

# Термоэлектрические свойства облученных ионами водорода кристаллов кремния при сверхвысоком давлении до 20 GPa

© С.В. Овсянников, В.В. Щенников, И.В. Антонова\*, В.С. Щенников\*\*, С.Н. Шамин

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620041 Екатеринбург, Россия

\* Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,  
Новосибирск, Россия

\*\* Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.v@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 29 марта 2005 г.)

Проведены исследования величины термоэдс  $S$  при высоком давлении  $P$  до 20 GPa для образцов  $p$ -Si, содержащих тонкий гидрогенизированный слой. В области фазового перехода в решетку со структурой белого олова ( $P \leq 10$  GPa) обнаружено снижение значений  $S$  у образцов с гидрогенизированным слоем по сравнению с исходными образцами  $p$ -Si. В то же время значения  $S$  у металлических фаз высокого давления со структурой  $\beta$ -Sn, орторомбической (выше 12 GPa) и простой гексагональной (выше 16 GPa), примерно одинаковы для разных групп образцов. Изменение кристаллической структуры после обработки давлением исследовано с помощью ультрамягкой рентгеновской спектроскопии. Наблюдаемое снижение величины  $S$  после обработки давлением предположительно связано с образованием аморфной фазы наряду с метастабильной фазой Si-III.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-02-16178) и INTAS (N 03-55-629).

PACS: 61.10.Eq, 64.70.Kb, 72.20.Pa

## 1. Введение

Кристаллический и аморфный кремний являются основными материалами, используемыми в твердотельной электронике и оптоэлектронных технологиях [1–4]. В частности, считаются весьма перспективными слои аморфного гидрогенизированного кремния, создаваемые на поверхности Si методами ионно-плазменного осаждения или низкоэнергетической ионной имплантации [4]. Исследование электрофизических свойств гетероструктур Si:H/ $p$ -Si, полученных имплантацией водорода, представляет интерес для развития технологии получения таких материалов [5]. Метод термоэлектрических исследований полупроводников при высоком давлении до 30 GPa [6–8] оказался весьма эффективным для регистрации изменений в кристаллической и электронной структурах кремния, происходящих при повышении и снижении давления вследствие многочисленных фазовых переходов [7,8]. Этот метод позволяет определять тип и концентрацию носителей заряда в микрообразцах, а также изучать изменения электронной структуры в широком диапазоне давлений [6–9]. В настоящей работе применен данный метод для исследования в интервале давлений до  $\sim 20$  GPa термоэлектрических свойств кристаллов Si с аморфным гидрогенизированным слоем на поверхности, созданным имплантацией ионов водорода. Термоэдс гидрогенизированных слоев кремния [10], как и пористого кремния [11,12], обычно имеет отрицательный знак, свидетельствующий о доминирующей

электронной проводимости, поэтому влияние таких слоев на термоэлектрические свойства  $p$ -Si может быть заметным.

## 2. Методика эксперимента

Исходным материалом служили пластины кремния, выращенные методом Чохральского, с ориентацией (100). Имплантация водорода проводилась из импульсного источника ионов с энергией 3–23 keV. Доза варьировалась в интервале  $2 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . Измерения термоэдс  $S(P)$  и электросопротивления  $R(P)$  в камерах из проводящих синтетических алмазов [6–8] проводились на микрообразцах размером  $\sim 200 \times 200 \times 40 \mu\text{m}$ , вырезанных ультразвуковым методом из имплантированного водородом поверхностного слоя (обозначены далее символом „A“), а также из объема кремниевых пластин (обозначены далее символом „B“). Вырезанные из поверхностного слоя образцы содержали гидрогенизированный слой толщиной  $\sim 0.3 \mu\text{m}$  [4] на кристаллической кремниевой подложке толщиной около  $40 \mu\text{m}$ . Термоэлектрические свойства измерялись в направлении, перпендикулярном слоям. Альтернативные методы исследований термоэдс в камерах со сжимаемой капсулой [13], а также в прозрачных алмазных наковальнях с имплантированными контактами [14] до настоящего времени ограничены диапазоном гидростатических давлений до 12 GPa.

Давление в сжимаемой прокладке из литографского камня определялось с помощью градуировочных зависимостей, построенных в реперных веществах ZnSe, CdTe и т.д. с погрешностью  $\sim 10\%$  [6–8]. Для создания градиента температур одна наковальня нагревалась, и с помощью термопар измерялись температуры в фиксированных точках наковален. Методика измерений  $S(P)$  и  $R(P)$  описана в [6–9]. Измерения проводились с помощью автоматизированной установки, позволяющей одновременно регистрировать значения давления, разности температур, сигнал от образца, сжатие образца и другие параметры эксперимента [7–9]. Погрешности определения  $S(P)$  и  $R(P)$  не превышали 20 и 5% соответственно. Изменение размеров образца при сжатии не учитывалось. Точность определения термоэдс контролировалась по измерениям свинца марки „ОСЧ“, термоэдс которого близка к нулю:  $S \approx -1.27 \mu\text{V/K}$  [15,16].

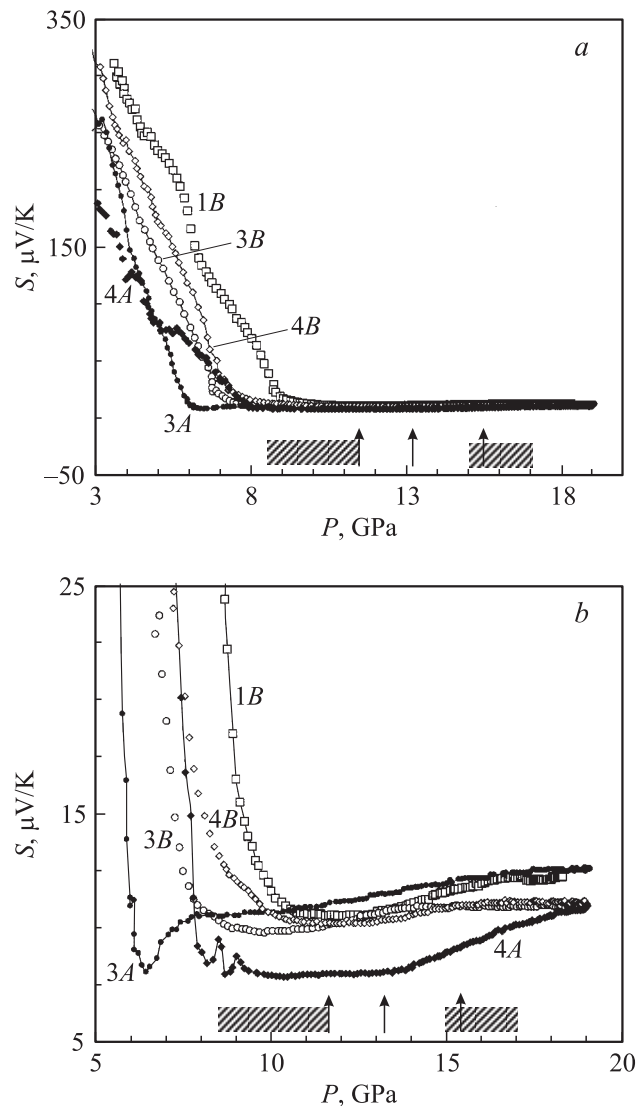
Для тестирования образцов до и после обработки давлением использовалась методика ультрамягкой рентгеновской спектроскопии [4,17,18]. Рентгеновские эмиссионные Si  $L_{2-3}$ -спектры снимались при ускоряющем напряжении на трубке 8 kV и токе 1000–1200 nA. Размер зонда составлял  $\sim 5-10 \mu\text{m}$ . Спектр возникает вследствие перехода электронов с 3s- и 3d-уровней на вакансии 2p-уровня [4,17]. Как показали исследования образцов Si, обработанных высоким давлением  $\sim 16 \text{ GPa}$ ,  $L_{2-3}$ -спектры чувствительны к структурному состоянию кремния и отчетливо различаются для аморфной и кристаллической (алмазоподобной) модификаций Si [17,18].

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На зависимостях термоэдс от давления заметна разница между образцами типа „А“ и „В“ (рис. 1, см. таблицу), хотя в целом кривые  $S(P)$  отражают происходящие в кремнии одни и те же фазовые превращения в структуру белого олова, орторомбическую и простую гексагональную при давлениях выше  $\sim 8$ ,  $\sim 12$  и  $\sim 16 \text{ GPa}$  [8,17–20]. Наибольшее различие наблюдается в области давлений вблизи первого фазового перехода. У образцов типа „А“,

Параметры исследованных образцов Si, имплантированных ионами водорода  $\text{H}^+$

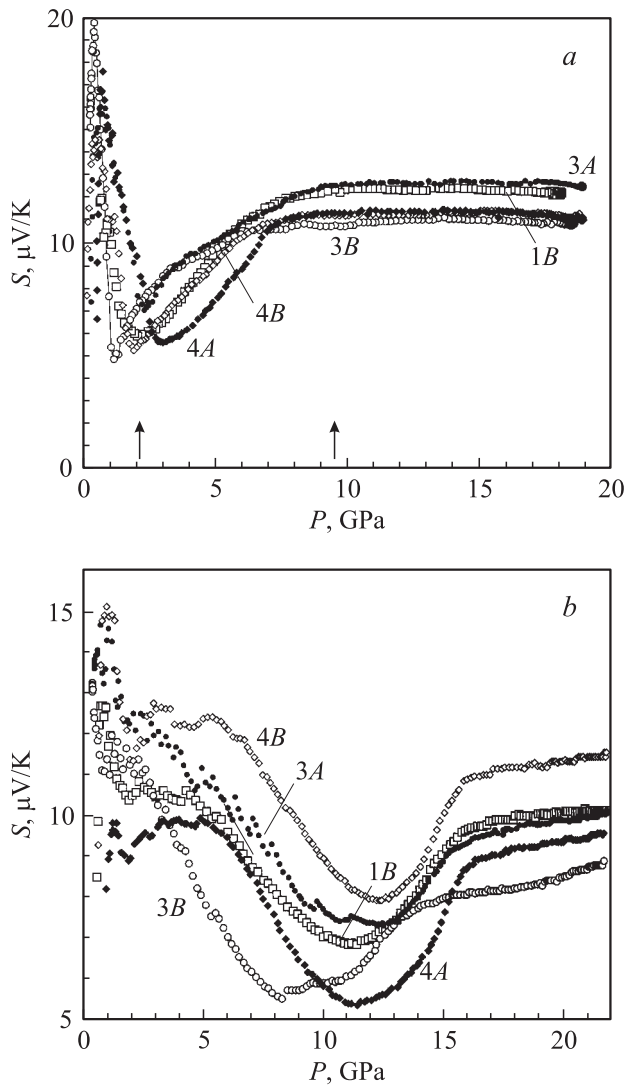
Образец	Доза имплантации, $\text{cm}^{-2}$	Отжиг
Si-H 1A	$2 \cdot 10^{16}$	500°C, 30 min
Si-H 2A	$1.6 \cdot 10^{17}$	
Si-H 3A	$2 \cdot 10^{17}$	
Si-H 4A	$3 \cdot 10^{17}$	
Si-H 1B	Подложка Si-H 1A	
Si-H 2B	Подложка Si-H 2A	
Si-H 3B	Подложка Si-H 3A	
Si-H 4B	Подложка Si-H 4A	



**Рис. 1.** Зависимости термоэдс  $S$  от давления  $P$  при  $T = 293 \text{ K}$  для образцов Si: *a* — общий вид, *b* — в области фазовых переходов. Стрелками и заштрихованными областями показаны структурные фазовые переходы, идентифицированные в работах [19–21].

содержащих гидрогенизированный слой, величина термоэдс ниже, чем у образцов типа „В“. На полученные зависимости  $S(P)$  могут также оказывать влияние флуктуации в распределении легирующих и фоновых примесей и ростовых дефектов. Понижение значений термоэдс у образцов типа „А“, по-видимому, является результатом возникновения проводимости  $n$ -типа в слое гидрогенизированного кремния [5]. По этой же причине излом на зависимостях  $S(P)$  в области первого фазового перехода у образцов „А“ сдвигается в сторону меньших давлений (рис. 1).

При уменьшении давления на зависимостях  $S(P)$  (рис. 2, *a*) видны аномалии, связанные с известными по рентгеноструктурным данным фазовыми превращениями в структуры Si-XII (ниже 9 GPa) и Si-III (ни-



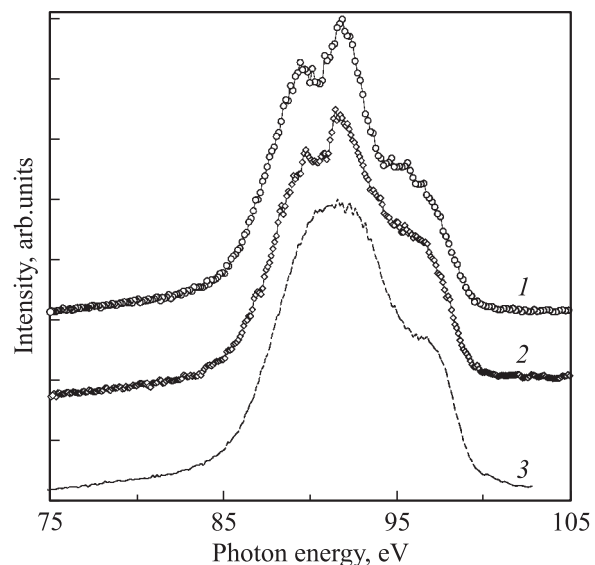
**Рис. 2.** Зависимости термоэдс  $S$  образцов Si при  $T = 293$  К при уменьшении давления  $P$  (а) и втором цикле повышения давления (б). Стрелками показаны структурные фазовые переходы при уменьшении давления [19–21].

же 3 GPa) [17–21]. Последняя фаза стабильна при атмосферном давлении и, согласно данным Холла [20] и термоэдс ([8,17,18] и рис. 2), является полуметаллом  $p$ -типа. При повторном сжатии образцов зависимости  $S(P)$  выше 10 GPa имели примерно такой же вид, как и при первом цикле сжатия (рис. 2, б), что позволяет считать, что в образце идут такие же фазовые превращения, хотя исходная фаза Si–III имеет структуру, отличную от Si–I [19–21]. У металлических фаз высокого давления значения термоэдс примерно одинаковы для разных исходных образцов Si (рис. 1 и [8,17,18]). В области малых давлений наблюдалось снижение величины  $S$  (рис. 2).

Влияние имплантированного водородом слоя на зависимость  $S(P)$  определяется двумя факторами. Во-первых, величина термоэдс может измениться вслед-

ствие того, что поверхностный слой имеет противоположный знак  $S$  по отношению к объемному материалу [5,10–12]. Ранее с этим связывалось снижение значений термоэдс для образцов типа „А“, содержащих имплантированные слои (рис. 1). Во-вторых, имплантация водорода в кремний приводит к формированию нанопористого и аморфного Si [5], что влияет на фазовые переходы. Так, уменьшение размеров кристаллитов в разупорядоченном слое приводит к увеличению давления фазового превращения в октаэдрическую металлическую структуру для наночастиц Si [1]. В пористом кремнии температура плавления так сильно снижается с ростом давления, что вместо структурного перехода I→II при  $P > 10$  GPa происходит переход в аморфную фазу высокой плотности, а при снятии давления — в аморфную фазу низкой плотности [1]. Авторы [1] полагали эту фазу полупроводниковой, однако ни тип носителей заряда, ни их концентрация не оценивались. В то же время данные, имеющиеся для различных групп кристаллов кремния, показывают, что после обработки давлением выше 16 GPa во всех случаях получается полуметаллическая фаза  $p$ -типа [17–21]. Полученные зависимости  $S(P)$  соответствуют эффективным свойствам системы, состоящей из слоев  $a$ -Si:H- и  $p$ -Si, по-разному реагирующих на внешнее давление [1]. Снижение при  $P \approx 0$  величины  $S$  после обработки давлением до 20 GPa (рис. 2) может быть связано с образованием аморфной фазы (с отрицательным значением  $S$  [1]), присутствующей между кристаллитами фазы Si–III [21].

Данные ультрамягкой рентгеновской спектроскопии не показали существенных различий между образцами до обработки давлением (рис. 3). Согласно расчетам [22], плотность состояний в валентной зоне имеет



**Рис. 3.** Рентгеновские эмиссионные  $L_{2-3}$ -спектры образца Si:H 2B: исходного (кривая 1) и после нескольких циклов обработки давлением до 22 GPa (кривая 2). Штриховой линией (кривая 3) показан спектр аморфного кремния  $a$ -Si.

три максимума, которые приводят к трем пикам в эмиссионных спектрах Si  $L_{2,3}$  (рис. 3). При использованном ускоряющем напряжении 8 kV глубина зондирования составляет около  $\sim 1 \mu\text{m}$  [4], поэтому поверхностный нарушенный слой не заметен на спектрах, которые одинаковы для всех исходных образцов (рис. 3). После обработки давлением  $\sim 22 \text{ GPa}$  спектр изменился — уменьшился энергетический зазор между двумя пиками в области низких энергий и снизилась интенсивность третьего пика при  $\sim 95 \text{ eV}$ . Согласно данным [20,21], после обработки давлением ниже 18 GPa в образце наряду с фазой Si–III присутствует исходная фаза Si–I, а при обработке более высоким давлением фаза I не сохраняется. Между частицами кристаллических фаз возможно наличие аморфного кремния [20,21]. Интересно отметить, что после обработки давлением около  $\sim 16 \text{ GPa}$  рентгеновские спектры становились похожими на спектр аморфного кремния [17,18], где из-за флуктуаций углов и длин связей [22] пики сильно уширяются (рис. 3). Размытие пиков, особенно в области высоких энергий, позволяет предположить присутствие аморфной фазы и после обработки давлением  $\sim 22 \text{ GPa}$ , однако спектр существенно отличается от спектра аморфного Si (рис. 3).

Таким образом, после снятия давления образцы могут быть гетерофазными. Поведение термоэдс материала с варьируемой конфигурацией и концентрацией фазовых включений рассмотрено в работе [23]. Согласно этим расчетам, независимо от конфигурации фазовых включений в металлической области термоэлектрические свойства определяются наиболее проводящей фазой [23], что подтверждает правильность оцененных значений  $S$  у фаз высокого давления кремния и у метастабильных фаз. Если же образуется еще и полупроводниковая аморфная фаза с  $n$ -типом проводимости [1], то эффективное значение  $S$  такой гетерофазной системы может действительно уменьшаться [23]. Как видно из полученных данных, поведение термоэдс позволяет регистрировать изменения кристаллической структуры кремния. На примере имплантированных ионами водорода образцов Si продемонстрирована эффективность метода термоэлектрических измерений при высоком давлении для исследования измерений электронных и структурных свойств полупроводниковых материалов.

Авторы благодарны И.И. Морозову за имплантацию образцов водородом и В.Ф. Тиуну за помощь в приготовлении образцов ультразвуковым методом.

## Список литературы

- [1] S.K. Deb, M. Wilding, M. Somayazulu, P.F. Mc Millan. *Nature* **414**, 528 (2001).
- [2] F. Yang, P. Fei. *Semicond. Sci. Technol.* **19**, 1165 (2004).
- [3] S.E. Grillo, M. Ducarroir, M. Nadal, E. Tournic, J.P. Faurie. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, L5 (2003).

- [4] В.Р. Галахов, И.В. Антонова, С.Н. Шамин, В.И. Аксенова, В.И. Ободников, А.К. Гутаковский, В.П. Попов. *ФТП* **36**, 598 (2002).
- [5] О.В. Наумова, И.В. Антонова, В.П. Попов, В.Ф. Стась. *ФТП* **37**, 93 (2003).
- [6] И.М. Цидильковский, В.В. Щенников, Н.Г. Глузман. *ФТП* **16**, 958 (1983).
- [7] С.В. Овсянников, В.В. Щенников. *Письма в ЖЭТФ* **80**, 41 (2004).
- [8] С.В. Овсянников, В.В. Щенников, А. Мисюк. *Письма в ЖЭТФ* **80**, 459 (2004).
- [9] С.В. Овсянников, В.В. Щенников, Б.Н. Гощицкий. *Письма в ЖЭТФ* **81**, 203 (2005).
- [10] R. Meaudre, M. Meaudre, R. Butte, S. Vignoli. *Thin Solid Film* **366**, 207 (2000).
- [11] R.G. Mathur, R.M. Mehra, P.C. Mathur. *J. Appl. Phys.* **83**, 5855 (1998).
- [12] O. Yamashita. *J. Appl. Phys.* **95**, 178 (2004).
- [13] L.G. Khvostantsev, L.F. Vereshchagin, N.M. Uliyanitskaya. *High Temp.-High. Pres.* **5**, 261 (1973).
- [14] D.A. Polvani, J.E. Meng, M. Hasegawa et al. *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3586 (1999).
- [15] R.D. Barnard. *Thermoelectricity in metals and alloys*. Taylor and Francis, London (1972).
- [16] F.J. Blatt, P.A. Schroeder, C.L. Foiles, D. Greig. *Thermoelectric power of metals*. Plenum, N.Y.-London (1976).
- [17] V.V. Shchennikov, S.V. Gudina, A. Misiuk, S.N. Shamin. *Physica B* **340-342**, 1026 (2004).
- [18] V.V. Shchennikov, S.V. Gudina, A. Misiuk, S.N. Shamin, S.V. Ovsyannikov. *Europ. Phys. J.: Appl. Phys.* **27**, 145 (2004).
- [19] A. Mujica, A. Rubio, A. Munoz, R.J. Needs. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 863 (2003).
- [20] J.M. Besson, E.H. Mokhtari, J. Gonzales, G. Well. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 473 (1987).
- [21] G. Weill, J.L. Mansot, G. Sagon, C. Carlone, J.M. Besson. *Semicond. Sci. Tech.* **4**, 280 (1989).
- [22] В.В. Соболев, В.В. Немошкаленко. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела*. Киев, Наук. думка (1988). С. 424.
- [23] V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, G.V. Vorontsov, V.V. Shchennikov, jr. *Phys. Stat. Sol. (b)* **241**, 3203 (2004).