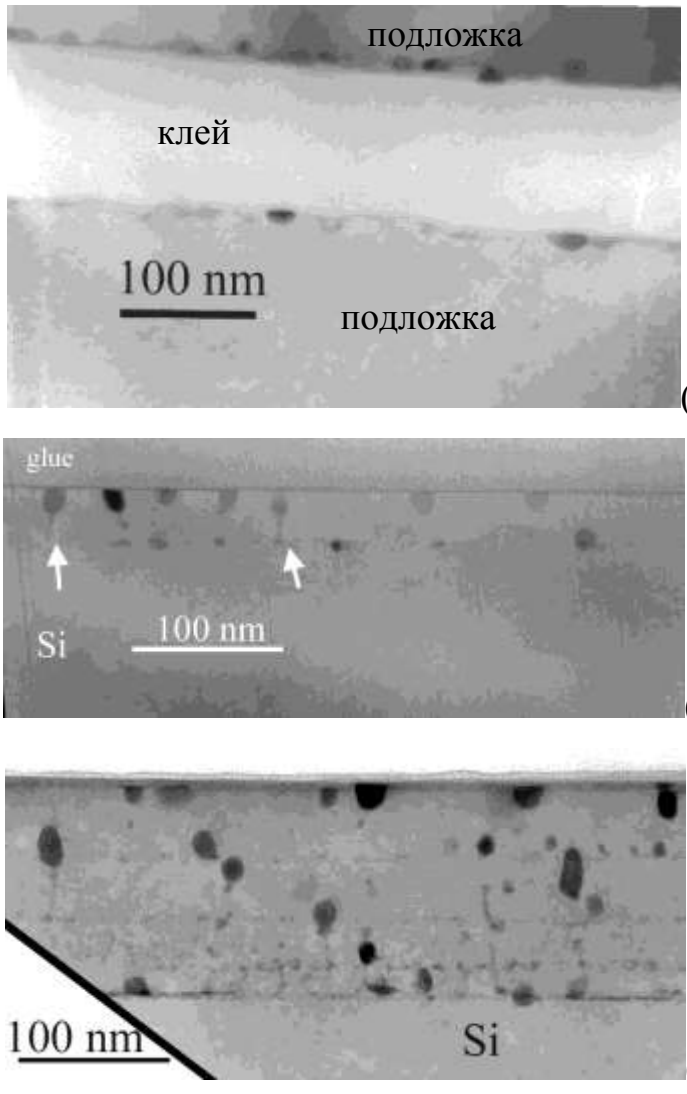


Рисунок 64. Изображения ПЭМ поперечных срезов образцов с НК $CrSi_2$, выращенных реактивной эпитаксией 0.6 нм Cr при температуре 550 ^{0}С и зарращенных кремнем при 700 ^{0}С толщиной: (*а*) – 9 нм, (*б*) – 50 нм; стрелками

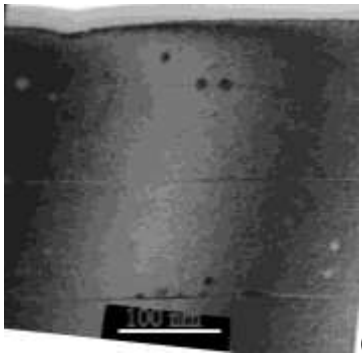
отмечены нанотрубки. (*в*) – образец получен трехкратным последовательным формированием $CrSi_2$ (РЭ 0.6 нм Cr на 550 ^{0}C) и МЛЭ Si 50 нм при 700 ^{0}C.

Анализ фотографий ПЭМ поперечных срезов одно и трехпериодного образца (рисунок 64 *б* и *в*) позволяет предложить новый механизм миграции нанокристаллитов $CrSi_2$, заращенных кремнием при температуре 700 ^{0}C. На данных рисунках хорошо видны тонкие трубки (нанотрубки, толщиной не более 5 нм), соединяющие НК на границе раздела пленка/подложка и НК у поверхности образца (отмечены стрелками на рисунке 64 *б*). Этот новый механизм заключается в "перетекании" хрома по нанотрубке в сторону фронта роста кремния. Предполагается, что данный процесс проходит очень быстро, поскольку подобных объектов не было замечено на изображениях ПЭМ образцов, выращенных при 750 ^{0}C (рисунок 36). Вероятно, нанотрубки закрываются после того, как НК "перетекает" в новое место и источник хрома истощается. На изображениях поперечных срезов образцов такие нанотрубки могут быть зарегистрированы, поскольку после окончания формирования покрывающего слоя кремния при 700 ^{0}C НК $CrSi_2$ останавливаются и нанотрубки замораживаются в таком состоянии в ходе остывания образца.

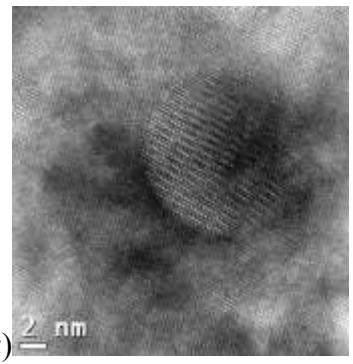
Известно, что после ионной имплантации хром активно диффундирует к поверхности образца при температуре более 700 ^{0}C [P. Zhang, F. Steven, R. Vanfleet, R. Neelakantan, M. Klimov, D. Zhou, L. Chow, Diffusion profiles of high dosage Cr and V ions implanted into silicon J.Appl. Phys. 96 (2004) 1053–1058.]. Миграция силицидных НК по нанотрубкам в твердом состоянии невозможна. Предполагается, что механизм "перетекания" может реализовываться путем плавления НК $CrSi_2$ из-за понижения точки плавления дисилицида в напряженных нанокристаллитах и нанотрубках. Напряжения, развивающиеся в нанокристаллитах, перемещают хром в виде некоторой жидкой фазы через нанотрубку в сторону поверхности так, что в результате напряжение снимается. Некоторые из НК стабилизируются в месте зарождения на границе раздела между

поверхностью, на которой они формировались и эпитаксиальным слоем кремния. Предлагаемая модель также объясняет наличие НК вдали от места зарождения и появление на поверхности.

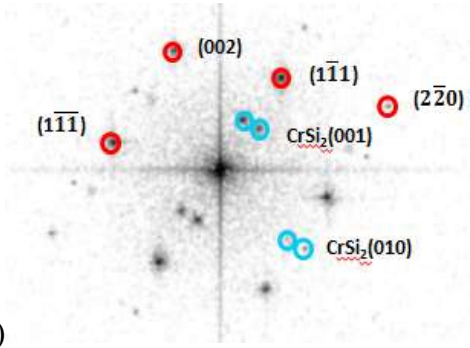
С использованием полученных данных по эпитаксиальному заращиванию высокоплотных островков $CrSi_2$ был выращен трехпериодный образец, в котором НК дисилицида хрома сформированы методом твердофазной эпитаксии. На рисунке 65 *а, б* представлены фотографии поперечного среза этого образца и изображение НК $CrSi_2$, полученное с высоким разрешением. Нанокристаллиты $CrSi_2$ в этом образце обнаружены в виде частиц сферической формы размером 15±3 нм. Кристаллическая структура НК, соответствующая дисилициду хрома $CrSi_2$, подтверждается данными ВРПЭМ (рисунок 65 *б*). Фурье-преобразование (рисунок 65 *в*), построенное от данного изображения, дает размеры a=0.443 нм и c=0.6173 нм, что соответствует напряженной на 3.2% в направлении [001] решетке $CrSi_2$. При этом $CrSi_2$(001)||Si(111) и $CrSi_2$[010]||Si[110]. Нанокристаллиты $CrSi_2$ имеют четкую гетерограницу с кремнием и встроены в него бездефектно.



(*а*)



(*б*)



(*в*)

Рисунок 65. (*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*).

Выводы по главе

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, слоистое или квазиравномерное распределение внутри покрывающего эпитаксиального слоя кремния. Так, использование реактивного осаждения железа на Si(001) дает слоистую структуру с массивами НК β-$FeSi_2$, разделенными прослойками эпитаксиального кремния. Формирование нанокомпозитов на 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.

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 β-$FeSi_2$(100)||Si(111) и β-$FeSi_2$[021]||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 β-$FeSi_2$[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 заращивания β-$FeSi_2$ до 500-550 ^{0}C позволило избежать выхода НК на поверхность образца при использовании подложки Si(111).

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

Среди методов формирования преципитатов и сплошных слоев полупроводникового дисилицида железа β-$FeSi_2$ 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 [*D. Leong, M. Harry, K. Reeson, K. Homewood.* // Nature. 1997. Vol. 387. P. 686-688.;*B. Schuller, R. Carius, S. Mantl.* // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 94. P. 207-211.; *Э.А. Штейман, В.И. Вдовин, А.Н. Изотов, Ю.Н. Пархоменко, А.Ф. Борун.* // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 26-30.;*L. Martinelli, E. Grilli, M. Guzzi, M.G. Grimaldi.* // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. P. 794-796.;*Y. Maeda, Y. Terai, M. Itakura, N. Kuwano.* // Thin Solid Films. 2004. Vol. 461. P. 160-164.] и магнетронное распыление слоев железа на кремний [*S. Chu, T. Hirohada, H. Kan.* // Jap. J. Appl. Phys. 2002. Vol. 41. P. 299-301.;*Е.И. Теруков, О.И. Коньков, В.Х. Кудоярова, О.Б. Гусев, В.Ю. Давыдов, Г.Н. Мосина.* // ФТП. 2002. Т. 36. С. 1318-1322.]. В указанных методах для синтеза полупроводниковой фазы β-$FeSi_2$ используются финишные операции высокотемпературного (до 900 ^oC) 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 железа 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 [*А.В. Двуреченский, Г.А. Качурин, Е.В. Нидаев, Л.С. Смирнов*. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. М.: Наука, 1982. С. 208.], что существенно для получения интенсивной люминесценции.

Такой подход ранее был применен в [Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Теруков Е.И., Кудоярова В.Х., Weiser G., Kuehne H.. **Импульсный синтез слоев β-$FeSi_2$ на кремнии, имплантированном ионами Fe^+** // ФТП. 2001. Т. 35, С. 1320-1325.R. Bayazitov, R. Batalov, R. Nurutdinov, V. Shustov, P. Gaiduk, I. Dezsi, E. Kotai. // Nucl. Instrum. Methods. 2005. Vol. B 24. P. 224-228.], где продемонстрировано формирование гетероструктур β-$FeSi_2$/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 течении τ = 50 нс при плотности ионов углерода W = 1.2-1.5 $Дж/см^2$ и дозе Ф = 10^{13} $см^{-2}$, пробег ионов C^+ составляет 0.75±0.13 мкм, а глубина плавления до 1 мкм в течении нескольких микросекунд. 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 мкм) слои β-$FeSi_2$ формировались вблизи поверхности Si, что создает определенные трудности для последующего изготовления светодиодных структур.

Для уменьшения влияния поверхности на рекомбинационные процессы и люминесценцию слоя β-$FeSi_2$ и формирования заглубленного *p-n* перехода является предпочтительным создание гетероструктуры типа Si/β-$FeSi_2$/Si, в которой верхний слой кремния выращен эпитаксиально поверх β-$FeSi_2$. На момент начала работ по формированию гетероструктур Si/β-$FeSi_2$/Si [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. — Т. 40. — С. 5319–5326.; 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.] отсутствовали публикации по эпитаксиальному росту слоев Si на слоях β-$FeSi_2$, полученных низкоэнергетичной ионной имплантацией. Традиционно формирование светодиодных гетероструктур Si/β-$FeSi_2$/Si проводилось путем высокоэнергетичной ионной имплантацией (E > 200 кэВ) [*D. Leong, M. Harry, K. Reeson, K. Homewood.* // Nature. 1997. Vol. 387. P. 686-688.; *L. Martinelli, E. Grilli, M. Guzzi, M.G. Grimaldi.* // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. P. 794-796.] с глубоким залеганием активной области под поверхностью подложки. Основная идея предлагаемого метода - это эпитаксиальный рост пленки Si на имплантированном ионами Fe^+ верхнем слое кремния в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ) с получением толстых эпитаксиальных покрытий Si, так, чтобы получившиеся структуры могли бы быть использованы для изготовления электролюминесцентных приборов [22], [23].

Создание гетероструктур на основе дисилицида хрома методом ионно-лучевого синтеза ранее изучалось в работах [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. Vol. 56. P. 1260–1263; 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. Vol. 153 P. 108–113.], где использовались высокие дозы имплантированных ионов Cr^+ ($Ф>2\times10^{17}$ $см^{-2}$). 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. Аналогично подходу, примененному в разделе про ионную имплантацию железа, для улучшения кристаллического качества образцов использовался

импульсный ионный отжиг. Следует обратить внимание, что такая обработка ранее не применялась для формирования ионно-имплантированных гетероструктур на основе дисилицида 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. 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/$см^2$. 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/$см^2$. Имплантированные и отожженные образцы после очистки заращивали кремнием в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ). 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 описанной в НТ очистка ИИ железом. 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 ^{0}С.

3.1 Влияние импульсного отжига на ионно-имплантированные гетероструктуры

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

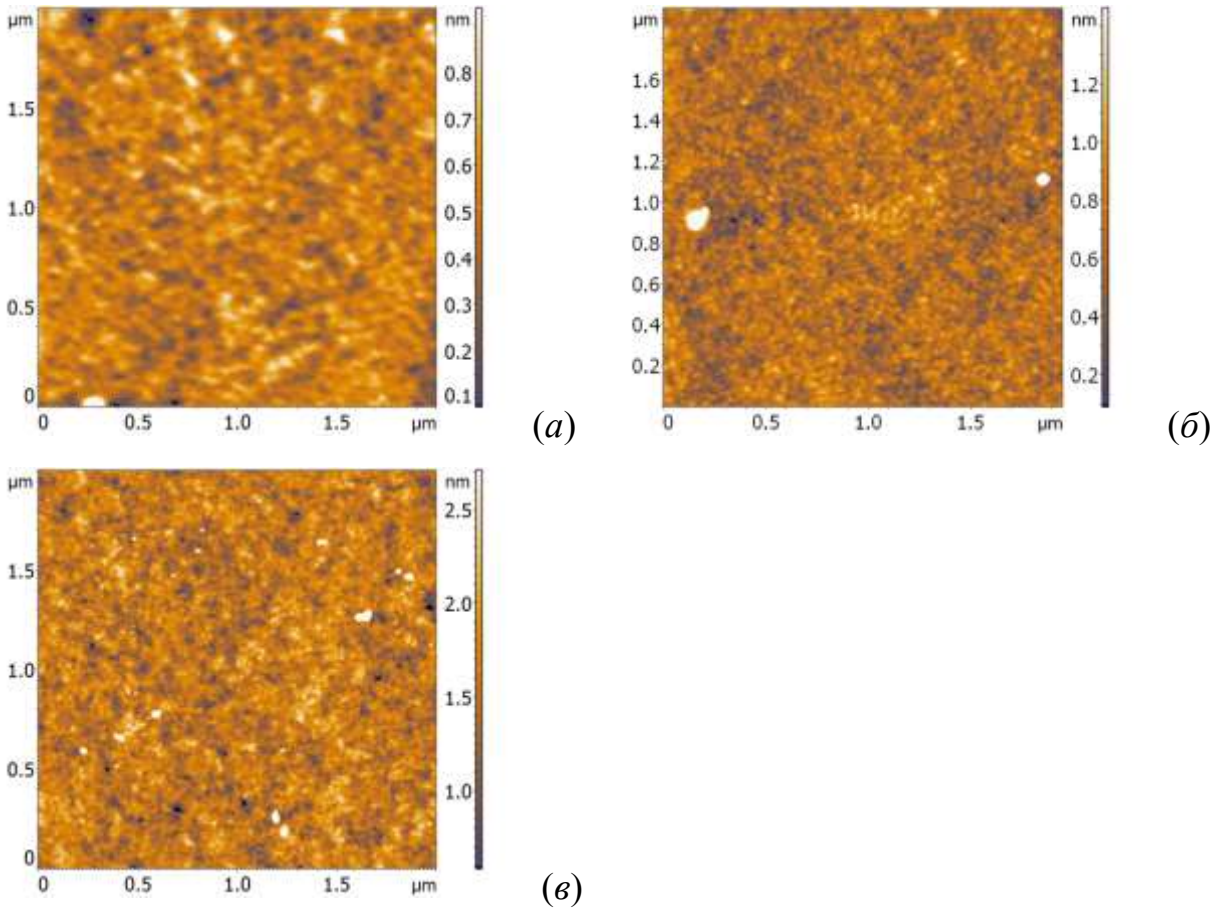
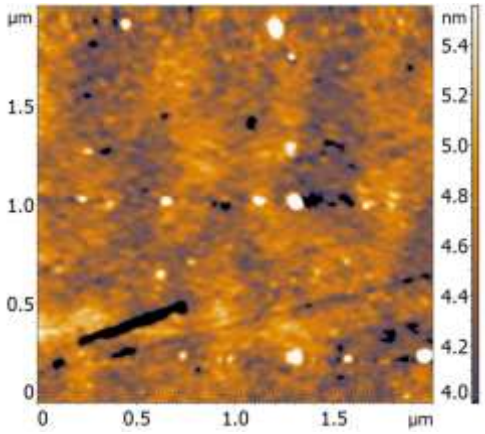
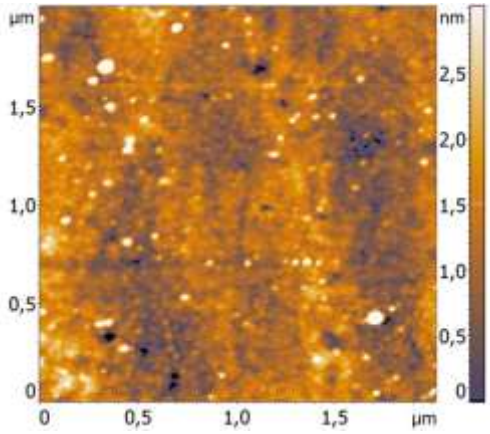


Рисунок 66. АСМ изображения поверхности образцов, имплантированных хромом дозой 6×10^{15} см$^{-2}$ (*а*), 1×10^{16} см$^{-2}$ (*б*) и 6×10^{16} см$^{-2}$ (*в*).

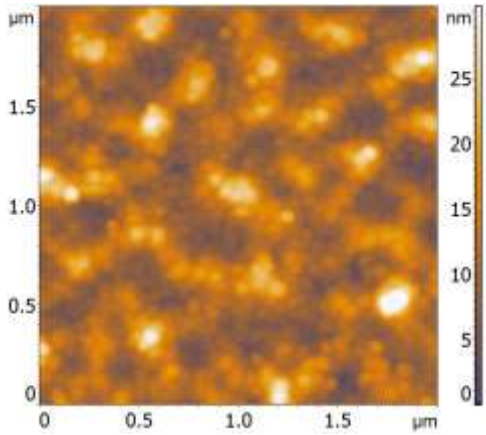
После выполнения импульсного ионного отжига шероховатость всех образцов увеличивается – максимально неровная поверхность получилась у образца с наибольшей дозой хрома (рисунок 67). На поверхности появились островки, плотность и размер которых увеличивается с увеличением имплантированной дозы и достигает 1.5×10^{10} см$^{-2}$ для максимальной дозы. Хорошо видно, что островки расположены не на плоской, а на волнистой поверхности (темные и светлые участки на рисунке 67). 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$^{-3}$).



(*а*)



(*б*)



(*в*)

Рисунок 67. АСМ изображения поверхности образцов с разной дозой имплантированного хрома после ИИО: 6×10^{15} см$^{-2}$ (*а*), 1×10^{16} см$^{-2}$ (*б*) и 6×10^{16} см$^{-2}$ (*в*).

Ячеистый состав поверхности после импульсного отжига также подтверждается данными ПЭМ на продольных срезах (рисунок 68). 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.

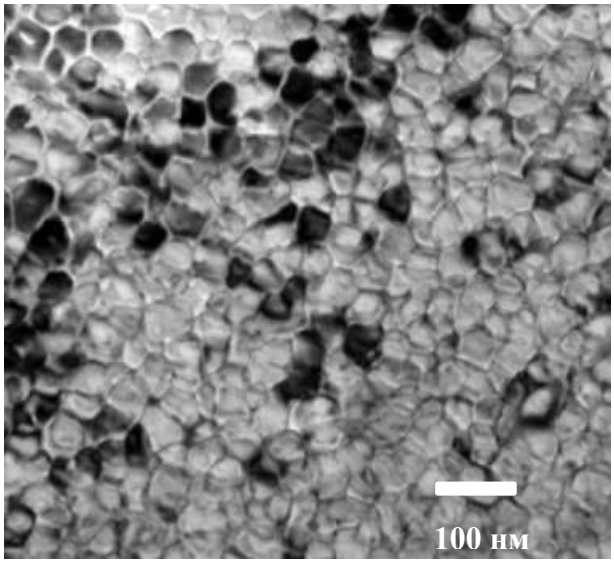


Рисунок 68. Светлопольное ПЭМ изображение образца, имплантированного Cr^+ с дозой 3×10^{16} см$^{-2}$ после импульсного отжига.

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

На рисунке 69 представлены спектры РОР образца, имплантированного ионами хрома с дозой 3×10^{16} 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

образца (рисунок 69, кривая 4) говорит об эффективной кристаллизации аморфного слоя кремния (каналы 300-340).

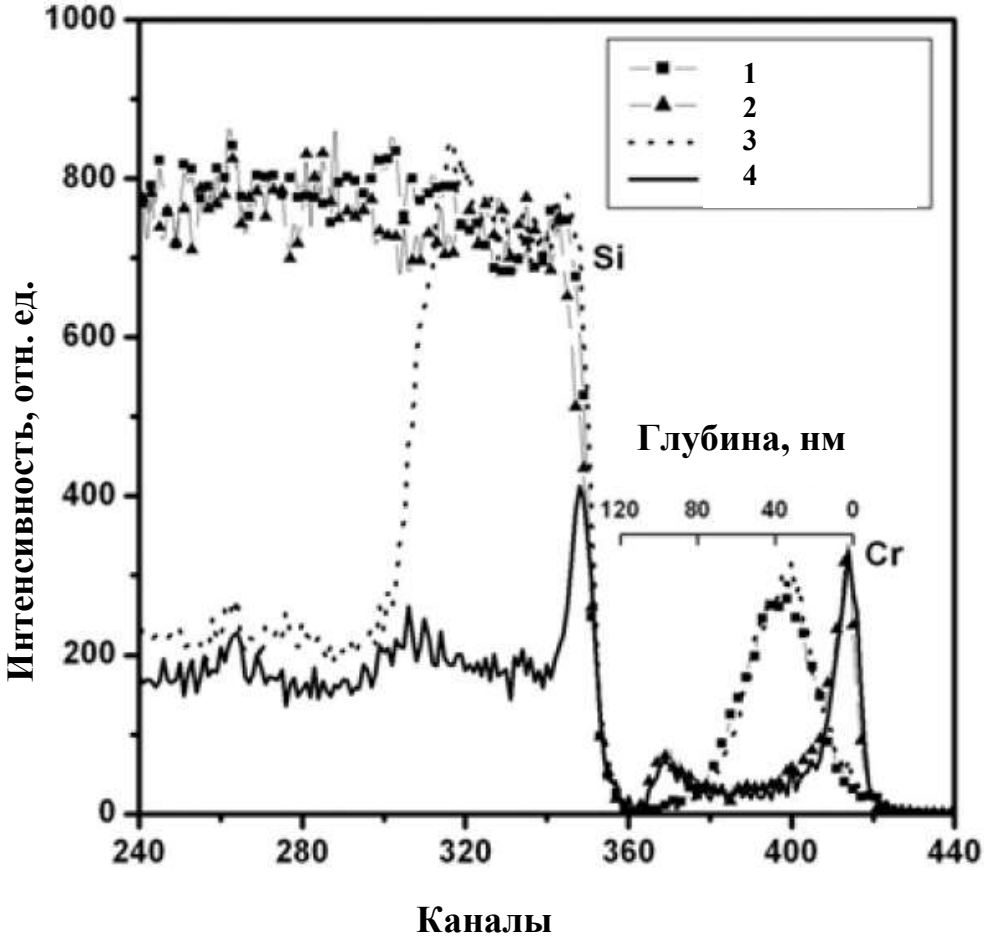


Рисунок 69. Спектры случайного (1, 2) и каналированного (3, 4) резерфордовского обратного рассеяния от образца, имплантированного ионами хрома с дозой 3×10^{16} см$^{-2}$ до (1, 3) и после (2, 4) импульсного отжига.

Для всех доз имплантированных ионов Cr в спектрах КРС наблюдается пик при 480 см$^{-1}$ (рисунок 70 *а*). Данный пик характерен для аморфного кремния [R. Prabakaran, R. Kesavamoorthy, S. Amirthapandian, Francis P. Xavier Raman scattering and photoluminescence studies on O+ implanted silicon//Physica B: Condensed Matter, Volume 337, Issues 1–4, September 2003, Pages 36-41], что указывает на разупорядочение имплантированного слоя. Второй пик при 300 см$^{-1}$, который есть на всех спектрах, за исключением образца с дозой 6×10^{16} см$^{-2}$, обусловлен

рассеянием второго порядка от кристаллического кремния (2TA) [F. Widulle, T. Ruf, M Konuma, I. Silier, M. Cardona, W. Kriegseis, V.I. Ozhogin Isotope effects in elemental semiconductors: a Raman study of silicon // Solid State Communications, Volume 118, Issue 1, 20 March 2001, Pages 1-22]. Уменьшение этого пика с увеличением дозы имплантированного хрома вплоть до исчезновения при максимальной дозе также связано с увеличением толщины верхнего аморфного слоя.

После импульсного ионного отжига (рисунок 70 *б*) на спектрах всех образцов наблюдается пик кристаллического кремния 520 см$^{-1}$ (LO+TA) [F. Widulle, T. Ruf, M Konuma, I. Silier, M. Cardona, W. Kriegseis, V.I. Ozhogin Isotope effects in elemental semiconductors: a Raman study of silicon // Solid State Communications, Volume 118, Issue 1, 20 March 2001, Pages 1-22]. 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 70 *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 [H. Lange, M. Giehler, W. Henrion, F. Fenske, I. Sieber, G. Oerte Growth and Optical Characterization of CrSi2 Thin Films// physica status solidi (b) Volume 171, Issue 1, pages 63–76, 1 May 1992] 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).

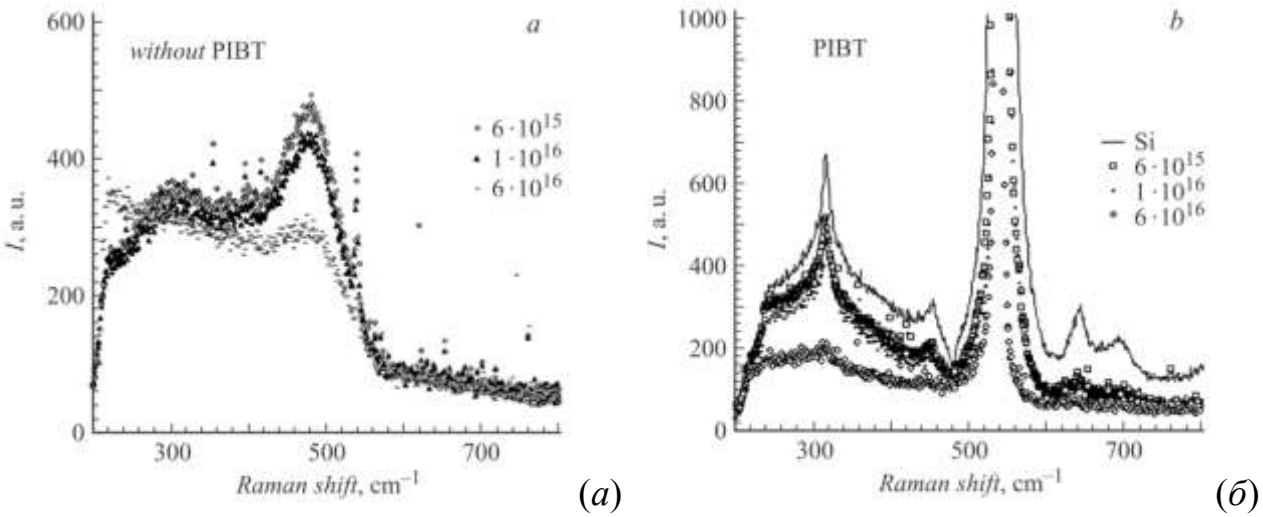


Рисунок 70. Спектры комбинационного рассеяния света образцов, имплантированных Cr^+ с дозами 6×10^{15} см$^{-2}$, 1×10^{16} см$^{-2}$ и 6×10^{16} см$^{-2}$ до (*а*) и после (*б*) импульсного ионного отжига. На рисунке (*б*) также приведен спектр монокристаллического кремния.

Формирование поликристаллической фазы $CrSi_2$ после импульсного отжига надежно подтверждается данными РДСЛ при дозе имплантации хрома, равной 1.2×10^{17} см$^{-2}$. На спектре рентгеновской дифракции, приведенной на рисунке 71, отмечены пики от $CrSi_2$ для разных кристаллографических плоскостей.

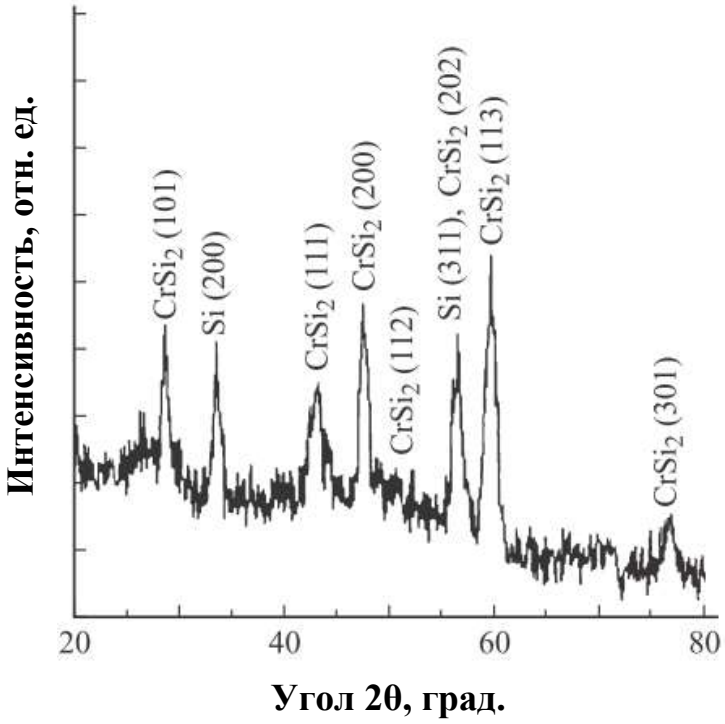


Рисунок 71. Спектр РДСЛ (2^0) отожженного образца, имплантированного хромом с дозой 1.2×10^{17} см$^{-2}$.

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 72 *а*). 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 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 $CrSi_2$ [24; 25], 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 72 *б*).

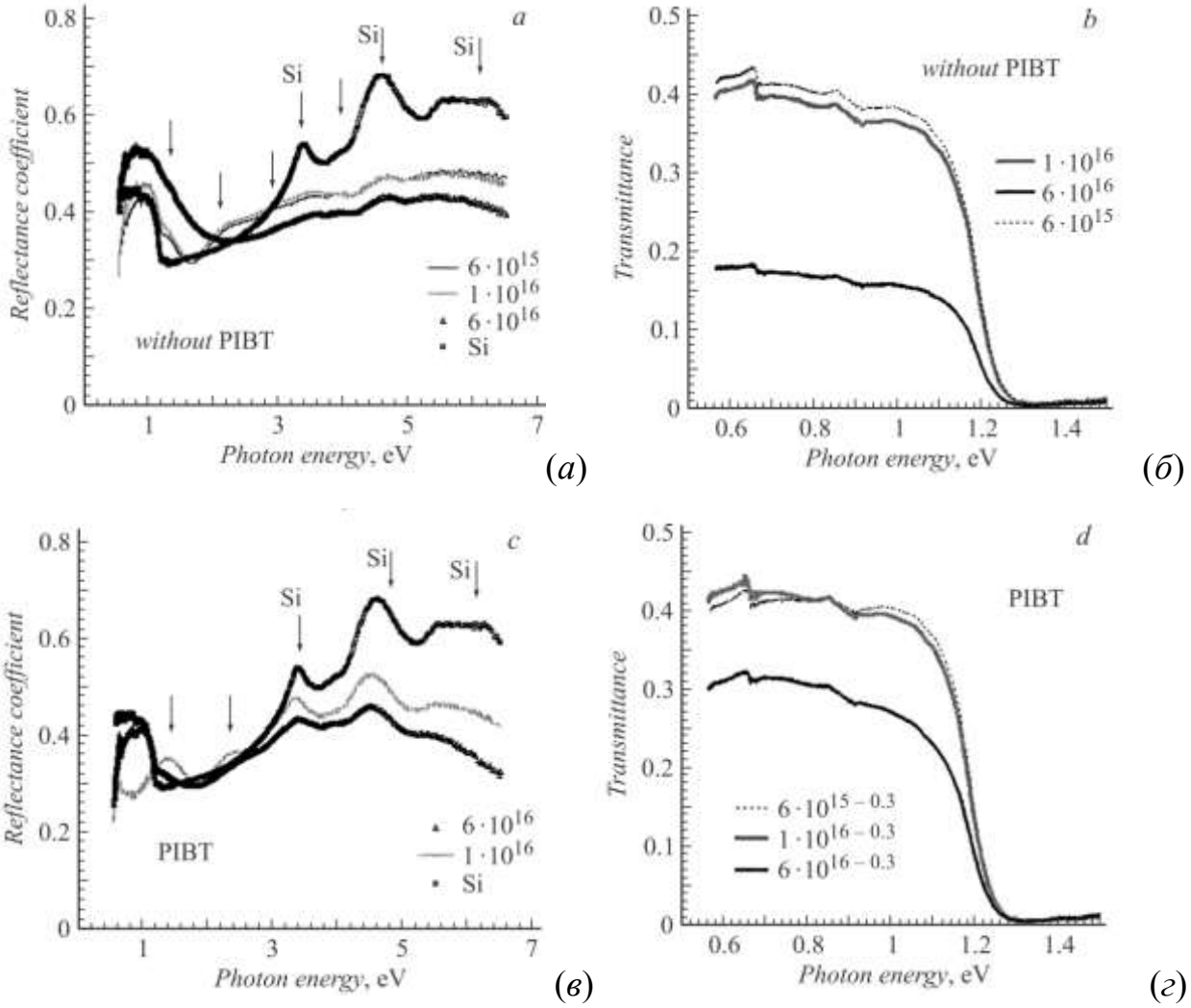


Рисунок 72. Спектры пропускания (*а, в*) и отражения (*б, г*) имплантированных хромом образцов до ИИО (*а, б*) и после (*в, г*).

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 сдвигов не наблюдается (рисунок 72 *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 72 *г*).

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 67 *в*), которая в сечении, полученным ПЭМ выглядит как ячеистая структура (рисунок 68).

3.2 Формирование и свойства гетероструктур $Si/CrSi_2/Si(111)$, полученных методом ионной имплантации

Рассмотрим влияние покрывающих слоев кремния, сформированных на имплантированных и отожженных образцах на морфологию и оптические свойства гетероструктур.

Необходимость формирования монокристаллических эпитаксиальных слоев поверх имплантированных структур происходит из технологических требований о встраивании активной области гетероструктур в p-n переход и создании контактного слоя для изготовления оптоэлектронных приборов или детекторов. Необходимым условием получения эпитаксиального слоя является тщательная

подготовка поверхности перед ростовой процедурой. Эта подготовка завершается очисткой образца от окисла в условиях СВВ.

Описанная в разделе процедура низкотемпературной очистки поверхности применялась и для имплантированных хромом образцов, подвергнутых импульсному отжигу. Однако для всех исследованных образцов упорядочения поверхности по данным ДМЭ не происходило, что связано с ильной перестройкой кремниевой поверхности в ходе ИИО и формированию участков кремния меньше длинны когерентности электронного пучка дифрактометра.

После очистки и реактивной эпитаксии слоя кремния толщиной 100 нм при температуре 700 ^{0}С от образцов с малой и средней дозами хрома была получена картина ДМЭ со слабыми рефлексами 7×7 на сильном фоне. Этот результат коррелирует с данными, полученными атомным силовым микроскопом (рисунок 73). На образце с малой дозой имплантированного хрома кремний вырос в виде террас с характерной для эпитаксиальных слоев на подложке Si(111) формой ступеней (рисунок 73 *а*). Увеличение дозы имплантированного хрома и отжиг такого образца приводит к уменьшению доли рекристаллизованной кремниевой поверхности, поэтому зарождение преципитатов адсорбированного кремния происходит на поверхности в случайных местах расположенных друг от друга тем дальше, чем больше доза имплантации. Это приводит к нарушению однородности фронта роста кремния и отражается в формировании блочной (при средней дозе хрома, рисунок 73 *б*) и островковой (при большой дозе, рисунок 73 *в*) пленке кремния. При этом эпитаксиальное покрытие, как следует из данных ДМЭ и АСМ, получается только для первых двух доз. Среднеквадратическая шероховатость полученных заращенных образцов, как и ожидалось, увеличивается с ростом дозы хрома (таблица 11).

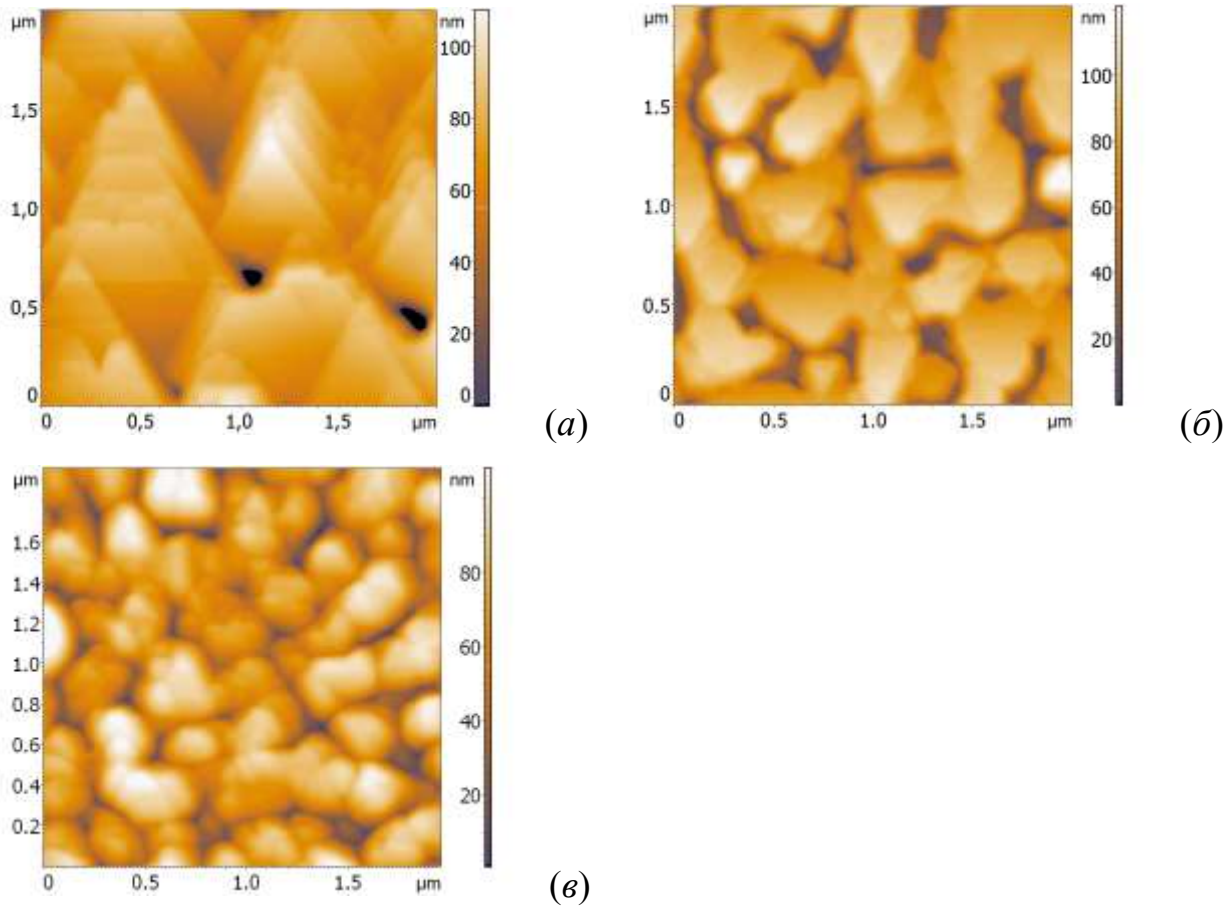


Рисунок 73. АСМ изображения поверхности образцов с разной дозой имплантированного хрома после отжига импульсным ионным пучком и заращивания кремнием толщиной 100 нм: 6×10^{15} см$^{-2}$ (*а*), 1×10^{16} см$^{-2}$ (*б*) и 6×10^{16} см$^{-2}$ (*в*).

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 0.6×10^{16} см$^{-2}$.

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

Доза имплантации, $\times 10^{16}$ см$^{-2}$	0.6			1.0			6.0		
Состояние образца	импл.	отож.	зараш.	импл.	отож.	зараш.	импл.	отож.	зараш.
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, $\times 10^{8}$ см$^{-2}$	-	3		-	100		-	150	8

Рассмотрим состав получившихся после заращивания образцов. На рисунке 74 спектр КРС от отожженного и заращенного образца, имплантированного дозой хрома 6×10^{16} 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 формирование полупроводникового дисилицида хрома в приповерхностной области образца после его заращивания кремнием также указывают пики 352, 398 и 412 см$^{-1}$ (рисунок 74). Вероятно, температура эпитаксии кремния 700 ^{0}C способствует диффузионному переносу атомов хрома к поверхности и образованию $CrSi_2$.

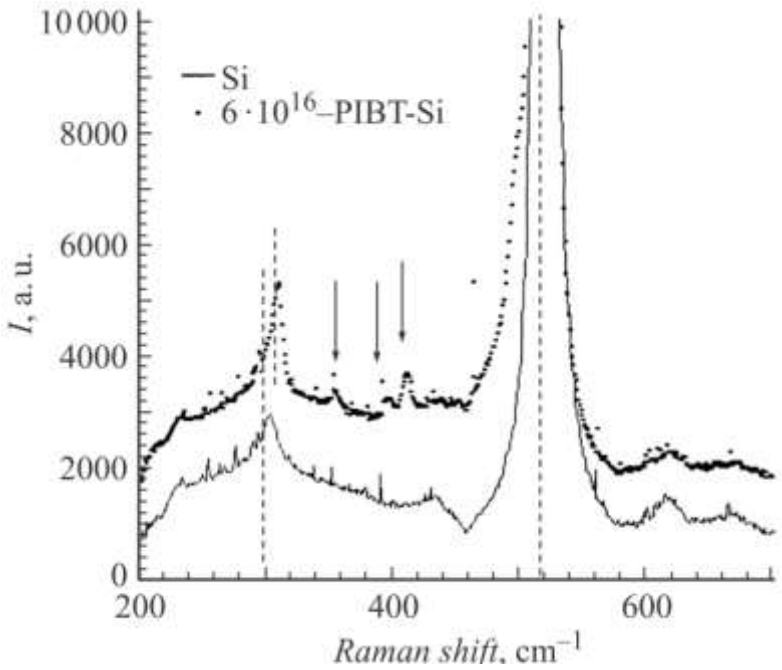
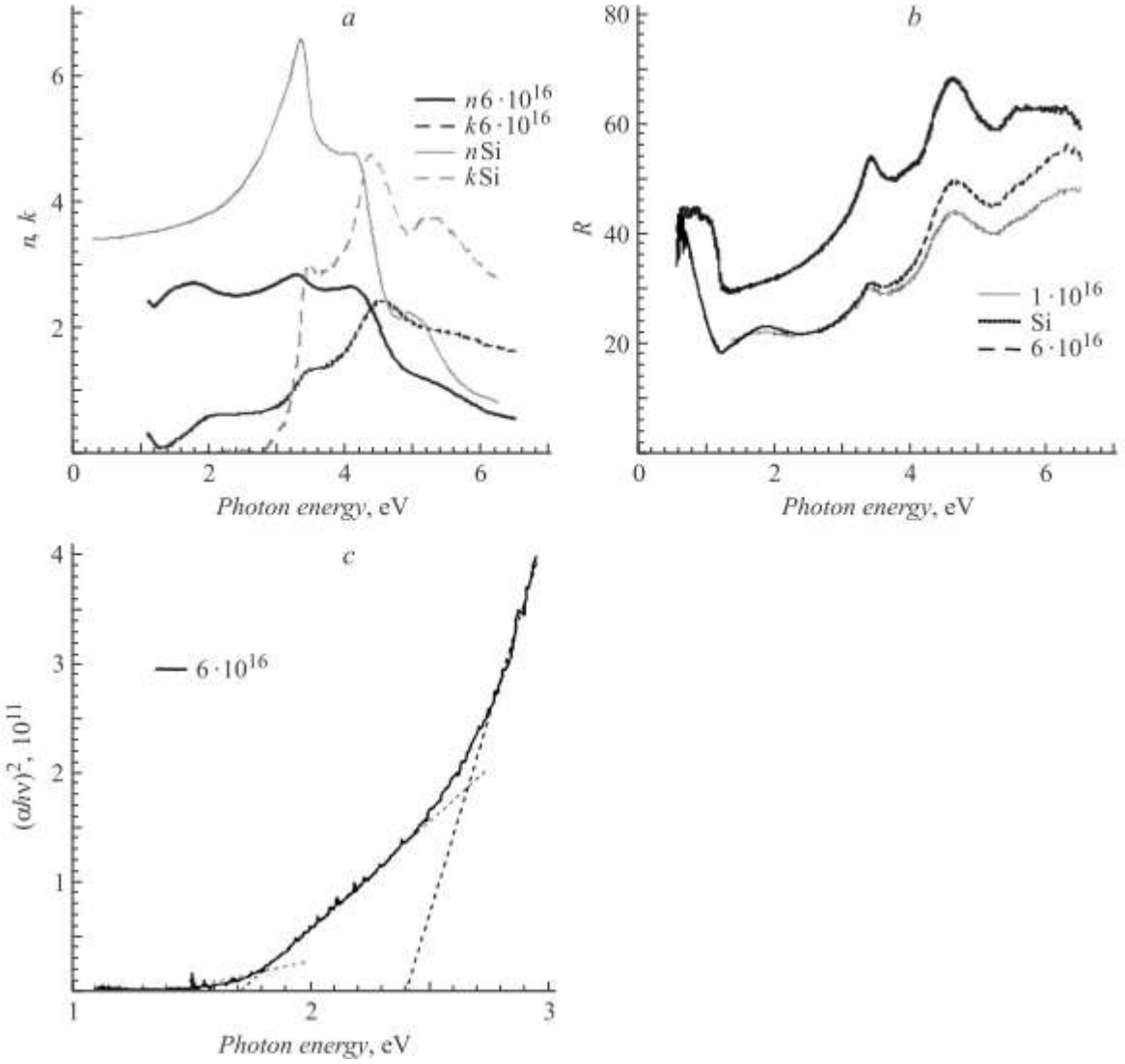


Рисунок 74. Спектр КРС гетероструктуры $Si/CrSi_2/Si(111)$ с дозой имплантированного хрома 6×10^{16} см$^{-2}$. Для сравнения приведен спектр монокристаллического кремния.

Результаты оптических исследований заращенных образцов приведены на рисунке 75. На спектрах отражения (рисунок 75 *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 73 *б* и *в*) и увеличенным рассеянием света.

Сравнение показателя преломления и отражения для гетероструктуры с дозой имплантированного хрома 6×10^{16} см$^{-2}$ и кремния приведено на рисунке 75 *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 [27].

Увеличение поглощения для энергий меньше 3 эВ в области прозрачности кремния, наблюдаемое на рисунке 75 *б*, определяется поглощением на преципитатах дисилицида хрома. Это подтверждается данными зависимости, изображенной на рисунке 75 *в*. Здесь обнаружены линейные участки [28], 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 [6; 24].



(*а*) (*б*)(*в*)

Рисунок 75. Спектры отражения гетероструктур Si/$CrSi_2$/Si(111) с различными дозами имплантированного хрома – (*а*); зависимость коэффициента

преломления n и поглощения k от энергии фотонов – (*б*); зависимость $(\alpha\times h\nu)^2$ от энергии фотонов.

3.3 Формирование и свойства нанокомпозитов, содержащих преципитаты силицидов с разной шириной запрещенной зоны

Изготовление нанокомпозитов, содержащих преципитаты силицидов с разной шириной запрещенной зоны для расширения спектральной чувствительности фотодиодов, было выполнено последовательной ионной имплантацией Fe^+ и Cr^+ с дозой 1×10^{16} см$^{-2}$ на разную глубину путем изменения энергии имплантации от 20 до 80 кэВ, соответственно. Формирование контактного слоя к имплантированному образцу было выполнено эпитаксией p^+-Si толщиной 600 нм при температуре 600 ^{0}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 0.29 и 0.53 эВ, характерных в этой части спектра для $CrSi_2$ и прямого перехода 0.83 эВ, связанного с поглощением в β-$FeSi_2$ (рисунок 76).

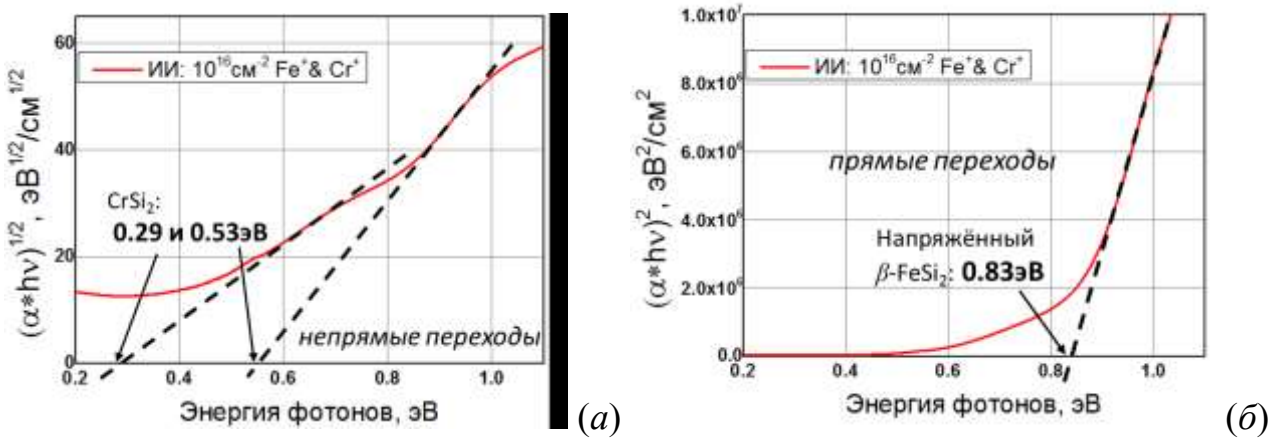


Рисунок 76. Зависимости коэффициента поглощения образца, имплантированного ионами железа и хрома, построенные для определения непрямых (*а*) и прямых (*б*) межзонных переходов.

Встраивание в кремниевую матрицу нанокристаллитов дисилицида железа и хрома также было выполнено методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Для этого сформировали образец на кремнии Si(001), содержащий две пары слоев НК $CrSi_2$ и β-$FeSi_2$. На основе полученных данных об особенностях роста высокоплотных наноразмерных островков и их встраивании в кристаллическую матрицу формирование силицидов использовали по 0.2 нм металла, при этом для β-$FeSi_2$ применяли метод твердофазной эпитаксии, а для $CrSi_2$ – реактивную эпитаксию. Разделяющие прослойки кремния толщиной 100 нм выращивали при температуре 650 ^{0}C, а заключительный контактный слой при 550 ^{0}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 спектроскопии: на соответствующих зависимостях коэффициента поглощения наблюдаются непрямой переход с энергией 0.33 эВ от $CrSi_2$ и прямой 0.83 эВ от β-$FeSi_2$ (рисунок 77).

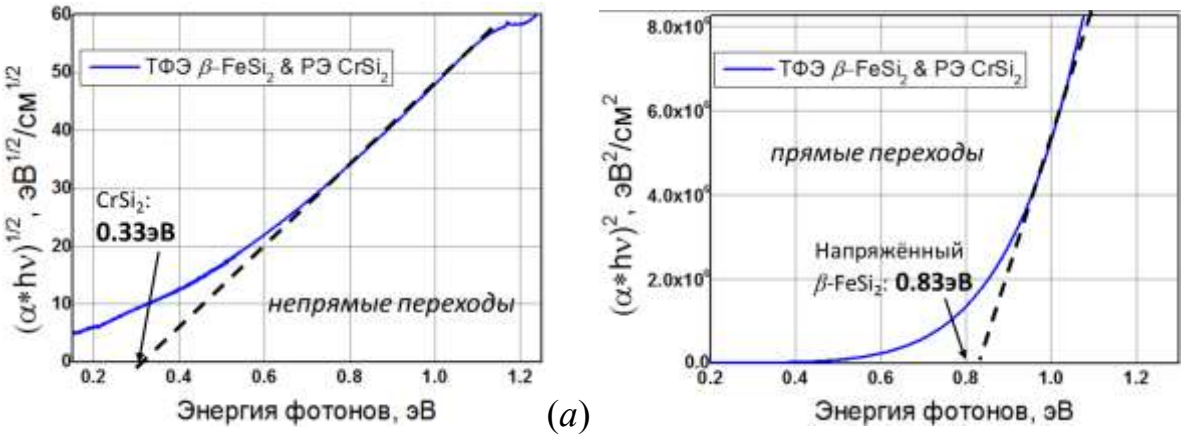


Рисунок 77. Зависимости коэффициента поглощения образца с нанокристаллитами $CrSi_2$ и β-$FeSi_2$, сформированными реактивной и твердофазной эпитаксией, соответственно. (*а*) - непрямые, (*б*) - прямые межзонные переходы.

Выводы по главе

Отличительной особенностью создания образцов с преципитатами полупроводниковых силицидов методом ионной имплантации в данной работе 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 течении нескольких микросекунд [29]. 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. 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^{10} см$^{-2}$ для максимальной дозы. Данные островки расположены не на плоской, а на волнистой поверхности. 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^{16} см$^{-3}$). Ячеистый состав поверхности после импульсного отжига также подтверждается данными ПЭМ на продольных срезах. 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.

Для создания приборных структур на имплантированных образцах необходимо вырастить сильнолегированный эпитаксиальный слой кремния в условиях сверхвысокого вакуума. Поскольку ионной имплантации и

молекулярно-лучевой эпитаксии выполнялись в разных экспериментальных установках, требуется выполнение очистки поверхности от естественного окисла методом термического отжига в слабом потоке атомов кремния при температуре подложке 800-850 ^{o}C. Данный метод был нами ранее апробирован только на образцах, имплантированных ионами железа. В данной работе эпитаксиальный слой кремния толщиной 100 нм при температуре формирования 700 ^{0}C поверх имплантированных и отожженных образцов удалось вырастить только в случае дозы хрома не более 1×10^{16} см$^{-2}$, что связано с резко увеличивающимся рельефом имплантированного образца при росте имплантированной дозы.

Формирование поликристаллической фазы $CrSi_2$ после импульсного отжига надежно подтверждается данными рентгеновской дифракции под скользящим углом (РДСЛ) при дозе имплантации хрома, равной 1.2×10^{17} см$^{-2}$. На спектре рентгеновской дифракции обнаружены пики от $CrSi_2$ для разных кристаллографических плоскостей, что также подтверждается данными комбинационного рассеяния света.

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

5.1 ФЛ свойства ионно-имплантированных образцов с преципитатами β-$FeSi_2$

Фотолюминесцентные свойства гетероструктур на основе β-$FeSi_2$, сформированных ионной имплантацией с разной дозой железа, с импульсным ионным отжигом и без него, и зарощенные кремнием были исследованы в диапазоне температур от 5 до 300 К [30]. Для этого были отобраны две пары образцов (таблица 12 и 13), выращенных на подложке с ориентацией поверхности (111) (образцы №35 и 37) и (001) (образцы №39 и 40).

Таблица 12. Перечень образцов, имплантированных ионами железа.

Образец	Подложка/тип	Доза Fe^{+},	ИИО	Шерохова-	Т очистки,	Упорядо-

	проводимости	$\times 10^{16}$ см$^{-2}$		тость поверхности, нм	^{o}C	чение пов-ти после очистки
№ 34	Si(111)/p	1	–	0.4	1250	1×1
№ 35	Si(111)/p	6	–	0.3	850	фон
№ 36	Si(111)/p	18	–	0.5	–	–
№ 37	Si(111)/p	1	+	0.8	850	1×1
№ 38	Si(111)/p	18	+	9.4	850	фон
№ 39	Si(100)/n	0.1	+	0.2	850	2×1
№ 40	Si(100)/n	1	+	0.4	850	фон
№ 41	Si(100)/n	18	+	2.6	850	фон
№ 42	Si(111)/p	1	–	0.4	850	фон
№ 43	Si(111)/p	1	+	0.8	850	1×1

Таблица 13. Параметры имплантированных ионами Fe^{+} образцов после заращивания кремнием.

Образец	Ориентация подложки/тип проводимости	Доза Fe^{+}, $\times 10^{16}$см$^{-2}$	ИИО	Шероховатость поверхности, нм	Толщина слоя Si, нм	T роста Si, ^{o}C	Упорядо-чение пов-ти после заращивания
№34	Si(111)/p	1	Нет	14.5	400	750	фон
№35	Si(111)/p	6	Нет	23.7	1500	700	-
№37	Si(111)/p	1	Да	6.7	1700	750	фон
№38	Si(111)/p	18	Да	14.3	1700	750	фон
№39	Si(100)/n	0.1	Да	0.1	1700	700	2x1
№40	Si(100)/n	1	Да	1.4	1800	700	2x1
№41	Si(100)/n	18	Да	86.2	1700	700	фон
№42	Si(111)/p	1	Нет	34	1500	700	-
№43	Si(111)/p	1	Да	2.5	400	700	фон

Спектры фотолюминесценции этих образцов, снятые при температуре 5 К, представлены на рисунке 78. На кривых наблюдаются группы пиков в высокоэнергетической части спектра 0.97-1.2 эВ, связанные с рекомбинацией неравновесных электронов и дырок в кремнии. Низкоэнергетическая часть спектра представлена группой линий, которые для образца №40 расположены при энергиях 0.8, 0.85 и 0.93 эВ (рисунок 78). Данные пики хорошо совпадают с

энергетическим положение дислокационных пиков люминесценции в кремнии D1 (0.807 эВ) , D2 (0.870 эВ) и D3 (0.935 эВ) [31], хотя энергия первых двух несколько отличается от "канонического" положения D1 и D2.

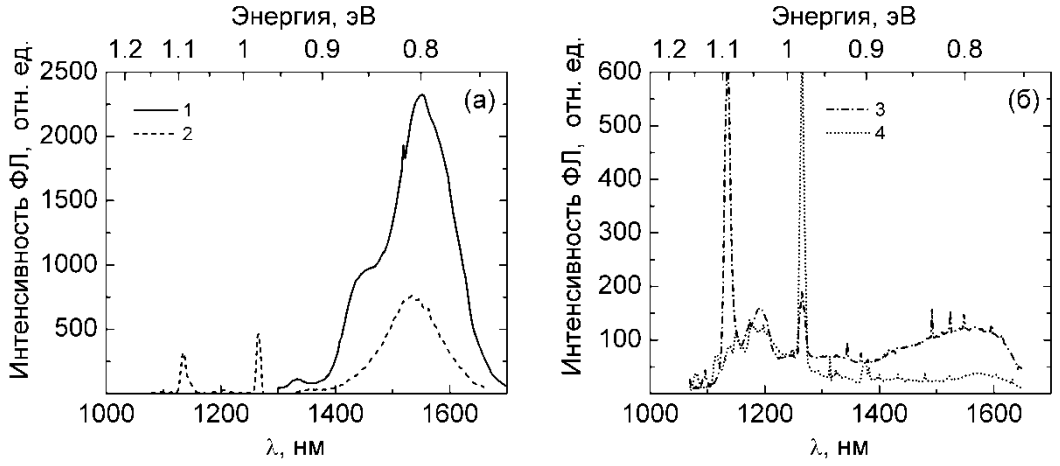


Рисунок 78. Спектры фотолюминесценции, полученные при 5 К для различных Si/β-$FeSi_2$/Si гетероструктур: (*а*) – образцы №40 и №35, кривая 1 и 2, соответственно; (*б*) – образец №37 (3) и №39 (4).

Из рисунков 78 *а* и *б* видно, что интенсивность ФЛ в области 0.8 эВ для образцов, созданных на одном типе подложки, увеличивается с ростом имплантированной дозы ионов Fe^+. Это также подтверждает что ФЛ, по крайней мере, частично связана с β-$FeSi_2$. В спектре образца №39, имплантированного минимальной дозой ионов (1×10^{15} $см^{-2}$) практически не наблюдается сигнала в области 0.8 эВ. По-видимому, это связано с низкой концентрацией Fe (~2×10^{20} $см^{-3}$), которой не достаточно для формирования β-$FeSi_2$.. В этом образце имплантированные атомы Fe образуют твердый раствор в кремниевой решетке, а не преципитаты β-$FeSi_2$. В тоже время образец №40, имплантированный дозой ионов Fe^+ 1×10^{16} $см^{-2}$, обладает весьма интенсивной ФЛ в области 0.8 эВ. Следует так же заметить, что количество преципитатов β-$FeSi_2$ не единственный фактор, влияющий на сигнал ФЛ в области 0.8 эВ. Если сравнить образцы №37 и №40, сформированные с использованием одинаковой дозы ионов Fe^+, но на подложках

с различной ориентацией ((111) и (001) соответственно), то окажется, что интенсивность ФЛ в области 0.8 эВ у них различается более чем на порядок. Кроме того, интенсивность ФЛ образца №40 в шесть раз больше интенсивности ФЛ образца №35, который был имплантирован большей дозой ионов Fe^{+}. Возможной причиной данного эффекта является различное качество покрывающего слоя кремния.

Спектр фотолюминесценции нанокомпозитов на основе β-$FeSi_2$, сформированной ионной имплантацией дозой железа 1×10^{16} $см^{-2}$ с последующим импульсным ионным отжигом и заращенной эпитаксиальным кремнием толщиной 1.7 мкм и снятый при температуре 5 К, представлены на рисунке 79 *а*. Данный спектр хорошо аппроксимируется двумя гауссовыми кривыми с энергией 0.8 и 0.86 эВ. На основе аналогичных спектров, снятых до температуры 90 К, были построены зависимости интенсивности пиков от обратной температуры (рисунок 79 *б*). Энергия активации температурного гашения люминесценции, определенная из данных кривых в высокотемпературной области, дает 71±6 и 15±1 мэВ для пика 0.8 эВ и 0.86 эВ. Аппроксимация изменения энергетического положения этих пиков (рисунок 79 *в*) зависимостью Варниша вида $\Delta E_g = -\alpha T^2/(\beta + T)$, 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 ЭЛ, соответствующая величина α будет велика. В нашем случае α 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 [32], где β-$FeSi_2$ 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.

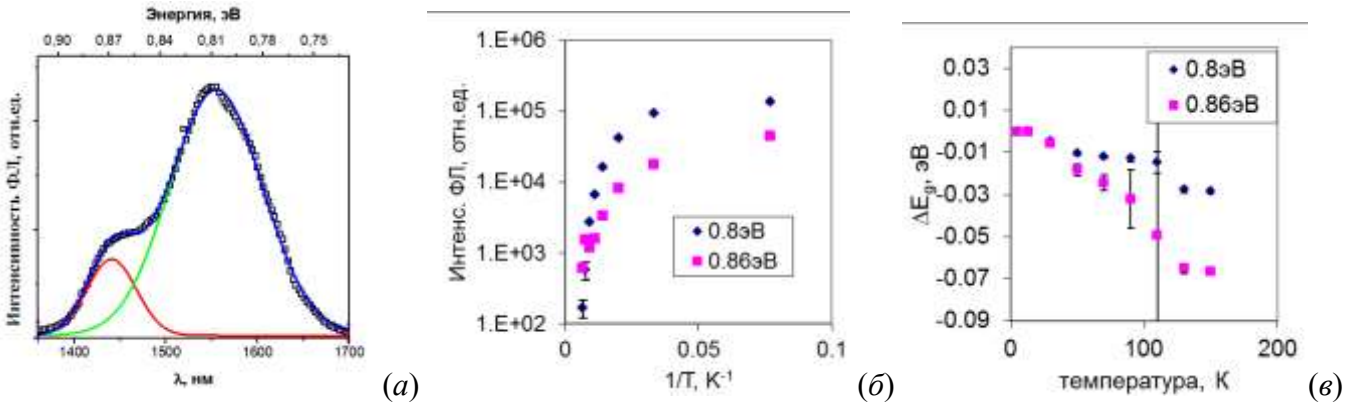
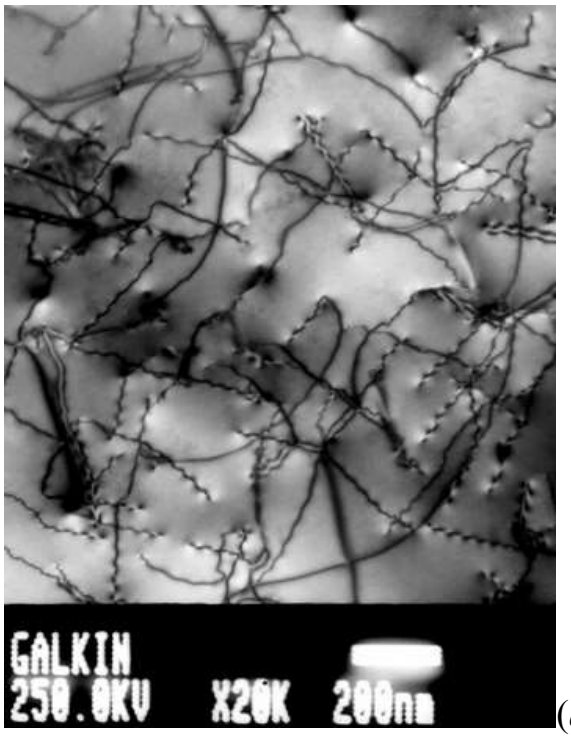
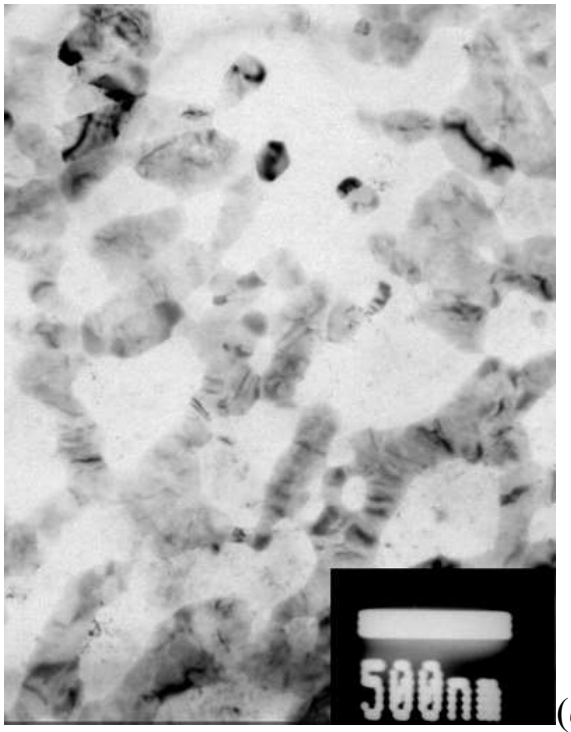


Рисунок 79. Спектр фотолюминесценции образца №40, полученный при 5 К для структуры Si/β-$FeSi_2$/Si (*а*). Красная и зеленая кривая - разложения спектра на два гауссовых пика 0.8 и 0.86 эВ. Температурное гашение интенсивности (*б*) и изменение положения этих пиков.

Сделанные выводы хорошо согласуются с данными ПЭМ (рисунок 80). На изображении для образца №40 (рисунок 80 *а*) хорошо видны дислокации, плотность которых составляет около 5×10^9 см$^{-2}$. Скорей всего дислокации проросли от имплантированной подложки в ходе эпитаксиального роста покрывающего слоя кремния. В случае с образцом №35 на ПЭМ изображении не наблюдается дислокаций, только преципитаты β-$FeSi_2$, а значит и сигнал ФЛ в области 0.8 эВ связан с излучательной рекомбинацией в β-$FeSi_2$. Таким образом, фотолюминесцентные свойства гетероструктур Si/β-$FeSi_2$/Si определяются как рекомбинацией неравновесных носителей в преципитатах β-$FeSi_2$ так и дислокационной ФЛ.



(*а*)



(*б*)

Рисунок 80. ПЭМ изображения планарных срезов образцов №40 (*а*) и №35 (*б*) после формирования покрывающего слоя кремния.

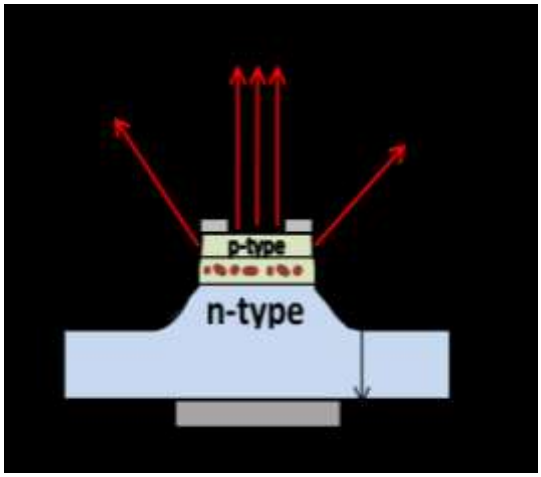
5.2 Электролюминесценция нанокомпозитов со встроенными в кремний нанокристаллитами β-$FeSi_2$

[33][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 μm light-emitting silicon diode with embedded β-FeSi2 nanocrystallites // Applied Physics Letters. — 2012. — Т. 101. — С. 163501.]

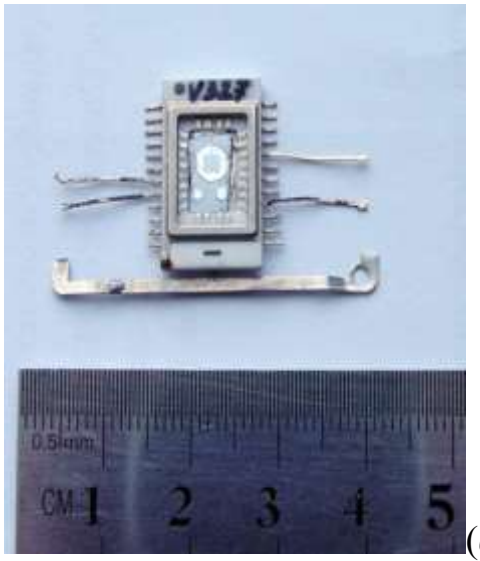
С учетом данных, полученных путем изучения фотолюминесцентных свойств гетероструктур со встроенными НК β-$FeSi_2$, исследования особенностей транспорта носителей заряда в них, были выращены образцы, в которых нанокристаллиты дисилицида железа находились во встроенном p-n переходе. Для этого использовались 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 β-$FeSi_2$ в которых выполнялось по первой технологии (методом реактивной эпитаксии),

сигнал фотолюминесценции от дисилицида железа получен не был. Поэтому в данной серии образцов нанокристаллиты дисилицида железа выращивались только по второй и третьей технологиям. После завершения выращивания активной области, верхний, контактный слой осаждали из сильнолегированного источника кремния p-типа проводимости.

Для измерений ЭЛ из выращенных гетероструктур методом химического травления изготавливались мезадиоды площадью 1-7 мм^2 (рисунок 81). Контакты со стороны подложки и пленки формировались путем нанесения Al. Для улучшения адгезии и уменьшения контактного сопротивления слой алюминия отжигался при 450 ^{0}C в течение 10 минут. Спектры ЭЛ анализировалась двойным дифракционным монохроматором СДЛ-1 и регистрировалось Ge-фотодиодом «Edinburgh Instruments», который охлаждался жидким азотом. Измерения проводились в диапазоне температур 5 – 300 К. Мощность излучения структур измерялась в конфигурации лицо-к-лицу с помощью измерителя мощности оптического излучения FildMaxII-TO (Coherent, USA).



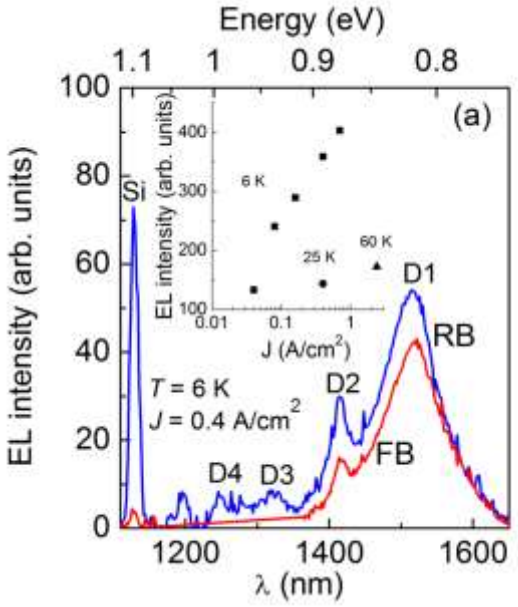
(*а*)



(*б*)

Рисунок 81. (*а*) – схематическое изображение мезадиода, сформированного химическим травлением из диодной кремниевой структуры со встроенными нанокристаллитами β-$FeSi_2$. (*б*) – внешний вид мезадиода, распаянного в корпус.

Низкотемпературные (6 К) спектры ЭЛ структуры, изготовленной по третьей технологии (комбинация реактивной и твердофазной эпитаксии), приведены на рисунке 82 *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 энергий 0.82 эВ и наблюдается несколько узких (ширина на полувысоте ~10-15 мэВ) полос с энергиями 0.87, 0.93, 0.99 и 1.1 эВ. Полоса 1.1 эВ связана с краевой люминесценцией кремния [G. Davies, Phys. Rep. **176**, 83 (1989)], а положение остальных полос совпадает энергетическим положением люминесценции дислокационных полос D1-D4 [38 из др]. Интегральная интенсивность ЭЛ, измеренная при различных плотностях тока и температурах показана на рисунке 82 *б*. 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 (рисунок 83). А при температуре жидкого азота 77 К зарегистрировать ЭЛ не удалось.



(*а*) (*б*)

Рисунок 82. (*а*) - Спектры ЭЛ гетероструктуры, выращенной по третьей

технологии, измеренные в прямом (FB) и обратном (RB) смещении при 6 К и плотности тока 0.4 А/см^2. (*б*) - интегральные интенсивности ЭЛ, измеренные при различных плотностях тока и температурах (шакала абсцисс логарифмическая, чтобы подчеркнуть логарифмический характер зависимости от тока).

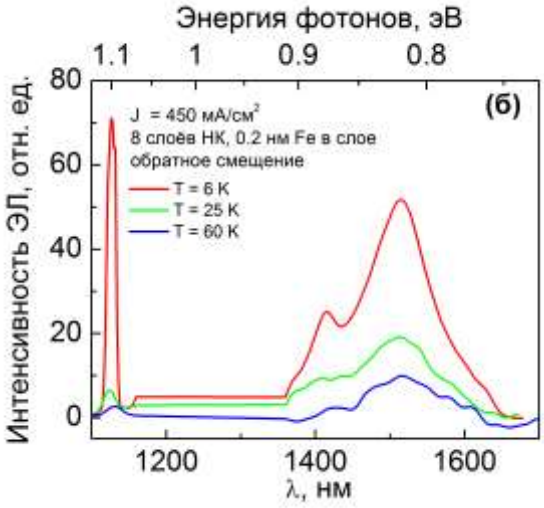
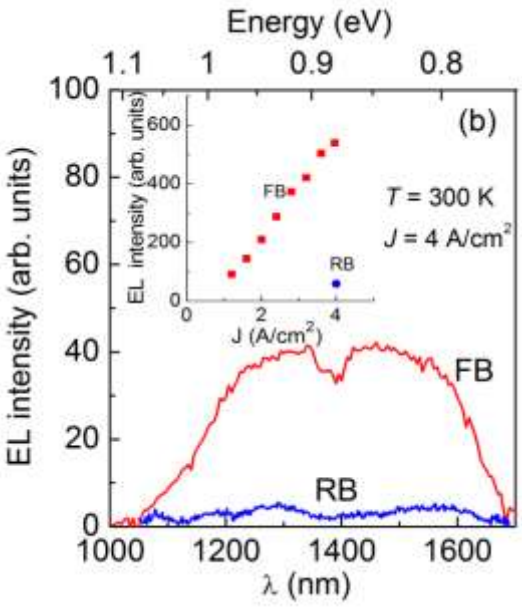


Рисунок 83. Спектры ЭЛ восьмислойных гетероструктур (третья технология), полученные при различных температурах при обратном смещении.

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 β-$FeSi_2$. 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 β-$FeSi_2$ комбинацией методов реактивной эпитаксии и твердофазной эпитаксии сопровождается образованием большого количества дефектов, являющихся конкурирующим к НК β-$FeSi_2$ каналом рекомбинации неравновесных носителей заряда. Подтверждением данного вывода служит плотная дислокационная сеть в образце, выращенным по третьей

технологии, которая была обнаружена на изображениях ПЭМ его поперечных срезов (рисунок 51 *б*).

В отличие от структур, в которых НК β-$FeSi_2$ формировались по третьей технологии, структуры, в которых НК были сформированы методом твердофазной эпитаксии (вторая технология), демонстрируют интенсивную ЭЛ даже при комнатной температуре. Спектры ЭЛ такого образца, измеренные в прямом и обратном смещении при 300 К показаны на рисунке 84 *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 [T. Sunohara, C. Li, Y. Ozawa, T. Suemasu, F. Hasegawa, Japanese Journal of Appl. Phys. 44, 3951 (2005).] для диодных структур с НК дисилицида железа, полученных методом реактивной эпитаксии, где ЭЛ начинала регистрироваться лишь при плотностях тока >50 А/см^2. Такое большое значение тока дает дополнительное свидетельство в пользу образования большого количества дефектов (центров безызлучательной рекомбинации) при формировании НК β-$FeSi_2$ методом реактивной эпитаксии. Интегральная интенсивность ЭЛ структур, в которых НК формировались по второй технологии, с повышением плотности тока возрастает линейно, как это видно на рисунке 84 *б*.



(*а*) выкусить из а (*б*)

Рисунок 84. (*а*) - Спектры ЭЛ гетероструктуры, выращенной по второй технологии, измеренные в прямом (FB) и обратном (RB) 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 (шакала абсцисс линейная, чтобы подчеркнуть линейный характер зависимости от тока).

Температурная зависимость спектров ЭЛ еще одной гетероструктуры, сформированной по второй технологии, приведена на рисунке 85. Она отличалась от рассмотренной на рисунке 84 тем, что состояла из 8-ми периодов по 0.1 нм Fe в каждом. Мы не обнаружили существенной разницы в интенсивности ЭЛ данных структур при одинаковых условиях, не смотря на то, что номинальная толщина слоя железа отличалась в два раза. Возможно, это связано с тем, что общий объем силицида в активной зоне обеих ГС был одинаковым.

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 [G. Davies, Phys. Rep. **176**, 83 (1989).]. В 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.

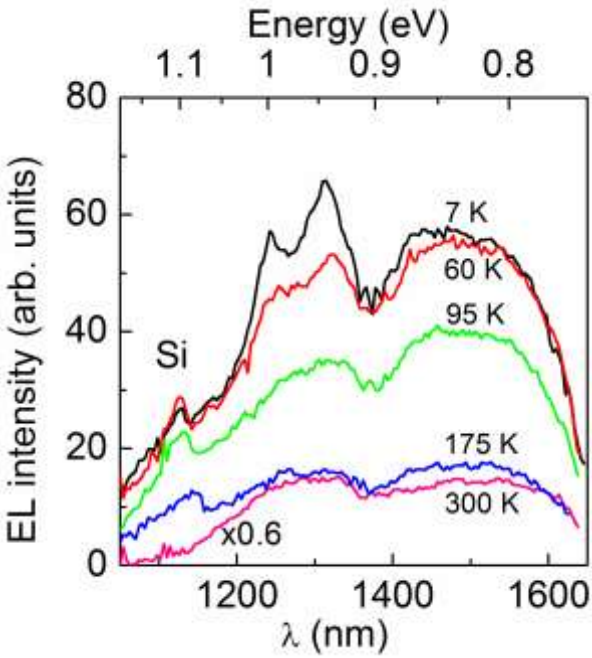


Рисунок 85. Спектры ЭЛ гетероструктуры, сформированной по третьей технологии, измеренные в прямом смещении при различных температурах. Плотность тока была равна 3 А/см^2 для Т = 7, 60, 95, 175 К и 5 А/см^2 для 300 К. Спектр, измеренный при 300 К с учетом линейной зависимости интенсивности ЭЛ от плотности тока умножен для нормировки на коэффициент 0.6. Пик, относящийся к краевой люминесценции кремния, обозначен Si.

Используя температурную зависимость интегральной интенсивности электролюминесценции (рисунок 85), можно рассчитать энергию активации процесса затухания ЭЛ по формуле, аналогичной выражению **(1)**, но учитывающий один температурно-активируемый процесс (формула Ванье-Мотта):

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

где I_o – интенсивность ФЛ при минимальной температуре, C_1 и C_2 – константы, E_1 и E_2 – характеристические энергии активации температурного гашения люминесценции.

Результаты аппроксимации представлены на рисунке 86.

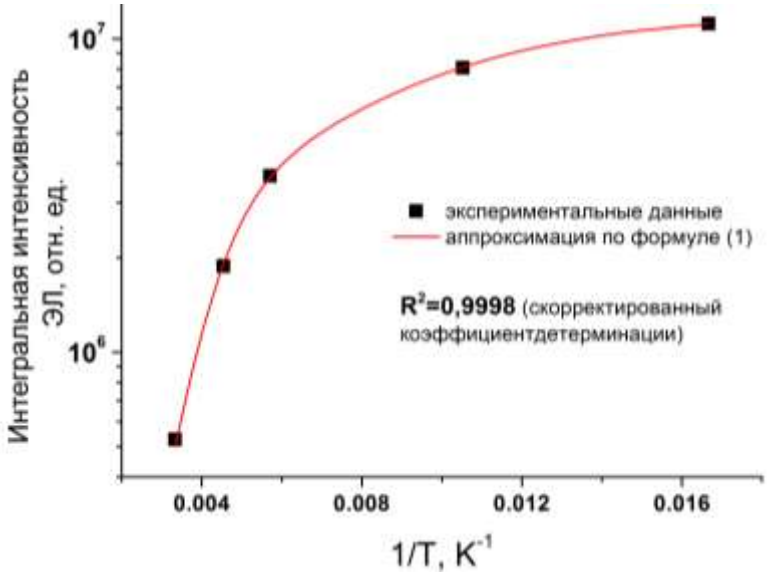


Рисунок 86. Аппроксимация температурной зависимости интегральной интенсивности ЭЛ по данным спектров, приведенных на рисунке 85.

Энергия активации температурного гашения электролюминесценции оказалась 25.3 ± 0.1 мэВ. Данный результат находится в согласии с величиной энергии активации температурного гашения фотолюминесценции, которая была определена от 18.4 ± 3 эВ до 24.5 ± 0.1 эВ. Поэтому можно утверждать, что механизмы гашения ЭЛ и ФЛ в данных структурах носят одинаковый характер – термоэмиссия носителей заряда из НК β-$FeSi_2$ в кремниевую матрицу.

Несмотря на то, что энергия максимума низкоэнергетической полосы 0.84 эВ в спектрах ЭЛ структур с НК, сформированных по второй технологии близка к положению полосы D1 (0.82 эВ), обусловленной люминесценцией дислокаций, мы полагаем, что эта полоса связана с рекомбинацией носителей заряда в НК β-$FeSi_2$. 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 [X. Yu, W. Seifert, O. F. Vyvenko, M. Kittler, T. Wilhelm, and M. Reiche, Appl. Phys. Lett. **93**, 041108 (2008).], 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 82 *а*).

Температурное гашение ЭЛ в структурах с НК, сформированных по второй технологии 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/см^2. Таким образом, концентрация дефектов в структурах с НК, сформированных по второй технологии значительно меньше, чем структурах, где НК формировались по третьей технологии.

Согласно [E.F. Schubert, Light-Emitting Diodes Cambridge University Press, New York, 2003.] мы оценили внешнюю квантовую эффективность η наших диодных структур со встроенными НК β-$FeSi_2$ как:

$$\eta = \frac{P_{EL}}{\hbar\omega}\frac{q}{I} \qquad (2),$$

где P_{EL} – это мощность излучения, q – это заряд электрона, $\hbar\omega$ – это энергия фотона и I – это инжектированный ток. Для $I = 200$ мА (4 А/см^2) мы получили $\eta = 8\times10^{-6}$ % при 7 К. Увеличение температуры приводит к уменьшению квантовой эффективности до величины $\eta = 2\times10^{-6}$ % при 300 К. Низкая эффективность можно объяснить двумя основными факторами: (1) малым количеством β-$FeSi_2$ – лишь 2.6 нм и (2) низкой плотностью тока. Мы сравнили квантовую эффективность наших диодов с квантовой эффективностью, полученной в работе [M. Suzuno, T. Koizumi, H. Kawakami, and T. Suemasu, Jpn. J. Appl.Phys. 49, 04DG16 (2010).] для слоя толщиной 80 нм при плотности тока 20 А/см^2 ($\eta = 3\times10^{-}$

^{3} %), и обнаружили, что наши структуры на три порядка менее эффективны. Однако, если принять во внимание то, что количество β-$FeSi_2$ 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 Расширение спектральной чувствительности НГС на основе силицидов хрома и железа для создания эффективных фотопреобразователей в ближней ИК области

[Goroshko D., Chusovitin E., Shevlyagin A., Bozhenko M., Batalov R., Bayazitov R., Galkin N.; Enhancement of near IR sensitivity of silicon-silicide based photodetectors; Proceedings of Asia-Pacific Conference on Semiconductor Silicides (APAC-SILICIDE 2013) Japan, Tsukuba University, Proceedings, pp.xx-xx.]

[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 xx xxx 2013]

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. Для этих целей можно использовать силициды с подходящей шириной запрещенной зоны, например полупроводниковый дисилицид железа β-$FeSi_2$ с шириной запрещенной зоны

E_g=0.85 eV и дисилицид хрома $CrSi_2$ (первый прямой переход с энергией 0.52 эВ) [6].

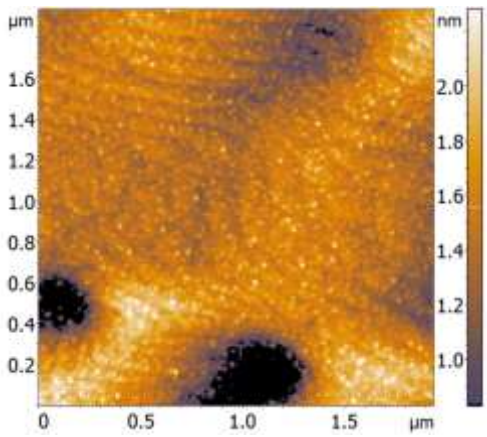
Формирование сплошных эпитаксиальных пленок этих силицидов требует создания промежуточных слоев для снятия напряжений между несовпадающими решетками кремниевой подложки и силицида. С другой стороны, выше было показано, что при использовании метода молекулярно-лучевой эпитаксии, β-$FeSi_2$ и $CrSi_2$ могут быть бездефектно всторены 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 МЛЭ и ИИ гетероструктур с наноразмерными включениями силицидов хрома и железа, а также исследование их фотоэлектрических свойств.

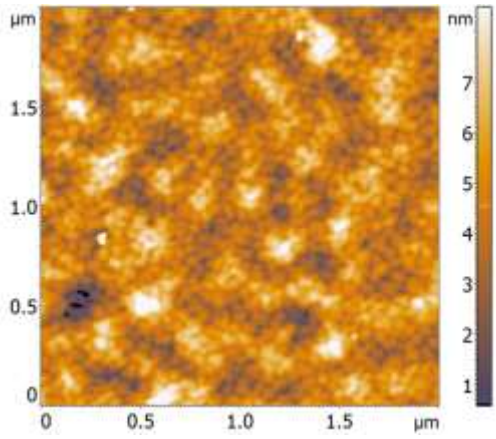
Методом молекулярно-лучевой эпитаксии для этих целей были сформированы гибридные гетероструктуры, содержащие смесь нанокристаллитов β-$FeSi_2$ и $CrSi_2$. Нанокристаллиты β-$FeSi_2$ формировались методом твердофазной эпитаксии 0.2 нм железа при температуре 630 ^{0}C, а нанокристаллиты $CrSi_2$ - методом реактивной эпитаксии 0.2 нм хрома при температуре 500 ^{0}C. Разделяющие прослойки кремния между массивами силицидных НК имели толщину 100 нм. Данная процедура была повторена дважды, т.е. в результате получили гибридную ГС, состоящую из двух периодов β-$FeSi_2$ и двух периодов $CrSi_2$.

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 МЛЭ. На одном из этапов (первом или втором) в монокристаллическую кремниевую

подложку имплантировались ионы железа (или железа и хрома), после чего проводился импульсный ионный отжиг с рекристаллизацией через жидкую фазу кремния и встроенных преципитатов дисилицида. На второй стадии образцы загружались в сверхвысоковакуумную камеру, проводилась их низкотемпературная очистка и эпитаксиальный рост кремния. Наиболее интенсивный сигнал фотоэдс был получен от образца, который формировался следующим образом. В СВВ-камере был выращен эпитаксиальный кремний p-типа проводимости толщиной 600 нм на n-подложке кремния (рисунок 87 *а*). После этого в p-слой имплантировали ионы железа дозой 1×10^{16} см$^{-2}$ (энергия пучка 20 кэВ) и проводили ИИО с плотностью энергии 1 Дж/см^2. После этого имплантировали ионы хрома дозой 1×10^{16} см$^{-2}$ с энергией 80 кэВ, но импульсный ионный отжиг не делали (рисунок 87 *б*). Затем в обратную сторону образца имплантировали фосфор с дозой 1×10^{15} см$^{-2}$ также без дополнительного отжига. После этого образцы загружались в СВВ камеру, где делалась их очистка при 850 ^{0}С в течение 5 минут в малом потоке кремния. После чего образец дополнительно отжигался в течение 20 мин при 700 ^{0}С. Данная температура и время были достаточны для образования нанокристаллитов $CrSi_2$ и активации фосфора в n-слое кремния.



(*а*)



(*б*)

Рисунок 87. (*а*) – изображение поверхности эпитаксиального слоя кремния p-типа толщиной 600 нм, выращенного на n-подложке Si(001). Хорошо видны кремниевые террасы и островки невстроившегося кремния на поверхности. (*б*) – поверхность после имплантации железа и хрома. Шероховатость возросла в 5-6

раз, что связано с тем, что после имплантации хрома рекристаллизации ИИО не проводилось. На поверхности наблюдаются зерна со средним размером около 40-50 нм. Между зернами видны четкие границы, толщина которых составляет 4-6 нм.

В обоих типах кремний-силицидных гетероструктур были сформированы низкоомные слои кремния (p^+-слой), которые уменьшали последовательное сопротивление и обеспечивали хороший омический контакт. На рисунке 88 *а* приведено АСМ изображение поверхности гетероструктуры, полученной ионной имплантацией железа хрома и заращенной кремнием толщиной 500 нм при температуре 650 ^{0}C. Шероховатость поверхности после формирования контактного слоя возросла в 20 раз по сравнению с состоянием сразу после имплантации (шероховатость 40 нм). Связано это с недостаточной толщиной слоя и, как следствие, блочным характером пленки: глубина разрывов составляет 140±20 нм, ширина – 530±60 нм.

Температура p^+-слоя кремния поверх МЛЭ гетероструктуры была уменьшена до 550 ^{0}C, которая была рассчитаны исходя из уточненной модели всплытия нанокристаллитов β-$FeSi_2$ – при этих температурах всплытие должно прекратиться, что не позволит нанокристаллитам покинуть *p-n* переход и проникнуть в контактный слой. Поверхность оказалась достаточно гладкой – среднеквадратичная шероховатость не превышала 0.7 нм. Благодаря формированию контактного слоя толщиной 200 нм при 550 ^{0}C удалось избежать выхода нанокристаллитов на поверхность. На рисунке 88 *б* приведено АСМ изображения такого образца. Хорошо видны кремниевые террасы, также присутствуют ямки (латеральные размеры около 30 нм, глубина до 2 нм), но их концентрация не превышает 8×10^8 см$^{-2}$.

Похожий результат был получен при создании контактного слоя на гетероструктуре, которая была создана путем осаждения на подложку Si(111) n-типа проводимости 0.1 нм железа и отжигом при 630 ^{0}C в течении 20 мин (твердофазная эпитаксия) с последующим заращиванием p-кремнием толщиной

100 нм при 750 ^{0}C. Было выращено восемь таких периодов, содержащих НК β-$FeSi_2$ и разделяющие прослойки кремния. Для предотвращения выхода НК β-$FeSi_2$ в область последнего, контактного слоя, он был сформирован при температуре 500 ^{0}C. АСМ изображение поверхности такой гетероструктуры приведено на рисунке 88 *в*. Поверхность получилась достаточно гладкой, со среднеквадратичной шероховатостью не более 0.5 нм. Отличительной особенностью морфологии этой поверхности является наличие на ней треугольных островков, которыми является невстроившийся в эпитаксиальный слой кремний, который коалисцировал в такие островки. Наличие огранки и одинаковой преимущественной ориентации островков свидетельствует об их эпитаксиальном соответствии подложке и кристаллизации, а форма является характерной для этой ориентации поверхности подложки.

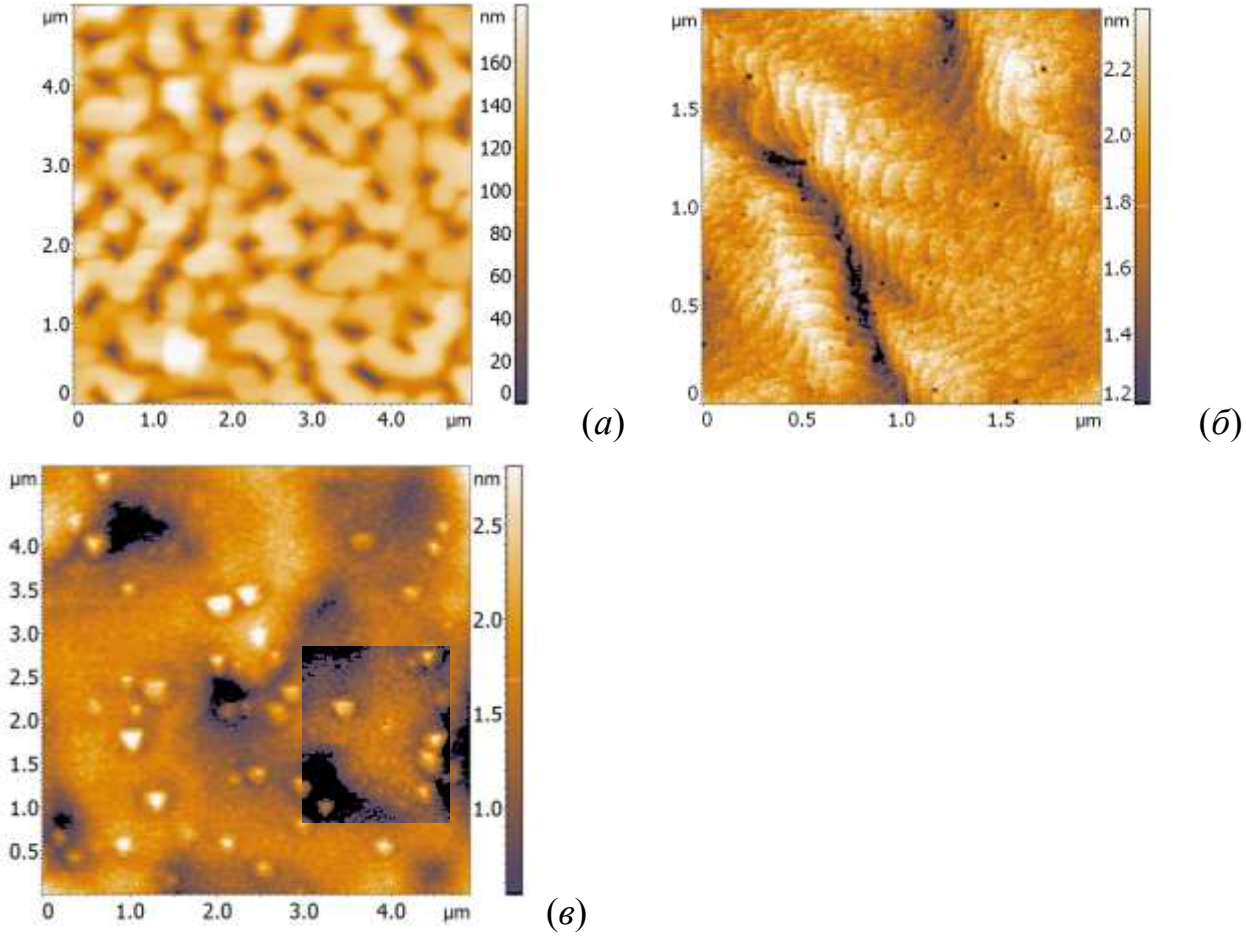


Рисунок 88. (*а*) – АСМ поверхность ионно-имплантированного образца после формирования контактного слоя. (*б*) - АСМ изображение поверхности

гетероструктуры, в которой нанокристаллиты β-$FeSi_2$ и $CrSi_2$ сформированы методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Образец включает два двойных периода НК этих силицидов. (*в*) - АСМ изображение поверхности восьмипериодной гетероструктуры со встроенными нанокристаллитами β-$FeSi_2$.

Методом химического травления создавали мезадиоды. При формировании мезадиода для создания контакта к n-области осаждали золото с сурьмой, а к p-области - алюминий. Температурный режим отжига контактных площадок к p-слою и n-слою кремния выбирали в диапазоне температур 430-450 ^{o}C, время отжига составляло 10 минут.

Для объективной оценки свойств выращенных гетероструктур, содержащих силициды хрома и железа, в аналогичных условиях был выращен образец сравнения, который представлял собой кремниевую подложку n-типа со сформированными на ней тремя p-слоями эпитаксиального кремния по 100 нм с осажденным сверху контактным p^+-слоем. Описанным выше способом из него также был изготовлен мезадиод, свойства которого использовались для оценки эффективности рабочих гетероструктур.

Для имплантированных образцов после выращивания контактного слоя и выгрузки из СВВ-камеры были сняты спектры пропускания и отражения. Спектры отражения отличались незначительно и определялись морфологией покрывающего слоя кремния. Основные отличия наблюдались в спектрах пропускания образцов (рисунок 89). Пропускание в области прозрачности кремния уменьшается с увеличением дозы имплантированных ионов железа, что соответствует увеличению плотности и размеров нанокристаллитов (преципитатов) β-$FeSi_2$. При одинаковой дозе имплантированного железа 1×10^{16} см$^{-2}$ пропускание в образце с дополнительно имплантированным хромом меньше.

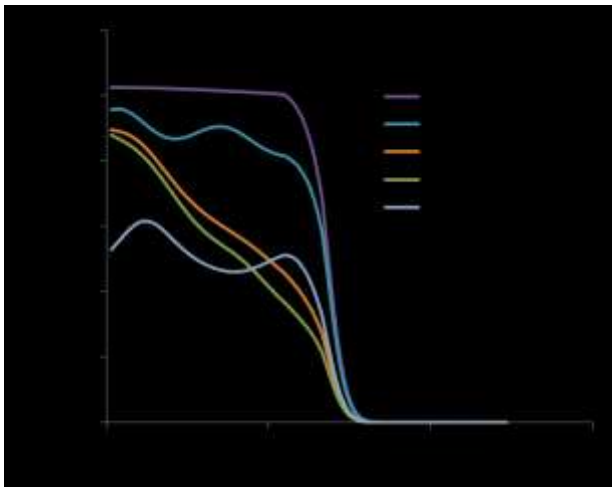


Рисунок 89. Спектры пропускания имплантированных только железом (доза имплантации 6×10^{15}, 1×10^{16}, 6×10^{16} см$^{-2}$) и железом и хромом образцов. Для примера приведен спектр чистой подложки, в которую проводилась имплантация (КЭФ(100)-7.5).

Рассмотрим спектральную чувствительность мезадиодов на основе ионно-имплантированных железом и хромом гетероструктур (рисунок 90 *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 источник 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 90 *б*). Предполагается, что это увеличение связано с присутствием в образце преципитатов $CrSi_2$ и β-$FeSi_2$.

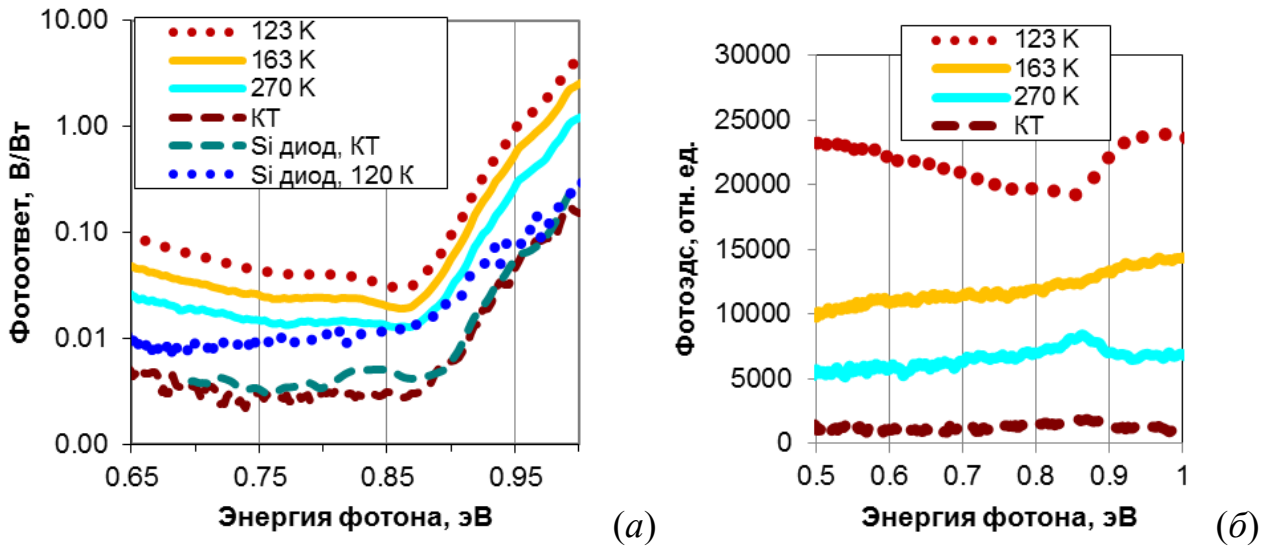


Рисунок 90. Спектральная чувствительность мезадиода на основе ионно-имплантированной железом и хромом гетероструктуры (спектры сняты при разных температурах): (*а*) – рассчитанный фотоответ, (*б*) - исходные спектры фотоэдс. На рисунках для сравнения приведены спектры кремниевого мезадиода, состоящего из трех эпитаксиальных p-слоев толщиной по 100 нм.

Несколько более интенсивный фотоответ был получен от двухпериодной гетероструктуры со встроенными нанокристаллитами β-$FeSi_2$ и $CrSi_2$, выращенными методом молекулярно-лучевой эпитаксии (рисунок 91 *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 β-$FeSi_2$ и $CrSi_2$ с различной шириной запрещенной зоны.

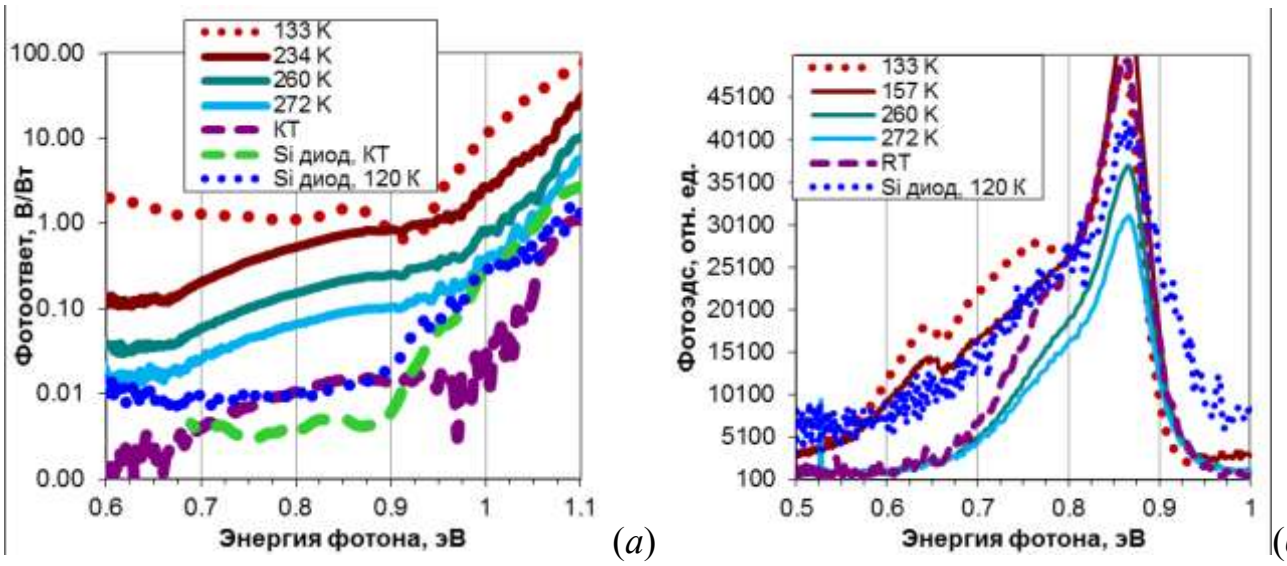


Рисунок 91. Спектральная чувствительность двухпериодной гетероструктуры со встроенными нанокристаллитами β-$FeSi_2$ и $CrSi_2$, выращенными методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Спектры сняты при разных температурах. (*а*) – спектры фотоответа, (*б*) – исходные спектры фотоэдс. На рисунках для сравнения приведены спектры кремниевого мезадиода.

Хотя на кривых фотоответа на рисунке 91 *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 91 *б*). Не смотря на то, что первый прямой переход в дисилициде хрома $CrSi_2$ отмечается при энергии 0.52 эВ [6], изменение энергии перехода может наблюдаться в напряженном силициде. Это предположение подтверждается теоретическими расчетами [A.V. Krivosheeva, V.L. Shaposhnikov, V.E. Borisenko Materials Science and Engineering: B, Volume 101, Issues 1–3, 2003, Pages 309-312], 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 38), так и в малых (рисунок 45 *б*). Таким образом, наличие пика при энергии 0.65 эВ на спектрах фотоэдс (рисунок 91 *б*) и увеличение интенсивности фотоответа в диапазоне 0.6-0.7 эВ при температуре 133 К (рисунок 91 *а*) может объясняться вкладом напряженных нанокристаллитов дисилицида хрома.

Среди всех исследованных образцов гетероструктур наибольший сигнал фотоответа был получен от восьмипериодной ГС со встроенными нанокристаллитами полупроводникового дисилицида железа β-$FeSi_2$ (рисунок 92). 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-$FeSi_2$.

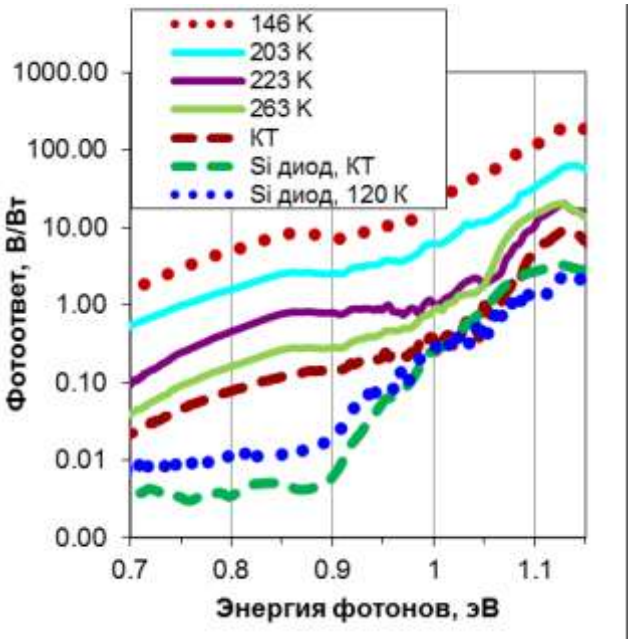


Рисунок 92. Фотоответ восьмипериодной гетероструктуры со встроенными нанокристаллитами β-$FeSi_2$. Каждый период включает НК, сформированные методом ТФЭ из 0.1 нм Fe, и 100 нм кремния.

Таким образом, результаты исследований, представленных в этом разделе, указывают на возможность расширения спектрального диапазона кремниевых 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-$FeSi_2$ в образцы дает прирост фотоответа в области энергии, совпадающей с шириной запрещенной зоны этого силицида - 0.85 eV, в то время как присутствие $CrSi_2$ в виде напряженных нанокристаллитов увеличивает чувствительность в районе 0.65 эВ.

Влияние количества периодов встроенных НК β-$FeSi_2$ на интенсивность фотоответа хорошо видно из сравнения восьмипериодного образца с дисилицидом железа и двухпериодного с дисилицидом железа и хрома. Видно, что в обоих случаях наличие нанокристаллитов β-$FeSi_2$ приводит к подъему спектра в области энергии 0.85 эВ (рисунок 93). 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 содержащегося в восьми и двухпериодных ГС дисилицида железа.

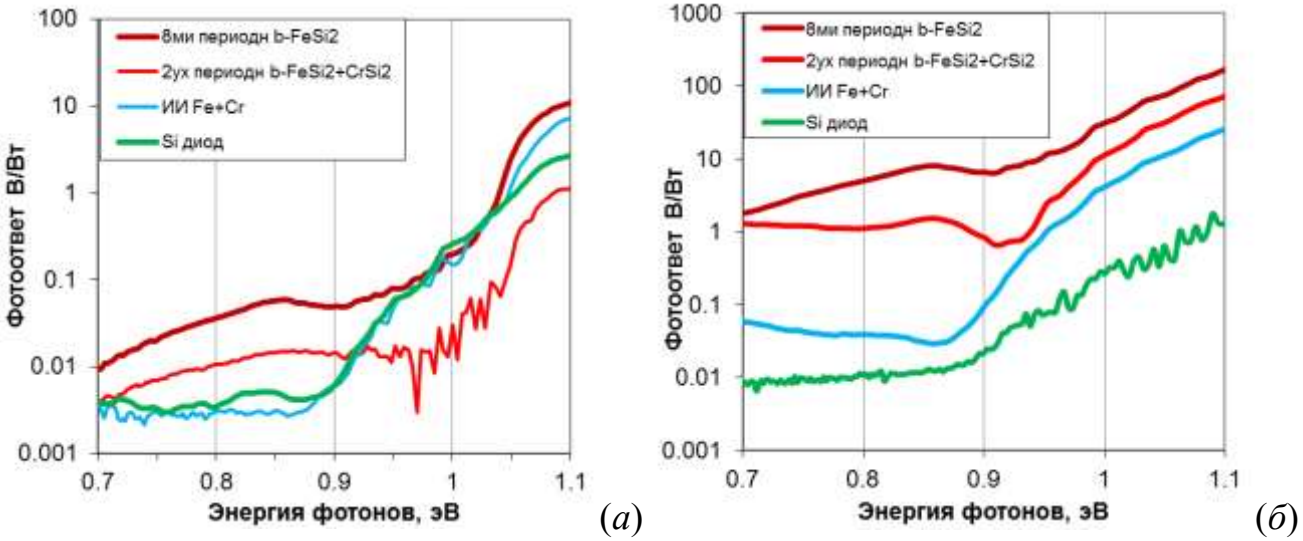


Рисунок 93. Сравнение фотоответа выращенных гетероструктур при комнатной температуре (*а*) и при охлаждении (*б*). На графиках обозначены: "8ми

периодн b-FeSi2" - восьмипериодной гетероструктуры со встроенными нанокристаллитами β-$FeSi_2$; "2ух периодн b-FeSi2+CrSi2" - двухпериодная гетероструктура со встроенными нанокристаллитами β-$FeSi_2$ и $CrSi_2$; "ИИ Fe+Cr" – ионно-имплантированная железом и хромом гетероструктура; "Si диод" – мезадиод, выполненный из образца сравнения.

По сравнению с кремниевым фотодиодом, как при комнатной температуре, так и при охлаждении (рисунок 93), наибольшее увеличение чувствительности в диапазоне 0.7-0.9 эВ обнаружено в восьмипериодной гетероструктуре Si/β-$FeSi_2$_NCs/Si/…/Si (1000 раз при 120 К). Двухпериодный образец Si/β-$FeSi_2$_NCs/Si/$CrSi_2$_NC/Si(111) наногетероструктуры также при всех температурах проявляет расширение спектрального диапазона (200 раз при 133 К). Фотодиод на основе ионно-имплантированной железом и хромом гетероструктуры характеризуются увеличением фотоответа только при понижении температуры (10 раз при 120 К).

5.4 Формирование силицида магния, легированного с помощью поверхностной реконструкции Si(111)√3x√3-R30⁰-Sb

Термоэлектрические материалы на основе Mg_2X (X = Si, Ge, Sn) привлекают значительное внимание исследователей по причине перспективности их применения в области производства электроэнергии [Zaitsev V.K., Fedorov M.I., Gurieva E.A., Eremin I.S., Konstantinov P.P., Samunin A.Yu., Vedernikov M.V., Highly effective Mg2Si1−xSnx thermoelectrics Phys. Rev. B, **74,** 045207-5 (2006)]. Объемные сплавы Mg_2Si вместе с Sn и Sb, полученные как обычными методами простого сплавления так и импульсного плазменного синтеза, обладают коэффициентом термоэффективности ZT около единицы [Zhang Q., He J., Zhu T. J., Zhang S. N., Zhao X. B., Tritt T.M. High figures of merit and natural nanostructures in Mg2Si0.4Sn0.6 based thermoelectric materials Appl. Phys. Lett., **93,** 102109 (2008); Liu W., Tang X., Sharp J., Low-temperature solid state reaction synthesis and thermoelectric properties of high-performance and low-cost Sb-doped Mg2Si0.6Sn0.4

J. Phys. D: Appl. Phys., **43,** 085406 (2010)]. С другой стороны, было показано, что наноразмерные модуляции структуры в тонкопленочной сверхрешетке Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 дают величины ZT вплоть до двух [Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B., Thin-Film thermoelectric devices with high room-temperature Figures of merit. Nature (London), **413,** 597 (2001).]. 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)√3x√3-R30^0-Sb [34].

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 p-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 ^{o}C. Атомарно-чистая поверхность кремния получалась после серии коротких прогревов при температуре 1250 ^{o}C. Скорости осаждения Sb (0.02 нм/мин) и Mg (0.03 нм/мин) определялись при помощи кварцевого датчика толщины. Поверхностная реконструкция Si(111)√3x√3-R30^0-Sb (далее ПР-Sb) была получена после осаждения 1 монослоя Sb на подложку, температура которой поддерживалась равной 650 ^{o}C. Двумерный силицид магния был сформирован путем осаждения 1 нм Mg на подложку при 150 ^{o}C. 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 магния на образец с предварительно сформированной ПР-Sb при температуре 150 ^{o}C. Таким образом, легирование силицида магния проходило одновременно с его формированием.

После выгрузки образца из ростовой камеры морфология его поверхности изучалась при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ). 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)$\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$-R30^0-Sb, а также легированного и нелегированного тонкого силицида магния.

На рисунке 94 представлены картины ДМЭ, отражающие эволюцию поверхности образца в ходе формирования легированного двумерного силицида магния. После получения атомарно-чистой поверности Si(111) с реконструкцией 7×7 (рисунок 94 *а*) и формирования ПР-Sb (рисунок 94 *б*) был выращен двумерный Mg_2Si. Эпитаксиальная ориентация получившейся пленки подтверждается картиной ДМЭ (рисунок 94 *в*), на которой наблюдаются точечные рефлексы 1×1.

(*а*) (*б*) (*в*)

Рисунок 94. Картины ДМЭ, полученные от атомарно-чистой поверхности Si(111)-7×7 (*а*), поверхностной реконструкции Si(111)√3x√3-R30^0-Sb (*б*), и после формирования на ней силицида магния (*в*).

Морфология поверхности легированного силицида магния, полученная при помощи АСМ сразу после выгрузки образца из ростовой камеры, представлена на рисунке 95. Видно, что поверхность представляет собой массив плотно сросшизся островков с концентрацией 5×10^{10} см$^{-2}$. Латеральные размеры островков составляют 40±10 нм, а высота 2±0.3 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.

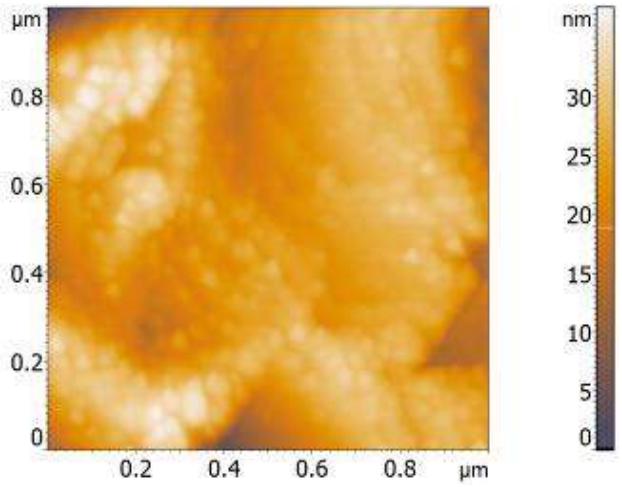


Рисунок 95. АСМ изображение поверхности образца с выращенным легированным силицидом магния.

Для того что бы убедиться, что полученная пленка действительно является легированным силицидом магния, был проведен сравнительный анализ спектров Оже, ХПЭЭ (рисунок 96) и комбинационного рассеяния (рисунок 97).

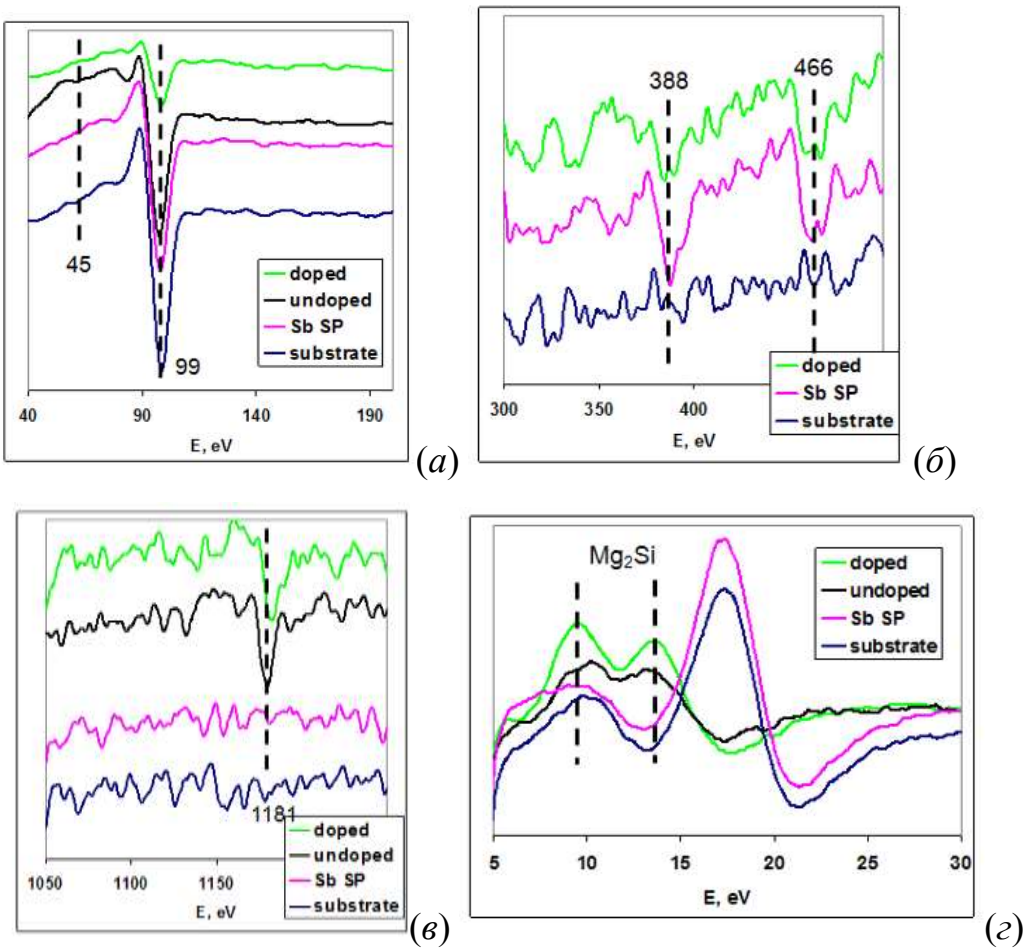


Рисунок 96. Спектры Оже в области пиков кремния (*а*), сурьмы (*б*), магния (*в*) и ХПЭЭ (*г*), соответствующие разным стадиям формирования легированного образца. На рисунках обозначены кривые, относящиеся к чистой подложке (substrate), поверхностной реконструкции Si(111)$\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$-R30^0-Sb (Sb SP), к нелегированному образцу (undoped) и к легированному (doped).

Уменьшение интенсивности пика кремния, зафиксированное по Оже спектрам (рисунок 96 *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 остается постоянной для нелегированного и для легированного силицида (рисунок 96 *в*), в

то время как пик сурьмы уменьшается после окончания роста магния (рисунок 96 *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 на спектрах до и после легирования совпадают (рисунок 96 *г*).

Спектры комбинационного рассеяния (рисунок 97) 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 Mg_2Si. После формирования силицида на ПР-Sb амплитуда пика при 260 см$^{-1}$ существенно возрастает, а плечо при 356 см$^{-1}$ трансформируется в хорошо различимый пик.

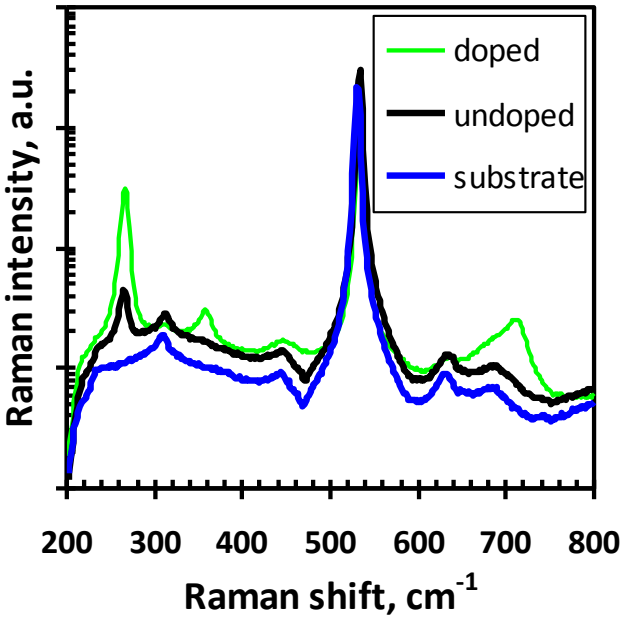


Рисунок 97. Спектры комбинационного рассеяния, зарегистрированные от кремниевой подложки (substrate), нелегированного (undoped) и легированного (doped) силицида магния, полученного осаждением 1 нм Mg.

Таким образом, можно утверждать, что в результате осаждения магния при температуре 150 ^{0}C на предварительно сформированную поверхностную

реконструкцию Si(111)√3x√3-R30^0-Sb происходит формирование силицида магния, легированного сурьмой. По сравнению с нелегированным силицидом, выращенным с использованием того же количества магния, кристаллическая решетка силицида на ПР-Sb более совершенна, на что указывает появление пика при 356 см$^{-1}$.

Рассмотрим результаты *in situ* измерений электропроводности исследуемых образцов при повышенных температурах (рисунок 98). 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 Si(111)√3x√3-R30^0-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 слабее 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%. Кроме того, изменилась ширина запрещенной зоны, которая составила 1.21 эВ. Данные результаты подтверждают, что предложенная методика формирования легированного силицида магния путем осаждения его при повышенной температуре на предварительно сформированную ПР-Sb позволяет увеличить проводимость системы Mg_2Si-Si.

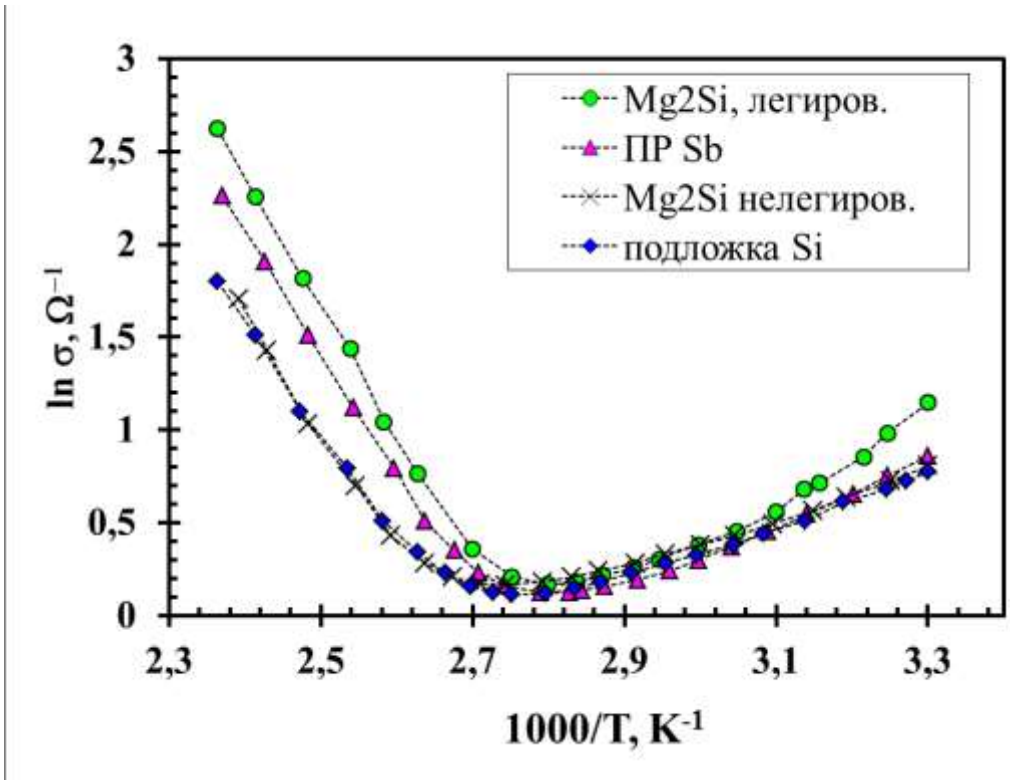


Рисунок 98. Логарифм проводимости от обратной температуры, построенный для кремниевой подложки, поверхностной реконструкции Si(111)√3x√3-R30°-Sb, нелегированного и легированного силицида магния.

Важную информацию об электрической проводимости дают также низкотемпературные измерения. В наших экспериментах такие исследования проводились в диапазоне температур 20–240 K (рисунок 99). Из рисунка видно, что вымораживание носителей заряда во всех образцах происходит при температурах менее 40 K. 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 K, а легированный – при температуре 140 K.

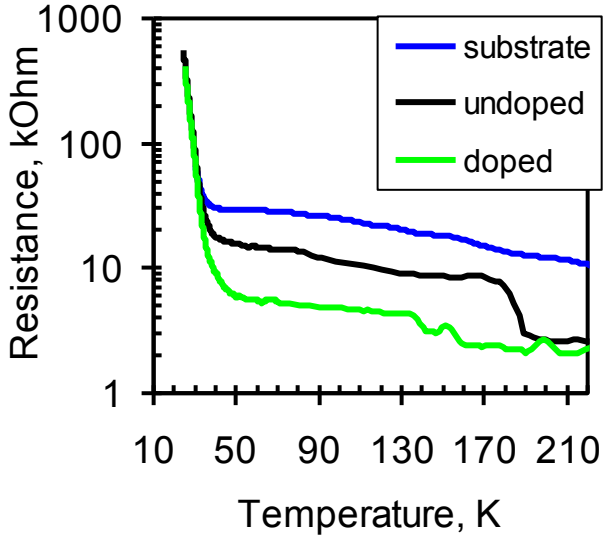


Рисунок 99. Температурная зависимость сопротивления для кремниевой подложки (substrate), нелегированного (undoped) и легированного (doped) силицида магния.

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 Si(111)√3x√3-R30^0-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. Легированный с использованием поверхностной реконструкции сурьмы силицид магния обладает шириной запрещенной зоны около 1.2 эВ.

5.5 Термоэлектрические свойства гетероструктур со встроенными нанокристаллитами полупроводниковых силицидов

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_2Si 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_2Si необходимо выполнить легирование данного силицида. В настоящей работе данная задача решалась путем использования сурьмы в качестве легирующей примеси. Селективное легирование нанокристаллитов Mg_2Si выполнялось из поверхностной реконструкции Si(111)√3x√3-R30^0-Sb, сформированной перед реактивной эпитаксией магния. Таким образом легирование силицида происходило во время его формирования. Протекание данного процесса контролировалось при помощи Оже-электронной спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ). Наличие характерных для Mg_2Si 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 100 приведены данные измерения проводимости и коэффициента термоэдс для легированного и нелегированного Mg_2Si и чистой подложки кремния. Видно, что проводимость и термоэдс во всем исследованном интервале температур в образцах с Mg_2Si больше, чем в кремнии. Добавление сурьмы еще больше увеличивает эти параметры, таким образом можно говорить об эффективном легировании данных образцов. Расчет фактора мощности $PF = \alpha^2 \times \sigma$, где α - коэффициент термоэдс, а σ – электропроводность, дает при 150 ^{0}C для величину 3.03, 10.3 и 66.96 мкВт/К^{2}м для кремния, нелегированного и легированного Mg_2Si, соответственно. Увеличение фактора мощности в легированном силициде магния очевидно связано с увеличением электропроводности за счет роста концентрации электронов с уровней легирующей примеси и их эмиссией через гетерограницу кремний/силицид.

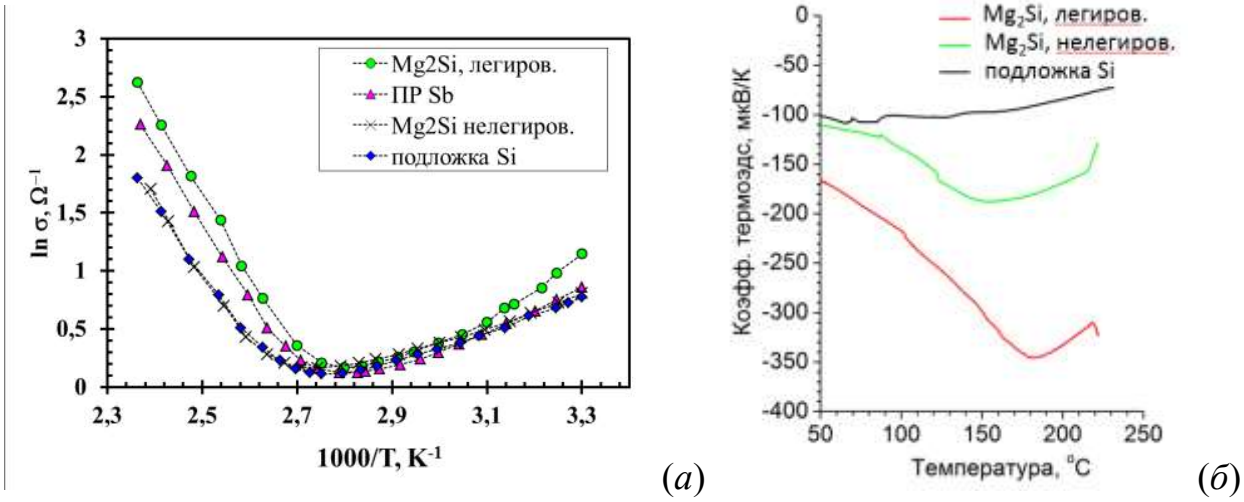
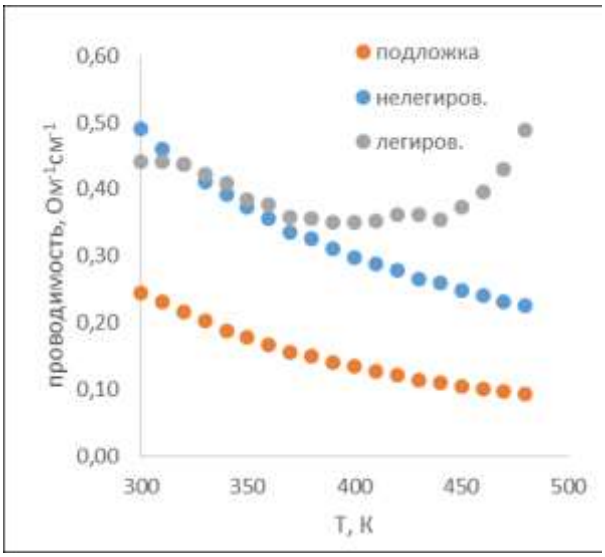
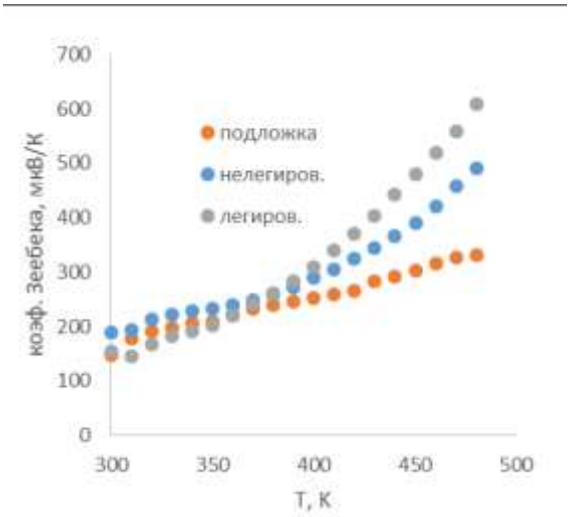


Рисунок 100. Зависимость логарифма электропроводности от обратной температуры (*а*) и коэффициента термоэдс от температуры (*б*) для чистой подложки, нелегированного и легированного сурьмой Mg_2Si.

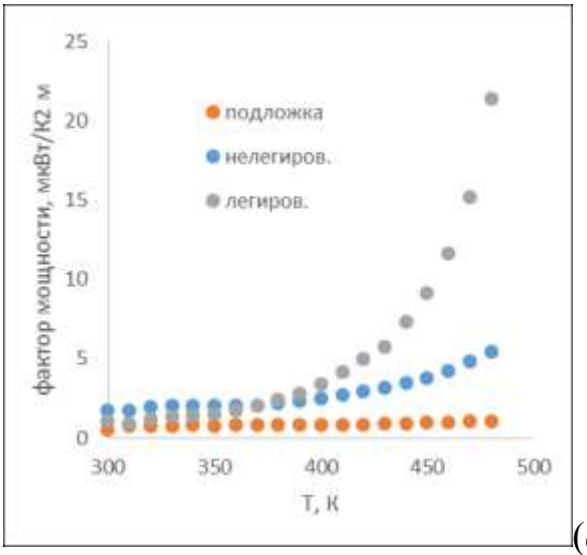
Аналогичный подход был применен к увеличению термоэлектрической эффективности нанокомпозитов на основе НК $CrSi_2$. В этом случае была сделана попытка создания p-типа термоэлемента, для чего образец легировали с использованием ПР Si(001)-(2×2)-Al, содержащей около 0.05 нм алюминия, который является легирующей примесью p-типа для $CrSi_2$. Результаты электрических измерений для легированного и нелегированного трехпериодного образца наряду с подложкой кремния для сравнения приведены на рисунке 101. При температуре 480 К нелегированные трехпериодные нанокомпозиты 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.



(*а*)



(*б*)



(*в*)

Рисунок 101. Зависимость проводимости (*а*), коэффициента термоэдс (*б*) и фактора мощности (*в*) температуры для чистой подложки, нелегированного и легированного алюминием $CrSi_2$.

С учетом того, что измеренные термоэлектрические параметры образцов являются эффективными, т.е. включающими в себя вклад как от эпитаксиального слоя с НК $CrSi_2$ толщиной около 600 нм (или около 100 нм для образца с Mg_2Si) и подложки толщиной 350 мкм, и принимая во внимание высокую теплопроводность кремния, можно утверждать, что действительный фактор мощности наших образцов на 2-3 порядка выше.

Выводы по главе

Спектры фотолюминесценции нанокомпозитов на основе β-$FeSi_2$, сформированной ионной имплантацией дозой железа 1×10^{16} $см^{-2}$ с последующим импульсным ионным отжигом и заращенной эпитаксиальным кремнием толщиной 1.7 мкм и снятый при температуре 5 К, хорошо аппроксимируется двумя гауссовыми кривыми с энергией 0.8 и 0.86 эВ. Энергия активации температурного гашения люминесценции, определенная из данных кривых в высокотемпературной области, дает 71±6 и 15±1 мэВ для пика 0.8 эВ и 0.86 эВ. Аппроксимация изменения энергетического положения этих пиков зависимостью Варниша и полученные результаты энергии активации температурного гашения ФЛ и коэффициента электрон-фононной связи хорошо согласуются с данными [32], где β-$FeSi_2$ 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.

Электролюминесценция мезадиода из 8-ми периодной структуры на основе нанокристаллитов β-$FeSi_2$, сформированных методом твердофазной эпитаксии 0.1 нм Fe на Si(001) продемонстрировала интенсивную люминесценцию при комнатной температуре. 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 [35]. В 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 была рассчитана энергия активации процесса затухания ЭЛ, учитывающая один температурно-активируемый процесс (формула Ванье-

Мотта): $I = I_0/\left(1 + C_1 exp(-E_a/kT)\right)$. Энергия активации температурного гашения электролюминесценции оказалась E_a=25.3 ± 0.1 мэВ.

Несмотря на то, что энергия максимума низкоэнергетической полосы 0.84 эВ в спектрах ЭЛ структур с НК, сформированных вторым методом близка к положению полосы D1, обусловленной люминесценцией дислокаций, мы полагаем, что эта полоса связана с рекомбинацией носителей заряда в НК β-$FeSi_2$. 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 [36], повышение температуры вплоть до 300 К приводит лишь к небольшому уменьшению интенсивности полосы ЭЛ 0.84 эВ.

Оценка внешней квантовой эффективности η диодных структур со встроенными НК β-$FeSi_2$ для $I = 200$ мА (4 А/см^2) дала $\eta = 8\times10^{-5}$ % при 7 К. Увеличение температуры приводит к уменьшению квантовой эффективности до величины $\eta = 1.2\times10^{-5}$ % при 300 К. Низкая эффективность можно объяснить двумя основными факторами: (1) малым количеством β-$FeSi_2$ и (2) низкой плотностью тока. Сравнение квантовой эффективности данных диодов с квантовой эффективностью, полученной в работе [37] для слоя силицида толщиной 80 нм при плотности тока 20 А/см^2 показало на три порядка меньшую эффективность. Однако, если принять во внимание то, что количество β-$FeSi_2$ в наших структурах в 30 раз меньше и максимальная плотность тока меньше в 5 раз, то эффективность наших структур оказывается меньше на один порядок.

Селективное легирование нанокристаллитов Mg_2Si выполнялось из поверхностной реконструкции Si(111)√3x√3-R30^0-Sb, сформированной перед реактивной эпитаксией магния. Таким образом легирование силицида происходило во время его формирования. Протекание данного процесса контролировалось при помощи Оже-электронной спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ). Наличие характерных для Mg_2Si 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. Проводимость и термоэдс во всем исследованном интервале температур в образцах с Mg_2Si больше, чем в кремнии. Добавление сурьмы еще больше увеличивает эти параметры, таким образом можно говорить об эффективном легировании данных образцов. Расчет фактора мощности $PF = \alpha^2 \times \sigma$, где α - коэффициент термоэдс, а σ – электропроводность, дает при 150 ^{0}C для величину 3.03, 10.3 и 66.96 мкВт/К^{2}м для кремния, нелегированного и легированного Mg_2Si, соответственно. Увеличение фактора мощности в легированном силициде магния очевидно связано с увеличением электропроводности за счет роста концентрации электронов с уровней легирующей примеси и их эмиссией через гетерограницу кремний/силицид.

Аналогичный подход был применен к увеличению термоэлектрической эффективности нанокомпозитов на основе НК $CrSi_2$. В этом случае была сделана попытка создания p-типа термоэлемента, для чего образец легировали с использованием ПР Si(001)-(2×2)-Al, содержащей около 0.05 нм алюминия, который является легирующей примесью p-типа для $CrSi_2$. При температуре 480 К нелегированные трехпериодные нанокомпозиты 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.

С учетом того, что измеренные термоэлектрические параметры образцов являются эффективными, т.е. включающими в себя вклад как от эпитаксиального слоя с НК $CrSi_2$ толщиной около 600 нм (или около 100 нм для образца с Mg_2Si) и подложки толщиной 350 мкм, и принимая во внимание высокую теплопроводность кремния, можно утверждать, что действительный фактор мощности наших образцов на 2-3 порядка выше.

Внедрение β-$FeSi_2$ в образцы дает прирост фотоответа в области энергии, совпадающей с шириной запрещенной зоны этого силицида 0.85 эВ, в то время

как присутствие $CrSi_2$ в виде напряженных нанокристаллитов увеличивает чувствительность в районе 0.65 эВ и менее. Влияние количества периодов встроенных НК β-$FeSi_2$ 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-$FeSi_2$ приводит к подъему спектра в области энергии 0.85 эВ. Однако в случае восьмипериодного образца этот подъем больше, 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, наибольшее увеличение чувствительности в диапазоне 0.7-0.9 эВ обнаружено в восьмипериодной структуре Si/β-$FeSi_2$_NCs/Si/…/Si (1000 раз при 120 К). Двухпериодный образец Si/β-$FeSi_2$_NCs/Si/$CrSi_2$_NC/Si(111) также при всех температурах проявляет расширение спектрального диапазона (200 раз при 120 К). Фотодиод на основе ионно-имплантированного железом и хромом нанокомпозита характеризуются увеличением фотоответа только при понижении температуры (10 раз при 120 К). Расчет внешнего квантового выхода охлажденной до 120 К двухпериодной ГС с НК β-$FeSi_2$ $CrSi_2$ по формуле $\eta = I_{ph} \cdot h\nu/P_{opt}$, где I_{ph} – фототок, $h\nu$ – энергия фотона, P_{opt} – оптическая мощность, дает величину 2% при энергии 0.9 эВ.

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 10^9 см$^{-2}$, латеральными размерами 10-50 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.
3. Осуществлено селективное легирование нанокомпозитных материалов на основе НК Mg_2Si и $CrSi_2$с помощью поверхностных реконструкций Si(001)-(2×2)-Al и Si(111)-√3x√3-R30°-Sb, соответственно, с целью увеличения эффективности термоэлектрического преобразования в диапазоне температур 300-500 К.
4. Получены атомарно-гладкие и реконструированные поверхности кремния, подвергнутые имплантации ионов железа и хрома с последующим импульсным ионным отжигом. Установлено, что на кремниевых подложках после имплантации до дозы ионов железа или хрома 1×10^{16} см$^{-2}$ и ИИО растут эпитаксиальные слои кремния с гладкой реконструированной поверхностью.
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 n- и p-типа проводимости с увеличенной на порядки проводимостью, термо-эдс и фактором мощности; (3) проводимость в нанокомпозитах 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 нанокомпозите 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 величинами до 600% при температуре 25 К и магнитном поле 4 Тл.

6. Показана перспективность использования нанокомпозитов со встроенными нанокристаллитами или преципитатами дисилицида железа в качестве светоизлучающих структур. Такие нанокомпозиты демонстрируют фотолюминесценцию в области 0.8 эВ с суммарным вкладом от преципитатов β-$FeSi_2$ и дислокаций, которые характеризуются различными энергиями активации затухания ФЛ – 71 мэВ и 15 мэВ, соответственно. Электролюминесценция кремниевых меза-диодов со встроенными мультислоями НК β-$FeSi_2$ с общей толщиной осажденного железа 2.4 нм, выращенных твердофазной эпитаксией в p-слое кремния поверх p-n перехода, демонстрирует при комнатной температуре заметную интенсивность и внешний квантовый выход порядка 1.2×10^{-5} %.

7. Расширение спектральной чувствительности 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 0.7-0.9 эВ обнаружено в восьмипериодной структуре Si/β-$FeSi_2$/…/Si до трех порядков при 120 К по сравнению с кремниевым диодом. Внешняя квантовая эффективность фотопреобразователя с НК β-$FeSi_2$ и $CrSi_2$ при 120 К составляет 0.2% при энергии 0.9 эВ.

Список сокращений и условных обозначений

АСМ	атомно-силовая микроскопия
ВРПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия с высоким разрешением
ГС	гетероструктура
ДМЭ	Дифракция медленных электронов
ИИ	ионная имплантация
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	резерфордовское обратное рассеяние
СВВ	сверхвысокий вакуум
ТФЭ	твердофазная эпитаксия
ФЛ	фотолюминесценция

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 mkm // Nature. — 1997. — Т. 387. — С. 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 : Т. 515. — С. 7805-7812.

4. Родякина Е.Е., Косолобов С.С., Латышев А.В. Электромиграция адатомов кремния на поверхности кремния (111) // Вестник НГУ: Серия Физика. — 2011. — 2 : Т. 6. — С. 65-76.

5. 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 : Т. 55. — С. 1671-1673.

6. Borisenko V. Semiconducting silicides. — Berlin : Springer-Verlag, 2000. — С. 346.

7. 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. — Т. 596. — С. 53.

8. 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.

9. 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. — Т. 8. — С. 557-563.

10. 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)/ β-FeSi2/Si nanocluster structures // e-Journal of Surface Science and Nanotechnology. — 2005. — Т. 3. — С. 97-106.

11. 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. — Т. 601. — С. 5069-5076.

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

13. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. — Москва : Наука, 2006. — С. 423.

14. 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. — Т. 74. — С. 1747-1761.

15. 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.

16. 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 : Т. 19. — С. 506204.

17. 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 CrSi2 // Phys. Rev. B. — 1992. — T. 46. — C. 9380-9389.

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

19. 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. — T. 8. — C. 527-534.

20. Гегузин Я.Е., Кагановский Ю.С. Диффузионный перенос массы в островковых пленках // Успехи физических наук. — 1978. — 3 : T. 125. — C. 489-525.

21. 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. — C. 96-99.

22. 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 : T. 80. — C. 122-130.

23. 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 CrSi2 layers in Si by ion implantation and pulsed annealing // Physics Procedia. — 2011. — T. 11. — C. 43–46.

24. 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 CrSi2 // Phys. Rev. B. — 1992. — T. 46. — C. 9380–9389.

25. Galkin N.G., Maslov A.M., Konchenko A.V. Optical and photospectral properties of CrSi2 A-type epitaxial films on Si(111) // Thin Solid Films. — 1997. — 1-2 : T. 311. — C. 230-238.

26. Galkin N.G., Maslov A.M., Konchenko A.V. Optical and photospectral properties of CrSi2 A-type epitaxial films on Si(111) // Thin Solid Films. — 1997. — 1-2 : T. 311. — C. 230-238.

27. Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник.. — Киев : Наук. думка, 1987. — С. 587.

28. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. — М. : Наука, 1977. — С. 275.

29. 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.

30. 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. — T. 40. — C. 5319–5326.

31. Kveder V.V. , Steinman E.A. , Shevchenko S.A. Dislocation-related electroluminescence at room temperature in plastically deformed silicon // Phys. Rev. B. — 1995. — T. 51. — C. 10520-10526.

32. Maeda Y., Terai Y., Itakura M., Kuwano N. Photoluminescence properties of ion beam synthesized β-FeSi2 // Thin Solid Films. — 2004. — T. 461. — C. 160-164.

33. 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 μm light-emitting silicon diode with embedded β-FeSi2 nanocrystallites // Applied Physics Letters. — 2012. — T. 101. — C. 163501.

34. Goroshko D.L., Galkin K.N., Galkin N.G. Influence of Si(111)√3x√3-R30o-Sb surface phase on the formation and conductance of low-dimensional magnesium silicide layer on Si(111) substrate // Physics Procedia. — 2011. — T. 11. — C. 91-94.

35. Davies G. The optical properties of luminescence centres in silicon // Phys. Rep. — 1989. — T. 176. — C. 83.

36. 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. — T. 93. — C. 041108.

37. Suzuno M., Koizumi T., Kawakami H., Suemasu T. Enhanced room-temperature 1.6 mkm electroluminescence from Si-based double-heterostructure light-emitting diodes using iron disilicide // Jpn. J. Appl.Phys. — 2010. — T. 49. — C. 04DG16.

38. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Конченко А.В., Захарова Е.С., Кривощапов 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.

39. 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.

40. 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.

41. Гуральник А.С., Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Иванов В.А., Маслов А.М., Соппа И.В., Турчин Т.В., Park W., Park Y. Простая и эффективная установка для in situ изучения поверхностного Керр-эффекта в сверхвысоком вакууме // Приборы и техника эксперимента. — 2006. — Т. 6. — С. 100-105.

42. Marinova M., Baleva M., Sutter E. Structural and optical characterization of the formation of b-FeSi2 nanocrystallites in an n-type (100) Si matrix // Nanotechnology. — 2006. — T. 17. — C. 1969–1974.

43. Okajima K., Yamatsugu H., Wen C., Sudoh M., Yamada K. Spectral sensitivity enhancement by thin film of b-FeSi2-Si composite prepared by RF-sputtering deposition // Thin Solid Films. — 2001. — T. 381. — C. 267-275.

44. Galkin N.G., Goroshko D.L., Galkin K.N., Chusovitin E.A., Polyarnyi V.O. Silicide nanostructured multilayers in monocrystalline silicon matrix: growth, structure and properties // Rare Metals. — 2009. — T. 28. — C. 585-588.

45. Cheng Li, Suemasu T., Hasegawa F. Room-temperature electroluminescence of a Si-based p-i-n diode with b-FeSi2 particles embedded in the intrinsic silicon // JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. — 2005. — T. 97. — C. 043529-3.

46. 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. — T. 81. — C. 113403-4.

47. 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 : T. 107. — C. 063709.

48. Galkin N.G., Goroshko D.L., Dotsenko S.A., Gouralnik A.S., Louchaninov I.V. Influence of Si(111)-Cr surface phase in the formation and conductivity of Fe and Yb monolayers at room temperature on Si(111) // Thin Solid Films. — 2004. — T. 464-465. — C. 18-22.

49. Galkin N.G., Goroshko D.L., Konchenko A.V., Ivanov V.A., Gouralnik A.S. In situ Hall measurements of macroscopic electrical properties of chromium-covered Si(111) surfaces // Surface Review and Letters. — 1999. — 1 : T. 6. — C. 7-12.

50. 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 : T. 7. — C. 257-265.

51. Galkin N.G., Goroshko D.L., Gouralnik A.S., Dotsenko S.A., Boulatov A.N. Growth mechanism of Yb layer and its influence on Yb induced conductivity on Si(111)7x7 surface // Physics of Low-Dimensional Structures. — 2002. — T. 11/12. — C. 85-98.

52. Gouralnik A.S., Galkin N.G., Goroshko D.L., Dotsenko S.A., Alekseev A.A., Ivanov V.A. Growth and magnetic properties of the sandwich structure Fe / magnetic silicide / Si(100) by in situ optic and magneto-optic data // Solid State Communications. — 2009. — T. 149. — C. 1292-1295.

53. Galkin N.G., Gouralnik A.S., Goroshko D.L., Dotsenko S.A., Boulatov A.N. Formation and electric properties of disordered Yb layers on Si(111)7×7 surface // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. — 2003. — T. 5129. — C. 305-312.

54. 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)-√3x√3/30o LEED pattern // Applied Surface Science. — 2000. — 1-4 : T. 166. — C. 113-118.

55. 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(4×12)-Al Surface Phase // e-Journal of Surface Science and Nanotechnology. — 2009. — T. 7. — C. 167-172.

56. 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 : T. 100. — C. 074313.

57. Galkin N.G., Goroshko D.L., Krivoshchapov S.Ts., Zakharova E.S. Conductivity mechanisms in the ordered surface phases and two-dimensional monosilicides of Cr and Fe on Si(111) // Applied Surface Science. — 2001. — 3 : T. 175-176. — C. 230-236.

58. Muret P., Lefki K., Nguyen T.T.A.,Cola A., Ali I. Band discontinuities at b-FeSi2/Si heterojunctions as deduced from their photoelectric and electrical properties // Semicond. Sci. Technol.. — 1994. — Т. 9. — С. 1395-1403.

59. 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 × 2)–Fe phase and on an Si(111)7 × 7 surface // Journal of Physics-Condensed Matter. — 2009. — Т. 21. — С. 435801 .

60. Goroshko D.L., Galkin K.N., Chusovitin E.A., Galkin N.G., Kumar M., Shivaprasad S.M. An influence of Mg adsorption on the Si(5 5 12) substrate conductivity and surface morphology // Physics Procedia. — 2012. — Т. 23. — С. 33-36.

61. Gural'nik A.S., Galkin N.G., Goroshko D.L., Ivanov V.A., Maslov A.M., Soppa I.V., Turchin T.V., Park W., Park Y. A simple and effective setup for in situ investigations of the surface magnetooptic kerr effect in ultrahigh vacuum // Instruments and Experimental Techniques. — 2006. — 6 : Т. 49. — С. 834-838.

62. Smith R.A. Semiconductors. — Cambridge : Cambridge University, 1978. — С. 480.

63. Palik E.D. Handbook of Optical Constants of Solids. — Academic Press, 1985.

64. 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.

65. Clark S.J., Al-Allak H.M., Brand S., Abram R.A. Structure and electronic properties of FeSi2 // Phys. Rev. B. — 1998. — Т. 58. — С. 10389-10393.

66. Guizzetti G., Marabelli F., Patrini M., Pellegrino P., Pivac B., Miglio L., Meregalli V., Lange H., Henrion W., Tomm V. Measurement and simulation of anisotropy in the infrared and Raman spectra of b-FeSi2 single crystals // Phys. Rev. B. — 1997. — Т. 55. — С. 14290-14297.

67. Дроздов Н.А., Патрин А.А., Ткачев В.Д. Рекомбинационное излучение на дислокациях в кремнии // Письма в ЖЭТФ. — 1976. — 11 : Т. 23. — С. 651.

68. 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. — Т. 57. — С. 1472.

69. Шевченко С.А., Изотов А.Н. Дислокационная фотолюминесценция в кристаллах кремния с различным примесным составом // Физика твердого тела. — 2003. — 2 : Т. 45. — С. 248.

70. Соболев В.В., Алексеев С.А., Донецких В.И. Расчеты оптических функций полупроводников по соотношениям Крамерса-Кронига. — Кишинев : Штиинца, 1976. — С. 146.

71. 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 : Т. 175-176. — С. 223-229.

72. 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. — Т. 6669. — С. 66691G.

73. Dotsenko S.A., Fomin D.V., Galkin K.N., Goroshko D.L., Galkin N.G. Growth, optical and electrical properties of Ca2Si film grown on Si(111) and Mg2Si/Si(111) substrates // Physics Procedia. — 2011. — Т. 11. — С. 95–98.

74. 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.

75. 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. — T. 8409. — C. 84091W.

76. Baski A.A., Whitman L.J., Erwin S.C. A Stable High-Index Surface of Silicon: Si(5 5 12) // Science. — 1995. — T. 269. — C. 1556-1560.