

УДК 548.55

ОСОБЕННОСТИ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ НАНОКРИСТАЛЛОВ СИЛИЦИДОВ ЖЕЛЕЗА В МАТРИЦЕ КРЕМНИЯ

© 2021 г. А. К. Гутаковский^{1,*}, А. В. Латышев¹¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

*E-mail: gut@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 17.02.2021 г.

После доработки 21.02.2021 г.

Принята к публикации 21.02.2021 г.

Методом высокоразрешающей электронной микроскопии детально изучены все стадии трансформации кристаллической структуры нанокристаллов (НК) силицида железа на атомарно-чистой поверхности Si(111) при варьировании условий синтеза. Установлены основные структурно-морфологические параметры НК дисилицида железа в матрице кремния и эпитаксиальные соотношения кристаллических решеток НК и матрицы. Выполнены оценки упругих деформаций НК β -FeSi₂ в матрице кремния.

DOI: 10.31857/S0023476121040081

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач кремниевой технологии является увеличение быстродействия межэлементных соединений сверхбольших интегральных схем. В связи с этим перспективным направлением является использование оптоволоконных соединений вместо традиционных электрических, что требует интеграции оптоэлектронных устройств (светоизлучающих и светоприемных) с кремниевыми интегральными схемами. Поскольку кремний сам по себе является непрямозонным полупроводником, ведутся активные поиски прямозонных материалов, которые могли бы быть встроены в Si-матрицу в едином технологическом процессе, не нарушая кристаллического совершенства такой гетеросистемы и обеспечивая требуемые оптические свойства.

В настоящее время задачу интеграции оптоэлектронных устройств с кремниевыми интегральными схемами пытаются решить различными способами, включая создание тонкопленочных гетероструктур, квантовых ям или квантовых точек на основе прямозонных полупроводниковых соединений, в частности соединений A_3B_5 . Основная фундаментальная проблема при этом связана со значительным структурно-химическим несоответствием Si и соединений A_3B_5 , в результате которого либо невозможно избежать генерации дефектов структуры, либо синтезировать активные элементы с заданной стехиометрией и морфологией. Поэтому ведутся поиски прямозонных материалов, которые могли бы быть встроены в Si-матрицу в едином технологическом процессе.

К таким материалам относятся силициды железа. Среди известных силицидов железа α -, β - и γ -фазы [1] полупроводниковыми свойствами и прямозонной структурой может обладать только кристаллическая фаза β -FeSi₂. Этот дисилицид железа является квазипрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 0.86 эВ [2] (что близко к минимуму поглощения в кварцевом оптоволоконном окне), который в случае упругого сжатия кристаллической решетки становится прямозонным полупроводником [3].

В первых экспериментах для построения в интегральном исполнении свето- и фотодиодов, работающих в диапазоне длин волн 1.3–1.6 мкм, были синтезированы тонкопленочные гетеросистемы β -FeSi₂-подложка Si(001) [4] и тройные гетеросистемы со встроенным в активную область p - n -перехода тонким слоем (~1 мкм) дисилицида железа p -Si- β -FeSi₂- n -Si [5]. Однако из-за высокой плотности дефектов структуры и, как следствие, высокой плотности центров безызлучательной рекомбинации достичь требуемых приборных параметров не удалось. Решить эту проблему пытались путем встраивания в активную область кремниевого p - n -перехода не сплошных тонких слоев, а квазипрямозонных нанокристаллов (НК) β -FeSi₂ [6, 7]. Было показано, что электролюминесценция в этих гетеросистемах связана с излучательной рекомбинацией электронов, инжектированных из кремния n -типа, с дырками, находящимися в нанокристаллах β -FeSi₂, и локализованных в области кремниевого p - n перехода. Однако эффективность светоиз-

лучения полученных приборов с НК была недостаточна для использования в оптоволоконных системах по причине малой объемной доли НК и высокой плотности центров безызлучательной рекомбинации, связанных с дефектами структуры. Кроме того, она уменьшалась при комнатной температуре в несколько сот и даже тысяч раз [8] из-за высокой концентрации точечных и линейных дефектов структуры, избавиться от которых можно только отжигом при температуре 900°C, что несовместимо с интегральной технологией.

Для создания высокоэффективных оптоэлектронных устройств на основе НК β -FeSi₂, встроенных в матрицу Si, должны быть решены следующие научно-технологические задачи, касающиеся структурно-морфологических особенностей таких гетеросистем:

– создание однородного распределения НК по размерам при максимально высокой концентрации их в матрице Si. При этом необходимо обеспечить высокое кристаллическое качество как НК β -FeSi₂, так и матрицы Si;

– реализация условий прямого межзонного перехода, так как β -FeSi₂ по своей природе является непрямозонным полупроводником. При этом размер НК β -FeSi₂ должен быть минимально возможным для увеличения силы оптического осциллятора межзонного перехода за счет квантово-размерного ограничения.

Мировой опыт в решении обозначенных задач связан в основном с реализацией механизма самоорганизации, которая является мощным инструментом для получения нанообъектов с заданной дисперсией по размерам. Однако это оказалось применимым только в случае незарощенных НК β -FeSi₂ [9]. Закрытие НК β -FeSi₂ покрывающим слоем Si (т.е. внедрение НК β -FeSi₂ в объем матрицы Si) вызывает ряд негативных последствий: фазовый переход из полупроводникового в металлический силицид железа, коалесценцию НК β -FeSi₂, приводящую к увеличению их размера и к релаксации упругих напряжений, “всплытие” НК к поверхности покрывающего слоя Si [10, 11].

Наиболее полные комплексные исследования, направленные на решение указанных научно-технологических проблем при создании высокоэффективных оптоэлектронных устройств на основе НК β -FeSi₂, встроенных в матрицу Si, выполнены в тесном сотрудничестве Института автоматизации и проблем управления ДВО РАН (ИАиПУ ДВО РАН) с Институтом физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН (ИФП СО РАН) в период с 2007 по 2019 годы [11–20, 25–27]. В настоящей работе систематизирована часть структурных данных, полученных в ИФП СО РАН с помощью аналитической высокоразреша-

ющей электронной микроскопии (ВРЭМ) и касающихся особенностей атомной структуры, морфологии и пространственного распределения НК силицидов железа на поверхности и в кристаллической матрице Si.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гетеросистемы с НК β -FeSi₂ выращивали на подложках, вырезанных из Si-пластин *n*-проводимости с ориентацией (001) и (111), в сверхвысоковакуумной камере фирмы VARIAN [12, 13]. Для получения атомарно-чистой поверхности подложку несколько раз кратковременно (около 1 с) прогревали при температуре 1250°C, вакуум в камере был не хуже 10⁻⁹ Торр. Слои с НК формировали двумя методами: комбинацией реактивной и твердофазной эпитаксии (РЭ + ТФЭ) (М1) и методом твердофазной эпитаксии (ТФЭ) (М2). Выращивали и анализировали трехслойные (Si-силицид–Si-подложка) и многослойные ((Si-силицид) × N–Si-подложка) гетеросистемы, где N – количество циклов формирования НК и последующего эпитаксиального зарастивания их слоями кремния *p*-проводимости. Рост покрывающих слоев Si *p*-проводимости выполнялся методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) при температуре подложки от 600 до 800°C. Толщины этих слоев во всех экспериментах составляли ~100 нм. Железо осаждалось из вольфрамовой спирали на атомарно-чистую поверхность. Скорость осаждения железа составляла 0.0033–0.02 нм/с (0.1 нм Fe соответствует покрытию 1.25 монослоя на поверхности Si(111) или плотности атомов 9.75 × 10¹⁴ см⁻²). Эксперименты по росту были выполнены сотрудниками лаборатории Оптики и электрофизики ИАиПУ ДВО РАН.

Исследования структуры и морфологии НК β -FeSi₂ проводили методом ВРЭМ на микроскопах JEOL-4000EX и FEI-TITAN 80–300 при ускоряющих напряжениях 400 и 300 кВ соответственно. Поперечные срезы по плоскостям (110) для ВРЭМ-исследований препарировали по стандартной методике, включающей в себя шлифовку, полировку и ионное травление на заключительной стадии утонения, а планарные фольги (001) или (111) (*plan-view*) – методом химического струйного травления со стороны подложки. Цифровую обработку экспериментальных ВРЭМ-изображений проводили с использованием коммерческого пакета программ GMS-2.3.2 (Gatan) и разработанных в [14] скриптов для количественного анализа ВРЭМ-изображений. Эпитаксиальные соотношения и параметры решетки НК определяли на основе анализа спектров быстрого преобразования Фурье (БПФ) от отдельных частей ВРЭМ-изображений.

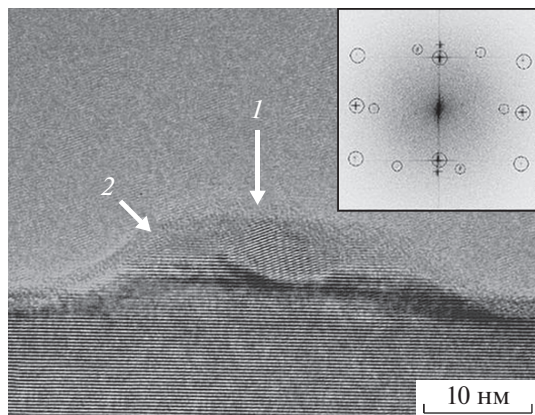


Рис. 1. ВРЭМ-изображение поперечного среза $(11\bar{2})$, на вставке – соответствующий фурье-спектр НК ϵ -FeSi (1) и β -FeSi₂ на поверхности Si(111) (2). На БПФ большие окружности соответствуют рефлексам Si для полюса $[11\bar{2}]$; маленькие – ϵ -FeSi для полюса $[01\bar{1}]$; кресты – β -FeSi₂ для полюса $[0\bar{1}4]$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Начальные стадии формирования дисилицида железа на Si(111). Согласно [15, 16] островки дисилицида железа β -FeSi₂ размером 30–80 нм формируются на атомарно-чистой поверхности Si(111) в процессе реактивной эпитаксии (M1) при толщинах железа 0.2–0.5 нм и скорости осаждения ~0.01 нм/с. В [11, 17] синтез НК силицида железа проводили на атомарно-чистой поверхности Si(111) в процессе ТФЭ (M2) и последующей МЛЭ кремния. Технологическая схема этих экспериментов состояла из следующих операций:

- 1) высокотемпературная очистка поверхности подложки при $T = 1250^\circ\text{C}$;
- 2) МЛЭ кремния для формирования буферного слоя толщиной 100 нм при $T = 750^\circ\text{C}$, оптимальной для гомоэпитаксии Si на поверхности (111) [17];
- 3) осаждение пленки Fe толщиной 0.4 нм при $T = 25^\circ\text{C}$;
- 4) отжиг при $T = 630^\circ\text{C}$ в течение 20 мин для активации ТФЭ β -FeSi₂ [18];
- 5) отжиг при $T = 750^\circ\text{C}$ в течение 90 мин;
- 6) МЛЭ кремния для формирования покрывающего слоя толщиной 25–300 нм при $T = 750^\circ\text{C}$.

В настоящей работе систематизированы данные ВРЭМ о структуре НК силицидов железа на начальных стадиях их синтеза. Впервые обнаружено, что после осаждения Fe (0.4 нм) на подложку Si при комнатной температуре и последующего отжига при $T = 630^\circ\text{C}$ формируются две фазы: β -FeSi₂, примыкающая к подложке Si, и ϵ -FeSi поверх нее. То есть обе фазы могут присутствовать в одном НК (рис. 1). Фаза ϵ -FeSi имеет куби-

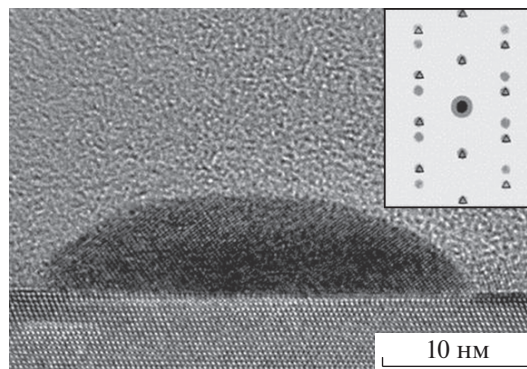
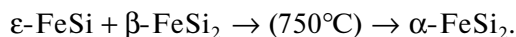


Рис. 2. ВРЭМ-изображение поперечного среза Si($1\bar{1}0$), на вставке – соответствующий фурье-спектр НК α -FeSi₂ на сингулярной поверхности Si(111). На БПФ окружности соответствуют рефлексам Si для полюса $[1\bar{1}0]$; треугольники – α -FeSi₂ для полюса $[0\bar{2}1]$.

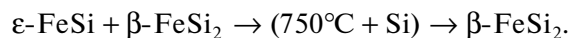
ческую кристаллическую решетку с параметром ячейки $a = 0.4479$ нм (пр. гр. $P2_1/3$). Фаза β -FeSi₂ имеет орторомбическую кристаллическую решетку с параметрами ячейки: $a = 0.9879$, $b = 0.7799$, $c = 0.7838$ нм (пр. гр. $Cmca$).

Отсутствие Si в необходимом количестве затрудняет переход ϵ -FeSi в β -FeSi₂ во время ТФЭ тонкого слоя железа при сравнительно низкой температуре $T = 630^\circ\text{C}$. Увеличение температуры до 750°C без осаждения Si приводит к образованию фазы α -FeSi₂ (рис. 2):



Фаза α -FeSi₂ имеет тетрагональную кристаллическую решетку с параметрами ячейки: $a = b = 0.2684$, $c = 0.5128$ нм (пр. гр. $P4mmm$).

Измерения межплоскостных расстояний на картах БПФ (рис. 2, вставка) обнаруживают деформацию растяжения кристаллической решетки НК α -FeSi₂, величина которой в направлении параметра c составляет ~13%. Этот факт существенно повышает внутреннюю энергию гетеросистемы и делает эту фазу энергетически невыгодной. Поэтому при увеличении температуры до 750°C в присутствии молекулярного потока кремния все НК трансформируются в структуру β -FeSi₂ даже после осаждения всего 25 нм кремния (рис. 3а):



Формирование фазы β -FeSi₂ более предпочтительно с энергетической точки зрения, так как возникают гораздо меньшие деформации кристаллических решеток сопрягаемых материалов. Более подробно деформации НК β -FeSi₂ рассмотрим ниже.

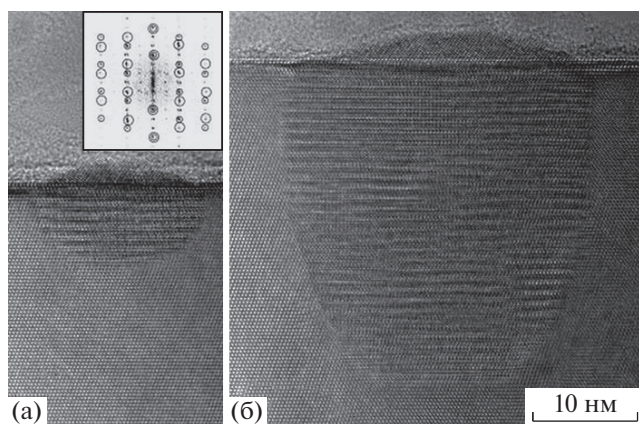


Рис. 3. ВРЭМ-изображения поперечных срезов $\text{Si}(1\bar{1}0)$ НК $\beta\text{-FeSi}_2$, заглубленных в Si-матрицу после напыления покрывающего слоя толщиной 25 (а) и 300 нм (б) и соответствующий фурье-спектр (на вставке). На БПФ большие окружности соответствуют рефлексам Si для полюса $[1\bar{1}0]$; маленькие – $\beta\text{-FeSi}_2$ для полюса $[11\bar{1}]$.

После осаждения 300 нм кремния почти все НК $\beta\text{-FeSi}_2$ практически полностью замурованы в матрицу Si (рис. 3б).

Отметим, что представленные выше результаты касаются формирования НК на сингулярной поверхности $\text{Si}(111)$. Если проводить синтез на вицинальной поверхности $\text{Si}(111)$, отклоненной на $3^\circ\text{--}4^\circ$ вокруг оси $\langle 110 \rangle$, то в аналогичных условиях синтеза методом ТФЭ при $T = 630^\circ\text{C}$ и эффективной толщине пленки Fe около 1 нм, первоначально нанесенной при $T = 25^\circ\text{C}$ на вицинальную поверхность Si (111), первой и единственной фазой силицида железа является фаза $\alpha\text{-FeSi}_2$ [19, 20]. Структурно-морфологические особенности НК $\alpha\text{-FeSi}_2$ на вицинальной поверхности Si представлены на рис. 4.

По данным электронной микроскопии *plan-view* фольг на вицинальной поверхности подложки $\text{Si}(111)$ формируются квазиоднородные НК (наностержни) с анизотропной формой, покрывающие примерно 54–65% площади подложки (рис. 4а). Размер НК в направлении $[1\bar{1}0]$, параллельном оси отклонения подложки от сингулярной поверхности, варьируется от 30 до 230 нм, а в перпендикулярном направлении $[112]$ – от 8 до 30 нм. Линейная плотность вдоль направления $[110]$ варьируется в диапазоне $10\text{--}15\text{ мкм}^{-1}$.

Исследования поперечных срезов показали, что предпочтительными местами зарождения НК являются ступени на поверхности Si-подложки (рис. 4б, 4в). При размере гладкой террасы $\sim 20\text{--}50$ нм формируются НК с поперечным размером 8–12 нм (рис. 4б), а при относительно большом

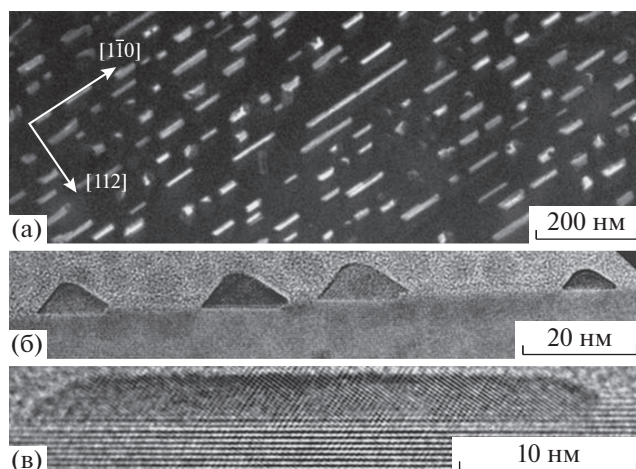


Рис. 4. Нанокристаллы $\alpha\text{-FeSi}_2$ на вицинальной поверхности $\text{Si}(111)$: темнопольное *plan-view* (111) изображение в рефлексе (112) (а); ВРЭМ-изображения поперечных срезов $(1\bar{1}0)$ (б, в).

размере террасы размер НК составляет ~ 30 нм (рис. 4в). В первом случае форма НК в поперечном сечении близка к треугольной с высотой от 3 до 6 нм, во втором случае НК имеют форму вытянутой трапеции высотой ~ 2.5 нм.

Анализ атомной структуры НК подтвердил, что формируются НК $\alpha\text{-FeSi}_2$ с тетрагональной кристаллической решеткой, сопряженной с решеткой Si таким образом, что направления $[0\bar{2}1]\alpha\text{-FeSi}_2 \parallel [1\bar{1}0]\text{Si}$ и плоскости $(112)\alpha\text{-FeSi}_2 \parallel (111)\text{Si}$ (рис. 5). При этом тетрагональная кристаллическая решетка НК сжата примерно на 1.19% в направлении параметров решетки a , b и растянута на $\sim 13\%$ в направлении параметра c . Это приводит к увеличению объема элементарной ячейки на $\sim 10.3\%$.

Важной особенностью гетеросистемы, синтезированной методом ТФЭ, является отсутствие каких-либо переходных слоев между НК и подложкой и следов проникновения Fe в Si-решетку, что ранее обычно наблюдалось для наноразмерных силицидов железа различного состава [21, 22]. Следовательно, образование НК $\alpha\text{-FeSi}_2$ анизотропной формы на вицинальной поверхности $\text{Si}(111)$ обусловлено анизотропией поверхностной диффузии атомов Si вдоль и поперек эшелонов ступеней.

Структурно-морфологические особенности многослойных гетеросистем $(\text{Si}\text{--}\beta\text{-FeSi}_2\text{--}\text{Si}) \times N\text{-Si}(111)$. Одним из способов повышения эффективности светоизлучения оптоэлектронных устройств на основе НК $\beta\text{-FeSi}_2$ является увеличение объемной доли НК в матрице кремния путем синтеза многослойных систем без внесения каких-либо

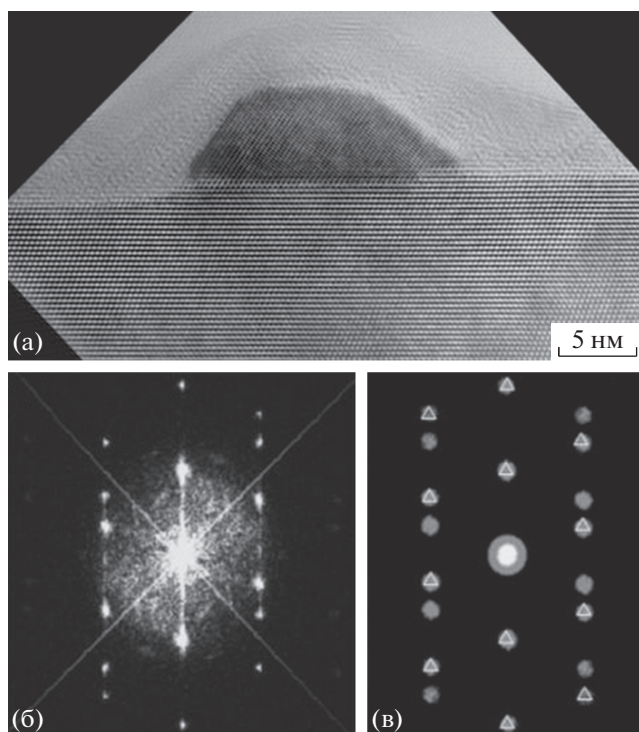


Рис. 5. ВРЭМ-изображение (а), соответствующий фурье-спектр (б) и схема распределения пространственных частот (аналог дифракционных рефлексов) (в) для кристаллических решеток Si (кружки) и α -FeSi₂ (треугольники).

дефектов структуры, создающих дополнительные центры безызлучательной рекомбинации.

Выше приведена последовательность шести технологических операций для формирования одного слоя НК β -FeSi₂, покрытого кремнием. Для формирования многослойной гетеросистемы операции 3–6 повторяются необходимое количество раз.

Отметим различия гетеросистем с НК β -FeSi₂, синтезированных на подложках Si(001) и Si(111). Кристаллическое строение НК в обеих системах одинаково (рис. 6а, 7а), а морфология и их расположение в матрице различны.

При росте на поверхности Si(001) большинство НК имеет вытянутую форму и сопряжено с матрицей кремния по наклонным плоскостям Si{111} (рис. 6). При синтезе на поверхности Si(111) габитус всех НК ориентирован перпендикулярно ростовой поверхности, а боковые грани НК сопрягаются с плоскостями Si{110} (рис. 7). Более подробно сопряжение кристаллических решеток Si и β -FeSi₂ рассмотрим ниже. Отметим, что некоторые НК в матрице Si(111) являются центрами зарождения микродвойниковых ламелей, распространяющихся в матрице Si по наклонным плоскостям {111} и прорастающих на

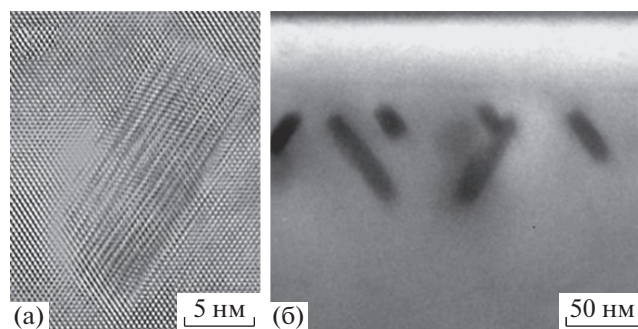


Рис. 6. ВРЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения поперечных срезов Si(110) НК β -FeSi₂ в Si-матрице, синтезированных методом ТФЭ на подложке Si(001).

поверхность гетероструктуры (рис. 7б, 8а). При этом образование микродвойниковых ламелей происходит в системах, выращенных как методом ТФЭ, так и МЛЭ. Пример четырехслойной гетеросистемы с НК β -FeSi₂ показан на рис. 8.

На рис. 8а отчетливо видно, что местами зарождения микродвойниковых ламелей являются некоторые НК.

Еще одна особенность пространственного распределения НК в матрице, визуализируемая на ВРЭМ-изображениях поперечных срезов многослойных гетеросистем, заключается в так называемом эффекте “всплытия” НК. Не все НК локализируются в планарных слоях, в которых они зародились. Часть из них по мере напыления покрывающих слоев Si проникает (“всплывает”) в эти слои. На рис. 8б видно, что НК не формируют четырех четко разделенных слев. Напротив, слои перемешаны, что указывает на перемещение НК в процессе формирования гетеросистемы. Величина “всплытия” зависит от температуры эпитаксии покрывающих слоев Si. Ранее подобное явление наблюдалось только для системы Si/НК–CrSi₂/Si [23]. Процесс “всплытия” НК β -FeSi₂ происходит за счет ускоренной диффузии атомов Si

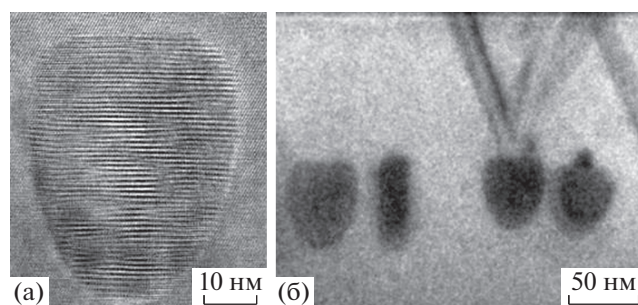


Рис. 7. ВРЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения поперечных срезов Si(110) НК β -FeSi₂ в Si-матрице, синтезированных методом ТФЭ на подложке Si(111).

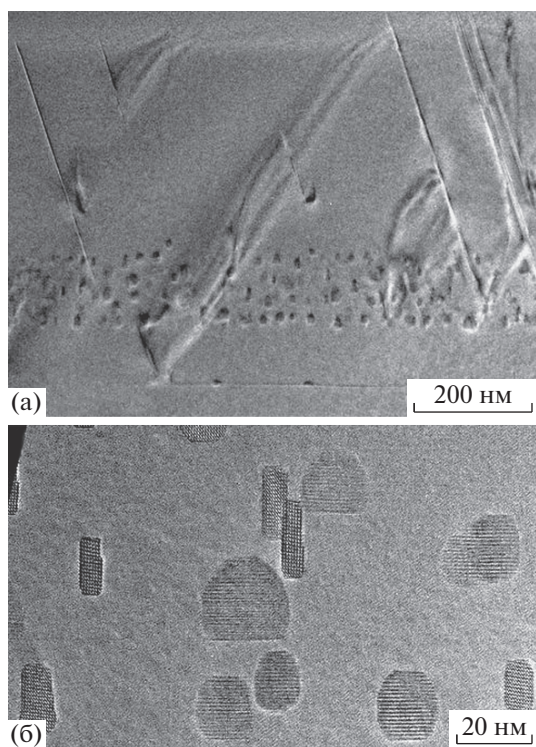


Рис. 8. ПЭМ- (а) и ВРЭМ-изображения (б) поперечных срезов Si($\bar{1}\bar{1}0$) четырехслойной гетеросистемы с НК β -FeSi₂ в Si-матрице, синтезированными методом МЛЭ на подложке Si(111).

по ростовой поверхности и гетерограницам НК–Si. Вследствие этого Si начинает расти под НК β -FeSi₂, продвигая его к поверхности. Установлено, что процесс “всплытия” зависит от ориентации подложки, концентрации дефектов и температуры роста Si.

Наблюдаемые на рис. 8б НК можно поделить на два типа. Нанокристаллы типа 1 – большие широкие НК (рис. 9а). Характерное для них расположение рефлексов на картине БФП представлено на рис. 9б.

Из рисунка видно, что для НК типа 1 выполняются следующие эпитаксиальные соотношения: β -FeSi₂[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$] || Si($\bar{1}\bar{1}0$) и β -FeSi₂($2\bar{2}0$) || Si(111). Такие эпитаксиальные соотношения обычно наблюдаются только для НК β -FeSi₂, встроенных в Si(111) при ТФЭ [11]. Для НК β -FeSi₂, растущих на поверхности Si(111) при МЛЭ, характерны иные эпитаксиальные соотношения [24]. Из анализа межплоскостных расстояний, указанных на картине БФП на рис. 9б, получены постоянные кристаллической решетки НК типа 1: $a = 10.458$, $b = 7.799$, $c = 7.643$ Å. Поскольку для релаксированного кристалла β -FeSi₂ постоянные решетки $a = 9.863$, $b = 7.791$, $c = 7.833$ Å, можно констатировать, что рассматриваемый НК β -FeSi₂ в на-

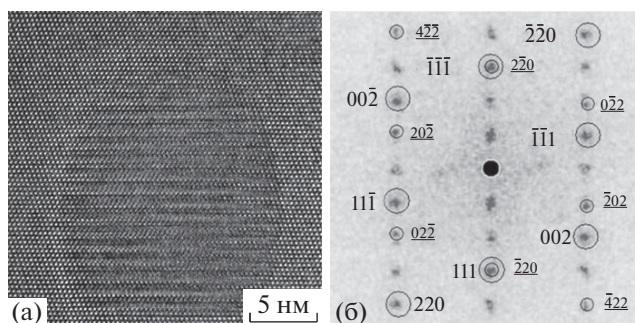


Рис. 9. ВРЭМ-изображение НК β -FeSi₂ типа 1 (а) и соответствующий фурье-спектр пространственных частот (б). Подчеркнутым курсивом выделены рефлексы, соответствующие β -FeSi₂, без подчеркивания – Si.

правлении β -FeSi₂[100] растянут на 6.03%, в направлении β -FeSi₂[010] растянут на 0.1% и сжат на 2.42% в направлении β -FeSi₂[001].

Нанокристаллы типа 2 – длинные узкие НК, размер которых в направлении роста в несколько раз больше их ширины. Типичное ВРЭМ-изображение такого НК представлено на рис. 10а, соответствующий спектр пространственных частот БФП – на рис. 10б.

Из анализа картины БФП установлены эпитаксиальные соотношения между НК β -FeSi₂ типа 2 и матрицей кремния: β -FeSi₂[001] || Si($\bar{1}\bar{1}0$) и β -FeSi₂($2\bar{2}0$) || Si(111). Согласно [24] такие эпитаксиальные соотношения наблюдаются для НК β -FeSi₂, растущих на поверхности Si(111). Для НК β -FeSi₂, встроенных в Si(111), они наблюдаются впервые. По-видимому, такой НК β -FeSi₂ при встраивании в Si-матрицу сохранил ориентацию, которая была у него на поверхности Si(111).

Для НК β -FeSi₂ типа 2 (рис. 10а) из картины БФП определены межплоскостные расстояния и вычислены постоянные решетки: $a = 10.597$, $b =$

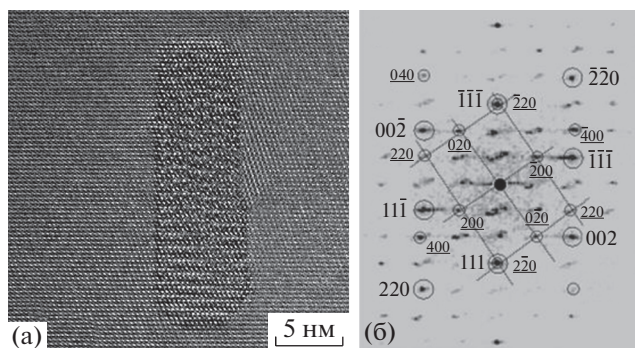


Рис. 10. ВРЭМ-изображение НК β -FeSi₂ типа 2 (а) и соответствующий фурье-спектр пространственных частот (б).

$= 7.667 \text{ \AA}$. Третью постоянную решетки для оси зоны $\beta\text{-FeSi}_2[001]$ определить невозможно, так как в этом случае она перпендикулярна плоскости ВРЭМ-изображения. Поэтому можно установить деформацию рассматриваемого НК $\beta\text{-FeSi}_2$ для двух направлений. В направлении $\beta\text{-FeSi}_2[100]$ рассматриваемый НК растянут на 7.44% и сжат на 1.59% в направлении $\beta\text{-FeSi}_2[010]$.

С помощью данных ВРЭМ и фотолюминесценции в [25, 26] были выполнены расчеты электронной структуры НК $\beta\text{-FeSi}_2$. Установлено, что фундаментальный переход из непрямозонного в прямозонное электронное состояние связан с упругой деформацией кристаллической решетки НК $\beta\text{-FeSi}_2$ диаметром более ~ 10 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Методом ВРЭМ детально изучены все стадии трансформации кристаллической структуры нанокристаллов силицида железа на атомарно-чистой сингулярной поверхности Si(111) при варьировании условий синтеза. Установлено, что в результате твердофазной эпитаксии тонких слоев железа (0.4 нм при 630°C) образуются НК со структурой $\epsilon\text{-FeSi}$ и $\beta\text{-FeSi}_2$. Эти фазы часто сосуществуют в одних и тех же НК. Дополнительный отжиг при 750°C в течение 90 мин приводит к превращению НК $\epsilon\text{-FeSi}$ и $\beta\text{-FeSi}_2$ в НК $\alpha\text{-FeSi}_2$. Если проводить такой отжиг в потоке атомов Si, то все НК трансформируются в НК со структурой $\beta\text{-FeSi}_2$.

Показано, что при синтезе на вицинальной поверхности Si(111), отклоненной на $3^\circ\text{--}4^\circ$ вокруг оси $\langle 110 \rangle$ методом ТФЭ при $T = 630^\circ\text{C}$ и эффективной толщине пленки Fe около 1 нм, первоначально нанесенной при $T = 25^\circ\text{C}$ на вицинальную поверхность Si(111), первой и единственной фазой силицида железа является фаза $\alpha\text{-FeSi}_2$ [19, 20]. Установлены структурно-морфологические особенности НК $\alpha\text{-FeSi}_2$ на этой вицинальной поверхности.

Исследованы морфология и пространственное распределение НК $\beta\text{-FeSi}_2$ в многослойных гетеросистемах, сформированных на Si(001) и Si(111). Обнаружены два типа НК $\beta\text{-FeSi}_2$, различающихся анизотропией формы и характером сопряжения с матрицей кремния. Средний размер НК типа 1 в зависимости от условий синтеза варьируется примерно от 15 до 25 нм во всех направлениях, а НК типа 2 имеют размер в направлении роста ~ 20 нм, а ширину ~ 5 нм. Выполнены оценки упругих деформаций НК $\beta\text{-FeSi}_2$ обоих типов. Установлено, что кристаллическая решетка НК типа 1 растянута в направлениях [100] и [010] примерно на 3% и сжата в направлении [001] на 1%. Для НК типа 2 характерно растяжение кристал-

лической решетки в направлении [100] примерно на 7.0% и сжатие в направлении [010] на 1.6%.

Результаты ВРЭМ-исследований были использованы в ИАиПУ ДВО РАН при разработке и создании тестовых диодных структур на основе многослойных гетеросистем $p\text{-Si}\text{--}\text{НК } \beta\text{-FeSi}_2\text{--}n\text{-Si}$ [27]. Квантовая эффективность этих диодов при нулевом смещении составила $\sim 0.2\%$, а удельная обнаружительная способность $1.2 \times 10^9 \text{ см}^2/\text{Вт}$ на длине волны 1300 нм при комнатной температуре. В режиме лавинного пробоя чувствительность доходила до 20 мА/Вт за счет пятикратного усиления. Кроме этого, анализ спектральных данных показал, что встроенные в обедненную область $p\text{--}n$ -перехода НК $\beta\text{-FeSi}_2$ расширяют спектральную чувствительность диодов вплоть до 1700 нм и увеличивают ток фотопроводимости более чем на 2 порядка величины по сравнению с обычными кремниевыми $p\text{--}n$ -переходами, что является мировым достижением в области Si-фотодетекторов на данную область спектра.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИАиПУ ДВО РАН Н.Г. Галкину, Д.Л. Горошко, Е.А. Чусовитину, А.В. Шевлягину за актуальную постановку задач, обеспечение уникальными объектами исследований и плодотворное обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 19-72-30023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smith R.A.* // Semiconductors. Cambridge: Cambridge University, 1978. 170 p.
2. *Bost M.C., Mahan J.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 2034. <https://doi.org/10.1063/1.341735>
3. *Miglio L., Malegori G.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 3. P. 1448. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.1448>
4. *Izumi S., Shaban M., Promos N. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 032107. <https://doi.org/10.1063/1.4789391>
5. *Suzuno M., Koizumi T., Suemasu T.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 213509. <https://doi.org/10.1063/1.4789391>
6. *Suemasu T., Ugajin Y., Murase S. et al.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 124506. <https://doi.org/10.1063/1.2749200>
7. *Spinella C., Coffa S., Bongiorno C. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 173. <https://doi.org/10.1063/1.125693>
8. *Ishimaru M., Omae K., Bae I.-T. et al.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 113. <https://doi.org/10.1063/1.2201729>
9. *Lal C., Dhunna R., Dhaka R.S. et al.* // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2010. V. 12. № 2. P. 17710.

10. *Sakane S., Isogawa M., Watanabe K. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2017. V. 35. № 4. P. 041402. <https://doi.org/10.1116/1.4984107>
11. *Chusovitin E.A., Goroshko D.L., Dotsenko S.A. et al.* // JJAP Conf. Proc. 2017. V. 5. P. 011401. <https://doi.org/10.7567/JJAPCP.5.011401>.
12. *Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Полярный В.О. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. № 9. С. 1085.
13. *Galkin N.G., Goroshko D.L., Polyarnyi V.O. et al.* // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 7805. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.04.019>
14. *Гутаковский А.К., Чувилин А.Л., Song S. A.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 10. С. 1464. <https://doi.org/10.3103/S1062873807100267>
15. *Dotsenko S.A., Galkin N.G., Koval' L.V. et al.* // J. Surf. Sci. Nanotech. 2006. V. 4. P. 319. https://doi.org/10.1142/9789812701947_0070
16. *Wang L., Lin C., Shen Q. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. P. 3453. <https://doi.org/10.1063/1.113385>
17. *Zeindl H.P., Fuenzalida V., Messarosch J. et al.* // J. Cryst. Growth. 1987. V. 81. P. 231. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(87\)90397-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(87)90397-6)
18. *Raunau W., Niehus H., Comsa G.* // Surf. Sci. Lett. 1993 V. 284. P. L375. [https://doi.org/10.1016/0167-2584\(93\)90960-Q](https://doi.org/10.1016/0167-2584(93)90960-Q)
19. *Galkin K.N., Goroshko D.L., Chusovitin E.A. et al.* // Proceedings of ASCO-NANOMAT 2018, FEFU, Vladivostok, Russia, 2018. P. 140.
20. *Galkin N.G., Galkin K.N. Dotsenko S.A. et al.* // Key Engineering Materials, 2019806 KEM, P. 30. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.806.30>.
21. *Das D., Mahato J.C., Bisi B. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105 P. 191606. <https://doi.org/10.1063/1.4901815>
22. *Peng Zu-Lin, Liang S., Deng Luo-Genv* // Chin. Phys. Lett. 2009 V. 26. P. 127301. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/26/12/127301>
23. *Galkin N.G., Chusovitin E.A., Dozsa L. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256. P. 7331. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.05.025>
24. *Migas D.B., Miglio L.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 11063. V. 62. P. 11063. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB>
25. *Shevlyagin A.V., Goroshko D. L., Chusovitin E. A et al.* // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. P. 113101. <https://doi.org/10.1063/1.4978372>
26. *Shevlyagin A.V., Goroshko D.L., Chusovitin E.A. et al.* // Proceedings of International Conference on Metamaterials and Nanophotonics (METANANO-2017), AIP Conf. Proc. 1874, 030007-1–030007-5. <https://doi.org/10.1063/1.4998036>.
27. *Shevlyagin A.V., Goroshko D.L., Chusovitin E.A. et al.* // Sci. Rep. 2015. V. 10. V. 5. P. 14795. <https://doi.org/10.1038/srep14795>