

КРЕМНИЙ – СИЛИЦИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ КРЕМНИЕВОЙ ТЕРМОЭЛЕКТРОНИКИ И ФОТониКИ

Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Галкин К.Н., Чусовитин Е.А., Доценко С.А., Чернев И.М., Шевлягин А.В., С.А. Балаган

Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток
E-mail: galkin@iacp.dvo.ru

Известно, что полупроводниковые силициды (β -FeSi₂, CrSi₂ и Mg₂Si), являясь узкозонными полупроводниками, перспективны для расширения спектральной чувствительности кремниевых фотодиодов и имеют большие значения коэффициента Зеебека в температурном диапазоне 100 – 800 К, а дисилицид железа (β -FeSi₂) в виде пленок и нанокристаллов был использован для создания излучающих диодов на основе кремния [1]. С другой стороны, объемный тройной силицид на основе силицида магния с добавками олова или германия [2] обладает относительно большой безразмерной величиной термоэлектрической эффективности ZT (0.2 – 0.6), но она существенно меньше, чем для известных нанокристаллических термоэлектрических материалов ($ZT=1.0 – 1.6$) [3]. Поэтому для развития дешевых термоэлектрических материалов, фото- и светодиодов на основе кремния и силицидов (например, железа, хрома и магния) должна быть создана технология наноструктурирования с включением наноразмерных компонентов полупроводниковых силицидов в кремниевую матрицу. Основы такой технологии со встроенными в матрицу кремния нанокристаллитами (НК) в настоящее время развита для полупроводниковых силицидов [4-7].

Кремний с мультислоями нанокристаллов или НК однородно распределенными по толщине НК полупроводниковых силицидов является принципиально новым наноконпозиционным материалом. Уменьшение размеров островков (до 5-30 нм) полупроводниковых силицидов, встроенных в кремниевую матрицу, и увеличение их объемной плотности в мультислойных материалах на их основе позволит ожидать увеличения безразмерной термоэлектрической эффективности (ZT) за счет уменьшения расстояния между НК и значительного возрастания фоновонного ограничения, а также - увеличения эффективности излучательной рекомбинации в случае использования прямозонных полупроводников (например, β -FeSi₂).

В настоящей работе проанализированы особенности электрических, и термоэлектрических свойств наноконпозиционных слоев на основе кремния и нанокристаллитов полупроводниковых силицидов, встроенных в кремниевую матрицу, и исследованы параметры излучающих диодов и фотодетекторов на их основе.

Наноконпозиционные слои со встроенными в кремниевую матрицу нанокристаллами полупроводниковых силицидов (β -FeSi₂, CrSi₂ и Mg₂Si) формировались в двух сверхвысоковакуумных (СВВ) камерах с базовым давлением 1×10^{-9} Торр и 2×10^{-10} Торр, которые были оснащены пятью или шестью сублимационными источниками (Fe, Cr, Mg, Sb, (Al или Ag) и Si) для молекулярно-лучевой эпитаксии, кварцевыми датчиками толщины пленок, анализаторами метода дифракции медленных электронов (ДМЭ) и/или электронным ожэ-спектрометром (ЭОС). Образцы вырезались из кремниевых пластин n-типа (с удельным сопротивлением (0.3, 4.5, 7.5) Ом·см) и p-типа проводимости (с удельным сопротивлением (1, 10, 45) Ом·см) и двух ориентаций Si(100) и Si(111). Методы подготовки подложек и источников описаны в [5-7].

Процедуры формирования островков β -FeSi₂, CrSi₂ и Mg₂Si, условия роста и скорости осаждения кремния и металлов были ранее объяснены в наших работах [5-7]. Мультислойные образцы с различными встроенными НК формировались путем повторения первого цикла роста (формирование островков и эпитаксиальный рост кремния). Процесс легирования нанокристаллов CrSi₂ и Mg₂Si в кремниевой матрице выполнялся в два этапа. Первый этап – это формирование упорядоченной поверхностной сверхструктуры (ПС) Sb, Al или Ag. На втором этапе формировались силицидные островки соответствующим методом (для Cr и Mg) с последующим эпитаксиальным ростом кремниевого покрывающего слоя.

Температурные зависимости удельного сопротивления регистрировались в автоматическом режиме в гелиевом криостате замкнутого цикла в режиме стабилизации постоянного тока ($I=50$ мА). Термо-эдс образцов измерялась в диапазоне температур 20 – 300 °С в специальной вакуумной камере с тремя нагревательными элементами, двумя вольфрамовыми зондами и двумя термопарами, прижимаемыми к образцу в процессе измерений.

Для измерений электролюминесценции (ЭЛ) и фото-эдс Al контакты осаждались и отжигались на поверхности выращенных образцов (лицевая и обратная стороны) с изначально сформированным p-n переходом, а мезодиоды площадью 1 мм² были изготовлены методом химического травления с лицевой стороны.

В результате проведенных ростовых экспериментов монокристаллические нанокристаллы дисилицидов железа и хрома и силицида магния были успешно выращены на кремниевых подложках с ориентациями (111) и (100), что подтверждено данными просвечивающей электронной микроскопии на поперечных срезах. В случае монокристаллических наногетероструктур продемонстрировано упругое встраивание нанокристаллитов дисилицидов хрома и железа в кремний и возможность встраивания нанокристаллов без образования дислокаций несоответствия (Рис. 1). НК CrSi_2 и $\beta\text{-FeSi}_2$ с размерами 10-30 нм сжаты на 2.7-3.2% по данным высокоразрешающих ПЭМ-изображений (вставки на Рис. 1).

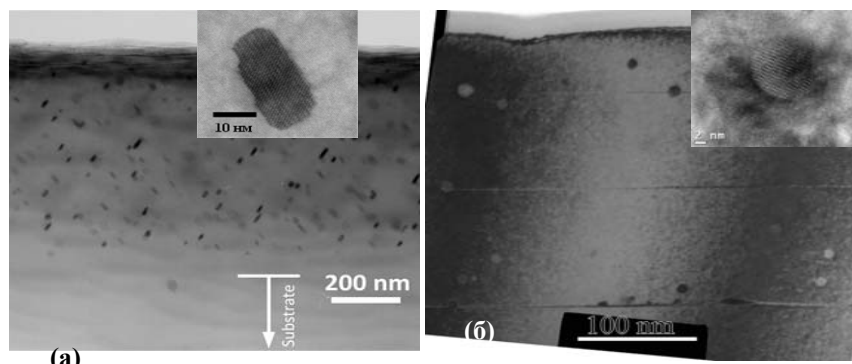


Рис. 1. Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на поперечных срезах для кремний-силицидных нанокомпозитов на основе нанокристаллитов $\beta\text{-FeSi}_2$ (а) и CrSi_2 (б) на подложках Si(100). На вставках НК сжаты по отдельным направлениям на 2.7-3.2% и имеют ширину запрещенной зоны 0.33 эВ и 0.83 эВ, соответственно.

Исследованы температурные (10-300 К) зависимости сопротивления нанокомпозитных слоев со встроенными нанокристаллами $\beta\text{-FeSi}_2$, Mg_2Si и CrSi_2 . Установлено, что увеличение количества слоев в нанокомпозите (от 1L до 5L) без дополнительного их легирования приводит к уменьшению их проводимости из-за увеличения рассеяния на дефектах в нанокомпозите. Использование атомов Ag и Al в качестве примесей для нанокристаллов Mg_2Si приводит только к слабому увеличению проводимости нанокомпозита, появлению глубоких уровней в р-слое кремния и увеличению положительного коэффициента Зеебека (Рис. 2 а). Максимальный коэффициент Зеебека обнаружен для нанокомпозита с двумя встроенными 2D слоями Mg_2Si . Установлено, что атомы Sb дают

мелкие донорные уровни в нанокристаллах Mg_2Si и нанокомпозите, которые увеличивают проводимость нанокомпозита и приводят к смене знака коэффициента Зеебека на отрицательный и увеличению его модуля с ростом температуры (Рис. 2 б). Электрические и термоэлектрические параметры нанокомпозита Si-НК Mg_2Si -Si рассчитаны при комнатной температуре и сведены в Таблицу. Для всех образцов рассчитан фактор мощности, величина которого сравнивалась с одной для монокристаллического кремния n- и p-типов проводимости. Установлено, что легирование НК атомами серебра приводит к росту фактора мощности на три порядка по величине уже при комнатной температуре, а легирование атомами сурьмы не приводит к заметному увеличению

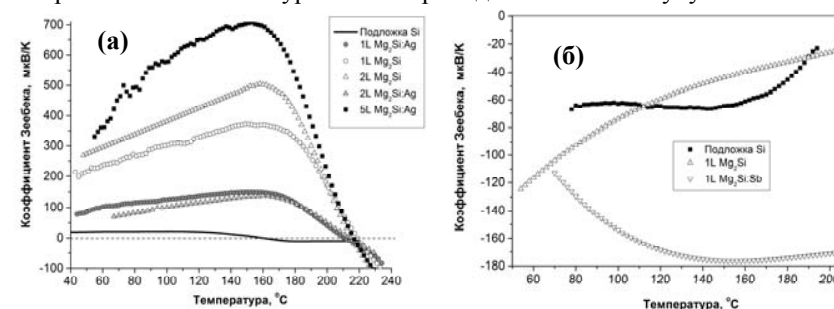


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Зеебека для мультислойных нанокомпозитов на основе кремния и Mg_2Si , легированных атомами серебра (а) и сурьмы (б).

коэффициента Зеебека и проводимости. С ростом температуры до 140 – 180 °С заметный рост по модулю коэффициента Зеебека и проводимости обеспечивают более значительный рост фактора мощности. Предложено, что увеличение коэффициента Зеебека в нанокомпозитах связано с увеличением плотности состояний на границе раздела НК/Si.

Таблица

Электрические параметры нанокомпозита Si-НК Mg_2Si -Si при комнатной температуре.

Параметры	p-Si	1L	2L	1L:Ag	2L:Ag	5L:Ag	n-Si	1L	1L:Sb
$\sigma, \text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$	2.2	18.3	13.2	23	13.7	9.8	14.3	1.63	10.7
$\alpha, \text{mKB} \cdot \text{K}^{-1}$	19	211	250	74	50	300	-60	-120	-70
Фактор мощности, $\alpha^2 \times 10^8, \text{BT} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$	0.08	81.8	82.5	12.6	3.4	88.3	5.14	2.35	5.28

Показано, что мезадиоды на основе нанокompозитных слоев с нанокристаллами $\beta\text{-FeSi}_2$ в р-типе кремниевом слое и кремниевым р-п переходом имеют сильную электролюминесценцию (ЭЛ) при комнатной температуре и малых плотностях прямых или обратных токов ($1\text{--}17 \text{ A/cm}^2$). Форма спектра ЭЛ зависит от порции железа в каждом слое и технологии роста. В структурах, где НК $\beta\text{-FeSi}_2$ сформированы методом ТФЭ, концентрация дефектов невелика, поэтому такие структуры демонстрируют интенсивную электролюминесценцию в спектральной области $1.4\text{--}1.6 \text{ }\mu\text{m}$ вплоть до комнатной температуры. Электролюминесценция мезадиодов со встроенными мультислоями НК $\beta\text{-FeSi}_2$ с общей толщиной осажденного железа 2.4 nm , выращенных твердофазной эпитаксией в р-слое кремния поверх р-п перехода, демонстрирует при комнатной температуре заметную интенсивность и внешний квантовый выход порядка $1.2 \times 10^{-5} \%$.

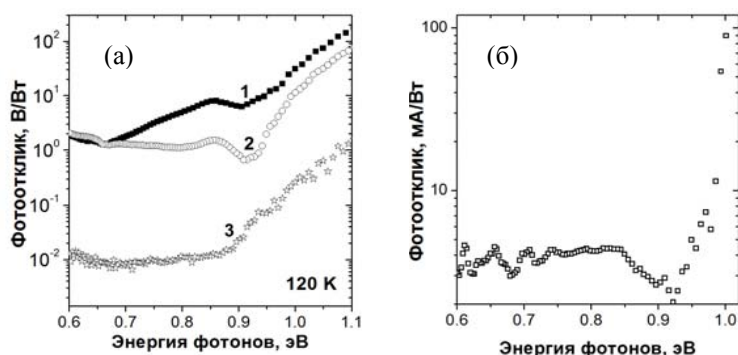


Рис. 3. Сравнение фотоответа выращенных структур при охлаждении до 120 K в режиме холостого хода (а); (б) – фотоотклик двухпериодной структуры со встроенными НК $\beta\text{-FeSi}_2$ и CrSi_2 в режиме фототока.

Развит новый подход для увеличения спектральной чувствительности кремниевых фотодиодов в ближней и средней ИК-области за счет встраивания в р-область р-п перехода мультислоев НК $\beta\text{-FeSi}_2$ и CrSi_2 . Внедрение $\beta\text{-FeSi}_2$ 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 eV и менее (Рис. 3 а). Влияние количества периодов встроенных НК $\beta\text{-FeSi}_2$ на

интенсивность фотоответа (Рис. 3 а) хорошо заметно из сравнения восьми-периодного образца с $\beta\text{-FeSi}_2$ (кривая 1) и двухпериодного с 1 слоем дисилицидов $\beta\text{-FeSi}_2$ и CrSi_2 (кривая 2). Видно, что в обоих случаях наличие нанокристаллитов $\beta\text{-FeSi}_2$ приводит к подъему спектра в области энергии 0.85 eV по сравнению с Si диодом (кривая 3). Однако в случае восьмипериодного образца этот подъем больше, чем у двухпериодного. При этом интенсивность фотоответа возрастает в 5 раз, что очень близко к результатам для восьми- и двухпериодных образцов с НК $\beta\text{-FeSi}_2$.

Фотоответ в режиме фототока при $0.60\text{--}0.95 \text{ eV}$ обеспечивается встроенными НК $\beta\text{-FeSi}_2$ (Рис. 3 б), при этом резкий рост фотоответа при энергии около 0.92 eV объясняется увеличением поглощения в $\beta\text{-FeSi}_2$ и связан с максимальной силой осциллятора в этом силициде для данного диапазона энергий [8]. Вклад НК CrSi_2 наблюдается при энергиях менее 0.85 eV , поскольку в аналогичных диодах, не содержащих НК $\beta\text{-FeSi}_2$, кривая фотоответа, отличная от нуля, становится только при энергиях более 0.85 eV [9].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-00046_а). Благодарим А.К. Гутаковского (ИФП СО РАН) за подготовку образцов и регистрацию снимков ПЭМ и ВР ПЭМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maeda Y. Physics Procedia, 2011. v. 11. p. 79-82.
2. Song R.B., Aizawa T., Sun J. Mater. Sci. Eng. B, 2007. v. 136. N (2-3), p. 111-117.
3. Lan Y., Miunich A.J., Chen G., Ren Z. Advanced Functional Materials, 2010. v.20. N 3. p. 357-376.
4. Sunokawa T., Li C., Ozawa Y., Suemasu T., Hasegawa F. Jap. J. Appl. Phys., 2005. v. 44. N 6A. p. 3951-3953.
5. Galkin N.G. Thin Solid Films, 2007. v. 515. N 22. p. 8179 – 8188.
6. Galkin N.G., Goroshko D.L., Galkin K.N., Chusovitin E.A. and Polyarnyi V.O. Rare Metals, 2009. v. 28. Spec. Issue. p. 585-588.
7. Galkin N.G., Chusovitin E.A., Shamirzaev T.S., Gutakovski A.K., Latyshev A.V. Thin Solid Films, 2011. v. 519. p. 8480 – 8484.
8. Christensen N.E., Phys. Rev. B, 1990. v. 42. p. 7148-7153.
9. Shabah M., Izumi K., Yoshikata T. Appl. Phys. Lett., 2009. v. 95. p. 162102(1-4).