

УДК 537.311.322

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СИЛИЦИДЫ: СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

А.Б. ФИЛОНОВ, Л.И. ИВАНЕНКО, Д.Б. МИГАС, В.Л. ШАПОШНИКОВ,
А.В. КРИВОШЕЕВА, А.Е. КРИВОШЕЕВ, В.Е. БОРИСЕНКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

*INFN and Dipartimento di Scienza dei Materiali, Universita di Milano-Bicocca
via Cozzi 53, 20125 Milano, Italy*

*Leibniz-Institute of Solid State and Materials Research
POB 27 01 16, D 01171 Dresden, Germany*

Поступила в редакцию 19 ноября 2003

В обзоре обобщены результаты теоретических расчетов и экспериментальных исследований электронных, оптических и транспортных свойств полупроводниковых силицидов за последние годы. Представлены новые сведения о свойствах систем β -FeSi₂, ReSi_{1,75}, Ru₂Si₃, а также обнаруженной недавно фазы RuSi₂. Даны рекомендации по практическому использованию полупроводниковых силицидов в современной электронике.

Ключевые слова: полупроводниковые силициды, зонная структура, оптические и транспортные свойства.

Полупроводниковые силициды вот уже более десяти лет являются объектом исследования в Центре нанoeлектроники и новых материалов нашего университета. Интерес к этим материалам стимулируется их хорошей технологической совместимостью с кремнием и возможностью выбора среди них полупроводников с шириной запрещенной зоны от 0,07 до ~ 2 эВ, что делает их перспективными для изготовления практически всех полупроводниковых приборов. Вместе с этим использование полупроводниковых силицидов в электронике пока ограничено экспериментами по их применению в фотоэлектрических и термоэлектрических преобразователях, светоизлучающих структурах. Сдерживающим фактором является недостаточная изученность их свойств. В связи с этим целью наших научных изысканий стало исследование фундаментальных электронных и оптических свойств полупроводниковых силицидов. Данный обзор обобщает проведенные нами теоретические расчеты и эксперименты с акцентом на результаты, полученные после публикации нашей монографии [1].

Электронные и оптические свойства полупроводниковых силицидов

Основные расчеты зонной структуры и оптических свойств проводились в рамках теории функционала электронной плотности с использованием современных квантово-механических методов: метода линейной комбинации маффин-тин орбиталей (ЛМТО) и метода присоединенных плоских волн (ППВ). Детали расчетов приведены в оригинальных работах [2-14]. К основным результатам расчетов, представленных ниже, можно отнести: определение общего характера зонной структуры и характеристику основных переходов в районе уровня

Ферми; анализ волновых функций соответствующих экстремальных (минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны) энергетических состояний в некоторых точках высокой симметрии зоны Бриллюэна; общий характер зависимости от энергии мнимой (ε_2) и действительной (ε_1) части диэлектрической функции; определение других важных оптических характеристик соединений. Для силицидов некоторых металлов также будут приведены данные по изоструктурным им германидам с последующим обсуждением свойств новых перспективных тройных и четверных соединений на базе данных материалов.

Дисилициды хрома ($CrSi_2$), молибдена ($MoSi_2$), вольфрама (WSi_2). $CrSi_2$ и изоструктурные метастабильные фазы $MoSi_2$ и WSi_2 принадлежат к пространственной группе D_6 гексагональной структуры с параметрами решетки a и c , равными 0,4431, 0,6364; 0,4642, 0,6529; и 0,4610, 0,6415 нм для силицидов хрома, молибдена и вольфрама соответственно. Максимум валентной зоны расположен в точке L , в то время как минимум зоны проводимости находится в точке M зоны Бриллюэна. Величины прямого перехода в точке L для всех трех соединений имеют один порядок и составляют 0,41, 0,36 и 0,43 эВ для $CrSi_2$, $MoSi_2$ и WSi_2 соответственно. В то же время величина непрямого перехода существенно ниже для дисилицидов молибдена и вольфрама по сравнению с дисилицидом хрома. Соответствующие значения равны 0,29 эВ для $CrSi_2$ и 0,07 эВ для $MoSi_2$ и WSi_2 . Таким образом, все исследуемые материалы относятся к классу узкозонных полупроводников. Анализ плотности электронных состояний показал, что вблизи уровня Ферми преобладают d -компоненты металла, в то время как вблизи дна валентной зоны — s - и p -орбитали кремния. Из этого можно заключить, что прямой переход в точке L , образованный в основном d -электронами металла, будет обладать низкой интенсивностью [2-4].

Расчитанные оптические свойства дисилицида хрома хорошо коррелируют с результатами других теоретических и экспериментальных работ. Значение статической диэлектрической проницаемости для дисилицида хрома равно 26,6. Малая величина ε_2 и, как следствие, осцилляторная сила межзонных переходов вблизи запрещенной зоны не позволяют говорить о применимости данного материала в качестве излучающего элемента. Однако, поскольку ширина запрещенной зоны $CrSi_2$ соответствует длине волны излучения в 4,3 мкм, он может применяться в качестве фотодетекторов ИК излучения с длиной волны, большей этого значения.

Силицид рения ($ReSi_{1,75}$). Устойчивая фаза полупроводникового силицида рения имеет стехиометрический состав $ReSi_{1,75}$ и обладает триклинной решеткой с пространственной группой $P1$ со следующими параметрами: $a = 0,3138$, $b = 0,312$, $c = 0,767$ нм и $\alpha = 89,90^\circ$. Данное соединение характеризуется непрямым переходом 0,16 эВ, где максимум валентной зоны находится в точке Γ , а минимум зоны проводимости — в точке S (рис. 1).

Первый прямой переход, равный 0,30 эВ, расположен в точке S . Наши результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными оптических и электрофизических измерений.

Минимум зоны проводимости в точке S в основном характеризуется d -электронами рения (60 %) с добавкой p - (27 %) и d - (11 %) электронов кремния. Максимум валентной зоны в точке Γ практически полностью определяется d -электронами рения (90 %). В противовес этому максимум валентной зоны в точке S лишь на 25 % состоит из d -электронов рения с добавкой 14 % p -электронов рения с основным вкладом (41 %) p -состояний кремния. На основании этого сделан вывод о том, что оптический переход в точке S не будет запрещен в дипольном приближении [5-7].

Расчет оптических свойств силицида рения $ReSi_{1,75}$ показал анизотропию оптических функций по оси поляризации света c по сравнению с осями a и b . Соединение обладает крайне низким значением ε_2 (менее 10 % от максимального значения) в области переходов между экстремумами зон, которое начинает возрастать после 1 эВ и имеет максимум лишь на уровне 4 эВ, что соответствует переходам между более удаленными состояниями с низким значением осцилляторной силы. Однако, обладая непрямым переходом в 0,16 эВ, $ReSi_{1,75}$ может быть использован для проектирования детекторов излучения ИК диапазона с длиной волны, большей 8 мкм, что подтверждено на практике.

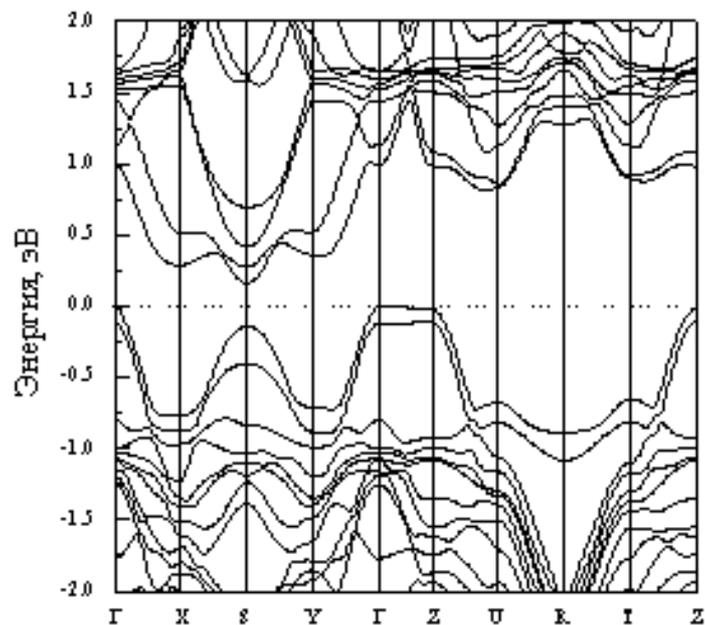


Рис. 1. Зонная структура силицида рения $\text{ReSi}_{1.75}$

Дисилициды железа ($\beta\text{-FeSi}_2$) и осмия (OsSi_2). Полупроводниковая фаза $\beta\text{-FeSi}_2$ принадлежит к пространственной группе $Cmca$ орторомбической кристаллической структуры с постоянными решетки $a = 0,9863$, $b = 0,7791$, $c = 0,7833$ нм. Расчеты проводились для ее базоцентрированной модификации [8-10]. Полученный энергетический спектр дисилицида железа вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна представлен на рис. 2.

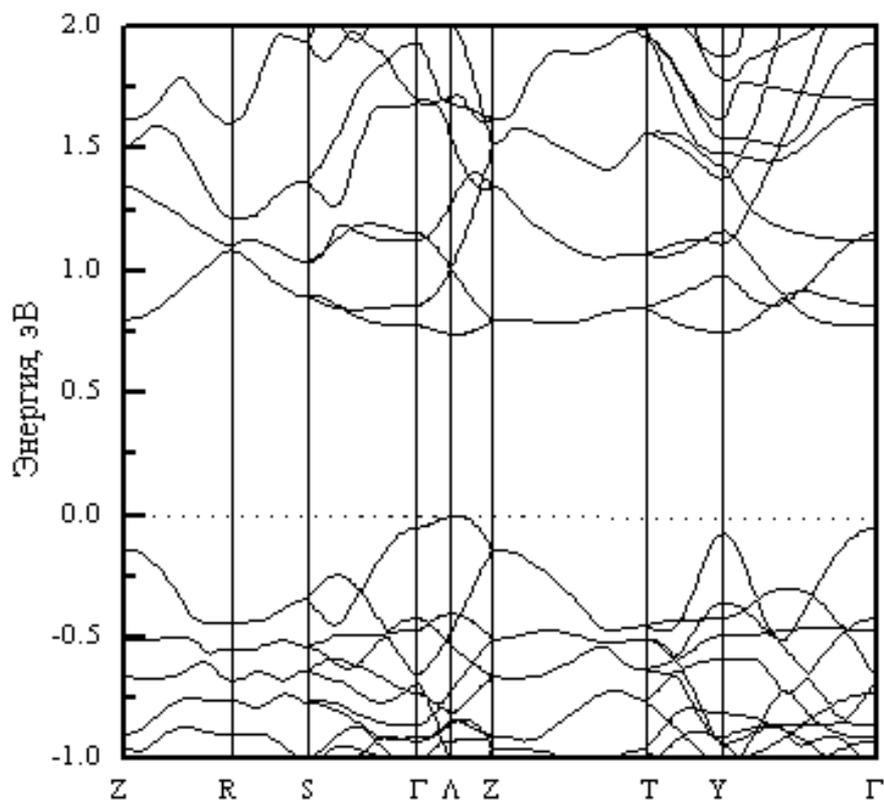


Рис. 2. Зонная структура $\beta\text{-FeSi}_2$

Как видно из зонной диаграммы, дисилицид железа характеризуется прямым переходом, равным 0,74 эВ, который находится в Λ точке, что является серединой отрезка Γ -Z. К особенностям данного энергетического спектра можно отнести второй прямой переход в точке Y , величина которого составила 0,83 эВ.

Более детальный анализ экстремумов зон показал, что минимум зоны проводимости смещен из Λ точки. Энергетическая разница (между точкой Λ и глобальным минимумом) составила всего лишь несколько мэВ. Такая разница уже сравнима с погрешностью, даваемой самим методом, поэтому в данном случае можно констатировать лишь то, что в окрестности Λ точки дисперсия первой зоны проводимости очень мала. Еще одной особенностью полученного энергетического спектра дисилицида железа можно назвать двухдолинную структуру как валентной зоны, так и зоны проводимости.

Анализ орбитального состава волновых функций в экстремумах зон показал, что собственные состояния в минимумах зоны проводимости практически полностью характеризуются d -электронами атомов железа. Максимум валентной зоны в точке Λ также определен Fe- d -состояниями. Таким образом, прямой переход в точке Λ , равный 0,74 эВ, запрещен в дипольном приближении, а особенности, наблюдаемые при исследовании оптических характеристик в районе 0,73-0,76 эВ, можно интерпретировать как область, где перекрываются прямые и непрямые переходы с малой интенсивностью в окрестности точки Λ . Характер волновых функций в точке Y для валентной зоны (по отношению к Λ точке) существенно изменился, так как вес p -состояний атомов железа и кремния значительно возрос. В данном случае вероятность оптического перехода достаточно высока и можно сделать вывод, что данный прямой переход 0,83 эВ, находящийся в Y точке, идентифицировался в экспериментальных работах как прямой.

На рис. 3 представлены ε_2 и ε_1 в сравнении с экспериментальными данными для эпитаксиальной пленки с ориентацией [100].

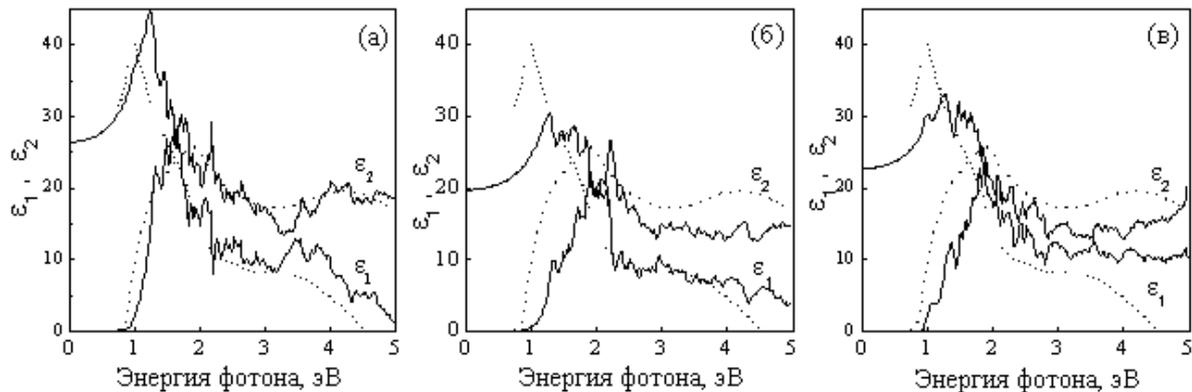


Рис. 3. Реальная и мнимая части диэлектрической функции (ε_1 и ε_2) для β -FeSi₂

Полученные результаты свидетельствуют о наличии двух областей межзонных переходов с высокой интенсивностью, обусловленных главным образом p - d -переходами электронов между валентной зоной и зоной проводимости как в атомах железа, так и кремния. Первая область находится в районе 1,7 эВ, а вторая, соответствующая диапазону энергий около 4,1 эВ, является следствием эффекта анизотропии оптических свойств дисилицида железа и наблюдается только для [100] ориентированных эпитаксиальных пленок и монокристаллов.

Проведено моделирование электронных свойств дисилицида осмия изоструктурного β -FeSi₂ (постоянные решетки $a = 1,014$, $b = 0,811$, $c = 0,822$ нм) [11, 12]. Обнаружено, что данное соединение характеризуется непрямым переходом 0,95 эВ между максимумом валентной зоны в точке Λ и минимумом зоны проводимости в точке Y . В отличие от дисилицида железа, где наблюдались два прямых перехода в точках Λ и Y , причем первый из них был закрыт в дипольном приближении, в OsSi₂ существует только один прямой переход в точке Y , равный 1,14 эВ, который разрешен в дипольном приближении.

Теоретически полученное значение 0,95 эВ несколько меньше экспериментального – $1,4 \pm 0,1$ эВ. Это можно объяснить влиянием так называемых корреляционных эффектов. Хорошо известно, что методы функционала электронной плотности производят недооценку энергетических зазоров. Однако в случае с дисилицидом железа было достигнуто довольно хорошее соответствие (по крайней мере, разница оказалась около 40 мэВ) между экспериментально полученными и теоретически вычисленными значениями. Данный эффект объясняется тем, что соответствующие волновые функции в точках экстремумов зон были в основном определены *d*-электронными состояниями атомов железа и подвержены практически одинаковому корреляционному сдвигу. Для дисилицида осмия существенен вклад и других электронных состояний (*Si-p*, *Si-d*, *Os-p*) в характер волновых функций в энергетическом диапазоне возле запрещенной зоны (главным образом первой зоны проводимости).

Таким образом, на базе представленных результатов можно сделать вывод, что характер перехода тройных соединений $(\text{Fe}_x\text{Os}_{1-x})\text{Si}_2$ будет изменяться от квазипрямозонного ($\beta\text{-FeSi}_2$) к непрямозонному (OsSi_2) с варьруемой шириной запрещенной зоны от 0,73 до 0,95 эВ. Первый разрешенный оптический переход со значительной осцилляторной силой существует в точке *Y* в диапазоне от 0,87 до 1,14 эВ.

Силициды рутения (Ru_2Si_3) и осмия (Os_2Si_3). Силицид рутения Ru_2Si_3 , а также изоструктурный ему германид рутения Ru_2Ge_3 принадлежат к орторомбической структуре *Pbcn* с постоянными решетки $a = 1,1057$, $b = 0,8934$, $c = 0,5533$ нм для Ru_2Si_3 и $a = 1,1436$, $b = 0,9238$, $c = 0,5716$ нм для Ru_2Ge_3 [13]. Зонный спектр Ru_2Si_3 вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна представлен на рис. 4.

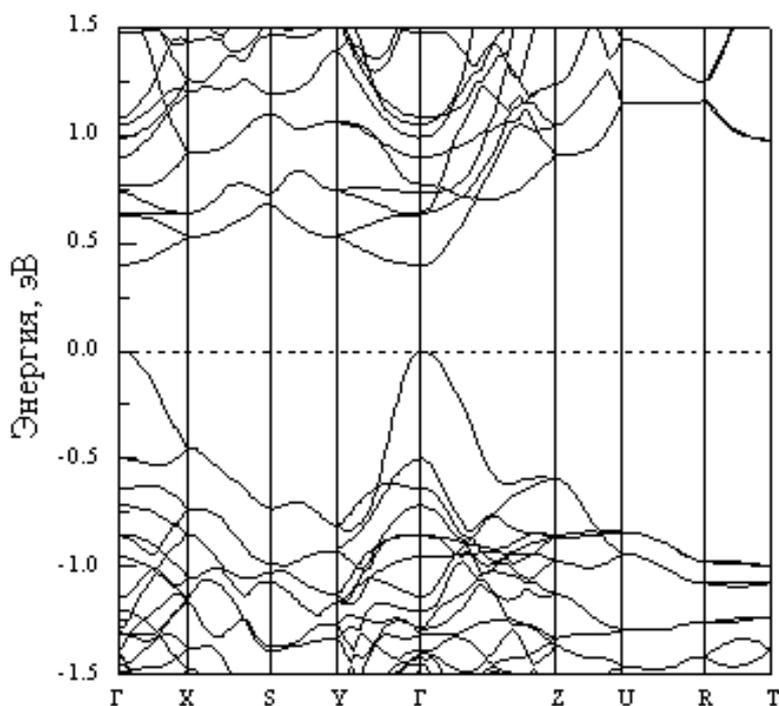


Рис. 4. Зонная структура силицида рутения Ru_2Si_3

Силицид рутения характеризуется прямым переходом в точке Γ с величиной 0,41 эВ, что хорошо согласуется с результатами теоретических расчетов других авторов. Качественно представленная зонная структура практически совпадает с аналогичными, полученными в рамках методов ЛППВ и ЛМТО. Анализ орбитального состава экстремумов зон в точке Γ показал, что собственные состояния минимума зоны проводимости в основном определяются *d*-электронами рутения. Особенностью также является то, что максимум валентной зоны характеризуется заметным вкладом *p*-электронов кремния, который достигает 51 %. В отличие от гексагональных дисилицидов металлов шестой группы, где экстремумы зон практически полностью определяются *d*-электронами металла, в Ru_2Si_3 , как и в $\text{ReSi}_{1,75}$, существенную роль иг-

рают p -электроны кремния. Это говорит о возможности влияния обменно-корреляционных эффектов и, как следствие, некоторой недооценке ширины запрещенной зоны методом ЛМТО по сравнению с экспериментальными данными.

В области переходов между экстремумами зон значение мнимой части диэлектрической функции остается очень малым и начинает возрастать после 1 эВ с максимумами на уровне 2,0 и 4,2 эВ и минимумом на уровне 3,3 эВ. Эти данные хорошо коррелируют с экспериментальными результатами. На основании спектра действительной части диэлектрической функции определено значение статической диэлектрической проницаемости ϵ_0 , которое составило 16,5.

Германид рутения Ru_2Ge_3 характеризуется непрямым переходом с величиной 0,31 эВ. Максимум валентной зоны расположен в точке Γ , в то время как минимум зоны проводимости по сравнению с изоструктурным силицидом сместился в точку Y . Величина первого прямого перехода в этом соединении в точке Γ составила 0,33 эВ. Первая зона проводимости в точке Y практически плоская в направлениях Γ - Y и Γ - X . Поскольку разница между собственными значениями прямого и непрямого перехода в Ru_2Ge_3 составляет всего 0,02 эВ, что сравнимо с погрешностью метода, то нельзя однозначно определить характер этого соединения и можно говорить о квазипрямозонном полупроводнике.

Качественно результаты, полученные для двух изоструктурных соединений осмия Os_2Si_3 и Os_2Ge_3 , подобны приведенным выше с соответственно значительно большими величинами ширины запрещенной зоны [14].

Таким образом, показано, что изоструктурные силициды (германиды) рутения и осмия являются прямозонными (квазипрямозонными) полупроводниками соответственно с шириной запрещенной зоны 0,41 (0,3) и 0,95 (0,9) эВ. Приведенные данные отвечают общей тенденции, обозначая, что германиды имеют меньшую ширину запрещенной зоны по сравнению с изоструктурными им силицидами для одного и того же металла. Кроме того, необходимо отметить, что на базе тройных и четверных соединений указанных металлов возможно получение новых полупроводниковых материалов с широко варьируемой шириной запрещенной зоны.

Новое бинарное соединение в системе рутений-кремний: RuSi_2

До сих пор считалось, что в системе рутений-кремний среди фаз, обогащенных кремнием, существует только одно соединение, а именно Ru_2Si_3 [15]. Сравнение фазовых диаграмм систем Ru-Si и Os-Si показало, что моносилицидная MeSi и обогащенная кремнием Me_2Si_3 фазы существуют для обоих соединений, в то время как дисилицид MeSi_2 ($\text{Me}=\text{Ru}, \text{Os}$) отсутствует в случае с рутением. Это несколько необычно, если принять во внимание, что ковалентные радиусы атомов рутения и осмия практически равны и эти соединения показывают 100%-ную растворимость. Приемлемое объяснение этого факта состоит в том, что RuSi_2 является метастабильной фазой и его синтез представляет определенную сложность. Недавно нами были обнаружены однофазные включения дисилицида рутения RuSi_2 размером около 500 нм в монокристаллах Ru_2Si_3 , выращенных посредством зонной плавки [16].

Поскольку вследствие малого размера преципитатов их структурные характеристики не анализировались, было проведено компьютерное моделирование их свойств с использованием методов псевдопотенциала и присоединенных плоских волн. Были проанализированы три структурных типа по аналогии с FeSi_2 : тетрагональная ($P4/mmm$) α -фаза, орторомбическая ($Cmca$) β -фаза и кубическая ($Fm3m$) γ -фаза с 3, 24 и 3 атомами в ячейке соответственно [17].

Рассчитанные плотности электронных состояний (ПЭС) представлены на рис.5.

Очевидно, что α - и γ -фазы должны демонстрировать металлический характер подобно аналогичной FeSi_2 -фазе [18]. Отличительной особенностью ПЭС является то, что в случае α - RuSi_2 уровень Ферми соответствует минимуму состояний, в то время как для γ - RuSi_2 он расположен в локальном максимуме. Полные ПЭС β -фазы говорят о том, что это должен быть полупроводник с шириной запрещенной зоны порядка 0,5 эВ.

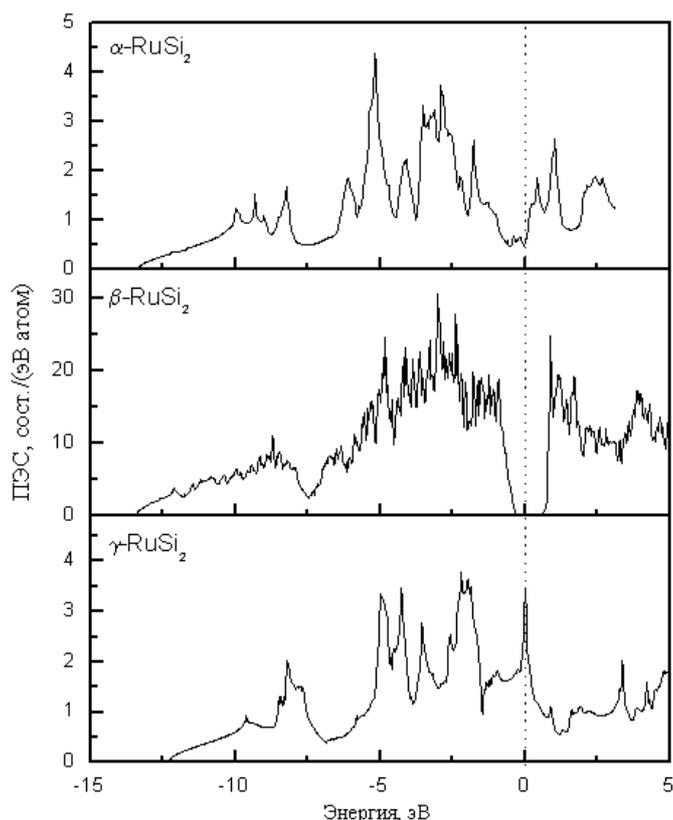


Рис. 5. Полные плотности электронных состояний дисилицида рутения

Транспортные свойства

Не менее важным как для расширения знаний о явлениях переноса заряда и энергии в полупроводнике, так и с точки зрения практического применения полупроводниковых силицидов в микроэлектронике является исследование транспортных свойств носителей заряда. Основные закономерности поведения носителей заряда в полупроводниковых силицидах могут быть сформулированы следующим образом.

Основными носителями заряда в полупроводниковых силицидах являются дырки [1]. Природа дефектов, ответственных за *p*-тип проводимости, остается неизвестной. Переход к *n*-типу проводимости возможен при легировании материала элементом с большим числом *d*-электронов у примесного металла. При этом *энергия активации* большинства примесей *n*- и *p*-типа варьируется в пределах 0,05-0,14 эВ.

Зависимость *электропроводности* полупроводниковых силицидов от температуры можно разделить на три интервала, типичных для примесных полупроводников: низкотемпературную область примесной проводимости, возникающей вследствие ионизации примесных атомов; область истощения примесей, в которой все примесные атомы ионизированы, но еще не происходит заметного возбуждения собственных носителей; высокотемпературную область собственной проводимости.

Все электрические параметры полупроводниковых силицидов, в том числе температура перехода к собственной проводимости, существенно зависят от их кристаллической структуры. Значение *электросопротивления* при комнатной температуре для поликристаллических пленок на порядок выше, чем значение этого параметра для монокристаллов. К примеру, сопротивление поликристаллических слоев дисилицида железа β -FeSi₂ составляет 0,5-1,0 Ом·см, а монокристаллов, выращенных методом химического транспорта, — 0,1 Ом·см [19, 20]. *Концентрации носителей заряда* относительно велики и лежат в области 10^{18} - 10^{20} см⁻³ для поликристалли-

ческих пленок, будучи на порядок меньше для монокристаллических образцов. Следует отметить, что речь идет о так называемых "комнатных" величинах. Концентрация носителей заряда при низких температурах значительно ниже и составляет для $\beta\text{-FeSi}_2$ 10^{15} см^{-3} при 70 К [19].

Эффект анизотропии транспортных свойств между a и c направлениями кристаллической решетки зафиксирован нами экспериментально для полупроводникового силицида рения [21]. Объяснение данному феномену было получено в результате расчета зонной структуры данного силицида, когда было показано, что значение эффективной массы электрона в направлении a в несколько раз превышает ее значение в направлении c [22].

Одним из важнейших параметров, определяющих транспортные свойства полупроводниковых материалов, является *подвижность носителей заряда*. Экспериментально ее можно получить с помощью измерений Холл-эффекта, кроме того, рассчитать теоретически, если известны основные *механизмы рассеяния*. До сих пор нам не удалось получить образцы с подвижностью, превышающей $40 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ($\beta\text{-FeSi}_2$), хотя в литературе можно встретить гораздо большие значения данного параметра, вплоть до $370 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ($\text{ReSi}_{1.75}$) [18]. Температурная зависимость подвижности, исследованная нами экспериментально и рассчитанная теоретически, приведена на рис.6 для монокристаллов полупроводниковых силицидов железа, рения и рутения [19, 22-25].

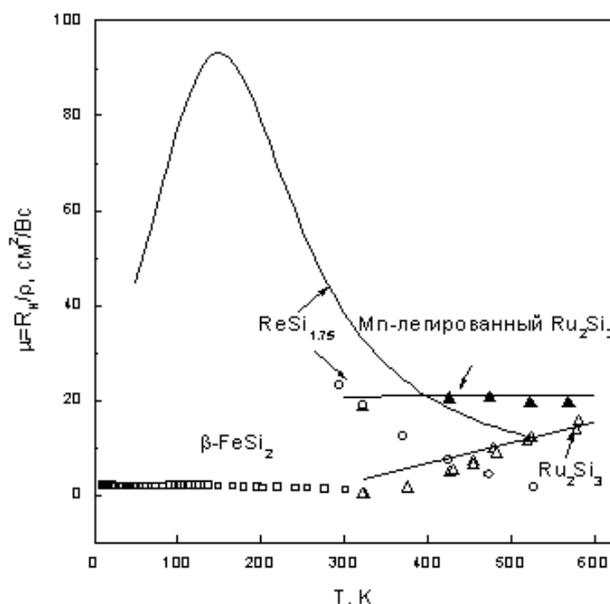


Рис.6. Температурная зависимость подвижности носителей заряда в полупроводниковых силицидах (на вставке – данные в логарифмическом масштабе)

Экспериментальные образцы монокристаллов дисилицида железа $\beta\text{-FeSi}_2$ были получены в процессе химических транспортных реакций с использованием йода в качестве транспортного агента [26]. В качестве исходного материала использовался порошок кремния и железа с чистотой 99,9999 и 99,998% соответственно. Полученные кристаллы имели игольчатую форму, их размеры достигали 20 мм в длину и 1-2 мм в диаметре. Монокристаллы полупроводникового силицида рения и рутения Ru_2Si_3 были синтезированы методом зонной плавки с применением оптического нагрева из исходных материалов: рений — 99,9, рутений — 99,98 и кремний — 99,9999%. Полученные образцы имели форму стержня диаметром 6-8 мм и длиной 4-6 см. Для экспериментальных исследований были подготовлены образцы в виде параллелепипедов размером $2 \times 5 \times 10$ мм.

Характер изменения подвижности с температурой зависит от того, какие процессы определяют рассеяние. Эти процессы включают в себя рассеяние акустическими фононами, оптическими фононами, нейтральными и ионизированными центрами и дислокациями. Когда несколько механизмов рассеяния имеют сравнимые скорости, результирующая подвижность

равна $\mu^{-1} = \sum_i \mu_i^{-1}$, где μ_i определяется конкретным механизмом рассеяния. Сравнение экспериментально наблюдаемых зависимостей с теорией дает возможность оценить вклад различных механизмов рассеяния носителей заряда в электропроводность.

На рис.6 показана температурная зависимость подвижности для кристаллов дисилицида железа различной степени чистоты. Подвижность носителей заряда имеет максимум в районе 50К. Из рисунка видно, что значение подвижности сильно зависит от качества образцов. В области 200К подвижность подчиняется зависимости T^{-1} . Для образцов, приготовленных из наиболее чистых материалов, значение $n = 3,6$, т. е. подвижность в этой области определяется не только рассеянием на акустических фононах, следовательно, в рассмотрение должны быть включены более сложные механизмы. Для всех кривых при низких температурах подвижность дырок в монокристаллах β -FeSi₂, определяется рассеянием на ионизированной примеси. Таким образом, на основании представленных данных можно сделать вывод о том, что температурная зависимость подвижности дырок в β -FeSi₂ может быть объяснена влиянием акустических и неполярных оптических фононов как основных механизмов рассеяния при температурах начиная со 100 К [27].

Значение холловской подвижности носителей заряда для монокристаллов силицида рения ReSi_{1.75} при комнатной температуре не превышает 30 см²/(В·с), что значительно ниже тех оценок, которые приводятся в печати. Выше 300 К подвижность пропорциональна температуре с коэффициентом пропорциональности $-3/2$, т. е. рассеяние на акустических фононах является основным механизмом рассеяния носителей заряда в данной области.

Для нелегированного силицида рутения Ru₂Si₃ определяющим механизмом рассеяния в исследованном температурном диапазоне является рассеяние на ионизированных примесях, легирование марганцем приводит к увеличению подвижности в 2 раза, подвижность при этом пропорциональна T^0 , что соответствует рассеянию на нейтральных примесях.

Таким образом, на основании представленных данных можно сделать вывод о том, что при низких температурах в полупроводниковых силицидах определяющим является рассеяние на ионизированных или нейтральных примесях, характеризующееся зависимостью $\mu \sim T^{3/2}$ либо $\mu \sim T^0$ соответственно. Рассеяние на акустических колебаниях решетки ($\mu \sim T^{-3/2}$) преобладает при более высоких температурах, как правило, выше комнатной. Ниже 100 К имеет место "вымораживание" свободных носителей, которое может быть описано в рамках статистики Ферми.

Благодаря высокой термической стабильности и стойкости к химическим обработкам *практическое использование* транспортных свойств полупроводниковых силицидов лежит в области термоэлектричества. Основные усилия при этом сфокусированы на поиске материала с высокой термоэлектрической эффективностью $Z=S^2/\rho\lambda$, где S – коэффициент Зеебека (термо-э.д.с.), ρ – электрическое сопротивление материала; λ – теплопроводность. В то время как величина ZT для большинства термоэлектрических материалов, используемых в настоящее время, не превышает единицы, существуют теоретические расчеты, в которых ZT для силицидов рутения и рения может превышать этот предел [18].

Для того чтобы оценить перспективы применения полупроводниковых силицидов в термоэлектричестве, мы исследовали экспериментально и рассчитали теоретически коэффициент Зеебека для нескольких соединений. На рис. 7 приведены характерные температурные зависимости S для силицидов железа и рутения [28-30].

Легированные хромом монокристаллы дисилицида железа β -FeSi₂ были получены методом химического транспорта, а чистые и легированные марганцем монокристаллы силицида рутения Ru₂Si₃ – методом зонной плавки. Практически во всем исследованном температурном диапазоне основными носителями заряда в β -FeSi₂ являются дырки, что подтверждает данные холловских измерений. При низких температурах коэффициент Зеебека у дисилицида железа характеризуется сильно выраженным фонон-драг эффектом, который становится более заметным в образцах, выращенных из более чистых материалов. Абсолютное значение S превышает 500 мкВ/К в широком температурном интервале. Нелегированные образцы Ru₂Si₃ показывают два типа проводимости. Коэффициент Зеебека для монокристаллов Ru_{1-x}Mn_xSi_{1.5} является по-

ложительным во всем исследованном температурном интервале, достигая максимального значения 450 мкВ/К при 500 К. Величина $ZT_{(800\text{ К})}$ составляет соответственно 0,20 и 0,27 для чистых и легированных марганцем кристаллов Ru_2Si_3 . И хотя по сравнению с наиболее популярными в настоящее время материалами, используемыми в термоэлектричестве PbTe и Si-Ge , нам не удалось достигнуть заметного прогресса, высокие значения коэффициента Зеебека силицидов железа и рутения открывают определенные перспективы для использования данных материалов в новых, альтернативных источниках энергии – термогенераторах [31].

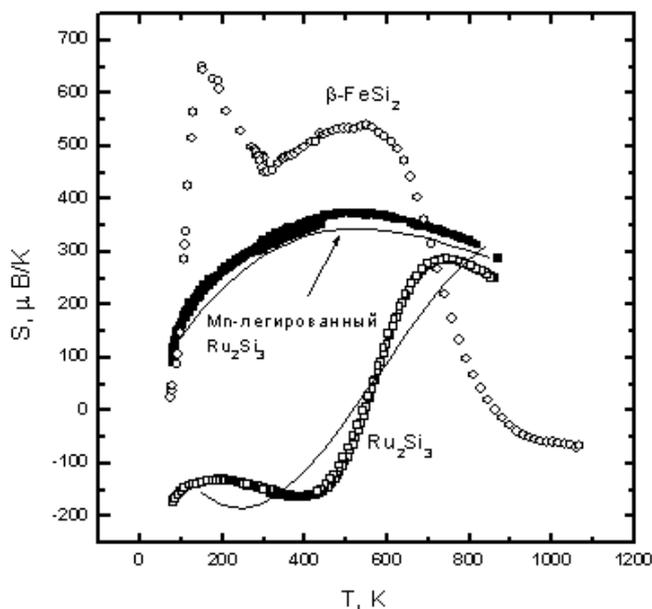


Рис.7. Температурная зависимость коэффициента Зеебека для $\beta\text{-FeSi}_2$ и Ru_2Si_3

Заключение

Результаты последних теоретических и экспериментальных исследований фундаментальных электронных, оптических и транспортных свойств полупроводниковых силицидов показали, что подобные полупроводники имеют неплохие перспективы использования в современной электронике. В то же время выяснилось и наличие ряда ограничений. К настоящему моменту, например, не найдено эффективных излучателей среди прямозонных (Ru_2Si_3 и соответствующие тройные соединения) и почти прямозонных ($\beta\text{-FeSi}_2$, $\beta\text{-RuSi}_2$) силицидов. Это является существенным ограничением в случае объемных силицидов, обусловленное неподходящим орбитальным составом состояний вблизи зазора. Возможность радикального изменения свойств в наноразмерных структурах вследствие поверхностных эффектов и эффектов квантового ограничения остается привлекательной, но до сих пор непроверенной идеей. В то же время большинство узкозонных полупроводниковых силицидов имеют свойства, указывающие на возможность их использования в детекторах излучения. Благодаря хорошей совместимости силицидов с кремниевой технологией они представляют собой перспективные материалы для использования в термоэлектрических приборах, являющихся компонентами интегральных схем. В настоящее время материалы, базирующиеся на $\beta\text{-FeSi}_2$ и Ru_2Si_3 , кажутся подходящими для использования в термоэлектричестве. Соответственно их энергетическому зазору, а также термической стабильности и стойкостью к коррозии они могут использоваться в генераторах, работающих в температурном диапазоне 500–900 К.

Среди других перспектив использования полупроводниковых силицидов следует отметить спинтронику и квантовые компьютеры. Магнитные свойства силицидов остаются пока практически неисследованными, однако в благоприятном случае совмещение кремниевых и силицидных устройств может привести к прорыву в технологии электронной обработки информации.

Авторы выражают благодарность профессорам С. Мантлу, Л. Миглио, Е. Аружанову, а также доктору Х. Ланге и доктору Г. Беру за их интерес к нашей работе и за полезные замечания и обсуждения. Авторы признательны Министерству образования и Фонду фундаментальных исследований Республики Беларусь за финансовую поддержку проведенных исследований в рамках грантов 1996-2004 гг.

SEMICONDUCTING SILICIDES: PROPERTIES AND ASPECTS OF APPLICATION

A.B. FILONOV, L.I. IVANENKO, D.B. MIGAS, V.L. SHAPOSHNIKOV,
A.V. KRIVOSHEEVA, A.E. KRIVOSHEEV, V.E. BORISENKO

Abstract

The review summarizes results of theoretical simulation and experimental investigation of electronic, optical and transport properties that have been performed in the past years for semiconducting silicides. New information about properties of β -FeSi₂, ReSi_{1.75}, Ru₂Si₃ systems as well as recently found RuSi₂ phase is presented. Prospects for practical applications of semiconducting silicides are discussed.

Литература

1. *Borisenko V. E.* (ed.). *Semiconducting Silicides*. Berlin.: Springer, 2000.
2. *Filonov A. B., Tralle I. E., Dorozhkin N. N. et al.* // *Phys. Stat. Sol. B*. 1994. Vol.186. P.209-215.
3. *Shaposhnikov V.L., Krivosheeva A.V., Krivosheev A.E., Filonov A.B., Borisenko V.E.* // *Microelectronic Engineering*. 2002. Vol.64. P.219-223.
4. *Кривошеева А.В., Шапошников В.Л., Кривошеев А.Е., Филонов А.Б., Борисенко В.Е.* // *ФТП*. 2003. Т.37. С.402-407.
5. *Filonov A.B., Migas D.B., Shaposhnikov V.L., Dorozhkin N.N., Borisenko V.E., Lange H., Heinrich A.* // *Europhysics Letters*. 1999. Vol.46. P.376-381.
6. *Мигас Д. Б., Шапошников В. Л., Филонов А. Б., Дорожкин Н. Н., Борисенко В.Е.* // *Докл. НАН Беларуси*. 2000. Vol.44. P.54-56.
7. *Filonov A.B., Migas D.B., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E., Heinrich A.* // *Microelectronic Engineering*. 2000. Vol.50. P.249-255.
8. *Filonov A.B., Migas D.B., Shaposhnikov V.L., Dorozhkin N.N., Petrov G.V., Borisenko V.E., Henrion W., Lange H.* // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol.79. P.7708-7712.
9. *Filonov A.B., Migas D.B., Shaposhnikov V.L., Borisenko V. E., Henrion W., Rebien M., Stauss P., Lange H., Behr G.* // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 83. P. 4410-4414.
10. *Filonov A.B., Borisenko V.E., Henrion W., Lange H.* // *Journal of Luminescence*. 1999. Vol.80. P.479-484.
11. *Filonov A.B., Migas D.B., Shaposhnikov V.L., Dorozhkin N.N. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol.70. P.976-977.
12. *Migas D.B., Miglio L., Henrion W., Rebien M. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2001. Vol.64. P.75208.
13. *Filonov A.B., Migas D.B., Shaposhnikov V.L. et al.* // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol.60. P.16494-16498.
14. *Migas D.B., Miglio L., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E.* // *Phys. Stat. Sol. B*. 2002. Vol.231. P.171-180.
15. *Th. B. Massalski (ed.)* *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, OH. 1990. P.3254.
16. *Ivanenko L., Behr G., Spinella C.R., Borisenko V. E.* // *J. of Crystal Growth, Letter to the Editor*. 2002. Vol.236. P.572.
17. *Samsonov G.V., Vinitskii I.M.* *Handbook of Refractory Compounds*. New York:IFI/Plenum, 1980.
18. *Moroni E.G., Wolf W., Hafner J., Podloucky R.* // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol.59. P.12860.
19. *Brehme S., Ivanenko L., Tomm Y., Reinsperger G.-U. et al.* // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1996. Vol.402. PP.355-360.
20. *Tomm Y., Ivanenko L., Irmischer K., Brehme St. et al.* // *Materials Science & Engineering B*. 1996. Vol.37. PP.215-218.
21. *Ivanenko L., Shaposhnikov V., Filonov A., Behr G. et al.* // *Book of Abstracts of the European workshop "Materials for Advanced Metallization" MAM 2002*. Vaals, the Netherlands. 3-6 March 2002. PP.121-122.

22. *Ivanenko L., Shaposhnikov V.L., Filonov A.B. et al. // Microelectronic Engineering. 2002. Vol.64, N.1-4. PP.225-232.*
23. *Ivanenko L., Filonov A., Shaposhnikov V. et al. // Microelectronic Engineering. 2003. Vol.70/2-4. PP.209-214.*
24. *Ivanenko L., Filonov A., Shaposhnikov V. et al. // Book of Abstracts of the European workshop "Materials for Advanced Metallization". MAM, 2003. La Londe les Maures, France. 9-12 March 2003. P.21.*
25. *Souptel D., Behr G., Ivanenko L., Vinzelberg H., Schumann J. // Journal of Crystal Growth. 2002. Vol.244. PP.296-304.*
26. *Behr G., Ivanenko L., Vinzelberg H., Heinrich A. // Thin Solid Films. 2001. Vol.381, No2. PP.276-281.*
27. *Filonov A.B., Tralle I.E., Migas D.B., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E. // Phys. Stat. Sol B. 1997. Vol.203. PP.183-187.*
28. *Heinrich A., Griessmann H., Behr G., Ivanenko K., Schumann J., Vinzelberg H. // Thin Solid Films. 2001. Vol.381, No.2. PP.287-295.*
29. *Ivanenko L., Filonov A., Shaposhnikov V., Krivosheev A. et al. / to be published in IEEE Trans-CPMT-A (2003).*
30. *Ivanenko L., Filonov A., Shaposhnikov V., Krivosheev A. et al. // Book of Abstracts of The 22nd International Conference on Thermoelectrics ICT 2003. La Grande Motte, France. August 17-24. Vol. B6.*
31. *Ivanenko L.I., Shaposhnikov V.L., Krivosheeva A., Filonov A.B. et al. // Abstracts of the International Union of Materials Research Societies: International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM2003). October 8-13 2003. Yokohama, Japan. Vol.C-7.*