

13,01

Влияние высокотемпературного отжига на физико-химические свойства систем на основе FeSi_x

© Д.Е. Николичев, Р.Н. Крюков, А.В. Здорovejцев, Ю.М. Кузнецов, Д.А. Здорovejцев,
Ю.А. Дудин, М.В. Дорохин, А.А. Скрылев

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: nikolitchev@phys.unn.ru

Поступила в Редакцию 6 декабря 2022 г.

В окончательной редакции 28 декабря 2022 г.

Принята к публикации 28 декабря 2022 г.

Установлено, что физико-химические свойства структур на основе силицидов железа, полученных ионной имплантацией ионов железа в кремний, существенно зависят от времени последующего высокотемпературного отжига. На поверхности образуются объекты с различными геометрическими параметрами и увеличивается шероховатость. Отжиг при 1000°C в атмосфере Ar сопровождается уменьшением содержания химической связи Fe–Si в первые 60 с. Причиной падения теплопроводности при увеличении температуры отжига является формирование силицидных комплексов.

Ключевые слова: силицид железа, термоэлектрик, ионная имплантация, химический состав, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.21883/FTT.2023.03.54752.547

1. Введение

Разработка термоэлектрических преобразователей энергии перспективна с точки зрения их потенциального применения в различных сферах [1]. Использованию термоэлектриков в качестве источников питания препятствует низкое значение КПД. Эффективность термоэлектрического преобразования материала с электропроводностью σ и теплопроводностью χ при абсолютной температуре T и коэффициенте термоЭДС α определяется безразмерной термоэлектрической добротностью $ZT = (\alpha^2 \sigma T) / \chi$. Наилучшим показателем среди промышленных материалов при комнатной температуре на данный момент обладает теллурид висмута с $ZT \approx 1.0$ [1]. Основная проблема увеличения ZT заключается в повышении эффективности термоэлектрического преобразования при использовании материалов с высокой электропроводностью и низкой теплопроводностью, но независимое их варьирование в рамках одного материала практически невозможно [2].

Интерес к соединениям кремния заключается в его распространенности и простоте встраивания таких систем в существующие схемы. Соединения Si обладают широким спектром электрофизических свойств. Поэтому возможность создания термоэлектрических преобразователей на его основе выглядит крайне актуальной задачей.

В работе рассматриваются соединения FeSi_x , полученные методом имплантации ионов Fe в подложку кремния с последующим высокотемпературным отжигом. Силициды железа широко применяются в полупроводниковой электронике как оптические, фотонные устройства, ин-

тегральные электронные и спинтронные системы [3–5]. Эти варианты дополняются возможностью создания на их основе термоэлектрических преобразователей. На данный момент для такого рода материалов было достигнуто значение ZT , равное 0.4 и 0.2 для электронного и дырочного полупроводника соответственно [6]. Перспектива увеличения ZT просматривается в создании многофазной системы на основе сильнолегированного кремния с нановключениями силицидов железа [7], и изучение химического состава и физических свойств является актуальной задачей.

2. Экспериментальная часть

В настоящей работе исследованы кремниевые структуры с включениями силицидов железа, сформированные методом ионной имплантации и термического отжига. Исследование химического состава структур проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), дополненной методикой послойного ионного травления. Работа проводилась на сверхвысоковакуумном комплексе Omicron Multiprobe RM. Эмиссия фотоэлектронов происходила под воздействием $\text{MgK}\alpha$ -излучения, и проводилась запись ФЭ-линий Fe 2p, Si 2s, Si 2p, O 1s, C 1s. Диаметр области анализа составлял 3 mm. Послойный анализ структур проводился распылением слоев ионами Ar^+ с энергией 1 keV. Угол между ионным пучком и поверхностью образца составлял 45° . Протокол идентификации химических связей и количественного анализа представлен в [8,9]. При анализе профиля ФЭ-линии Fe 2p установлено, что в соединениях FeSi_x наблюдаются пики потерь энергии

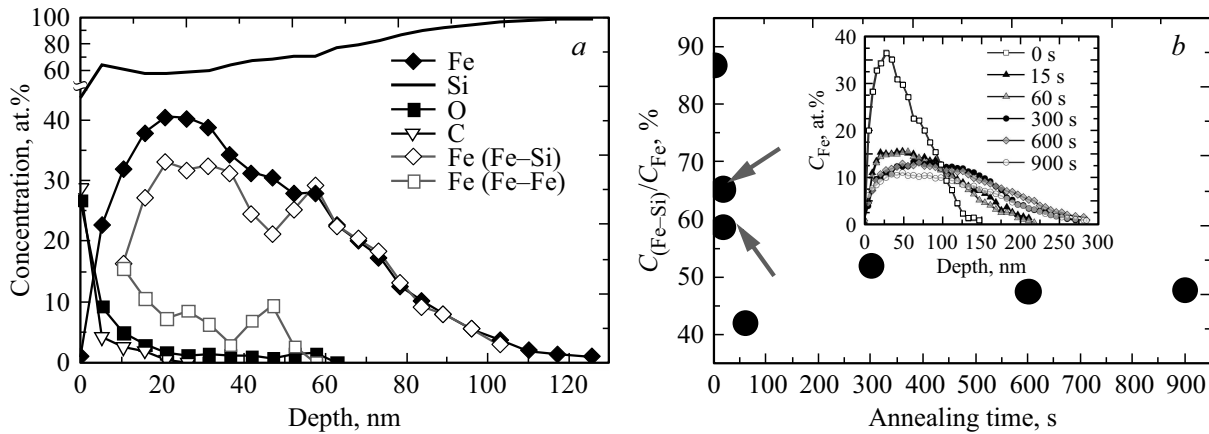


Рис. 1. *a)* Профиль распределения концентрации химических элементов и химических связей по глубине в имплантированном железом кремнии до проведения отжига. *b)* Зависимость соотношения концентрации Fe в химической связи Fe–Si к общему содержанию Fe в системе (стрелками обозначены образцы Si:Fe, отожженные при одинаковых условиях; приведено процентное соотношение площадей под кривыми распределений Fe–Si и Fe). На вставке: профили распределения относительной концентрации железа, полученные при различной длительности отжига.

на плазмонных колебаниях с энергией ~ 730 eV [10], и соотношение интенсивностей линий плазмонных потерь и основного дублета Fe $2p$ составляет $\sim 1:2$. Эта особенность позволила провести оценку концентрации химических связей Fe–Si.

При ионной имплантации Si подложка марки КЭФ-5000 толщиной $500 \mu\text{m}$ облучалась ионами Fe с зарядами +1, +2 и +3 при ускоряющем напряжении 80 kV на установке „Радуга 3“. Набранная доза составляла $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. После ионной имплантации образцы отжигались при 1000°C в течение 0, 15, 60, 300, 600 и 900 s в атмосфере Ar в установке быстрого термического отжига Jipelec JetFirst200C.

Морфология поверхности образцов исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver Pro в полуконтактном режиме с использованием зондов НА NC (НТ–МДТ). Регистрировались сканы $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ и $7 \times 7 \mu\text{m}^2$.

Для измерения коэффициента теплопроводности использовалась модифицированная методика 3ω [11]. На поверхность образцов наносился слой Al_2O_3 толщиной ~ 7 nm, затем 3-нанометровый слой Pd–Au. После формировался контакт в виде полосы длиной 3 mm и шириной $20 \mu\text{m}$ с использованием фотолитографии и травливания металлического слоя до диэлектрика. Толщина диэлектрика была подобрана таким образом, чтобы, с одной стороны, обеспечивать хорошую электрическую изоляцию, с другой — не вносить существенной ошибки в измерение коэффициента теплопроводности. При пропускании через контакт переменного электрического тока с использованием программируемого генератора переменного тока Keithley 6221 происходила регистрация частотной характеристики напряжения на утроенной частоте с помощью программируемого селективного вольтметра-усилителя Stanford SR810 Lock-In. В процессе измерения образец находился на графитовой

печи, находящейся в вакуумной камере с давлением 10^{-3} Torr, и печь разогревалась галогеновой лампой.

Поскольку рабочей областью для термоэлектрического преобразователя энергии является имплантированный слой, для устранения влияния основной кремниевой части образца в адаптированной методике последовательно регистрировались частотные характеристики двух образцов: образец с имплантированным железом и исходная подложка с нанесенным слоем Al_2O_3 . Нанесение диэлектрика на высокоомную кремниевую подложку обусловлено необходимостью учета вклада от него в коэффициент теплопроводности при измерениях, а не изоляцией контакта от подложки. Для устранения систематической погрешности слой Al_2O_3 наносился в едином технологическом цикле и на подложку, и на образец с имплантированным железом.

3. Результаты и обсуждение

Имплантированное в кремний железо имеет асимметричное распределение (рис. 1, *a*) с максимумом содержания Fe на глубине 20 nm, что соответствует глубине, полученной при расчете в программе SRIM [12]. Кислород и углерод детектировались только на поверхности образца, что говорит об отсутствии в источнике ионов загрязнителей. В системах, отожженных дольше 15 s, наблюдается втягивание кислорода на большие глубины, достигающие 60–80 nm. Два образца, отожженные в течение 15 s, отражают воспроизводимость результатов (рис. 1, *b*). Различия в содержании вызваны погрешностью метода РФЭС и возможной неоднородностью плотности тока ионов Fe в пучке. Также стоит указать на практически одинаковые профили распределения содержания элементов в структурах, отожженных в течение 300 и более секунд, что говорит об истощении

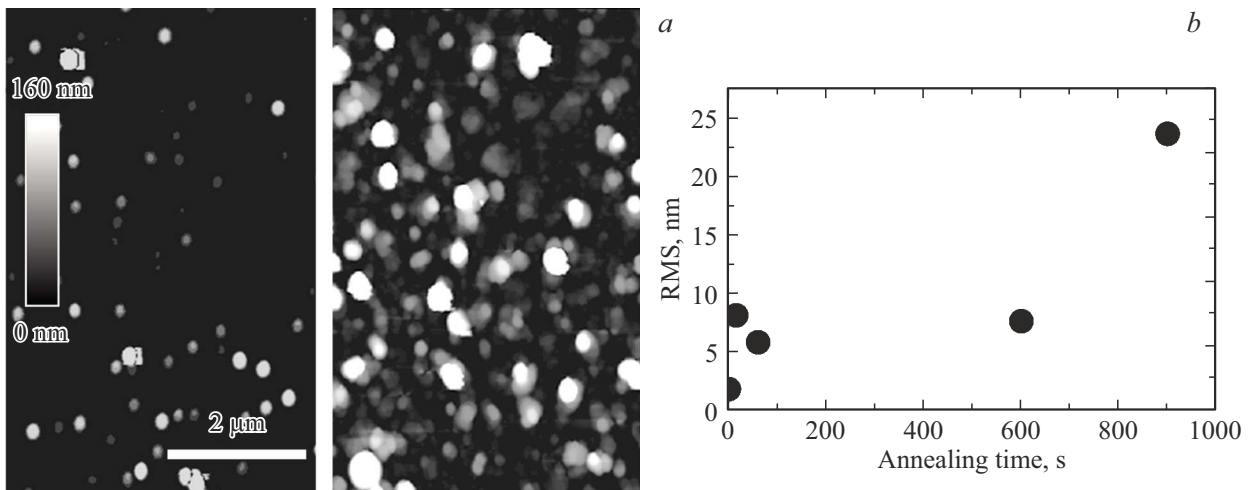


Рис. 2. *a)* АСМ-изображения поверхности исходного образца (слева) и образца, отожженного в течение 900 с (справа); *b)* зависимость шероховатости от времени отжига.

термически стимулируемых процессов в системе уже при 300 с (рис. 1, *b*, вставка). Существенное увеличение ширины профиля Fe наблюдается уже при длительности отжига от 60 с. Вероятно, отжига с минимальной длительностью достаточно и для восстановления кристаллической структуры материала после имплантации, и для образования нанокристаллов FeSi_x . Это также просматривается в профилях распределения химических связей на глубинах 15–40 нм (рис. 1, *a*).

Профили распределения содержания химических связей Fe, представленные на рис. 1, *a*, показывают, что приповерхностная область обогащена железом в элементном состоянии. Это может быть объяснено процессами вытеснения к поверхности атомов металла, не вошедших в решетку Si. Также можно предположить, что при достижении значительной дозы атомы Fe скапливаются в виде кластеров, образование которых подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии [13]. Вероятно, это происходит из-за быстрой потери энергии ионами железа при большом количестве их столкновений с атомами радиационно поврежденной матрицы.

На рис. 1, *b* представлена зависимость доли химической связи Fe–Si в общем содержании железа от времени быстрого термического отжига. Из данных видно, что максимальная доля Fe, находящегося в соединении с Si, определяется в исходном образце как 88%. Проведение отжига с длительностью всего 15 с приводит к резкому сокращению концентрации Fe–Si. Увеличение длительности более 60 с не приводит к достоверно определяемым изменениям количественных характеристик.

Изменения свойств системы Si:Fe сопровождаются модификацией поверхности образцов (рис. 2, *a*). На АСМ-изображениях поверхности образцов, не подвергнутых отжигу, регистрируются объекты микронного масштаба. С увеличением времени отжига их количество

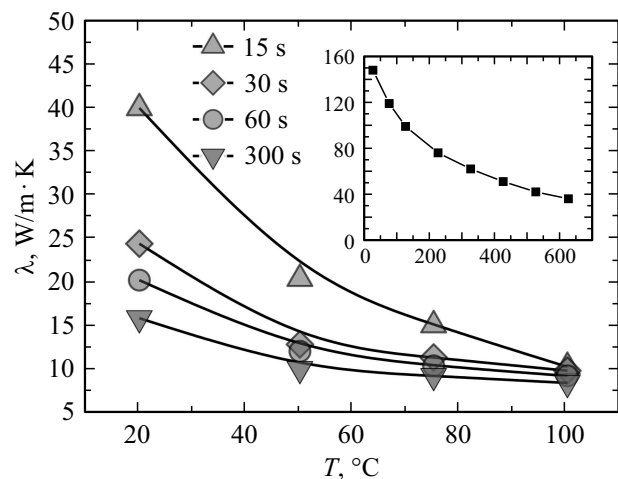


Рис. 3. Температурная зависимость теплопроводности ионно-синтезированных структур FeSi_x , отожженных при температуре 1000°C в течение 15, 30, 60 и 300 с. На вставке: зависимость теплопроводности исходной подложки Si КЭФ-5000.

увеличивается. Исходный образец имеет минимальную шероховатость (рис. 2, *b*), а наибольшего значения шероховатость достигает при длительности отжига 900 с. Тенденция предполагает дальнейшее увеличение шероховатости при увеличении длительности отжига, и это указывает на отсутствие связи между поверхностными процессами и термостимулированной диффузией Fe вглубь. В результате исследований выявлена нестабильность системы FeSi_x , полученной имплантацией ионов Fe. Это проявляется в сокращении концентрации атомов Fe, связанных с Si, в процессе проведения отжига при 1000°C.

Температурные зависимости теплопроводности (рис. 3) показывают, что по мере увеличения тем-

пературы отжига падает значение коэффициента теплопроводности структуры.

На вставке рис. 3 приведена теплопроводность исходной кремниевой подложки с нанесенным на нее слоем диэлектрика Al_2O_3 , и из сравнения значений видно, что введение в кремний железа приводит к сильному снижению коэффициента теплопроводности. Это, вероятно, обусловлено коалесценцией силицидных комплексов железа вблизи поверхности, вызывающих эффект блокировки фононных мод [1].

4. Заключение

Увеличение длительности отжига приводит систему в равновесие, и соотношение количества химических связей Fe–Si/Fe выходит на значение 1 : 1. Отжиг стимулирует диффузию атомов Fe вглубь подложки Si, а в приповерхностных слоях протекают процессы, приводящие к появлению образований микронных и субмикронных размеров. При отжиге в атмосфере аргона, несмотря на восстановление кристаллической структуры, определяющим фактором для падения теплопроводности является формирование комплексов силицидов железа и металлических включений.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках реализации проекта Н-487-99 по программе стратегического академического лидерства „Приоритет-2030“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.M. Rowe. *Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano*. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis, N.W. (2006). P. 28–91. <https://doi.org/10.1201/9781420038903>
- [2] Y.C. Dou, X.Y. Qin, D. Li, L.L. Li, T.H. Zou, Q.Q. Wang. *J. Appl. Phys.* **114**, 4, 044906 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4817074>
- [3] Q. Wan, T.H. Wang, C.L. Lin. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 19, 3224 (2003). <https://doi.org/10.1063/1.1574845>
- [4] K. Yamaguchi, K. Shimura, H. Udono, M. Sasase, H. Yamamoto, S. Shamoto, K. Hojou. *Thin Solid Films* **508**, 1–2, 367 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.354>
- [5] I.A. Tarasov, M.A. Visotin, A.S. Aleksandrovsky, N.N. Kosyrev, I.A. Yakovlev, M.S. Molokeev, A.V. Lukyanenko, A.S. Krylov, A.S. Fedorov, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov. *J. Magn. Magn. Mater.* **440**, 15, 144 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.084>
- [6] H. Lange. *Physica Status Solidi B* **201**, 1, 3 (1997). DOI: 10.1002/1521-3951(199705)201:1<3::AID-PSSB3>3.0.CO;2-W
- [7] R. Fortulan, S.A. Yamini. *Mater.* **14**, 20, 6059 (2021). DOI: 10.3390/ma14206059
- [8] A.V. Boryakov, S.I. Surodin, R.N. Kryukov, D.E. Nikolichev, S.Yu. Zubkov. *J. Electron Spectroscopy. Rel. Phenomena* **229**, 132 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2017.11.004>
- [9] N. Ohtsu, M. Oku, A. Nomura, T. Sugawara, T. Shishido, K. Wagatsuma. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 11, 3288 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.11.005>
- [10] A.V. Sidashov, A.T. Kozakov, V.I. Kolesnikov, D.S. Manturov, S.I. Yaresko. *J. Friction. Wear* **41**, 6, 549 (2020). DOI: 10.3103/S1068366620060185
- [11] K. Maize, Y. Ezzahri, X. Wang, S. Singer, A. Majumdar, A. Shakouri. In: *Twenty-fourth Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium / Eds R. Wilcoxon, R. Collins. IEEE Service Center, Piscataway* (2008). P. 185. DOI: 10.1109/STHERM.2008.4509388
- [12] <http://www.srim.org>
- [13] Е.А. Чусовитин, С.В. Ваванова, И.А. Петрушкин, Н.Г. Галкин, Р.М. Баязитов, Р.И. Баталов, Г.Д. Ивлев, Т.С. Шамирзаев. *Хим. физика и мезоскопия* **11**, 3, 374 (2009).

Редактор Е.В. Толстякова