

Министерство науки и высшего образования РФ  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт автоматики и процессов управления  
Дальневосточного отделения Российской академии наук

на правах рукописи



Субботин Евгений Юрьевич

ФОРМИРОВАНИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КРЕМНИЕВЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР СО ВСТРОЕННЫМИ  
НАНОКРИСТАЛЛАМИ АНТИМОНИДА ГАЛЛИЯ

Специальность 1.3.11 – Физика полупроводников

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Горошко Дмитрий Львович

Владивосток 2021

## Оглавление

Глава 1. Обзор литературы .....	13
1.1 Современные термоэлектрические материалы и технология их производства.....	13
1.2 Микроскопические термоэлектрические преобразователи .....	21
1.3 Микроскопические преобразователи на основе кремния.....	22
1.4 Перспектива использования антимонида галлия в составе кремниевых термоэлектрических преобразователей .....	27
Глава 2. Аппаратура, методы исследования и проведения эксперимента...	32
2.1 Методы исследования .....	32
2.1.1 Атомно-силовая микроскопия .....	32
2.1.2 Дифракция медленных электронов .....	35
2.1.3 Электронная оже-спектроскопия .....	39
2.1.4 Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами ..	44
2.1.5 Спектроскопия комбинационного рассеяния света.....	45
2.1.6 Просвечивающая электронная микроскопия .....	49
2.1.7 Измерение и расчёт термоэлектрических параметров образцов четырёхзондовым методом.....	51
2.1.8 Измерение и расчёт электрофизических параметров .....	53
2.1.9 Построение зонной диаграммы гетероперехода GaSb/Si.....	57
2.1.10 Измерение теплопроводности $2\omega$ -методом .....	59
2.2. Экспериментальная аппаратура и методика эксперимента.....	61
2.2.1 Сверхвысоковакуумная камера Omicron Compact.....	61
2.2.2 Приготовление образцов и источников к ростовым процедурам .....	63
2.2.3 Калибровка источников кремния, сурьмы и галлия .....	64

2.2.4 Подготовка образцов к холловским и термоэлектрическим измерениям.....	66
2.2.5 Методики ростовых процедур .....	67
Глава 3. Формирование гетероструктуры Si/нанокристаллы GaSb/Si.....	69
3.1 Особенности формирования массива нанокристаллов GaSb на кремнии .....	69
3.2 Исследование термической стабильности нанокристаллов GaSb на поверхности Si(111).....	83
3.3 Увеличение термической стабильности нанокристаллов GaSb.....	87
3.4 Формирование гетероструктуры Si/НК GaSb/Si.....	90
Выводы к главе 3.....	95
Глава 4. Термоэлектрические свойства кремниевых гетероструктур со встроенными НК антимонида галлия .....	97
4.1 Влияние встроенных нанокристаллов GaSb на термоэлектрические свойства гетероструктур .....	97
4.2 Термоэлектрические свойства гетероструктур n- и p-типа проводимости со встроенными нанокристаллами GaSb .....	103
Выводы к главе 4.....	112
Заключение .....	113
Список сокращений .....	115
Список литературы .....	116

## **Введение**

### **Актуальность работы**

Интенсивное развитие экономики неизбежно связано с растущим энергопотреблением. На сегодняшний день самым рентабельным источником энергии, в частности электрической, является переработка ископаемых углеводородов. Подобные производственные циклы имеют высокий выход продуктов горения и тепловых выбросов, вызывающих т.н. «тепловое загрязнение», что идёт вразрез с современной экологической повесткой.

В последние годы широко развивается область альтернативной энергетики, использующей возобновляемые источники энергии: солнца, ветра, течений. Такие источники имеют ряд преимуществ: они экологически чистые, используют доступную энергию, могут широко использоваться как в промышленности, так и в быту. Однако их применимость ограничена географическими и климатическими условиями, уровень вырабатываемой энергии имеет не постоянный характер и зависит от внешних факторов, генераторы имеют подвижные механизмы и требуют обслуживания.

Отдельным направлением в альтернативной энергетике является развитие и разработка термоэлектрических преобразователей (ТЭП). С практической точки зрения наиболее интересны режимы работы, основанные на двух взаимно противоположных эффектах – Зеебека и Пельтье. Режим работы ТЭП, основанный на эффекте Зеебека, позволяет генерировать электрическую энергию за счёт градиента температур между нагретым телом и радиатором. Эффект Пельтье напротив, позволяет создавать градиент температур за счёт пропускания постоянного тока. ТЭП имеют ряд преимуществ: они не зависят от внешних условий, не требуют специальной инфраструктуры, долговечны, не требуют обслуживания, легко интегрируются в современную промышленность и могут использоваться в экстремальных условиях (космос, северные регионы).

По температурному диапазону ТЭП условно делят на высокотемпературные ( $>930$  К), среднетемпературные (500 – 930 К) и низкотемпературные ( $<500$  К) [1].

Большинство перспективных термоэлектрических систем ( $\text{Cu}_2\text{Se}$  [2],  $\text{AgSbTe}_2$  [3],  $\text{GeTe}$  [4,5],  $\text{SnSe}$  [6,7],  $\text{PbTe}$  [8,9], скуттерудиты [10],  $\text{SnTe}$  [11], фазы Цинтля [12]) демонстрируют максимальную производительность в высокотемпературном диапазоне, что актуально для тяжёлой индустрии. Однако значительная часть промышленного рассеиваемого тепла сосредоточена в низкотемпературном диапазоне [1,13,14]. Кроме того, современная наука и техника открывают широкие возможности для внедрения низкотемпературных преобразователей. Такие преобразователи могут найти применение в качестве генераторов и охладителей, интегрированных в микросхемы [15], фото- [16] и термофотовольтаические [17,18] элементы, лазерные диоды. Развитие и внедрение Интернета Вещей нуждаются в компактных, автономных и недорогих беспроводных датчиках [19]. Перепад температуры между поверхностью тела и окружающей средой обеспечит энергетической независимостью портативную электронику [20], вживлённые стимуляторы и датчики для медицинского мониторинга [21-23]. Для массового распространения материалы, используемые в таких преобразователях, должны быть дешёвыми, экологически чистыми и эффективными при низких температурах.

Низкотемпературные ТЭП на сегодняшний день представлены соединениями на основе висмута, сурьмы, селена и теллура (т.н. BST и BTS-соединениями [24, 25]). Несмотря на высокую термоэлектрическую добротность, широкое коммерческое применение модулей на основе такого соединения осложнено дороговизной и токсичностью элементов. Кремний лишён подобных недостатков, рентабелен и широко используется во многих электронных приборах. Однако низкая термоэлектрическая добротность вследствие высокой теплопроводности сдерживает его широкое применение.

Производительность термоэлектрического генератора напрямую зависит от электрических свойств и обратно зависит от теплопроводности. Кремний демонстрирует конкурентные показатели электрических параметров в широком температурном диапазоне. Однако высокая теплопроводность кремния сдерживает его широкое применение. При разработке преобразователей на основе

кремния важно сохранить его исходные электрические параметры, существенно осложнив теплоперенос. Самым компромиссным дизайном в таком случае является монокристаллическая матрица легированного кремния со встроенными наноразмерными кристаллами с высокой объёмной концентрацией.

Одним из подходящих материалов для формирования подобных структур является антимонид галлия. Данное соединение является прямозонным полупроводником с шириной запрещённой зоны 0.72 эВ и высокой подвижностью носителей ( $5000 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при 300 К [26]). Материал применяется в транзисторах с высокой подвижностью электронов [27] и оптических приборах в области ближнего ИК-спектра: лазерных диодах [28], детекторах [29,30], фото- [31] и термофотовольтаических ячейках [32]. Также было показано, что объёмный GaSb демонстрирует высокий коэффициент Зеебека и относительно низкую теплопроводность в области 700 – 900 К, что делает материал перспективным с точки зрения термоэлектричества [33]. Как правило, соединение формируется в виде толстых плёнок (>100 нм) или сверхрешёток на основе соединений III-Sb (AlSb, GaSb, GaInAsSb) с различными стехиометрическими соотношениями [34-36].

Несоответствие постоянных решёток кремния и GaSb составляет 12%, что затрудняет формирование плёнок нанометровых толщин, но способствует росту нанокристаллов даже на поверхности поликристаллического кремния. Такая особенность открывает возможности для монолитной интеграции кремния и нанокристаллов GaSb с высокой объёмной концентрацией. Оба материала удовлетворяют условию, выдвигаемому ТЭ-материалам – ширина запрещённой зоны  $\geq 10k_B T$  [37]. Формирование антимонида галлия на кремнии подробно рассмотрено с точки зрения многослойных соединений на основе толстых плёнок и незакрытых островков [38-40]. Однако особенности монолитной интеграции нанокристаллов GaSb с кремнием освещены слабо.

Гетероструктура Si/НК GaSb/Si имеет перспективы в области создания кремниевых микро-ТЭГ. Преобразователи на основе таких материалов могут быть интегрированы с термически нагруженными фото- и термофотовольтаическими

ячейками, лазерами и детекторами. Свойства кристаллической структуры материалов позволяют создавать образцы с желаемой конфигурацией и варьировать параметры нанокристаллов: объём, размеры, концентрацию, площадь покрытия, что позволит влиять на теплопроводность и кристаллическое качество образцов. Использование структурно и химически чувствительных методик прольёт свет на особенности встраивания нанокристаллов антимонида галлия в кремний. Такая информация имеет практическое и научное значение не только с точки зрения кремниевых микро-ТЭГ, но и для оптики, где интеграция соединений АЗВ5 с кремниевой технологией остаётся краеугольным камнем.

### **Обоснование выбора материалов**

Широкая распространённость кремния в современной микроэлектронике, биологическая совместимость, развитая технология производства, возможность формирования обоих плеч ТЭГ и высокий фактор мощности делают материал привлекательным для низкотемпературных термоэлектрических преобразователей. Различие параметров кристаллических решёток антимонида галлия и кремния позволяет формировать массив нанокристаллов с регулируемыми параметрами (размер, концентрация, площадь покрытия) при температурах, совместимых с кремниевой планарной технологией.

**Цель диссертационной работы** – формирование кремниевых гетероструктур со встроенными нанокристаллами антимонида галлия и исследование их термоэлектрических свойств.

### **Основные задачи диссертационной работы**

1. Методом твердофазной эпитаксии сформировать на кремнии массив нанокристаллов GaSb с высокой концентрацией из стехиометрической смеси галлия и сурьмы с суммарным покрытием 1.5 и 2.6 монослоя.
2. Исследовать термическую стабильность нанокристаллов GaSb.

3. Методом молекулярно-лучевой эпитаксии сформировать многослойную кремниевую гетероструктуру со встроенными нанокристаллами GaSb.
4. Установить эпитаксиальные соотношения между кремниевой матрицей и нанокристаллами GaSb, а также особенности интерфейса Si/нанокристалл GaSb.
5. Исследовать термоэлектрические свойства сформированных гетероструктур: удельную проводимость, коэффициент Зеебека, теплопроводность.

### **Научная новизна работы**

1. Изучено влияние модификации поверхности кремния на размер и концентрацию нанокристаллов GaSb. Установлено, что предварительное формирование поверхностных реконструкций сурьмы  $2 \times 1$ -Sb и  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Sb на Si(111)- $7 \times 7$  предотвращает декомпозицию нанокристаллов при температурах до 450 °С.
2. Показаны особенности монокристаллической интеграции нанокристаллов GaSb и кремния. Нанокристаллы GaSb, встроенные в матрицу кремния, имеют эпитаксиальное соотношение GaSb(111)||Si(111) с азимутальным сопряжением GaSb  $[1\bar{1}0]$ ||Si $[1\bar{1}0]$ . Деформация кристаллической решётки таких нанокристаллов лежит в диапазоне от -0.46% до -3.84% вдоль направления GaSb $[\bar{1}10]$ .
3. Зарегистрирована инжекция электронов из нанокристаллов GaSb в матрицу кремния. В результате такого перехода носителей смена знака термо-ЭДС гетероструктуры на основе нелегированного кремния происходит при 282 К; у исходного кремния инверсия наблюдается при 400 К. В результате инжекции такая структура демонстрирует коэффициент Зеебека  $-520 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$  при 420 К.
4. Установлено, что легирование матрицы кремния смещает максимальную величину термо-ЭДС в высокотемпературную область и увеличивает её значения до  $-670 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$  в интервале 510 – 580 К и до  $740 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$  при 480 К в гетероструктурах на основе n- и p-кремния, соответственно.



5. Показано, что структурирование кремния нанокристаллами GaSb позволило снизить теплопроводность до  $7.8 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ , в то время как теплопроводность контрольного образца без нанокристаллов составляет  $37 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .

### **Практическая ценность работы**

1. Методом твердофазной эпитаксии на Si(111) в условиях сверхвысокого вакуума сформирован массив нанокристаллов GaSb с концентрацией  $2.2\cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  из стехиометрической смеси галлия и сурьмы с суммарным покрытием 1.5 монослоя.
2. Комбинацией методов твердофазной и молекулярно-лучевой эпитаксий созданы кремниевые гетероструктуры со встроенными нанокристаллами GaSb.
3. Формирование монокристаллической матрицы со встроенными нанокристаллами GaSb позволило улучшить термоэлектрические свойства кремниевых гетероструктур в области низких температур (300 – 450 К). В измеренном температурном диапазоне образцы сохранили удельную проводимость легированного кремния. Коэффициент Зеебека n-гетероструктуры  $-670 \text{ мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$  в интервале 510 – 580 К, p-гетероструктуры  $740 \text{ мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$  при 480 К. Фактор мощности n- и p-образцов составляет  $16 \text{ мВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$  и  $3 \text{ мВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$  при 400 К. Поперечная теплопроводность многослойного образца при комнатной температуре  $7.8 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ . Достигнутые параметры делают подобный материал перспективным с точки зрения использования в низкотемпературных термоэлектрических преобразователях.

### **Защищаемые положения:**

1. Методом твердофазной эпитаксии сформирован массив нанокристаллов антимонида галлия из стехиометрической смеси галлия и сурьмы с суммарным покрытием 1.5 и 2.6 монослоя на поверхности Si(111). Поверхностная концентрация, средний латеральный размер и высота нанокристаллов составляют  $2.2\cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , 10 нм, 1.8 нм, соответственно.

2. Предварительное формирование поверхностных реконструкций  $2 \times 1$ -Sb и  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Sb на Si(111)- $7 \times 7$  повышает термическую стабильность нанокристаллов GaSb с 380 °C до 450 °C.
3. Методом молекулярно-лучевой эпитаксии были выращены многослойные гетероструктуры на основе матрицы кремния со встроенными нанокристаллами GaSb. Эпитаксиальное соотношение между нанокристаллами и матрицей имеет вид: GaSb(111)||Si(111) с азимутальным сопряжением GaSb[ $1\bar{1}0$ ]|Si[ $1\bar{1}0$ ].
4. Использование легированной матрицы позволяет увеличить фактор мощности гетероструктур, который при 400 К составляет  $3 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  и  $16 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  для гетероструктуры на основе p- и n-Si соответственно.

**Обоснованность и достоверность** полученных результатов обеспечивается корректным проведением экспериментов на современном высокотехнологичном оборудовании и повторяемостью результатов, а также комплексным применением взаимодополняющих методов элементного, структурного анализа и электрофизических измерений транспортных свойств. Представленные результаты согласуются с имеющимися в литературе данными экспериментов других исследовательских групп.

#### **Апробация результатов работы**

Результаты диссертационной работы были представлены в качестве устных и стендовых докладов на 6 международных конференциях, проводимых в период с 2017 по 2021 год:

1. «Международная молодёжная научная школа - конференция», Россия, Москва, 2017.
2. «International conference METANANO – 2017», Россия, Владивосток, 2017.
3. «ASCO - NANOMAT – 2018», Россия, Владивосток, 2018.
4. «APAC – Silicide», Япония, Миядзаки, 2019.
5. «ASCO - NANOMAT – 2020», Россия, Владивосток, 2020.

6. «57 - я научная конференция аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР», Беларусь, Минск, 2021.

### Публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 работ в изданиях, входящих в список ВАК и международную базу Scopus, в том числе 4 работы в изданиях, входящих в международную базу Web of Science:

Goroshko D. Dissolution suppression of self-assembled GaSb quantum dots on silicon by proper surface preparation / D. Goroshko, E. Chusovitin, E. Subbotin, S. Chusovitina // *Semicond. Sci. Tech.* – 2020. – Vol. 35. – №. 10. – С. 10LT01.

Goroshko D. L. Formation and thermoelectric properties of the n-and p-type silicon nanostructures with embedded GaSb nanocrystals / D. L. Goroshko, E. A. Chusovitin, E. Y. Subbotin, S. V. Chusovitina, S. A. Balagan, K. N. Galkin, S. A. Dotsenko, A. K. Gutakovskii, V. V. Khovaylo, V. U. Nazarov, N. G. Galkin // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2020. – Vol. 59. – №. SF. – С. SFFB04.

Goroshko D. Thermoelectric properties of nanostructured material based on Si and GaSb / D. L. Goroshko, E. Y. Subbotin, E. A. Chusovitin, S. A. Balagan, K. N. Galkin, S. Dotsenko, A. Gutakovskii, V. V. Khovaylo, A. A. Usenko, V. U. Nazarov, N. G. Galkin // *Defect and Diffus. Forum.* – 2018. – Vol. 386. – 102-109 p.

Chusovitin E. Formation of a thin continuous GaSb film on Si (001) by solid phase epitaxy / E. Chusovitin, S. Dotsenko, S. Chusovitina, D. Goroshko, A. Gutakovskii, E. Subbotin, K. Galkin, N. Galkin // *Nanomaterials.* – 2018. – Vol. 8. – №. 12. – P. 987.

Goroshko D. L. Photoluminescence spectroscopy investigation of epitaxial Si/GaSb nanocrystals/Si heterostructure / D. L. Goroshko, A. V. Shevlyagin, E. A. Chusovitin, S. A. Dotsenko, A. K. Gutakovskii, M. Iinuma, Y. Terai, E. Y. Subbotin, N. G. Galkin // *AIP Conf. Proc.* – AIP Publishing LLC, 2017. – Vol. 1874. – №. 1. – P. 030015

**Личный вклад автора** состоит в проведении экспериментов по формированию образцов в сверхвысоковакуумной камере и их *in situ* диагностике. Автор принимал участие в подготовке образцов и выполнении транспортных измерений, анализе полученных результатов, планировании экспериментов и написании статей и тезисов докладов на конференциях.

### **Структура и объём диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объём диссертации составляет 134 страницы, включая 59 рисунков, 4 таблицы и 167 наименований цитируемой литературы.

## Глава 1. Обзор литературы

### 1.1 Современные термоэлектрические материалы и технология их производства

Термоэлектрическими эффектами называют совокупность явлений, устанавливающих взаимосвязь между градиентом температур и электрическим током, протекающим через твёрдое тело. Выделяют эффект Зеебека (возникновение разности потенциала под действием градиента температур, рисунок 1а), эффект Пельтье (обратный эффекту Зеебека: возникновение градиента температур при пропускании электрического тока, рисунок 1б) и эффект Томпсона (выделение или поглощение теплоты в неравномерно нагретом проводнике при пропускании постоянного тока).

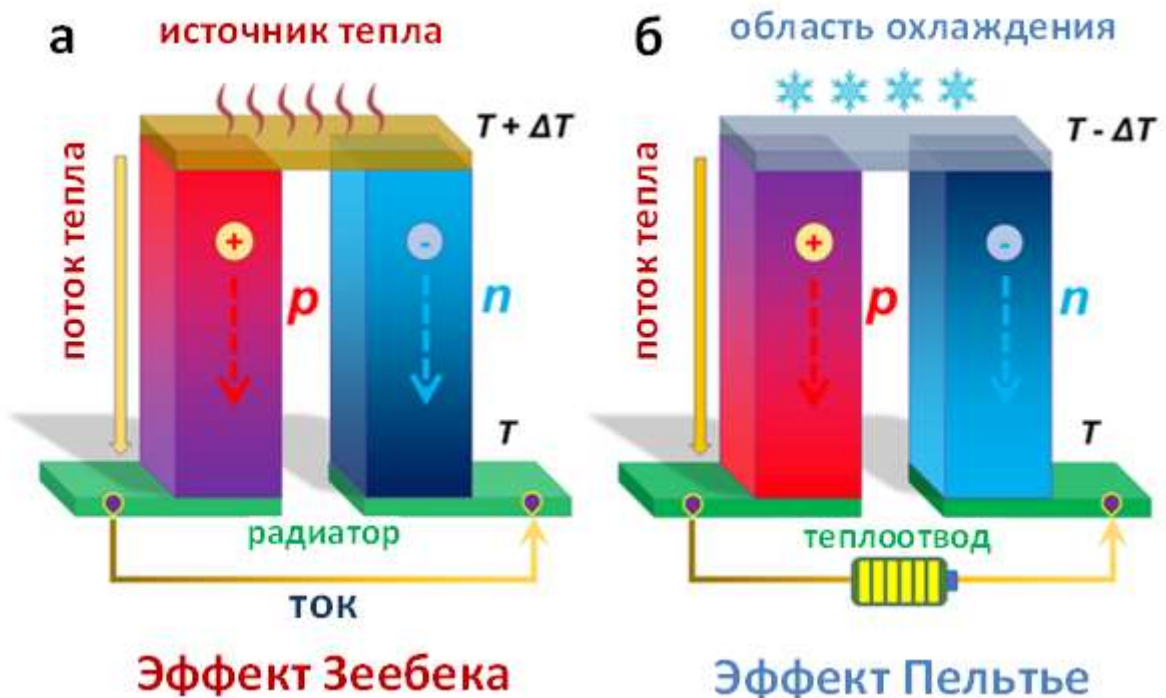


Рисунок 1 – Иллюстрация термоэлектрических эффектов Зеебека (а) и Пельтье (б)

С практической точки зрения интересны эффекты Зеебека и Пельтье. Производительность преобразователей в таких режимах достаточно низкая, выдающиеся материалы демонстрируют КПД  $\sim 10\%$  [41,42]. Охладители Пельтье на данный момент активно применяются в узкоспециализированных

направлениях: микроэлектронике и оптических приборах. Широкому коммерческому распространению генераторов на основе эффекта Зеебека и охладителей Пельтье препятствуют низкий КПД и высокая стоимость используемых материалов.

КПД термоэлемента в режиме генератора (эффект Зеебека) определяется выражением:

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \times \frac{\sqrt{1 + ZT_{av}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{av}} + \frac{T_c}{T_h}}, \quad (1)$$

где  $T_h$  и  $T_c$  температуры горячей и холодной сторон,  $T_{av}$  – средняя температура сторон,  $ZT$  – безразмерный параметр термоэлектрической добротности:

$$ZT = \frac{S^2 \times \sigma}{k_l + k_e} T, \quad (2)$$

где  $S$  – коэффициент Зеебека,  $\sigma$  – удельная проводимость,  $k_l$  и  $k_e$  коэффициенты теплопроводности решётки и теплопроводности, осуществляемой носителями заряда,  $T$  – абсолютная температура.

Коэффициент Зеебека и удельная проводимость, зависящие от электрических свойств, для удобства объединяют в один параметр, называемый фактором мощности:

$$PF = S^2 \times \sigma \quad (3)$$

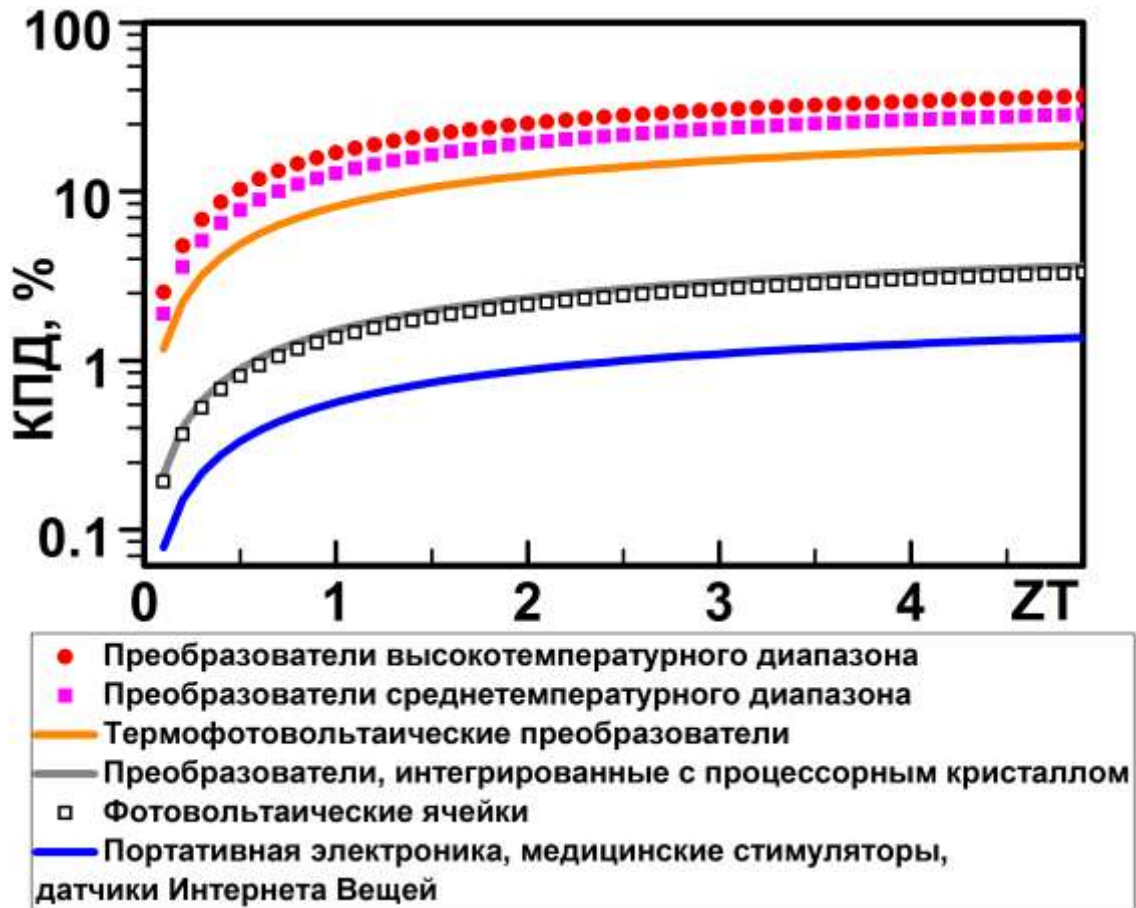


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента полезного действия термоэлектрического преобразователя от добротности. Сплошными линиями показаны зависимости для низкотемпературных преобразователей (до 500 К)

На рисунке 2 приведена зависимость КПД преобразователя от его добротности (формула 1). По температурному диапазону бросового тепла ТЭП можно разделить на преобразователи низкотемпературного (<500 К), среднетемпературного (500 – 930 К) и высокотемпературного (>930 К) диапазонов [1]. К источникам тепла в среднетемпературном диапазоне относятся системы отвода продуктов горения, контуры охлаждения печей. Высокотемпературные преобразователи приводятся в контакт непосредственно с печами и камерами сгорания. Так, при температуре горячей стороны 700 К и градиенте 400 К (преобразователь среднетемпературного диапазона) эффективность генератора с добротностью 1 оценивается в 10%. Для широкого коммерческого применения добротность должна достигать порядка 4, при которой КПД стремится к 20%. За последнее десятилетие параметр добротности увеличился до 2.8; редкие материалы демонстрируют  $ZT > 1.7$ . (Таблица 1).

Таблица 1. Параметры перспективных термоэлектрических систем. Перечислены максимальная термоэлектрическая добротность ( $ZT$ ), диапазон температур ( $T$ ), в котором параметры регистрировались, удельная проводимость ( $\sigma$ ), коэффициент Зеебека ( $S$ ), рассчитанный из них фактор мощности ( $PF$ ), теплопроводность ( $k$ ) и концентрация носителей заряда ( $n$ ).

Классификация	$ZT$	$T, K$	$\sigma, \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$S, \text{мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$	$S^2\sigma, \text{мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$	$k, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$n \times 10^{19}, \text{см}^{-3}$
$\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ (BST) [24,25]	1.8– 1.9	270– 320	340-650	242– 271	2.5-3.8	0.4-0.65	1.2
$\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ [2]	2.6	1030	250	250	1.6	0.6	20
$\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{1+x}$ [3]	2.1	~570	150	~300	1.4	~0.4	2
$\text{GeTe}$ [4,5]	1.8 – 2.4	600– 800	~360	~270	2.6	0.75-1	15
$\text{SnSe}$ [6,7]	1.7 – 2.8	773– 873	41-75	-477/ +345	0.9	0.25-0.55	0.5
$\text{PbTe}$ [8,9]	1.7 – 2.5	750– 923	~230	~295	1.6-2.7	~0.8	16
Скутгерудиты[10]	1.8	850	1200	-210	5.3	2.55	57
$\text{SnTe}$ [11]	1.9	929	~890	160	2.3	1.16	40
Фазы Цинтля [12]	1.9	723	~220	-305	2.1	0.8	3.5

Из анализа формулы (2) прослеживается стратегия по наращиванию эффективности термоэлектрических структур: увеличение фактора мощности и снижение теплопроводности. Важным параметром, влияющим на фактор мощности и теплопроводность носителей, который легко варьировать на технологическом этапе, – концентрация носителей. Зависимость основных термоэлектрических параметров от концентрации отображено на рисунке 3. Влияние концентрации носителей на  $PF$  и  $k$  нелинейное, что усложняет подбор оптимального значения. Имеется некоторая область с оптимальной, как правило, высокой, концентрацией, при которой  $ZT$  максимально.



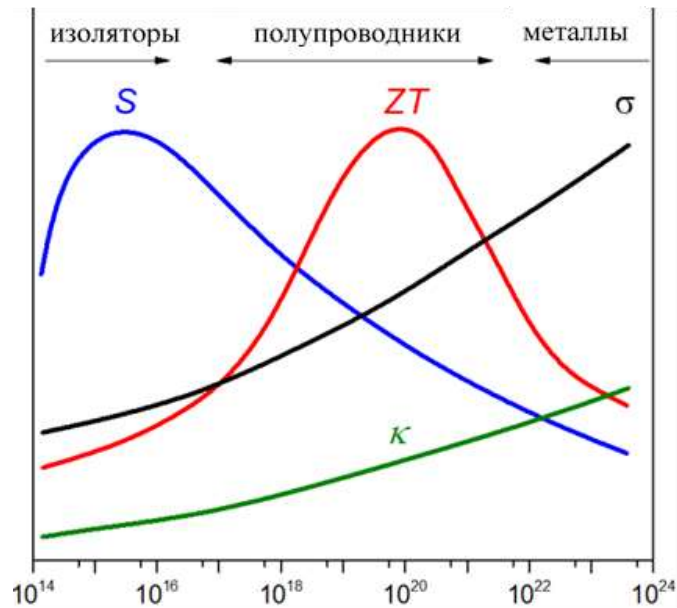


Рисунок 3 – Зависимость основных термоэлектрических параметров ( $S$  – коэффициент Зеебека,  $\sigma$  – удельная проводимость,  $\kappa$  – теплопроводность), определяющих термоэлектрическую добротность ( $ZT$ ), от концентрации носителей (в  $\text{см}^{-3}$ )

Другим параметром, управляющим добротностью, является зонная структура соединения. Варьируя стехиометрию многокомпонентного раствора, можно менять ширину запрещённой зоны в широком пределе [43]. Ширина зоны важна для подавления биполярной проводимости, сопровождаемой компенсацией, и оптимизации концентрации основных носителей, избыточная величина которой подавляет термо-ЭДС и способствует повышению теплопроводности носителей. Изменение стехиометрии в некоторых соединениях влияет на температурную зависимость взаимного расположения энергетических карманов, что вносит дополнительный вклад в электрический транспорт носителей, увеличивая фактор мощности и  $ZT$  [44]. Правильный подбор состава матрицы и примесей позволяет менять плотность состояний за счёт гибридизации. Сильнее это выражено в ядрах элементов с большим количеством орбиталей [45]. Наиболее выраженный вклад в электрический транспорт вносят состояния, расположенные вблизи уровня Ферми. Помимо примеси резонансные уровни могут создаваться вакансиями.

Другой комплексной задачей по увеличению добротности является снижение теплопроводности без ощутимого вреда для электрического транспорта. Теплопроводность зависит от совершенства кристаллической структуры, что открывает широкие возможности для наноструктурирования. Дефекты можно разделить по их размерности и влиянию на фоннный спектр. К точечным (нульмерным) относят примесные атомы (внедрения и замещения), вакансии, квантовые точки, изотопный состав матрицы. Точечные дефекты являются рациональным решением для термоэлектрических систем: с одной стороны, они добавляют резонансные уровни, увеличивая  $PF$ , с другой стороны, рассеивают коротковолновые, высокоэнергетические, фононы [46].

С точки зрения инженерии самым доступным способом образования точечных дефектов является внедрение примесных атомов замещения, поскольку их энергия образования достаточно низкая. Фононное рассеяние на примесных атомах особенно выражено, если в атомной цепочке соседствуют лёгкие и тяжёлые элементы [47]. Такое чередование вносит ангармоничность в колебания и создаёт поле напряжений вокруг тяжёлых атомов, меняя потенциал деформации. Точечным источником носителей заряда и напряжения в решётке могут служить междоузельные атомы [48]. Снижения теплопроводности и оптимизации электрических параметров можно добиться внедрением вакансий [49,50]. Однако такой подход имеет ряд сложностей, ограничивающих его широкое применение. Вакансии всегда имеют верхний предел, при котором кристалл стабилен, энергия образования вакансий велика по сравнению с внедрением примесей, за редким исключением вакансии образуются хаотично и неконтролируемо.

Высокая концентрация точечных дефектов, в особенности примесей внедрения или замещения тяжёлыми атомами, может привести к появлению краевых дислокаций. Из всего набора одномерных дефектов, используемых в термоэлектрических системах, краевые дислокации предпочтительнее винтовых или смешанных, поскольку вносят более весомый вклад в снижение теплопроводности [51,52]. Механизм фононного рассеяния в данном случае

обусловлен полем упругих напряжений, окружающих дислокацию [53,54], что имеет некоторую аналогию с точечными дефектами. В реальных кристаллах чаще встречаются смешанные дислокации, получение только краевых дислокаций является нетривиальной задачей для наноинжиниринга.

Заметная часть работ, посвящённых структурированию материалов, направлена на внедрение двумерных дефектов: поверхностей раздела двух фаз, межзёренных границ и дефектов упаковки. К поверхности раздела двух фаз относятся также границы твёрдого тела и окружающей среды. Увеличение доли таких дефектов возможно за счёт формирования структуры в виде массива нанонитей [55] или вытравленных сот, наподобие поверхности радиатора [56]. Большинство перспективных термоэлектрических систем имеет поликристаллическую структуру. Такие композиты содержат большое количество межзёренных границ, рассеивающих длинноволновые фононы. Зачастую такие границы служат источником краевых дислокаций, взаимодействующих со средневолновыми фононами. Дополнительный выигрыш в снижении теплопроводности может принести формирование материала в виде многофазной системы. В этом случае межфазные границы отделяют материалы с различными кристаллическими решётками, ориентациями и показателями теплопроводности [57], усложняя фононный транспорт. Изменение размера зёрен варьирует относительную площадь границ и позволяет рассеивать фононы, обладающие соразмерной длиной волны [58]. Другими двумерными нарушениями симметрии, которые популярны в термоэлектрических материалах, являются дефекты упаковки. Такие дефекты позволяют одновременно снизить теплопроводность, сохранив при этом фактор мощности. На их основе в кремнии реализуется так называемый энергетический фононный фильтр [59].

Как было показано выше, формирование термоэлектрического материала в виде поликристаллической структуры увеличивает термическое сопротивление образцов. Такой подход является компромиссным, поскольку высокая концентрация дефектов, неправильный подбор размеров зёрен [60] и неоптимальные технологии производства неизбежно сказываются на

электрических свойствах системы. Зачастую, концентрация носителей поликристаллических материалов оказывается ниже исходных монокристаллов, что требует внедрения примесей и дополнительной термической обработки после синтеза.

Разумным решением в таком случае является формирование монокристаллической матрицы с наноразмерными включениями другой фазы. Было показано, что такие включения должны быть порядка десятка нанометров [61] и иметь высокую концентрацию. Правильный подбор параметров нанокристаллов позволит отсеивать носители заряда с низкой энергией, увеличивая тем самым коэффициент Зеебека [62]. Увеличение концентрации таких включений обеспечит высокое количество дефектов, рассеивающих фононы. Таким образом, формирование композитов, состоящих из монокристаллической матрицы с наноразмерными включениями, сочетающих в себе свойства фононных и электронных энергетических фильтров, является универсальным и многообещающим подходом при формировании термоэлектрических преобразователей.

Управление фактором мощности осуществляется не только подбором используемых элементов, но и технологиями синтеза материала. Размерность выращенных структур влияет на плотность электронных состояний, от которых зависит коэффициент термо-ЭДС. Кристаллическое качество и активация примеси, зависящие от режимов производства, определяют удельную проводимость материала. Однако в большей степени метод производства отражается на решёточной теплопроводности структур.

На сегодняшний день хорошо зарекомендовали себя несколько технологий синтеза термоэлектрических материалов. Для формирования объёмных монокристаллических образцов используют градиентную кристаллизацию методом Бриджмена-Стокбаргера (например,  $Mg_2Si$  [63],  $SnSe$  [64],  $SnS$  [65]) или плавление и кристаллизацию в муфельной печи. Полученные слитки после обработки могут использоваться в качестве готовых плеч ТЭП или измельчаться и использоваться в качестве порошка для спекания.

Получение порошков также возможно за счёт реакций в химических растворах. Для этого прибегают к гидро- и сольво-термическому методу синтеза, к реакциям в коллоидных растворах. Данные методы позволяют получить структуры пониженной размерности: квантовые точки [66], нанопроволоки [67], структуры типа ядро-оболочка [68,69] и двумерные слои [70]. Порошки, полученные вышеописанными методами, подвергают последующей обработке: спеканию или горячему прессованию в поликристаллические пластины [71], могут использоваться в качестве наполнителей матриц гибких ТЭГ [72].

Описанные выше подходы имеют несколько важных недостатков. Синтез монокристаллических слитков, равно как и поликристаллических спечённых из порошка брусков, требует большого количества времени, что снижает рентабельность процесса. Выше было показано, что структура, состоящая из монокристаллической матрицы с наноразмерными включениями, является оптимальным дизайном термоэлектрического материала. Порошковые технологии и кристаллизация объёмных слитков из расплавов не способны обеспечить структуру такого профиля в рамках одного производственного цикла.

## **1.2 Микроскопические термоэлектрические преобразователи**

В последнее время широкое развитие получили микроскопические термоэлектрические преобразователи. Современные микро-ТЭГ используются как элементы Пельтье [15], автономные источники энергии для биомедицины [21] и переносных устройств [20], датчики для Интернета Вещей [19] и медицинского мониторинга [22,23], в качестве генераторов, использующих температуру окружающей среды [73,74]. Потенциально такие преобразователи могут быть интегрированы с термически нагруженными оптическими приборами: лазерами, фото- и термофотовольтаическими ячейками. Таким образом, материал, используемый для таких преобразователей, должен обладать высокой производительностью при невысоких температурах ( $\leq 400$  К), экологической и биологической безопасностью, иметь относительно низкую цену

Использование перспективных термоэлектрических материалов (Таблица 1) в таком случае осложнено. Большинство соединений зарекомендовали себя в качестве объёмных образцов, и при формировании в виде тонких плёнок наблюдается существенная деградация свойств [75]. Низкотемпературные термоэлектрические системы на сегодняшний день представлены соединениями Bi-Se(Sb)-Te (т.н. BST), рабочая температура и термоэлектрические параметры приведены в Таблице 1. BST-модули применяются в качестве источников питания некоторых нательных портативных устройств, источников энергии беспроводных температурных детекторов. Широкому коммерческому применению препятствуют высокая стоимость материалов и токсичность используемых элементов, что особенно актуально при обеспечении автономности медицинских стимуляторов и в быту (нательные портативные устройства, Интернет Вещей). В таком случае стоит обратить внимание на коммерчески доступный и экологически безопасный кремний с устоявшейся технологией производства.

### **1.3 Микроскопические преобразователи на основе кремния**

Реализация преобразователей на основе кремния долгое время не была востребована, несмотря на преимущества кремния с точки зрения термоэлектричества: высокий коэффициент Зеебека (до  $1300 \text{ мкВ} \cdot \text{K}^{-1}$ ) [76], высокая и легко варьируемая удельная проводимость, устоявшаяся технология производства, возможность формировать оба плеча ТЭП в рамках одного технологического цикла. Главный недостаток, ограничивающий широкое использование кремния, – высокая теплопроводность объёмного монокристалла ( $>100 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  при 300 К) [76], снижающая ZT до  $\sim 10^{-3} - 10^{-2}$ . Работа [77] показала перспективность использования кремния в термоэлектричестве – формирование массива кремниевых нанонитей позволило увеличить добротность до 0.6. Такой существенный прирост эффективности достигнут благодаря снижению теплопроводности за счёт рассеяния на увеличенной доле поверхности.

Существует достаточно много способов синтеза нанонитей, принципиально разделяющихся на: рост «сверху-вниз» и «снизу-вверх» (рисунок 4). В первом случае прибегают к химическому травлению (наиболее распространено металл-стимулированное травление), в некотором приближении сюда можно отнести и литографию. В случае синтеза «снизу-вверх» материал для формирования нанонити поступает извне, для этого используют химическое осаждение из газовой фазы или молекулярно-лучевую эпитаксию. Зачастую в реакции могут участвовать каталитические кристаллы или капли металла (механизм пар-кристалл-кристалл и пар-жидкость-кристалл), синтез без катализатора (пар-кристалл) менее вероятен. Химическое травление дешевле и проще, но получаемые нанонити неоднородны по диаметру, неравномерно распределены по поверхности и получаются на подложках определённого легирования [78]. Несмотря на относительно высокую добротность, практическое использование нитевидных структур осложнено рядом проблем: нанесение контактов, низкая механическая жёсткость, ограниченное применение, поскольку электрический транспорт осуществляется только в одном направлении.

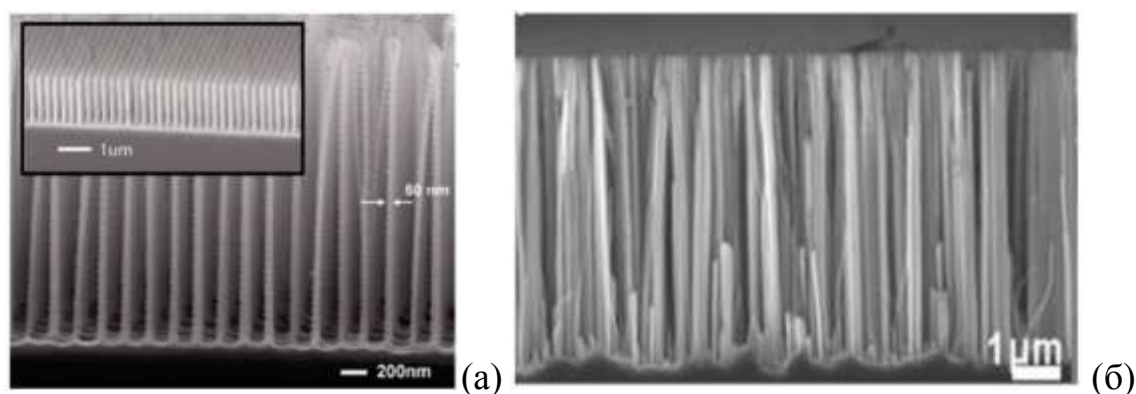


Рисунок 4 – Массив кремниевых нанонитей, сформированных: «снизу-вверх» по механизму пар-жидкость-кристалл [79] (а) и «сверху-вниз» методом металл-стимулированного химического травления [80]

На основе кремниевых нанонитей, выращенных по механизму пар-жидкость-кристалл удалось сформировать массив силицидных нанонитей методом эндотаксии [81]. Данная работа коснулась широкого спектра металлов, было показано образование силицидов различных фаз и стехиометрических соотношений: никеля, платины, железа, кобальта, марганца, хрома, тантала и

таллия. С точки зрения термоэлектричества наиболее привлекательны силициды марганца [82], магния [83], хрома [84] и железа [85, 86].

Работы по формированию массива кремниевых нанонитей вдохновили исследователей на изучение термоэлектрических свойств структурированного кремния с увеличенной долей поверхности. За отправную точку была взята кремниевая планарная технология, структурирование осуществлялось силами фотолитографии [56,87]. Для этого объёмные образцы вытравливались в виде оперённой поверхности радиатора, т.н. нанолезвий, соединённых между собой, и металлическими контактами (рисунок 5).

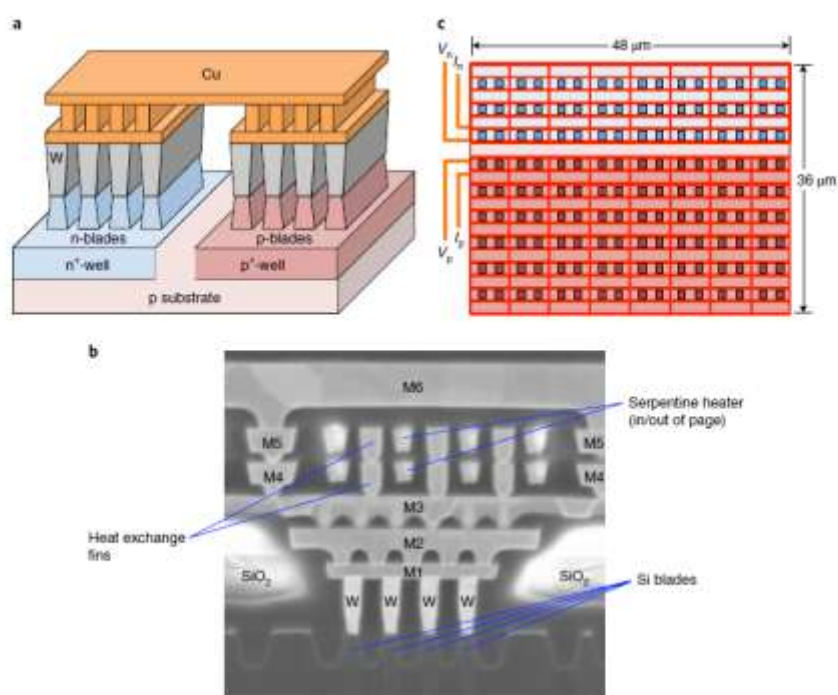


Рисунок 5 – Термоэлектрический преобразователь на основе «нанолезвий», вытравленных из кремния методом фотолитографии [56]

Преимущество такого подхода заключается в стоимости произведённого ватта энергии. На рисунке 5 приведен собранный модуль на основе кремния и металлических контактов, для таких приборов большую актуальность имеет не термоэлектрическая добротность, характеризующая, как правило, свойства материала и способ синтеза, а удельная плотность мощности, определяемая как:

$$\Gamma_p = \frac{P_{max}}{A \cdot (\Delta T)^2}, \quad (4)$$



где  $P_{max}$  – максимальная генерируемая мощность,  $A$  – поперечное сечение, по которому распространяется тепловой поток,  $\Delta T$  – перепад температуры между нагретой и холодной сторонами модуля.

Удельная плотность мощности таких микро-преобразователей  $29 \text{ мкВт} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}$ , добавление германия увеличивает показатель до  $84 \text{ мкВт} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}$  [88], что конкурирует с BST-модулями, демонстрирующими  $\leq 100 \text{ мкВт} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}$  [89-91].

Интеграция плёночных микро-ТЭГ при производстве приборов существенно проще, нежели преобразователей на основе массива нанопроволок. Исследования термоэлектрических свойств плёночных структур на основе кремния были проведены для монокристаллических плёнок кремния нанометровых толщин [92], поликристаллического кремния [93], кремний-германия [94], силицидов [95-97], некоторых перспективных термоэлектрических соединений [75]. В перечисленной литературе рассмотрены способы синтеза совместимые с кремниевой технологией. Несмотря на простоту синтеза и интеграции, применение плёночных микро-ТЭГ ограничено тем, что для своей работы они используют продольный градиент температур. С практической точки зрения более интересен поперечный транспорт.

Формирование сверхрешёток позволит использовать температурный градиент в обоих направлениях и сделать структуру более универсальной. Упорядоченная многослойная структура имеет дополнительные возможности по оптимизации термоэлектрических свойств. Правильный подбор периода (толщины плёнки каждого соединения) и состава слоёв позволяет дополнительно снизить продольную теплопроводность посредством рассеяния на границах раздела и увеличить фактор мощности за счёт квантово-размерных эффектов и появления карманов носителей. В поперечном направлении появляются дополнительные факторы, снижающие теплопроводность. Чередование различных фаз увеличивает сопротивление Капицы, правильный подбор периода сверхрешётки может привести к отражению звуковой волны. Оптимизация

электронных свойств в этом направлении возможна за счёт рассеяния низкоэнергетических электронов (т.н. электронные кристаллы).

Теоретическая работа [98] предсказала существенное увеличение термоэлектрической добротности сверхрешёток на основе  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  за счёт особенностей электронного транспорта и положила начало большому циклу работ [99-102]. В частности, в сверхструктуре  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  с  $x=0.3$  при комнатной температуре удалось достичь теплопроводности порядка  $2.5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  и фактора мощности  $25 \text{ мВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ . Усложнение состава за счёт использования силицидов и германия снизило теплопроводность до  $0.8 - 1.6 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ , увеличив ZT до  $\sim 0.1$ .

Альтернативное направление в структурировании кремния – встраивание наноразмерных кристаллов в объём матрицы для снижения теплопроводности. В работе [103] авторы продемонстрировали существенное снижение теплопроводности кремния до  $6.3 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  за счёт добавление порошка нитрида бора в матрицу кремния и кремний-германия. Несмотря на низкие электрические параметры (подвижность  $15 \text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$  и коэффициент Зеебека  $-70 \text{ мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$ ) и соответствующую термоэлектрическую добротность ( $\sim 0.02$  при 300 К) работа привлекла внимание и положила начало новому направлению.

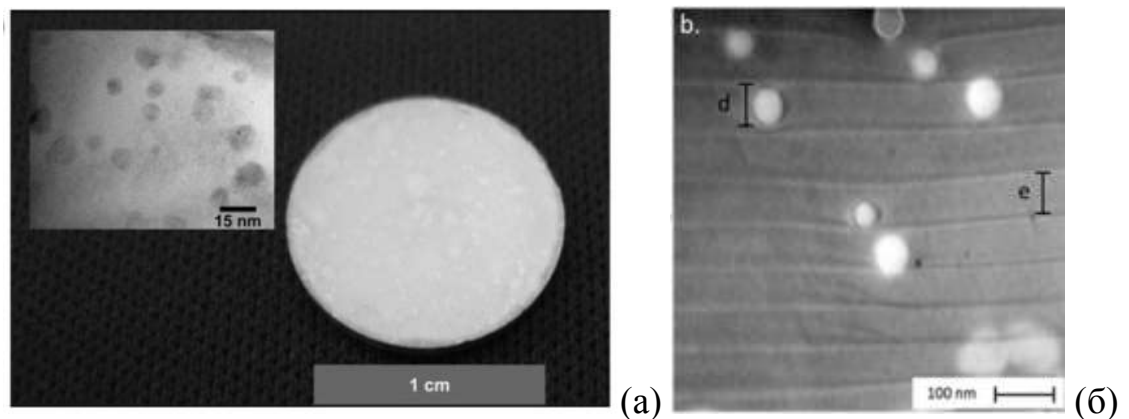


Рисунок 6 – Поперечные снимки наноструктурированных образцов на основе кремния со встроенными нанокристаллами: нитрида бора (а) – пионерская работа [103] и дисилицида титана (б) [104]

Выбор материалов для матриц и встраиваемых нанокристаллов зависит от области дальнейшего применения. Большой объём работ по структурам на основе КМОП-совместимых материалов был сделан исследовательской группой во главе

с Йошиаки Накамура. В монокристаллическую матрицу кремния были встроены нанокристаллы дисилицида железа [105], германия [106], нанокристаллы кремния в матрице диоксида кремния [107], нанокристаллы типа ядро-оболочка [108]. В зависимости от состава структуры поперечная теплопроводность лежала в пределах  $5 - 10 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ , дополнительные прослойки оксида позволили достичь аморфного предела ( $\leq 2 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  [109]). В работе [104] использовалось послойное встраивание для повышения объёмной концентрации нанокристаллов. Для этого в матрицу кремний-германия были встроены нанокристаллы силицида титана диаметром порядка 60 нм, что снизило теплопроводность до  $4.2 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .

#### **1.4 Перспектива использования антимонида галлия в составе кремниевых термоэлектрических преобразователей**

На сегодняшний день встречаются работы по монолитной интеграции нанокристаллов КМОП-совместимых материалов. Однако использование материалов перспективных с точки зрения ИК-оптики, фото- и термофотовольтаики практически не упоминается. Одним из перспективных соединений для термически нагруженных оптических приборов (лазеров [28], ячеек для фото- и термофотовольтаических [31, 32] преобразователей) является полупроводниковый антимонид галлия.

Соединение имеет прямой переход с шириной запрещённой зоны 0.73 эВ. В  $\Gamma$ -точке эффективная масса электронов  $m_e^* = 0.04 \cdot m_0$ , лёгких дырок  $m_{lh}^* = 0.05 \cdot m_0$ , тяжёлых дырок  $m_{hh}^* = 0.28 \cdot m_0$  [110,111], что обуславливает высокую подвижность электронов ( $\sim 5000 \text{ В}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  [26]) при комнатной температуре и обеспечивает материалу применимость в транзисторах с высокой подвижностью [27]. Собственный объёмный GaSb имеет p-тип проводимости, концентрация носителей  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и зависит от технологии изготовления и дефектности образцов [112-115]. Атомы галлия с большей подвижностью занимают места сурьмы, что приводит к возникновению дефектов типа  $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$ .

В ряде работ была показана перспектива использования антимонида галлия в термоэлектричестве [33,116-124]. Коэффициент Зеебека объёмного собственного GaSb, выплавленного методом Бриджмена,  $-192 \text{ мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$  при 300 К и  $-470 \text{ мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$  при 700 К. Концентрация носителей при комнатной температуре порядка  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  и не меняется до 700 К, что говорит о собственном характере проводимости. Удельное сопротивление при этом  $\sim 0.005 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  и растёт до  $0.02 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  к 900 К. Теплопроводность в этом диапазоне меняет значение от  $35 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  до  $7.5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  [33]. Способы повышения термоэлектрической добротности посредством легирования и увеличения фононного рассеяния на наведённых дефектах, описанные выше, имеют место и в соединениях III-V. Легирование цинком [116,117], теллуrom [118], индием [119], наведение дефектов [120,121,125] значительно снижает теплопроводность и улучшает термоэлектрические свойства. Соединения антимонида галлия и индия лежат в основе фаз Цинтля [126-128], перспективных термоэлектрических материалов, обладающих низкой теплопроводностью и высокой добротностью (Таблица 1). Встраивание нанокристаллов антимонида эрбия в монокристаллическую матрицу антимонида галлия методом МЛЭ позволило снизить теплопроводность при комнатной температуре до  $1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  и  $6.5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  в продольном и поперечном направлениях, соответственно [122]. В работе [123] была показана возможность использования сверхрешётки с гетеропереходом II типа GaSb/InAs в качестве поперечного охладителя Пельтье. Согласно расчётам из первых принципов, формирование антимонида галлия с кристаллической решёткой вюрцита позволит уменьшить ширину запрещённой зоны и увеличить плотность состояний вблизи уровня Ферми, что влияет на величину термо-ЭДС [124].

Высокий коэффициент Зеебека и продемонстрированные возможности по оптимизации теплопроводности и фактора мощности делают материал перспективным с точки зрения микроскопических термоэлектрических преобразователей, интегрированных с кремниевой электроникой.

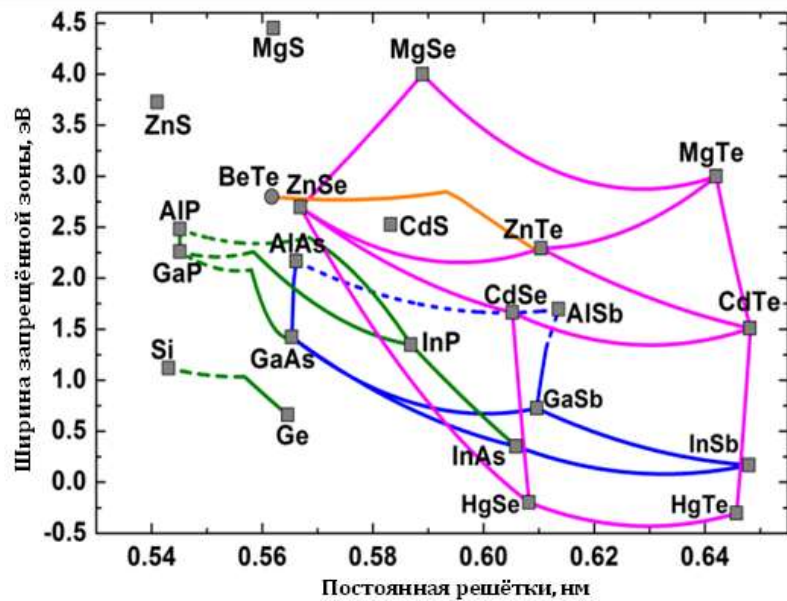


Рисунок 7 – Постоянная кубических кристаллических решёток полупроводниковых соединений и их ширина запрещённой зоны

Соединение GaSb имеет структуру цинковой обманки с постоянной решётки  $6.1 \text{ \AA}$  [129]. Такую же решётку со схожими параметрами имеют несколько соединений группы III-Sb (AlSb, GaSb, GaInAsSb) с различными стехиометрическими соотношениями. Из рисунка 7 видно, что подбор соединений в области одного кристаллографического параметра позволяет варьировать ширину запрещённой зоны от 0.3 до 1.6 эВ. Сверхрешётки на основе таких материалов применяются в лазерных диодах [28,130, 131], детекторах [29, 30, 132].

Параметры решёток кремния и GaSb отличаются на 12%, что осложняет синтез тонкоплёночных микро-ТЭГ на основе антимида галлия и кремния. С другой стороны, такое рассогласование позволяет формировать массив близких по размеру нанокристаллов из тонких слоёв на поверхности кремниевых подложек с развитой поверхностью. Последнее обстоятельство особенно важно при росте многослойных структур. Сильное рассогласование приводит к высокой плотности дефектов, вызванных несоответствием решёток, а рост полярного соединения на неполярном кремнии ведёт к образованию антифазных доменов и микродвойников [133,134]. Дефектность таких структур может вносить вклад, как

в рассеяние фононов, так и электронов, что требует аккуратности при выборе условий роста.

Самыми распространёнными методами формирования антимонида галлия на кремнии являются химическое осаждение из газовой фазы и молекулярно-лучевая эпитаксия [135-139]. Температуры подложек лежат, как правило, в пределах 300 – 500 °С. Однако, кинетические параметры атомов сурьмы и галлия несколько осложняют процедуру роста. Декомпозиция нанокристаллов GaSb при повышенных температурах происходит по следующему механизму. Сурьма начинает активно десорбировать с поверхности кремния [140] и GaSb [135], повышая остаточную удельную поверхностную концентрацию атомов галлия. Атомы галлия активно диффундируют по поверхности кремниевой подложки, собираясь в крупные капли [141]. При формировании кремниевых структур со встроенными нанокристаллами стоит задача получения максимальной концентрации нанокристаллов и её сохранения в течение всей процедуры роста.

Существует несколько способов, повышающих термическую устойчивость нанокристаллов GaSb и дающих возможность формировать их массив на кремнии при  $>400$  °С. Как правило, кремний модифицируют поверхностными реконструкциями (например, галлия [139]), используют предварительно сформированные слои (AlSb [136], GaSb [39]), используют места захвата на террасах вицинальных подложек для зарождения нанокристаллов [138]. Независимо от ростовой поверхности, в перечисленных работах прибегают к кратному пересыщению потоков материалов  $Sb/Ga=10/1$  для компенсации десорбции.

Из анализа литературы видно, что накоплен определённый опыт по формированию, как сплошных плёнок, так и НК GaSb на кремнии. Однако создание многослойных кремниевых гетероструктур со встроенными нанокристаллами освещено слабо [142]. Описанные ростовые процедуры подходят для формирования незакрытых, однослойных, образцов, но имеют уязвимые места для послойного роста. В рассмотренных работах смесь пересыщают сурьмой. Непрореагировавшие атомы могут продиффундировать в

последующие слои кремния, неконтролируемо пролегируют их, образовать электрически активные дефекты, компенсирующие примесь или рассеивающие носители заряда. Буферные слои нежелательны, поскольку они приносят посторонние химические элементы, закрывают свободную поверхность кремния, осложняя гомоэпитаксию, и могут исказить результаты измерений коэффициента термоэлектрических параметров. В работах используется, как правило, структурный анализ, но редко фигурирует элементный. Поэтому промежуточные этапы роста нуждаются в дополнительном рассмотрении и изучении.

## Глава 2. Аппаратура, методы исследования и проведения эксперимента

### 2.1 Методы исследования

#### 2.1.1 Атомно-силовая микроскопия

В основе работы атомно-силового микроскопа лежит взаимодействие зонда и поверхности образца. Причина такого взаимодействия в появлении сил ван дер Ваальса между атомами зонда и атомами поверхности. Зонд закреплён к основанию на упругой консоли, которая изгибается в результате притяжения или отталкивания от поверхности образца. Схематическое изображение кантилевера (зондового датчика) представлено на рисунке 8.

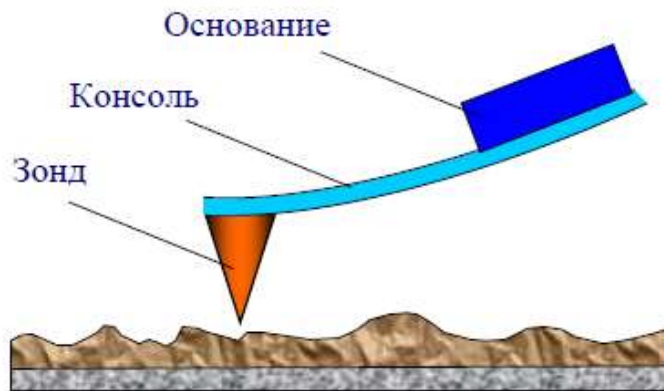


Рисунок 8 – Схематическое изображение зондового датчика АСМ

Для описания взаимодействия атомов на поверхности зонда и поверхности образца, удалённых на расстояние  $r$  друг от друга, пользуются степенной функцией Леннарда-Джонса:

$$U_{LD}(r) = U_0 \left( -2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 + \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} \right), \quad (5)$$

где  $U_{LD}(r)$  – энергия взаимодействия,  $U_0$  – энергия взаимодействия в состоянии равновесия (минимальная энергия),  $r_0$  – расстояние между атомами в состоянии равновесия,  $r$  – расстояние между атомами.

Первое слагаемое в формуле (5) описывает притяжение на большом взаимном удалении  $r$ . С точки зрения теории, это можно объяснить возникновением диполь-дипольного индуцированного взаимодействия (силы ван



дер Ваальса). Второе слагаемое описывает взаимное отталкивание атомов при их сближении в результате обменного взаимодействия.

В современных атомно-силовых микроскопах для регистрации изгиба консоли используется оптическая система, схема которой представлена на рисунке 9. Полупроводниковый лазер юстируется так, чтобы отражённый от консоли пучок попадал в центр фотоприёмника (рисунок 9, справа). В качестве фотоприёмника выступает полупроводниковый фотодиод, состоящий из четырёх секций.

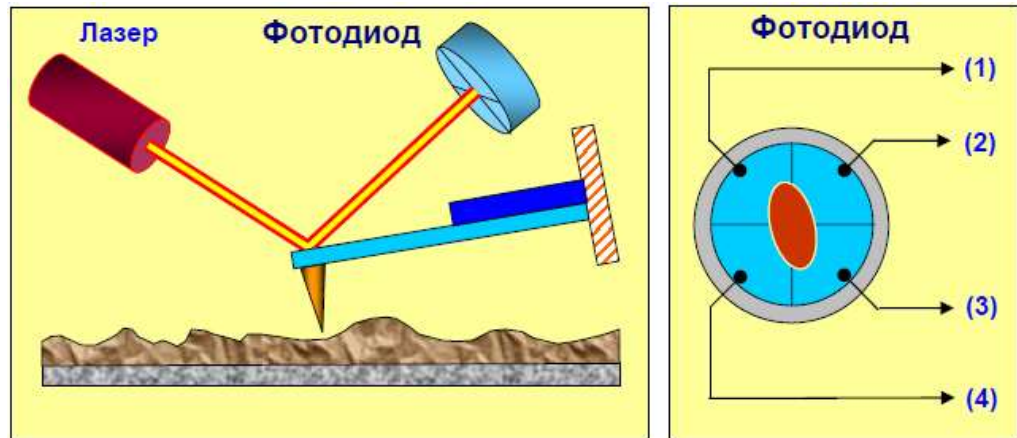


Рисунок 9 – Оптическая система регистрации изгиба консоли зонда АСМ

Силы отталкивания и притяжения, деформирующие консоль, имеют вертикальную компоненту  $F_Z$  и латеральную компоненту  $F_L$ . Обозначим начальные значения фототока как  $I_{01}$ ,  $I_{02}$ ,  $I_{03}$ ,  $I_{04}$ , а значения фототоков после взаимодействия консоли как  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$ ,  $I_4$ . Тогда величина разностных токов даст информацию о величине и направлении изгиба консоли:

$$\Delta I_Z = (\Delta I_1 + \Delta I_2) - (\Delta I_3 + \Delta I_4) \quad (6)$$

$$\Delta I_L = (\Delta I_1 + \Delta I_4) - (\Delta I_2 + \Delta I_3) \quad (7)$$

Величина  $\Delta I_L$  описывает кручение консоли под действием латеральных сил,  $\Delta I_Z$  – изгиб консоли перпендикулярно образцу. Величина  $\Delta I_Z$  является входным сигналом в системе обратной связи и поддерживается постоянной за счёт отработки пьезоэлектрическим исполнительным элементом (рисунок 10).

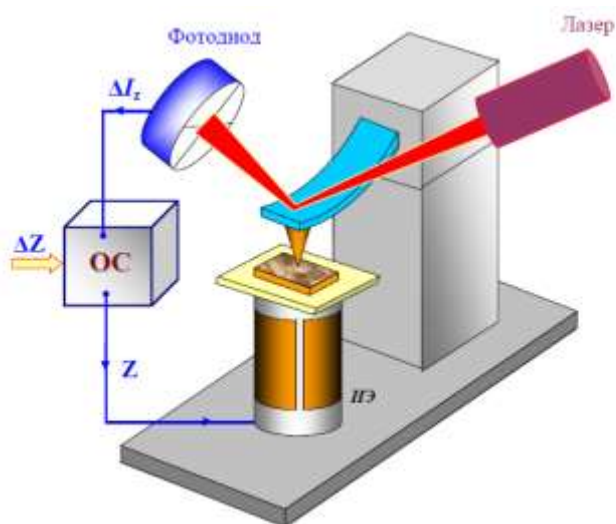


Рисунок 10 – Схема организации обратной связи в АСМ

В АСМ существуют два метода регистрации данных о рельефе поверхности: контактный и колебательный. При работе с контактным методом зонд непосредственно соприкасается с поверхностью образца. Сила отталкивания, действующая на зонд, компенсируется жёсткостью консоли. При таком режиме желательно использовать кантилеверы с низкой жёсткостью, чтобы сохранить чувствительность и не повредить поверхность образца.

На практике зачастую прибегают к использованию «гибридного» метода, называемого «полуконтактным». Как и в режиме колебательного метода, зонд совершает колебания над образцом, но с большей амплитудой (10-100 нм), касаясь поверхности образца в «нижнем» полупериоде. Силы, действующие на кантилевер, состоят из сил ван дер Ваальса, притягивающих зонд к образцу, и сил упругости образца, отталкивающих зонд от поверхности. В таком режиме пьезовибратор поддерживает постоянной амплитуду колебаний, задаваемую оператором. Переменное напряжение на пьезовибраторе, компенсирующее диссипацию, записывается в память компьютера и интерпретируется как амплитудный и фазовый контрасты [143].

В данной работе использовался атомно-силовой микроскоп Solver P47 производства NT-MDT, Россия. Измерения производились в полуконтактном режиме.

### 2.1.2 Дифракция медленных электронов

Дифракция медленных электронов используется для исследования структуры поверхности. Явление дифракции на кристаллической решётке впервые было предсказано, а затем и обнаружено для рентгеновских квантов. Дифракционная картина подтвердила гипотезу о том, что кристаллическая решётка представляет собой упорядочение атомов, удалённых друг от друга на расстояния сопоставимые с длиной волны рентгеновского излучения. Рентгеновское излучение слабо взаимодействует с веществом и подходит больше для исследования объёмных материалов. Помимо фотонов дифракция может наблюдаться для нейтронов и электронов, если выполняется условие Вульфа-Брегга:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda, \quad (8)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние,  $\lambda$  – длина волны падающего излучения,  $\theta$  – угол между падающим и отражённым излучением,  $n$  – целое число.

Электроны сильно взаимодействуют с веществом, обладая маленькой глубиной проникновения в объём материала. Поэтому электроны используют преимущественно для изучения структуры поверхности или тонких плёнок.

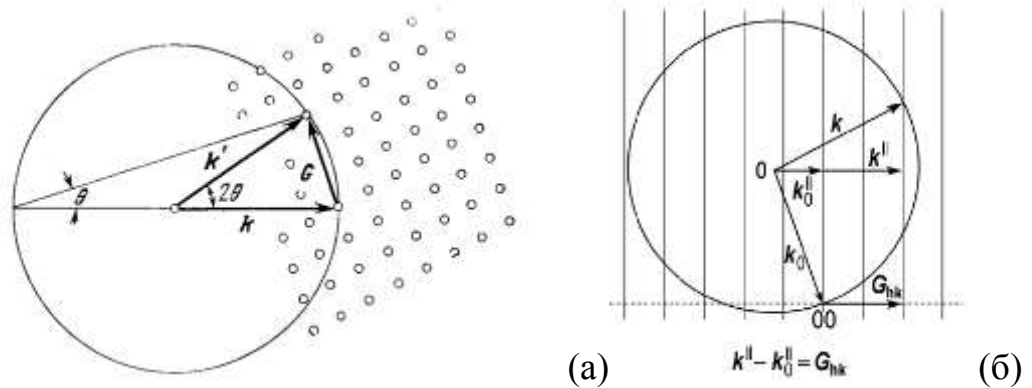


Рисунок 11 – Построение сферы Эвальда для 3D (а) и 2D случаев (б)

Графически явление дифракции можно представить в виде построения сферы Эвальда (рисунок 11). Для построения такой сферы требуется сначала построить обратную решётку. Отложим вектор  $\vec{k}_0$  падающей волны на поверхность так, что его конец совпадает с одним из узлов обратной решётки

(координаты такого узла обозначаются как 000). При упругом отражении частота и скорость отражённой волны  $\vec{k}_1$  совпадают с падающей, но направление будет не определено. Бесконечное число направлений (соответственно, углов) отражения изображается сферой. В качестве радиуса такой сферы берётся вектор  $\vec{k}_0$ . Вектор рассеяния  $\vec{G}$  в таком случае определяется как разность  $\vec{k}_1 - \vec{k}_0$ . Из рисунка видно, что длину вектора рассеяния  $\vec{G}$  можно представить как:

$$|\vec{G}| = |\vec{k}_0| \times 2 \sin \theta, \quad (9)$$

Полученное выражение эквивалентно условию Вульфу-Брегга.

Дифракция от такой обратной решётки при данном векторе  $\vec{k}_0$  будет наблюдаться в том случае, если узел решётки будет лежать на поверхности такой сферы. Таким образом, сфера Эвальда показывает область выполнения условий дифракции. Построив такую сферу, можно варьировать энергию падающего пучка электронов или взаимную ориентацию катодного блока и детекторов, чтобы добиться выполнения дифракции от определённых узлов обратной решётки (т.е. семейств плоскостей прямой решётки).

ДМЭ наблюдается при нормальном падении пучка электронов на образец. В такой конфигурации межплоскостное расстояние имеет аномальный порядок, что соответствует длине волны де Бройля электрона при небольших энергиях. При этом длина пробега таких электронов мала, что позволяет исследовать только приповерхностные слои образца.

Дифракция электронов в обоих режимах работает только с поверхностями, соответственно, сферу Эвальда необходимо строить с поправкой на двухмерность задачи. На рисунке 11б показано построение такой решётки. Обратная двухмерная решётка выглядит как набор стержней, т.к. в прямой решётке период в перпендикулярном направлении бесконечно большой, соответственно, период в случае обратной решётки стремится к нулю и набор точек вырождается в сплошную линию.

Конец волнового вектора  $\vec{k}_0$  упирается в стержень обратной решётки. Пересечение стержней со сферой определяют условия дифракции. В данном

случае рассматриваются только проекции векторов на одно направление параллельное поверхности. Соотношения принимают вид:

$$\vec{k}_1^{\parallel} - \vec{k}_0^{\parallel} = \vec{G}_{hk}, \quad (10)$$

где  $h, k$  – индексы узлов.

Основными компонентами аппаратуры (рисунок 12) являются:

- Электронная пушка, генерирующий и фокусирующий пучок электронов.
- Держатель образца.
- Полусферический флюоресцентный экран с четырьмя сетками.

Электронная пушка состоит из нити накала, эмитирующей электроны, цилиндра Венельта и набора электростатических линз. Электрон ускоряется под действием напряжения и, покидая пушку, движется в бесполовом пространстве свободно. Отражаясь от образца, электроны пролетают сквозь сетки (№2 и №3), на которые подаётся задерживающее напряжение с величиной близкой к ускоряющему потенциалу катода. Такое напряжение позволяет отсеивать неупруго рассеянные электроны. Первая и четвёртая сетки заземлены, чтобы экранировать задерживающие сетки от внешних полей, в частности, от флюоресцентного экрана. Напряжение, подаваемое на экран, достигает величин порядка 5 – 7 кВ, чтобы вызвать флюоресценцию на поверхности экрана, на котором и наблюдается картина дифракции. Такая картина отображает обратную решётку, а экран можно эквивалентно представить в качестве сферы Эвальда. Увеличение энергии приводит к относительному увеличению сферы, что «сжимает» картину и увеличивает количество наблюдаемых рефлексов.

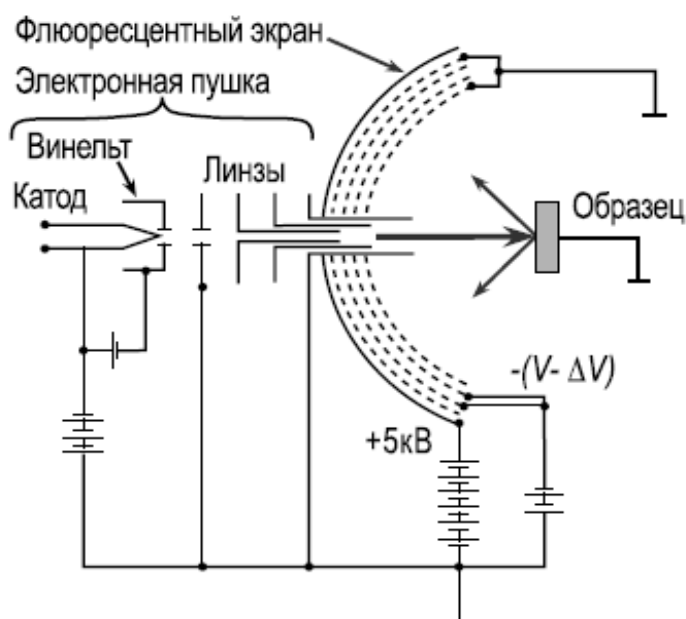


Рисунок 12 – Схема установки ДМЭ

Судить о качестве поверхности можно по точности рефлексов на картине дифракции. Так, упорядоченная структура без дефектов и лишних примесей даёт отчётливую картину с низким уровнем фона. Дефекты и небольшие разупорядочения размывают рефлексy и увеличивают фон. Аморфные или поликристаллические структуры картину дифракции не дают.

Геометрия картины дифракции позволяет судить о расположении атомов в двумерной решётке. Поскольку картина дифракции отражает расположение в обратной решётке, плотное расположение рефлексов на экране указывает на разнесённое расположение атомов в реальной структуре. Наиболее простым и часто встречающимся случаем является картина  $1 \times 1$ . В некоторых случаях симметрия допускает сосуществование нескольких картин дифракции. Наличие многодоменных структур могут затруднять интерпретацию. В частности, трёхдоменная картина  $2 \times 1$  совпадает с  $2 \times 2$ .

Информацию о дефектах структуры можно получить из анализа профиля интенсивности рефлекса. Ширина рефлекса обратно пропорциональна числу рассеивающих центров. Максимальная ширина рефлекса ограничена когерентностью и несовершенством аппаратуры. Так, поверхность, полностью покрытая атомами адсорбата, даст рефлексy конечных размеров.

### 2.1.3 Электронная оже-спектроскопия

Электронная спектроскопия даёт информацию об электронной структуре поверхности. Для получения такой информации используется анализ энергетического спектра вторичных электронов, которые испускает образец при бомбардировке его поверхности первичным электронным пучком. Энергия электронов в первичном пучке лежит в пределах 1 – 10 кэВ, во вторичном 5 – 2000 эВ. Выбор энергии первичных электронов зависит от глубины проникновения электронов и использованного метода (например, количественный анализ методом элементной чувствительности).

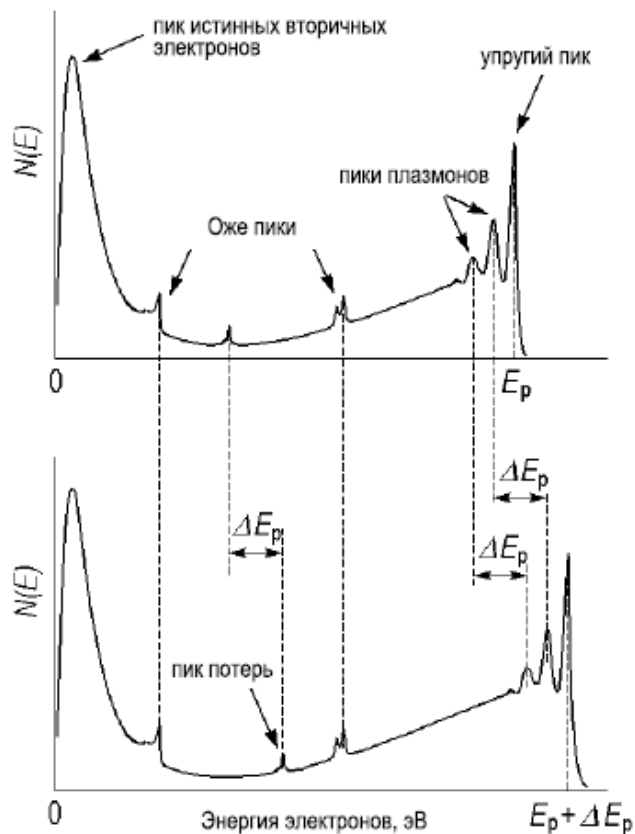


Рисунок 13 – Энергетический спектр электронов, попадающих на детектор

На спектре имеются следующие пики (рисунок 13):

- пик упруго рассеянных электронов с энергией  $E_p$ , равной энергии первичного пучка;

- пик истинных вторичных электронов около  $E = 0$ ;
- фон между нулём и  $E_p$ , имеющий пики с низкой интенсивностью.

Низкоинтенсивные пики могут быть двух видов. Положение первых не зависит от энергии первичного пучка  $E_p$ , вторые зависят таким образом, что при смещении упругого пика на  $\Delta E_p$  их положение на спектре также смещается на  $\Delta E_p$ . Пики электронов с фиксированным значением связаны с оже-электронами и используются в электронной оже-спектроскопии. «Подвижные» пики называются пиками потерь и связаны с первичными электронами, которые потеряли свою энергию при ионизации дискретного уровня или возбуждении плазмона (объёмного или поверхностного). Такие электроны используются в спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), которая будет подробно рассмотрена далее.

Обратимся к процессу генерации оже-электрона, чтобы понять, почему его энергетическое положение не зависит от энергии первичного электрона (рисунок 14).

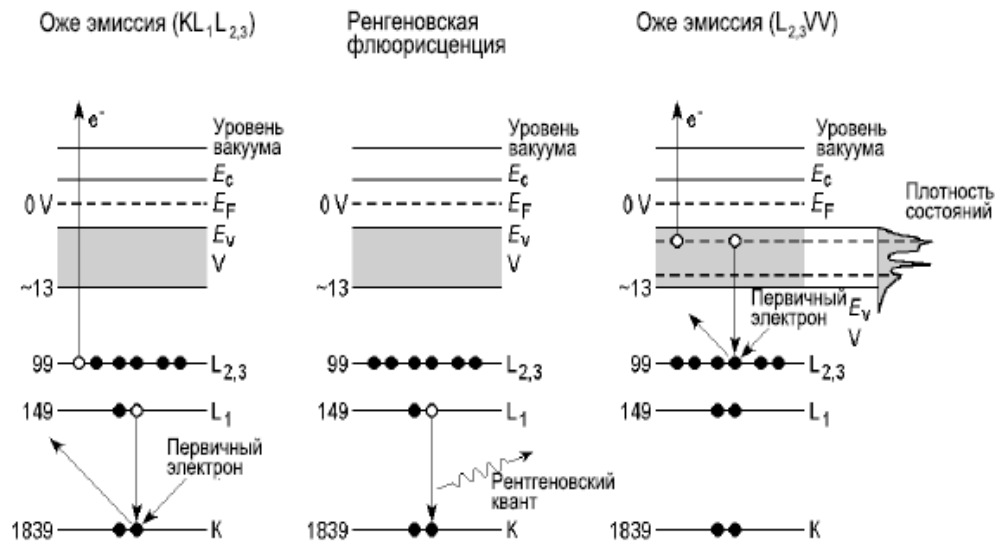


Рисунок 14 – Иллюстрация оже-эмиссии и рентгеновской флюоресценции на примере кремния

Поверхность образца бомбардируется первичными электронами с энергией 2 – 10 кэВ. Такой энергии достаточно для «выбивания» электрона из глубоких уровней атома. Выбитый и отражённый электрон покидают атом, оставляя



вакансию на глубоком уровне. Такое состояние для атома энергетически невыгодно и эту вакансию стремится занять электрон из вышележащих уровней. Избыток энергии, выделяемый при таком переходе, может быть переизлучён в виде рентгеновского излучения (рентгеновская флюоресценция) или пойти на ионизацию внешних уровней (генерация оже-электрона). Энергия оже-электрона не зависит от энергии падающего первичного электрона и определяется энергетическим спектром атома конкретного вещества. Это обстоятельство и позволяет использовать ЭОС для химического анализа. Энергетическому спектру вторичных электронов соответствует малая длина свободного пробега электрона: 5 – 10 Å. Даже если энергии первичного электрона будет достаточно для генерации оже-электрона в более глубоких слоях, то длины пробега такого вторичного электрона может быть недостаточно, чтобы покинуть образец. Соответственно, ЭОС подходит только для химического анализа поверхности и приповерхностных слоёв. Суммарно в таком процессе участвуют три электрона, что делает этот метод невозможным для водорода и гелия.

Энергия оже-электрона  $E_{KL_1L_{2,3}}$  рассчитывается следующим образом:

$$E_{KL_1L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} - E_A, \quad (11)$$

где  $E_K$  – энергия уровня К, с которым взаимодействует первичный электрон.  $E_{L_1}$  – энергия электрона, который стремится заполнить вакансию, образованную на уровне К.  $E_{L_{2,3}}$  – внешние уровни, которые ионизируются при релаксации атома после перехода электрона с уровня  $L_1$  на уровень К.  $E_A$  – работа выхода материала, равная разнице  $E_{\text{vacuum}} - E_F$ .

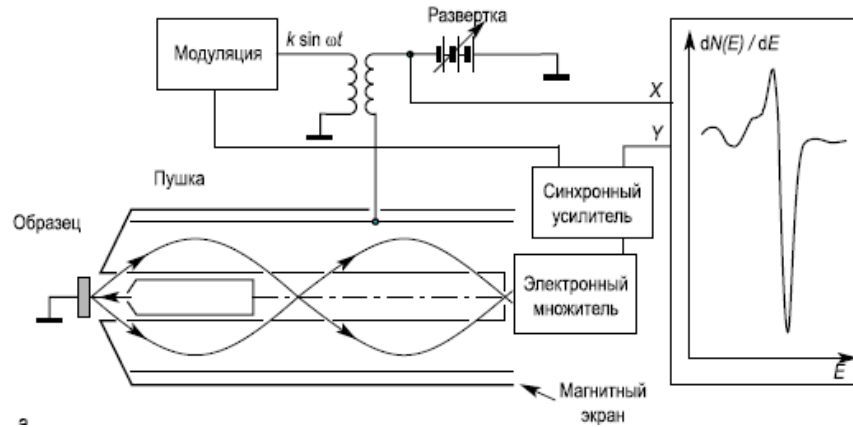


Рисунок 15 – Схема оборудования для ЭОС с энергетическим анализатором типа «цилиндрическое зеркало»

Ключевыми компонентами в ЭОС являются: электронная пушка, анализатор энергии электронов и электроника для обработки данных (рисунок 15). Электронная пушка формирует и фокусирует пучок первичных электронов. Анализаторы бывают двух видов: задерживающие (четырёхсетчатый) и отклоняющий (цилиндрическое зеркало, полусферический). Исторически первыми анализаторами были задерживающие четырёхсетчатые анализаторы, используемые и в методе ДМЭ. Такой анализатор позволяет задерживать электроны с энергией ниже заданного порогового значения. Важной вехой в развитии метода стало появление отклоняющих анализаторов типа цилиндрического зеркала. Анализаторы такого типа пропускают электроны с энергией в определённом диапазоне, что увеличивает чувствительность, но снижает разрешение по энергии. Увеличить разрешение по энергии возможно при использовании двухпролётного анализатора. Полезный сигнал, получаемый анализатором, имеет низкую интенсивность относительно фона. Подавить фон возможно за счёт модуляции анализируемой энергии. При этом сигнал записывается в виде первой производной  $\frac{dN(E)}{dE}$  (рисунок 16).

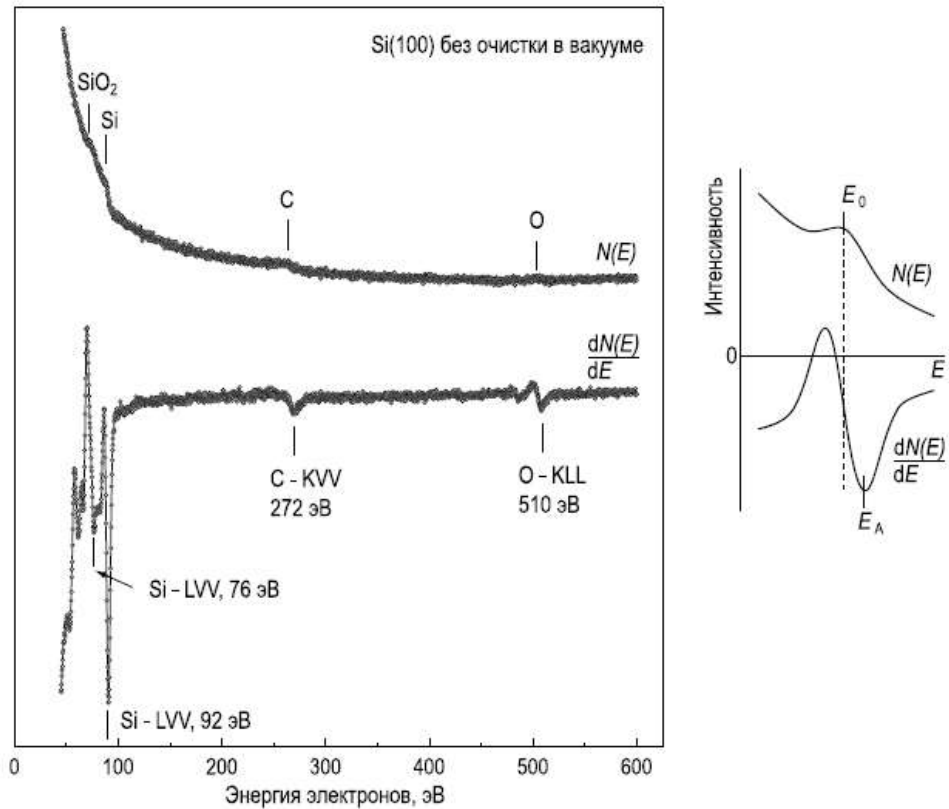


Рисунок 16 – Оже – спектры в виде первообразной ( $N(E)$ ) и первой производной от распределения электронов по энергиям на примере Si(100)

Помимо информации о химических элементах на поверхности образца ЭОС может быть использован в количественном анализе для установления поверхностного и слоевого распределения элементов. При анализе поверхностного элемента происходит сканирование образца вдоль поверхности и регистрация тока оже-электронов. Для распределения элементов в зависимости от глубины дополнительно используется ионное травление. Однозначное определение концентрации элемента такими методами затруднено, поскольку в рабочих формулах используются компоненты, которые для некоторых систем не определены. Например, сечение ионизации уровня К или вероятность оже-перехода  $KL_1L_{2,3}$ . Распределение концентрации элемента по высоте, необходимое для вклада от обратного рассеяния, однозначно неизвестно.

## 2.1.4 Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами

В предыдущей главе мы рассмотрели метод, имеющий дело с анализом энергии вторичных электронов, которая определена для каждого химического элемента и не зависит от энергии первичного пучка. В методе спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ) анализируются неупруго рассеянные первичные электроны, абсолютная энергия которых зависит от энергии первичного пучка, но величина потери энергии фиксирована. Потери энергии лежат в широком диапазоне от 1 мэВ до 10 кэВ и зависят от наблюдаемых процессов:

- $10^{-3} - 1$  эВ – возбуждение колебаний атомов поверхности и адсорбата;
- $1 - 10^2$  эВ – возбуждение плазмонов и межзонных переходов;
- $10^2 - 10^4$  эВ – возбуждение глубоких уровней.

Интенсивность пика потерь мала относительно пиков оже-электронов, поэтому для записи используют первую производную от сигнала оже-электрона по энергии или вторую производную  $\frac{d^2N(E)}{dE^2}$  – по аналогии с подавлением фона при анализе оже-пиков.

Вероятность такого процесса зависит от плотности незаполненных состояний, куда переходит электрон с глубокого уровня, что позволяет видеть характер распределения плотности энергетических незаполненных состояний.

В среднем диапазоне энергий от единиц до десятков эВ, который используется в данной работе, наблюдаются потери, связанные с межзонными переходами и возбуждениями плазмонов. Принцип потери энергии при межзонном переходе схож с переходом электрона из глубокого уровня, но с гораздо меньшими масштабами энергий. При межзонном переходе потеря энергии определяется шириной запрещённой зоны полупроводника (или диэлектрика) – единицы эВ, а в случае глубоких уровней определяющим вкладом являются высокие энергии ионизации этих уровней – единицы кэВ.

В указанный диапазон энергий попадают также возбуждения колебаний электронной плотности. Такое коллективное явление можно описать с помощью поведения частицы, называемой плазмоном. Первые теоретические работы были посвящены металлам. Позже было показано, что явления плазменных колебаний может наблюдаться во всех твёрдых телах. Различают объёмные плазмоны, поверхностные плазмоны (частота их колебаний для данного вещества в  $\sqrt{2}$  раза меньше, чем объёмных) и краевые плазмоны, которые локализованы на краях 2D структур.

Метод СХПЭЭ в области средних и высоких энергий позволяет:

- Определить плотность электронов и их распределение в соответствующих зонах.
- Провести химический анализ из расчёта плотности электронов. Такая величина фиксирована для каждого элемента.
- Устанавливать механизм роста структур. Наблюдая за соотношением вклада поверхностных и объёмных плазмонов можно судить о механизме роста структур: островковый или плёночный.
- Получать информацию о структурных изменениях в формируемой структуре. Дрейф пиков данного элемента может указывать на деформацию решётки плёнки, островка или поверхности подложки.
- Зондировать образец, получая информацию о распределении химических элементов по глубине. Энергия первичного пучка электронов определяет глубину зондирования в таком методе.

Такой режим СХПЭЭ, в отличие от высокочувствительного СХПЭЭ, может быть реализован на аппаратуре, используемой в ЭОС (рисунок 15).

### **2.1.5 Спектроскопия комбинационного рассеяния света**

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) используется для определения химического и молекулярного составов вещества. В отличие от ЭОС

или СХПЭЭ, КРС может идентифицировать не только атомарный состав, но и молекулярный. Полная энергия молекулы складывается из трёх компонент её движения:

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вращ}}, \quad (12)$$

где  $E_{\text{эл}}$  – энергия движения электронов,  $E_{\text{кол}}$  – энергия колебания ядер и внутренних электронов около положения равновесия,  $E_{\text{вращ}}$  – энергия вращения молекулы как единого целого. Каждой из компонент соответствует свой спектр. Порядок величин соотносится следующим образом:

$$E_{\text{эл}} : E_{\text{кол}} : E_{\text{вращ}} = 1 : \sqrt{m/M} : m/M,$$

где  $m$  – масса электрона,  $M$  – масса ядер атомов в молекуле. Величина  $m/M \sim 10^{-3} \div 10^{-5}$ , т.е.:

$$E_{\text{эл}} \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{вращ}}.$$

Энергия движения электронов  $E_{\text{эл}}$  имеет порядок единиц эВ,  $E_{\text{кол}} \sim 10^{-2} - 10^{-1}$  эВ,  $E_{\text{вращ}} \sim 10^{-5} - 10^{-3}$  эВ.

Метод КРС работает в диапазоне энергии  $E_{\text{кол}}$ , регистрируя изменение энергии фотонов, рассеянных на колебаниях кристаллической решётки. Для этого на образец фокусируется монохроматичный луч света (как правило, лазерное излучение в видимом диапазоне, реже в ближних ИК или УФ), который отражается от образца, рассеивая часть своей энергии.

Выделяют три основных механизма рассеяния: рэлеевское, стоксово и антистоксово (рисунок 17). С точки зрения квантовой механики процесс выглядит следующим образом.

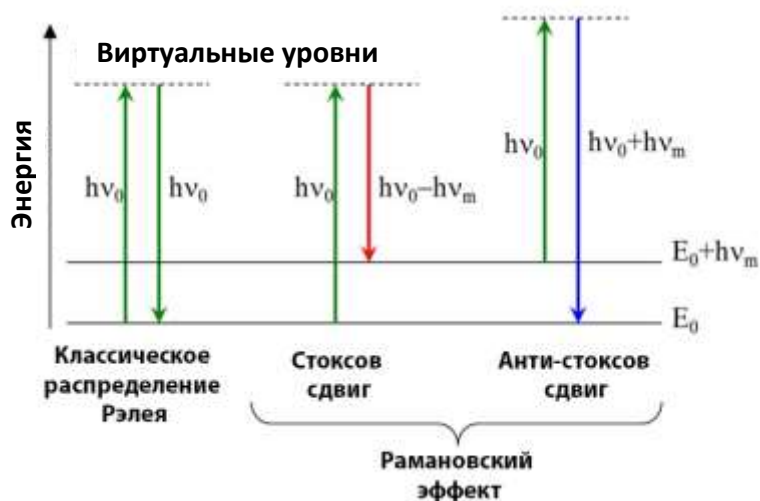


Рисунок 17 – Диаграмма Яблонского, на которой представлены процессы изменения энергетического состояния при распределениях Рэля и Рамана.  $E_0$  – исходное равновесное состояние системы,  $hv_0$  – энергия падающего излучения,  $hv_m$  – энергия возбуждённого состояния

При поглощении кванта света атом переходит в виртуальное возбуждённое состояние и затем релаксирует, переизлучая фотон. В случае рэлеевского рассеяния атом возвращается в исходное состояние, переизлучая свет с той же энергией, что и падающий свет. Стоксов сдвиг характеризуется переходом атома из виртуального состояния в возбуждённое с испусканием фотона с меньшей энергией. Атомы, находясь исходно в возбуждённом состоянии, могут поглотить фотон, перейти на виртуальный уровень и релаксировать в стационарное состояние. Энергия фотона, выделенная при таком переходе выше энергии падающего фотона. Такое рассеяние называется антистоксовым и имеет меньшую вероятность, чем стоксово.

Классическая точка зрения рассматривает взаимодействие света с веществом как генерацию дипольного момента с частотой колебаний падающего света. Осциллирующий диполь излучает электромагнитное поле с различной частотой. Если частота излучения совпадает с частотой падающего света, то рассеяние называется рэлеевским, если частоты отличны, то стоксовым или антистоксовым. При стоксовом процессе происходит рождение фонона, при антистоксовом – уничтожение. Для реализации антистокса необходимо исходное

возбуждённое состояние системы, соответственно, его вероятность возрастает с увеличением температуры.

Основные параметры линий КРС:

- Сдвиг частоты  $\Delta\nu$  – основной параметр, который характеризует исследуемый образец. Величина сдвига определяется возбуждённым или «уничтоженным» фоном в рассеивающей среде.
- Интенсивность линии. Определяется эффективностью рассеяния на данной частоте. Выделяют высоту линии или интегральную интенсивность.
- Ширина линии. На данный параметр сильно влияет неидеальность оборудования.
- Степень деполяризации рассеянного излучения – отношение интенсивностей двух поляризаций рассеянного излучения. Характеризует анизотропию исследуемого объекта.

В качестве источника монохроматического света используют газовый или твердотельный лазер. Для фокусировки пучка света на образце может использоваться система обыкновенного оптического микроскопа. Лазер работает в видимом диапазоне, оптическая аппаратура микроскопа может достаточно точно и быстро сфокусировать пучок. Фильтр используется для обрезания главной рэлеевской компоненты, т.к. она может повредить чувствительный детектор. Прошедший пучок света попадает на дифракционную решётку (призму), чтобы добиться спектрального разрешения. Вместо таких дисперсионных методов может использоваться Фурье-оптика, регистрирующая всю интерферограмму. Для регистрации света используют CCD-матрицы, подключенные к записывающему устройству.

В данной работе использовался спектрометр комбинационного рассеяния LabRamHR 800 (Horiba Scientific, Франция). Спектрометр оборудован встроенным стандартным He-Ne лазером ( $P_{\max}$ -20 мВт, длина волны = 632.8 нм, красный цвет) и доукомплектован внешним Ar<sup>+</sup> лазером ( $P_{\max}$ -200 мВт) с настраиваемой длиной волны в интервале от 454 до 514 нм.



### 2.1.6 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) позволяет изучать структуру тонких плёнок и поперечных срезов образцов, их элементный состав, кристаллическую ориентацию и фазовый сдвиг электронов.

Диапазон энергий электронов лежит в пределах  $3 \times 10^4$  –  $3 \times 10^6$  эВ. Допустимый масштаб – 0.2 – 100 нм, минимальный предел зависит от идеальности оптической системы, минимизирующей различные аберрации и размытия.

С некоторыми допущениями принцип работы ПЭМ можно сравнить с оптическим микроскопом с тем лишь отличием, что вместо оптических стеклянных линз используются магнитные, а вместо фотонов электроны. Использование электронов обусловлено меньшей длиной волны по сравнению с фотонами. Это свойство позволяет добиваться высокого разрешения вплоть до атомарного, что на порядки превосходит оптические микроскопы.

Просвечивающий микроскоп может работать в двух режимах: в режиме наблюдения структуры образца (рисунок 18, слева) и в режиме наблюдения картины дифракции (рисунок 18, справа). Дифракционная картина электронов даёт информацию об обратной решётке, позволяет восстановить прямую решётку образца. Сопоставление увеличенных снимков структуры с дифракционными картинками позволяет получить информацию о структурном, фазовом, элементном составе образца, о наличии дефектов, напряжений в решётке.

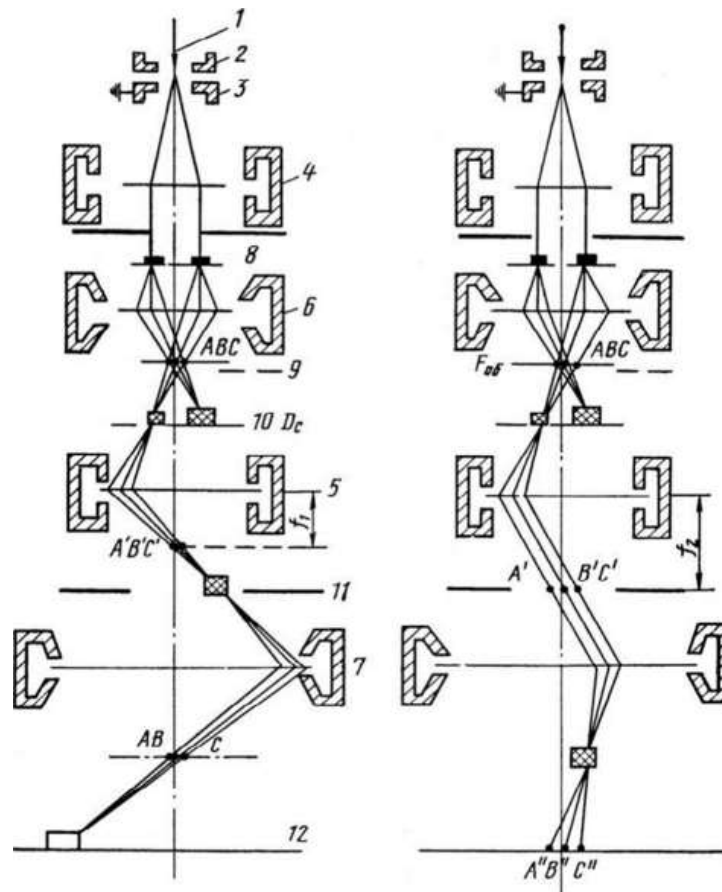


Рисунок 18 – Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа в режиме получения снимка (слева) и в режиме получения дифракционной картины (справа)

Контраст получаемого изображения зависит от: толщины структуры, атомарного состава (чем больше атомный номер, тем сильнее рассеяние), дефектности и кристалличности структуры. Для большей информативности комбинируют светлопольный и темнопольный контрасты. Светлопольный контраст получается в стандартной конфигурации (рисунок 18, слева), при которой электронный пучок падает на образец под прямым углом. Для получения темнопольного контраста конденсорную линзу (4) смещают относительно главной оптической оси, что меняет угол падения электронов на образец. Объекты, имеющие низкую контрастность в светлопольном режиме, становятся различимы в темнопольном.

Часто метод ПЭМ комбинируют с другими методами, использующими рассеянные или вторичные электроны. Рассеяние электронов может быть, как упругим, так и неупругим. Упругое рассеяние используется непосредственно в

ПЭМ при получении дифракционной картины. Для получения дополнительной элементной или фазовой информации метод ПЭМ могут комбинировать со СХПЭЭ или РСА.

В данной работе использовался высокоразрешающий электронный микроскоп JEM-4000EX (JEOL, Япония). Ускоряющее напряжение 400 кВ, максимальное увеличение 1200000, разрешающая способность 0.165 нм по точкам и 0.1 нм по линиям.

### 2.1.7 Измерение и расчёт термоэлектрических параметров образцов четырёхзондовым методом

Измерение удельного сопротивления проводилось в стандартной четырёхзондовой конфигурации при постоянном токе, для определения термо-ЭДС использовали дифференциальную методику [144,145] (рисунок 19).

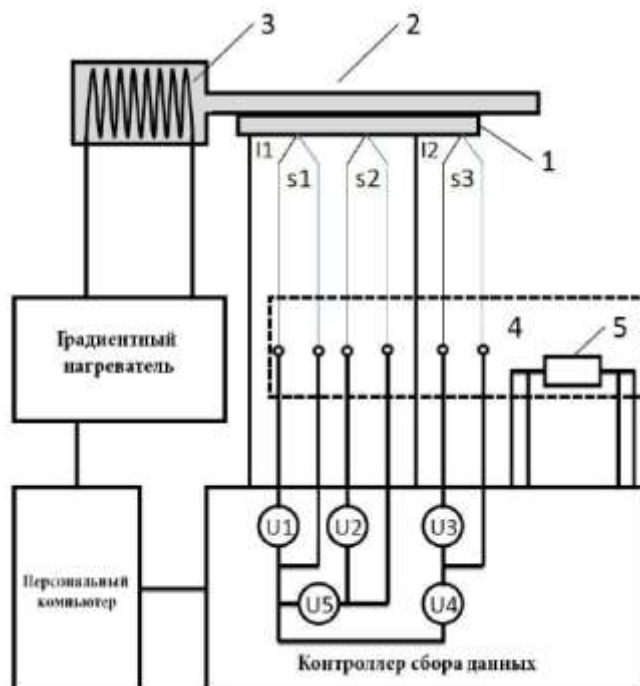


Рисунок 19 – Принципиальная схема установки для измерения термо-ЭДС дифференциальной методикой. 1 – образец, 2 – измерительная ячейка, 3 – градиентная печь, 4 – блок термопар, 5 – платиновый термометр сопротивления,  $s_{1-3}$  – термопары,  $I_1, I_2$  – токоведущие контакты,  $U_{1-3}$  – каналы для измерения температуры,  $U_{4,5}$  – каналы для измерения термо-ЭДС и электросопротивления

Измерение термо-ЭДС проходит в три этапа, на первом из которых при нулевом токе регистрируется абсолютное значение термо-ЭДС ( $U_{40}$  и  $U_{50}$ ):

$$S_1 = \frac{-U_{40}}{T_{S_{30}} - T_{S_{10}}} + S_{Cu}(T_1) \quad (13)$$

$$S_2 = \frac{-U_{50}}{T_{S_{20}} - T_{S_{10}}} + S_{Cu}(T_2), \quad (14)$$

где  $T_{S_{10-30}}$  – измеренные температуры на термопарах  $s_{1-3}$ , при нулевом токе;  $S_{Cu}(T)$  – абсолютная термо-ЭДС меди при данной температуре  $T$ .

Температуры для поправки на термо-ЭДС меди определяются как средние величины измеренных температур:

$$T_1 = \frac{(T_{S_{30}} - T_{S_{10}})}{2} \quad (15)$$

$$T_2 = \frac{(T_{S_{20}} - T_{S_{10}})}{2} \quad (16)$$

Две последующие стадии включают в себя измерения напряжений ( $U_{51}$  и  $U_{52}$ ) при двух противоположных направлениях тока через:  $I_1(+)$  и  $I_2(-)$ . Такой режим позволяет исключить паразитные контактные явления. Удельное сопротивление рассчитывается по формуле:

$$\rho = \frac{U_{51} - U_{52}}{I_1 - I_2} \times \frac{S}{l}, \quad (17)$$

где  $S$  и  $l$  – площадь сечения и длина образца (расстояние между зондами), соответственно.

Термо-ЭДС на этих двух стадиях рассчитывается аналогично первой стадии (формулы 13 и 14), с соответствующими значениями напряжений и температур. Средняя температура в данном случае определяется по четырём компонентам:

$$T_\rho = \frac{T_{S_{11}} + T_{S_{12}} + T_{S_{21}} + T_{S_{22}}}{4}, \quad (18)$$

где  $T_{S_{11}}$  и  $T_{S_{21}}$  – температуры, измеренные при «положительном» направлении тока,  $T_{S_{12}}$  и  $T_{S_{22}}$  – температуры, измеренные при противоположном направлении тока.

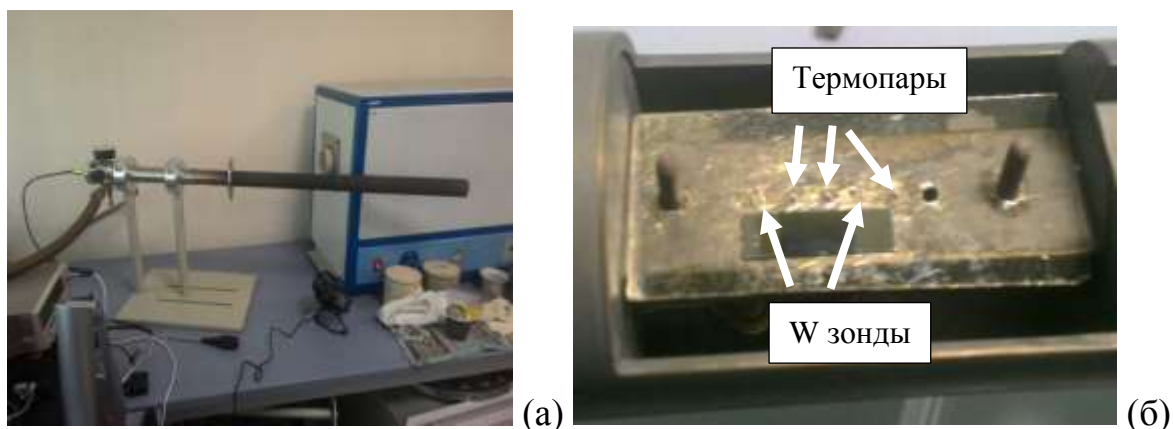


Рисунок 20 – а) Внешний вид установки и б) держатель образца с термопарами (медь-константан, Т-тип) и токоведущими вольфрамовыми зондами

В данной работе для термоэлектрических измерений использовалась установка производства ООО «КРИОТЭЛ», разработанная для исследований в НОЦ Энергоэффективности НИТУ «МИСиС» (рисунок 20). Установка позволяет производить измерения удельного сопротивления и коэффициента термо-ЭДС в широком температурном диапазоне: от  $-100$  до  $1000$  °С. Градиентная печь создаёт перепад температур порядка 5 градусов между термопарами на расстоянии 3 мм. Задержка между измерениями порядка 5 секунд, накопление и усреднение сигнала в течение 4 секунд, время одного измерения 100 мс.

### 2.1.8 Измерение и расчёт электрофизических параметров

Концентрация носителей измерялась с помощью регистрации эффекта Холла. Эффект Холла состоит в следующем (рисунок 21). Если в магнитное поле  $\vec{B}$  поместить образец толщиной  $d$  и пропустить через него постоянный ток  $\vec{J}$  так, что  $\vec{B} \perp \vec{J}$ , то на гранях образца, параллельных направлению тока, возникнет разность потенциалов. При этом направления возникшего электрического поля, магнитного поля и тока взаимно перпендикулярны.

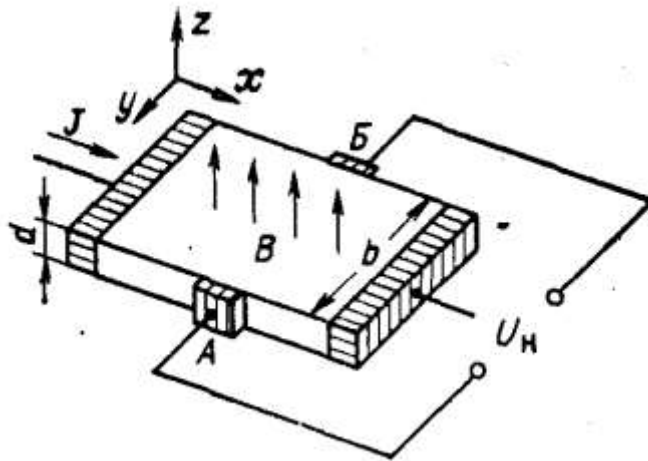


Рисунок 21 – Образец в режиме регистрации эффекта Холла

Величина разности потенциалов определяется как:

$$U_H = R \cdot b \cdot J \cdot B, \quad (19)$$

где  $b$  – ширина образца,  $J$  – плотность тока,  $B$  – магнитная индукция,  $R$  – коэффициент Холла.

Возникновение разности потенциала на краях образца обусловлено возникновением силы Лоренца, отклоняющей носители заряда вдоль стороны  $b$ . Направление отклонения зависит от знака носителей. Это приводит к тому, что на одной стороне пластинки собираются отрицательно заряженные носители, на другой положительные. Между такими разноименно заряженными гранями и возникает электрическое поле  $\vec{E}_H$ . Система достигнет стационарного состояния, когда возникшее электрическое поле уравновесит действие силы Лоренца.

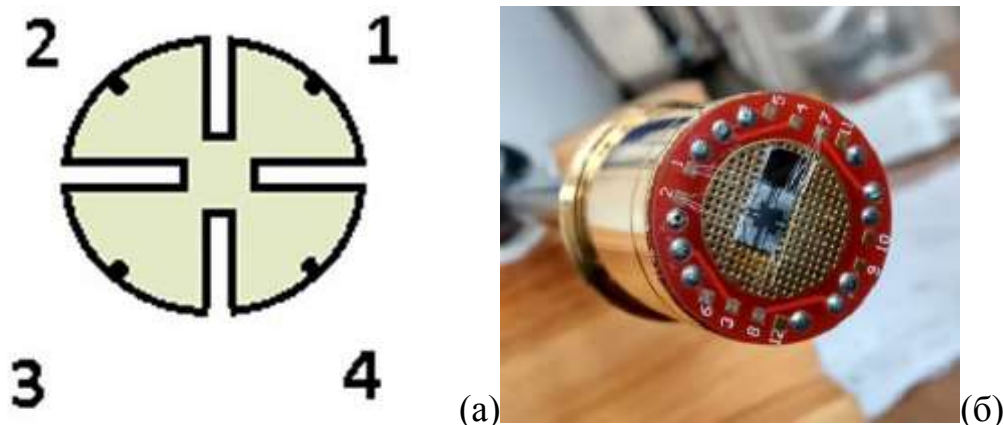


Рисунок 22 – Схема расположения контактов по ван дер Пау (а), распайка образца с напылёнными контактными площадками по ван дер Пау (б). Образец закреплён на специальном подложкодержателе камеры Teslatron

Регистрация эффекта Холла проводилась в геометрии ван дер Пау [146] (рисунок 22). Такая геометрия имеет ряд требований, которые необходимо соблюдать. Образец должен иметь однородную толщину, контакты должны быть точечными, омическими и расположены по краям образца. Преимущество такой геометрии заключается в том, что образец может иметь произвольную форму. Четырёхзондовая геометрия также проще для пробоподготовки по сравнению с шестиконтактным холловским крестом.

Требование точности контактов соблюдается при использовании УЗ-сварки, линейность контактов подтверждается вольтамперной характеристикой между парами контактов. Образцы, исследуемые в экспериментах, формировались на подложках, вырезанных из заводских кремниевых пластин, чья толщина одинаковая по всей площади. Равномерность толщины эпитаксиального слоя определяется равномерностью молекулярного пучка напыляемого материала. Метод ван дер Пау с некоторыми оговорками применим для образцов произвольной формы. К недостаткам метода ван дер Пау относятся отсутствие возможности снимать магнитосопротивление и анизотропию проводимости  $\sigma_{xx}$  и  $\sigma_{xy}$ . Регистрация эффекта Холла осуществлялась на установке Oxford Teslatron в диапазоне температур от 2 до 300 К и магнитном поле 0.5 Т.

Концентрация носителей может быть рассчитана из холловских напряжений:

$$n = \left| \frac{I \cdot B}{ed[V_C - V_D - V_E + V_F]} \right| \times [8 \cdot 10^{-8}], \quad (20)$$

где  $e$  – заряд электрона, коэффициент  $[8 \cdot 10^{-8}]$  – поправка для перевода размерности магнитного поля из Т в  $B \cdot c \cdot cm^{-2}$ ,  $V_{C,D,E,F}$  – холловские напряжения, определяемые диагональными компонентами при положительном и отрицательном магнитных полях как:

$$V_C = V_{1324}^+(+B) - V_{1324}^+(-B) \quad (21)$$

$$V_D = V_{1324}^- (+B) - V_{1324}^- (-B) \quad (22)$$

$$V_E = V_{2413}^+ (+B) - V_{2413}^+ (-B) \quad (23)$$

$$V_F = V_{2413}^- (+B) - V_{2413}^- (-B) \quad (24)$$

где  $V_{abcd}^{+/-}(0)$  – напряжение между контактами  $c$  и  $d$  ( $V_c - V_d$ ) при пропускании тока между контактами  $a$  и  $b$  («+» - по направлению от  $a$  к  $b$ , «-» - в противоположном направлении) при нулевом магнитном поле - (0).  $I_{12}$  – ток, в обоих направлениях (верхние индексы +/-) при нулевом магнитном поле. Если выражение  $[V_C - V_D - V_E + V_F]$  отрицательное, то образец  $n$ -типа, если положительное, то  $p$ -типа.

Структуры, рассматриваемые в данной работе, сформированы на кремниевых подложках. Для таких структур удельную проводимость необходимо описывать с помощью двухслойной модели, а образец рассматривать как два проводника (подложка и структура), включённых параллельно. Для этого прибегают к двухслойной модели, в рамках которой проводимость и подвижность носителей является суммарной величиной, состоящей из вклада кремниевой эпитаксиальной плёнки со встроенными НК и подложки:

$$\sigma = \frac{\sigma_{пл} d_{пл} + \sigma_{подл} d}{d_{пл} + d} \quad (25)$$

$$S_{пл} = \frac{S \cdot \sigma + S_{подл} \cdot \sigma_{подл} \cdot \frac{d_{подл}}{d_{пл}}}{\sigma - \sigma_{подл} \cdot \frac{d_{подл}}{d_{пл}}}, \quad (26)$$

где параметры с индексом «пл» характеризуют плёнку, «подл» - подложку, параметры без индекса – суммарные величины.



Формулы для расчёта термоэлектрических параметров перечислены в главе 1 и 2.1.7 (1-3 и 13-17). Формула (26) взята из [147].

### 2.1.9 Построение зонной диаграммы гетероперехода GaSb/Si

Основным элементом гетероструктур является гетеропереход, под которым понимается контакт двух различных по химическому составу полупроводников. В зависимости от типа проводимости полупроводников различают изотипный (одинаковый тип проводимости) гетеропереход и анизотипный (противоположный случай). Построение зонной диаграммы, в общем случае, основано на «правиле электронного сродства» («Правило Андерсона» [148]), согласно которому разрыв зоны проводимости равен разности электронного сродства двух материалов.

Соприкосновение двух полупроводников (рисунок 23) приводит к диффузионному потоку электронов из материала с меньшей работой выхода в материал с большей (рисунок 23б,  $\Phi_2$  и  $\Phi_1$ , соответственно). Такой переход носителей будет продолжаться до тех пор, пока диффузионный поток не скомпенсируется дрейфовым током, вызванным избыточными носителями. При этом возникнет область пространственного заряда  $d$  (рисунок 23б) контактная разность потенциалов:

$$\varphi_0 = \Phi_2 - \Phi_1 \quad (27)$$

Различное электронное сродство  $\chi_{1,2}$  приводит к разрыву дна зоны проводимости  $\Delta E_C$  и потолка валентной зоны  $\Delta E_V$ :

$$\Delta E_C = \chi_1 - \chi_2 \quad (28)$$

$$\Delta E_V = E_{g_2} - E_{g_1} - \Delta E_C, \quad (29)$$

где  $E_{g_{1,2}}$  – ширины запрещённых зон обоих материалов.

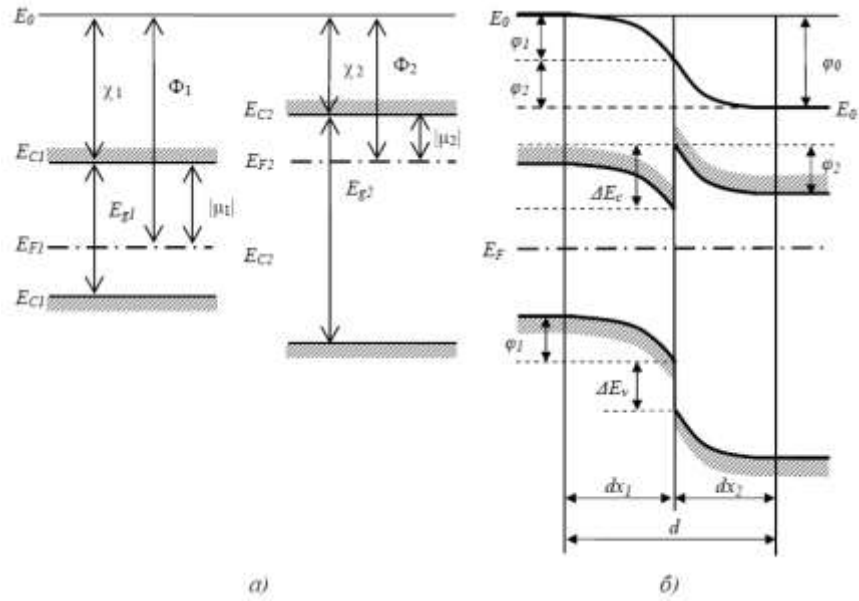


Рисунок 23 – Энергетические диаграммы приводимых в контакт полупроводников (а) и диаграмма идеального гетероперехода (б)

Положения уровня Ферми относительно дна зоны проводимости и потолка валентной зоны невырожденных примесных полупроводников n- и p-типа даются выражениями:

$$\mu = -k \cdot T \cdot \ln \frac{N_C}{N_d} \quad (30)$$

$$\mu = -k \cdot T \cdot \ln \frac{N_V}{N_a} - E_g, \quad (31)$$

где  $N_{C,V}$  плотности состояний в разрешённых зонах,  $N_{d,a}$  – концентрации доноров и акцепторов. Контактную разность потенциалов теперь можно получить из формул (30, 31):

$$\varphi_0 = |\Phi_1 - \Phi_2| = |(\chi_1 + |\mu_1|) - (\chi_2 + |\mu_2|)| \quad (32)$$

Области пространственного заряда определяются выражениями:

$$d_1 = \left( \frac{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_1}{e^2 \cdot n_1} \cdot \varphi_1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (33)$$

$$d_2 = \left( \frac{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_2}{e^2 \cdot n_2} \cdot \varphi_2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (34)$$

где  $\varphi_{1,2}$  – контактные разности потенциалов, которые равны:

$$\varphi_1 = \varphi_0 \cdot \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon_1 n_1}{\varepsilon_2 n_2}} \quad (35)$$

$$\varphi_2 = \varphi_0 \cdot \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon_2 n_2}{\varepsilon_2 n_2}} \quad (36)$$

Основные параметры, необходимые для построения зонных диаграмм гетеропереходов GaSb-Si отражены в [129, 149].

### 2.1.10 Измерение теплопроводности $2\omega$ -методом

Метод  $2\omega$  используется для измерения широкого спектра объектов: от органических образцов до плёнок нанометровой толщины. Стандартный метод предполагает измерение теплопроводности в поперечном направлении, однако, существуют модификации, позволяющие проводить измерения и в продольных направлениях [150].

Метод основан на регистрации второй гармоники коэффициента отражения теплового излучения, связанной с коэффициентом теплопроводности. Для этого на поверхность образца наносится прямоугольная тонкая металлическая плёнка (как правило, золотая) толщиной  $>100$  нм и размером сторон несколько миллиметров. Через такую плёнку пропускается переменный ток с некоторой частотой  $\omega$ , выделяющий джоулеву теплоту (графическое изображение эксперимента приведено на рисунке 24а, принципиальная схема установки на рисунках 24б и 25). В результате частотная характеристика выделяемой ( $2\omega$ ) тепловой энергии в два раза больше исходной  $I(\omega)$ . Температура поверхности металлической плёнки  $T(0)$  рассчитывается на основе модели одномерной теплопроводности следующим образом:

$$\frac{T(0)}{q \cdot d_0} = \frac{1}{\sqrt{2C_S \lambda_S (2\omega)}} + \left(1 - \frac{C_1 \lambda_1}{C_S \lambda_S}\right) \frac{d_1}{\lambda_1} + \left(\frac{1}{2} - \frac{C_0 \lambda_0}{C_S \lambda_S}\right) \frac{d_0}{\lambda_0} + \frac{i}{\sqrt{2C_S \lambda_S (2\omega)}}, \quad (37)$$

где  $\lambda$  – теплопроводность материалов,  $C$  – теплоёмкость,  $q$  – мощность, выделяемая объёмом металлической полоски,  $d$  – длина полоски,  $\omega$  – циклическая частота. Компоненты с индексами «0» характеризуют металлическую полоску, «1» - измеряемую плёнку, «S» - подложку. Уравнение состоит из действительной и мнимой частей. Дальнейший расчёт берёт во внимание только действительную часть уравнения (37), равную амплитуде тепловой волны. Для оценки

теплопроводности на графике зависимости амплитуды излучения от фазы анализируется участок линейно пропорциональный  $(2\omega)^{-0.5}$ . Величина теплопроводности измеряемой плёнки  $\lambda_1$  равна:

$$\frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{d_1} \left( \frac{c_1 d_1 + c_0 d_0}{c_s \lambda_s} - \frac{d_0}{2\lambda_0} + \frac{n}{m\sqrt{2c_s \lambda_s}} \right), \quad (38)$$

где  $m$  – наклон кривой,  $n$  – точка пересечения с осью ординат.

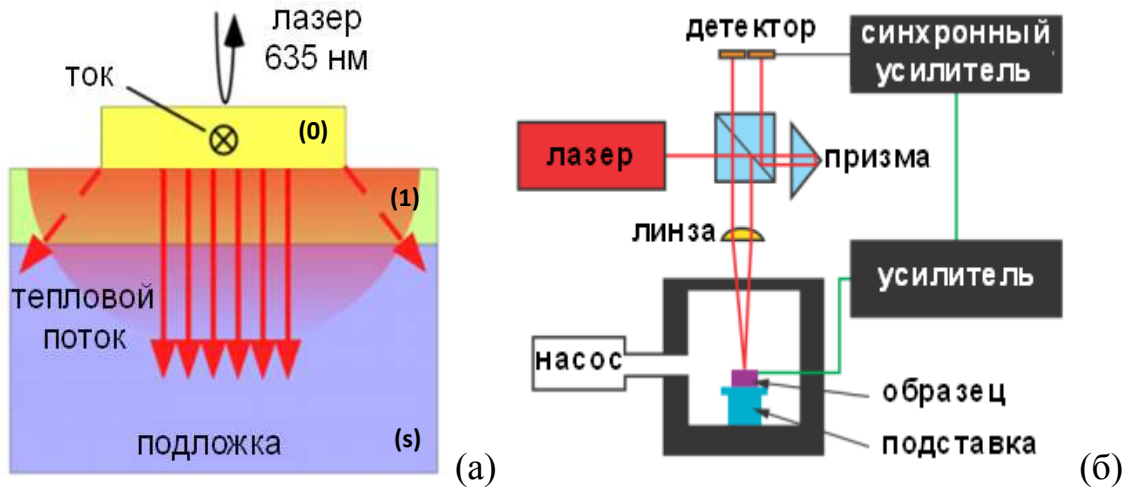


Рисунок 24 – (а) Схема распространения теплового потока в направлении: металлическая плёнка (0) – исследуемая плёнка (1) – подложка (s). (б) Принципиальная схема измерительной установки ADVANCE RIKO TCN-2 $\omega$

Для измерения теплопроводности тонких плёнок используют также  $3\omega$ -метод и метод регистрации временной зависимости термоотражения, имеющие общие черты с  $2\omega$ . Так, принцип нагрева нанесённой металлической плёнки и регистрации  $n$ -ой гармоники измеряемого сигнала лежит в основе  $3\omega$ . Однако для нанесения нагревающей плёнки в  $3\omega$  используется литография, поскольку характер нагрева сильно зависит от размеров плёнки. В методе регистрации временной зависимости термоотражения для нагрева поверхности образца используют импульсный лазер (нано- или пикосекундный), для определения нагрева или охлаждения используется опорный лазер.  $2\omega$  использует прямооточный нагрев, но регистрация температурных изменений осуществляется оптическим лазером в непрерывном режиме, по аналогии с методом временной зависимости термоотражения. Т.о.,  $2\omega$  имеет преимущества относительно  $3\omega$  и

лазерного метода:  $2\omega$  не требует строгого соблюдения размеров нагревающей плёнки и дорогого лазерного оборудования для нагрева образца.



Рисунок 25 – Система измерения теплопроводности TCN-2 $\omega$  от ADVANCE RIKO. Фотография взята с официального сайта производителя

В данной работе использовалось оборудование производства ADVANCE RIKO, модель TCN-2 $\omega$  (рисунок 25). Прибор позволяет проводить измерения теплопроводности в поперечном направлении тонких плёнок толщиной от 20 до 1000 нм, сформированных на подложках. Измерения проводятся в условиях вакуума и при комнатной температуре.

## 2.2. Экспериментальная аппаратура и методика эксперимента

### 2.2.1 Сверхвысоковакуумная камера Omicron Compact

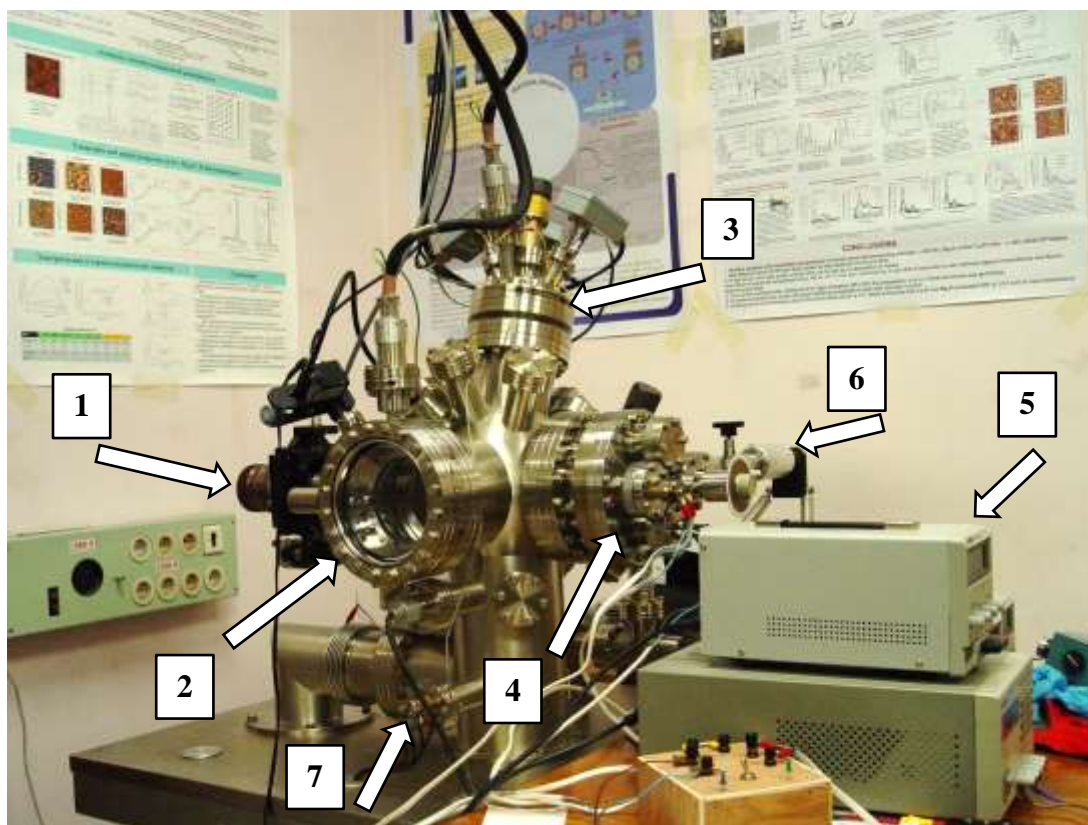


Рисунок 26 – СВВ камера Omicron compact. Камера оснащена: 1 – манипулятором с тремя степенями свободы, 2 – ДМЭ анализатором, 3 – однопролётным Ожэ анализатором, 4 – блоком источников, 5 – блоками питания источников, 6 – предзагрузочным шлюзом, 7 – титановыми сублиматорами

Все образцы были выращены в сверхвысоковакуумной камере фирмы Omicron (рисунок 26) с базовым давлением  $2 \cdot 10^{-11}$  Торр. Система откачки камеры состоит из форвакуумного турбомолекулярного насоса, магниторазрядного насоса и дополнительных титановых сублиматоров (№7). Для перезагрузки камеры без нарушения глубокого вакуума используется дополнительная шлюзовая камера (№6), откачиваемая до  $2 \cdot 10^{-9}$  Торр турбомолекулярным насосом. В качестве источников галлия и сурьмы (№4) использовались эффузионные ячейки Кнудсена (без термопар). Источниками кремния (№4) служили прямоугольные кремниевые пластинки с различной степенью легирования размером  $20 \times 5 \times 0.3-0.5$  мм, нагреваемые прямым пропусканием постоянного тока (№5). Автоматизация работы с блоками питания с помощью программы, разработанной в среде LabVIEW, обеспечила повторяемость и высокую стабилизацию параметров тока и мощности при работе с источниками. Скорость осаждения кремния калибровалась

с помощью кварцевых микровесов, размещённых на манипуляторе. Калибровку галлия и сурьмы осуществляли при помощи ДМЭ, используя известные поверхностные реконструкции. Температура образца контролировалась с помощью инфракрасного пирометра с рабочим диапазоном 300 – 1300 °С; меньшие температуры рассчитывались из плотности тока, протекающего через образец. Химический анализ поверхности осуществлялся с помощью регистрации спектров ЭОС и ХПЭЭ. Ожэ анализатор и электроника позволяют регистрировать спектры ХПЭЭ, что дало дополнительную информацию о фазовом составе поверхности образца.

### 2.2.2 Приготовление образцов и источников к ростовым процедурам

В качестве подложек для образцов и источников кремния использовались прямоугольные кусочки кремния, вырезанные из пластин с ориентацией (111). В экспериментах использовался кремний с разной степенью легирования: высокоомные подложки, полученные методом зонной плавки, с удельным сопротивлением в диапазоне 1000-7000 Ом·см в зависимости от наличия компенсирующих примесей или низкоомные подложки n- и p-типа проводимости с удельным сопротивлением в диапазоне 0.001 – 10 Ом·см. Размер подложек образца - 14×4×(0.3-0.5) мм, источников кремния - 20×5×(0.3-0.5) мм. Перед загрузкой в камеру была проведена очистка образца, состоящая из следующих этапов:

- Очистка спиртом от крупной пыли и загрязнений.
- Удаление органических загрязнений. На этом этапе образец погружался в смесь перекиси водорода (30%) и концентрированной серной кислоты (соотношение 1:1) на 1 минуту, затем промывался в чистой воде и спирте.
- Удаление остатков промывочной воды и спирта.
- Контроль чистоты по АСМ перед загрузкой (рисунок 27а).

После загрузки в камеру образец вместе с выгружаемым подложкодержателем дегазировался в течение 5 часов при 700 °С. Естественный

окисел и остатки загрязнений удалили серией коротких высокотемпературных вспышек при 1110 °С: 3 вспышки по 20 секунд и 4 вспышки под 1 минуте. Данный температурный режим приводит к получению поверхностной реконструкции Si(111)-7×7. Чистоту поверхности контролировали по ДМЭ и Ожэ (рисунки 27б и 28а).

Источники кремния перед загрузкой только протирали спиртом, без химической чистки от органики. После загрузки в камеру их длительно дегазировали сначала при 700 °С, затем провели серию коротких отжигов в рабочем режиме при 1300 °С. Источник нагревался пропусканием прямого высоко стабилизированного тока.

В качестве источников галлия и сурьмы использовали эффузионные ячейки Кнудсена. Чистота каждого материала – 99,9999%. Тигель выполнен из гексагонального пиролитического нитрида бора, нагревательный элемент из танталовой проволоки, тепловой экран из танталовой фольги, закреплённой на кварцевой трубке. Температурный режим, при котором работают источники Ga-Sb, исключает сублимацию лишних примесей из материала кварцевого стекла и нитрида бора, что подтверждается спектрами ЭОС. Стабилизацию мощности, используемую для нагрева тиглей, осуществляли при помощи PID-регулирования. Перед загрузкой в СВВ камеру источники без навески отжигались в подготовительной камере с давлением  $2 \cdot 10^{-5}$  Торр. После загрузки в СВВ в камеру источники дегазировались повторно.

### 2.2.3 Калибровка источников кремния, сурьмы и галлия

Скорость осаждения кремния калибровали при помощи кварцевых микровесов. Осаждённая плёнка кремния толщиной  $d_{Si}$  и массой  $\Delta m_{Si}$  изменит собственную частоту кварцевого датчика на величину  $\Delta f$ :

$$\Delta f = \frac{K \cdot N \cdot \Delta m_{Si}}{\rho_q \cdot d_q^2 \cdot A}, \quad (39)$$



где  $K$  – константа, учитывающая геометрические параметры (относительно расположение образца и кварца и отверстие в маске, концентрирующей напыляемое пятно на рабочей площадке кварца).  $N$  – коэффициент, равный  $1.67 \cdot 10^6$  Гц·мм.  $\rho_q$  – плотность кварца,  $A$  – площадь кристалла кварца,  $d_q$  – толщина кварца кристалла.

Перепишем формулу, выразив толщину осаждаемого материала через его плотность и заменим все константы одной. Получим эмпирическое выражение:

$$d_{Si} = \frac{\Delta f}{K_{Si}}, \quad (40)$$

где  $K_{Si}$  – численный коэффициент, включающий в себя все численные параметры в формулах (39, 40), в т.ч. и геометрические. Для установления значения коэффициента  $K_{Si}$  в формуле (40) кремний осадили на подложку с нанесённой лаковой маской. После выгрузки из камеры лак снимался и с помощью АСМ оценивали высоту полученной «ступени». Рабочий диапазон температур источника кремния 1280-1320 °С, скорости осаждения материала лежали в диапазоне 10-40 Å/мин.

Калибровку источников производили методом ДМЭ при помощи известных поверхностных реконструкций. Согласно фазовой диаграмме [151], поверхностная реконструкция  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Sb образуется при наличии 1 монослоя сурьмы (2.37 Å на Si(111)), отожжённого при >500 °С. Осаждение проводили на комнатную температуру с последующим отжигом в течение 5 минут. Время осаждения 46 секунд при скорости осаждения 3.08 Å/мин или 1.3 МС/мин. Данная реконструкция является насыщенной [152] и термически стойкой вплоть до 700 °С.

Для калибровки галлия использовали реконструкцию Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ga, получаемую отжигом 1/3 МС галлия (0.5 Å на Si(111)) [153] при 500 °С в течение 2 минут. Осаждение также проводилось при комнатной температуре с последующим отжигом. Время осаждения материала 15 секунд, скорость  $\sim 2$  Å/мин или 1.3 МС/мин. Для проверки калибровок каждый из материалов и их соединения формировали в виде островковой плёнки и с

помощью метода АСМ рассчитывали объём материала, сконцентрированный в таких островках.

#### **2.2.4 Подготовка образцов к холловским и термоэлектрическим измерениям**

Измерение элетрофизических и термоэлектрических параметров производили с помощью зондовых методов, которые чувствительны к контакту электрод-образец. Гальваномагнитные эффекты регистрировали по методу ван дер Пау с расположением контактов в вершинах квадрата (рисунок 22). При измерении термоэлектрических параметров контакты были расположены в один ряд (рисунок 19).

Подготовка образца для холловских измерений выглядела следующим образом. На выгруженный образец методом магнетронного распыления наносили контактную плёнку алюминия или смеси золото-сурьма в зависимости от типа проводимости структуры. Толщина плёнок 70 – 100 нм. Затем такие образцы помещались в печь и отжигались в условиях вакуума ( $2 \cdot 10^5$  мбар) при температуре 350 °С 10 мин. При этом осаждённый материал легирует приповерхностные слои, улучшая контакт припаянных проводов с поверхностью кремния. После отжига контактов в образце протравливались дорожки между контактными площадками (рисунок 22б). Глубина травления много больше толщины эпитаксиальной плёнки кремния или GaSb, что, с одной стороны, позволяет «направить» ток на измеряемый участок плёнки и исключить его растекание между контактными площадками, искажающее результат. С другой – травление по трафарету позволяет выдерживать определённые соотношения измеряемой плёнки и контактов, требуемых в рамках геометрии ван дер Пау. Для травления использовали раствор концентрированных азотной и плавиковой кислот в пропорции 8:1, соответственно. Далее образец приклеивался изолирующим органическим клеем к специальному подложкодержателю, размещаемому в охлаждаемой камере установки Teslatron (рисунок 22б). Тонкие

алюминиевые провода монтировались к контактными площадкам образца и подложкодержателя с помощью ультразвуковой сварки. Контактные площадки на образцах для термоэлектрических измерений формировали похожим образом. Выбор контактного материала, толщина металла и температурный режим вжигания были одинаковыми. Контактные площадки (окружности диаметром 2 мм) размещались в один ряд с расстоянием 3 мм между ними. Всего в измерении задействовано 5 контактов: между двумя зондами, измеряется проводимость (№1 и №4), остальные для измерения температуры. Контакты используются поджимные: для проводимости – вольфрамовая проволока, для температурных замеров – термопара. Такая конфигурация представляет собой простую четырехзондовую схему для измерения проводимости с дополнительными термопарами для регистрации градиента температур.

### 2.2.5 Методики ростовых процедур

Формирование всех многослойных образцов проходило в два этапа. На первом этапе формировались НК GaSb методом твердофазной эпитаксии. При комнатной температуре на поверхность кремния  $7 \times 7$  осаждали стехиометрическую смесь Ga-Sb с суммарным покрытием 1.5 и 2.6 монослоя (эффективная толщина 3 и 5 Å). Количество осаждённого материала определяет размер НК, что сказывается на электрических и кристаллических свойствах образцов, о чём подробно будет описано в главе 4. Скорость осаждения сурьмы  $V_{Sb} = 3.08 \text{ Å} \cdot \text{мин}^{-1}$ , галлия  $V_{Ga} = 2 \text{ Å} \cdot \text{мин}^{-1}$  или  $1.3 \text{ МС} \cdot \text{мин}^{-1}$  каждый (1 МС соответствует  $7.84 \cdot 10^{14}$  атомов  $\cdot \text{см}^{-2}$  на Si(111)). Покрытие сурьмы  $d_{Sb}$ , необходимое для формирования стехиометрического GaSb определялась по формуле:

$$d_{Sb} = \frac{\rho_{GaSb}}{\rho_{Sb}} \left( \frac{\mu_{Sb}}{\mu_{Sb} + \mu_{Ga}} \right) d_{GaSb} = 0.533 d_{GaSb}, \quad (41),$$

где  $\rho_{GaSb}$  - плотность GaSb,  $\rho_{Sb}$  – плотность сурьмы,  $\mu_{Sb}$  – молярная масса сурьмы,  $\mu_{Ga}$  – молярная масса галлия,  $d_{GaSb}$  – толщина плёнки GaSb.

Толщина плёнки галлия  $d_{Ga}$ , необходимая для стехиометрического GaSb вычислялась по следующей формуле:

$$d_{Ga} = \left( \frac{\rho_{Sb} \mu_{Ga}}{\rho_{Ga} \mu_{Sb}} \right) d_{Sb} = 0.649 d_{Sb}, \quad (42)$$

где  $\rho_{Ga}$  – плотность галлия.

После осаждения смеси провели две стадии отжига. Для кристаллизации [154] использовали отжиг при 200 °С в течение 10 минут. На второй стадии отжига при 380 °С плёнка разрывается и формируется массив НК. Температурный режим второй стадии отжига выбран из соображений термической устойчивости на поверхностях Si [140] и GaSb [155]. Полученные НК встраиваются в кремниевую матрицу методом МЛЭ при температурах: 425-450 °С и 610 °С. При низкой температуре происходит полное закрытие НК кремнием, при высокой температуре доращивается весь остальной кремниевый слой и происходит рекристаллизация уже осаждённого слоя. Скорость осаждения кремния  $V_{Si}=10 - 40 \text{ \AA/мин.}$

### Глава 3. Формирование гетероструктуры Si/нанокристаллы GaSb/Si

#### 3.1 Особенности формирования массива нанокристаллов GaSb на кремнии

Как было отмечено в главе 1, одним из перспективных дизайнов для кремниевого термоэлектрического преобразователя является монокристаллическая матрица кремния, структурированная встроенными нанокристаллами с высокой объёмной концентрацией. На сегодняшний день уже накоплен определённый опыт по формированию массива нанокристаллов GaSb на кремнии с высокой поверхностной концентрацией методом МЛЭ. Однако предложенные ростовые процедуры актуальны для незакрытого массива НК и не подходят для синтеза многослойных кремниевых гетероструктур. Для сохранения высокой поверхностной концентрации НК и предотвращения их декомпозиции используют различные буферные слои (например, AlSb, Sb), а молекулярный поток многократно пересыщают сурьмой (типичное соотношение  $Sb/Ga = 10/1$ ). Сурьма является донорной примесью в кремнии, что в условиях послойного наращивания массива нанокристаллов может привести к неконтролируемому изменению электрофизических свойств. Таким образом, для создания многослойных образцов необходимо сформировать массив нанокристаллов антимида галлия из стехиометрической смеси галлия и сурьмы, используя элементный контроль на каждом этапе синтеза. Встроенные нанокристаллы GaSb должны иметь высокую объёмную концентрацию, что обеспечит эффективное фононное рассеяние на увеличенной площади границы раздела НК GaSb/Si. Увеличения концентрации нанокристаллов можно добиться за счёт снижения латерального размера нанокристалла. Для этого количество исходного материала должно быть минимальным.

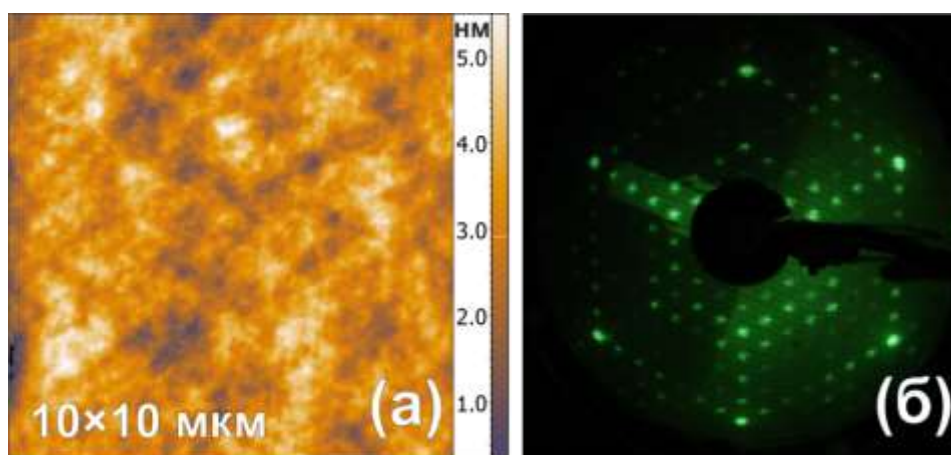


Рисунок 27 – а) АСМ изображение поверхности образца после химической чистки перед загрузкой в СВВ камеру. Среднеквадратичная шероховатость 0.1 нм. б) картина ДМЭ очищенной в условиях СВВ поверхности Si(111)-7×7. Энергия первичного пучка электронов 35.1 эВ. Процедура химической чистки перед загрузкой в СВВ камеру и чистки высокотемпературными вспышками описаны в разделе 2.2.2

Отработанная процедура синтеза массива нанокристаллов (Таблица 2) ляжет в основу роста многослойных гетероструктур (Таблица 3). Формирование массива нанокристаллов осуществляли из тонкого слоя стехиометрической смеси галлия и сурьмы с суммарным покрытием 2.6 монослоя (МС), что соответствует эффективной толщине 5 Å (образец 2.6МС-НК/Si, Таблица 2). Смесь галлия и сурьмы получали соосаждением материала на чистую поверхность Si(111)-7×7 (ДМЭ чистой поверхности на рисунке 27б, электронный Ожэ-спектр на рисунке 28а, кривая «Подложка») при комнатной температуре. Скорость осаждения галлия была одинаковой – 1.3 МС/мин. На снимке ДМЭ от такой плёнки виден фон, на ЭОС (рисунок 28, кривая «Смесь Ga-Sb») интенсивность пика кремния значительно снизилась, что говорит о том, что плёнка сплошная.

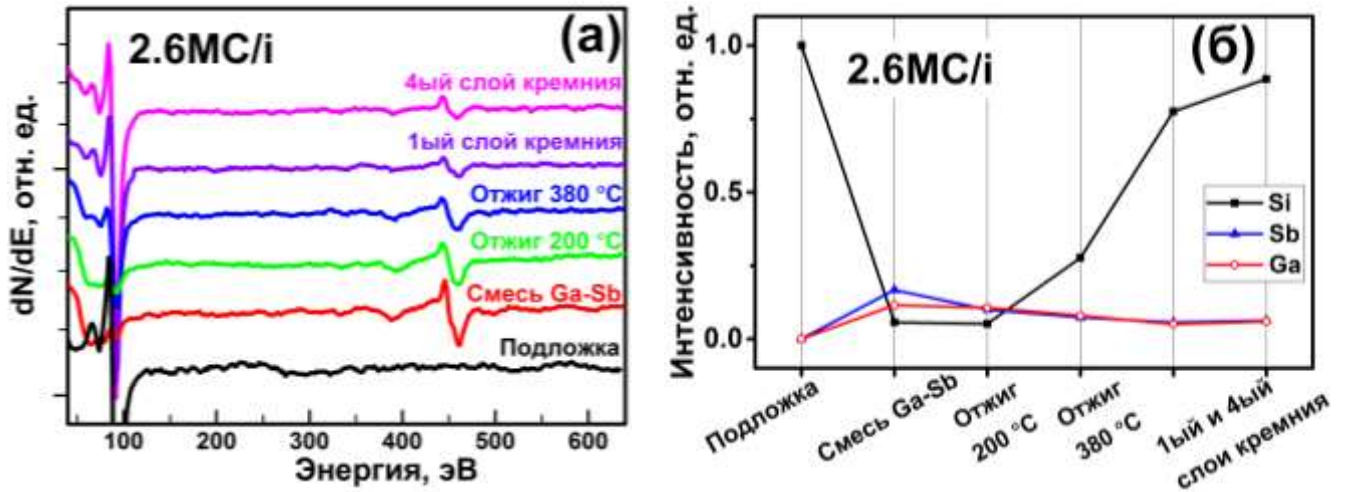


Рисунок 28 – а) эволюция спектров ЭОС четырёхслойного образца 2.6МС/і на всех этапах формирования (Таблица 3): до осаждения (подложка), после осаждения при комнатной температуре (Смесь Ga-Sb), после отжигов при 200 и 380 °С и после осаждения первого и четвёртого покрывающих слоёв кремния. б) Интенсивность пиков кремния (92 эВ), сурьмы (454 эВ) и галлия (55 эВ) на соответствующих этапах формирования. Этапы «Подложка»-«Отжиг 380 °С» соответствуют формированию массива нанокристаллов (образец 2.6МС-НК/Si, Таблица 2). Энергия первичного пучка электронов 2000 эВ, ток пучка 20 мкА

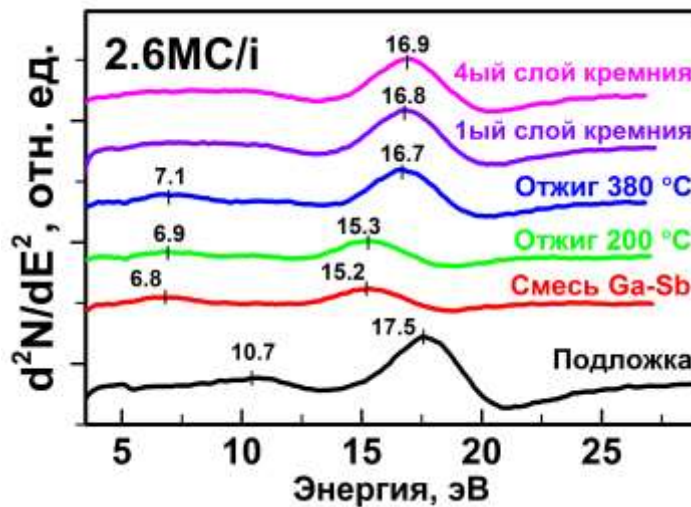


Рисунок 29 – Спектры ХПЭЭ четырёхслойного образца 2.6МС/і, снятые на основных этапах формирования. Этапы «Подложка»-«Отжиг 380 °С» соответствуют формированию массива нанокристаллов (образец 2.6МС-НК/Si, Таблица 2). Энергия первичного пучка электронов – 144 эВ, ток пучка 1 мкА

На спектре ХПЭЭ (рисунок 29) на кривой «Смесь Ga-Sb» присутствуют пики на 6.8 и 15.2 эВ, связанные с возбуждением поверхностного и объёмного плазмонов GaSb [156], соответственно. Согласно литературе [156], объёмный

плазмон кубической фазы GaSb расположен на 14.3 эВ, что является наиболее близким значением среди прочих фаз. Поверхностный (10.7 эВ) и объёмный (17.5 эВ) плазмоны кремния при этом исчезают.

Рекристаллизацию смеси проводили при 200 °С в течение 10 минут. Согласно литературе, кристаллизация смеси начинает происходить уже при 170 °С [154]. Интенсивность пика кремния на спектре Ожэ (рисунок 28) не изменилась, указывая на то, что плёнка GaSb не претерпела разрыва и осталась сплошной. На снимках ДМЭ наблюдается по-прежнему фон, что указывает или на отсутствие упорядочения, или на упорядочение в областях менее длинны когерентности пучка. Интенсивность пика сурьмы изменилась почти двукратно (с 0.17 до 0.1), пик галлия не изменился (рисунок 28б). Снижение интенсивности пика Sb может быть связано с объёмной диффузией сурьмы в область границы раздела слой GaSb/Si.

Спектр ХПЭЭ (рисунок 29) на этом этапе практически не изменился по сравнению со спектром, полученным до отжига. Температуры 200 °С, по-видимому, недостаточно для разрыва; в результате формируется псевдоморфная плёнка GaSb. Другой причиной может быть отжиг плёнки в результате косвенного нагрева от источников во время осаждения. Различие между пиками объёмных плазмонов релаксированного GaSb (14.3 эВ) и осаждённой тонкой плёнкой GaSb на поверхности Si(111) (15.3 эВ) связано с деформацией кристаллической структуры такой плёнки. Степень деформации можно определить по формуле:

$$\hbar\omega_p = \hbar\omega_p^{ideal} (1 + \Delta a/a)^{-\frac{3}{2}}, \quad (43)$$

где с левой стороны уравнения энергия объёмного плазмона плёнки на кремнии,  $\hbar\omega_p^{ideal}$  – энергия объёмного плазмона у релаксированного материала,  $\Delta a/a$  – относительная деформация, вызванная напряжением несоответствия. В релаксированном состоянии постоянная решётки GaSb – 0.61 нм, кремния – 0.54 нм. Т.о., плёнка GaSb на поверхности кремния будет сжата, а величина  $\Delta a/a$  отрицательной, что увеличит энергию объёмного плазмона такой плёнки.



Подставив перечисленные значения в формулу (43) получим степень сжатия решётки 4.4%.

После отжига плёнки при температуре 380 °С в течение 10 минут на спектре Ожэ (рисунок 28) сильно увеличивается интенсивность пика кремния с 0.05 до 0.27, что говорит о разрыве плёнки и образовании нанокристаллов (рисунок 30б). Площадь проекции НК на поверхность подложки меньше, чем площадь сплошной плёнки, поэтому вклад от сурьмы и галлия в спектрах Ожэ уменьшается.

Данная последовательность отжигов, 200 и 380 °С, выбрана по следующей причине. Было установлено, что отжиг смеси, осаждённой при комнатной температуре при 380 °С, минуя рекристаллизацию при 200 °С, ведёт к декомпозиции нанокристаллов: сурьма реагирует с кремнием, образуя поверхностные реконструкции, высвободившиеся атомы галлия коалесцируют в крупные капли. Механизм декомпозиции нанокристаллов GaSb и способы его устранения будут рассмотрены подробно (разделы 3.2 и 3.3).

На картине ДМЭ (рисунок 30а) присутствуют две картины 1×1: «внешние» рефлексы принадлежат кремнию, смещённые к центру – GaSb(111)-1×1. НК занимают достаточно большую площадь (рисунок 30б), что позволяет получить от них дифракционную картину. Смещение рефлексов GaSb к центру связано с тем, что в прямом пространстве его постоянная решётки больше кремниевой (на 12%: 0.61 нм у GaSb и 0.54 нм у Si). Наличие дифракции от НК говорит об их эпитаксиальной ориентации и кристаллической внутренней структуре. Свободная поверхность между такими нанокристаллами покрывается поверхностной реконструкцией Sb-2×1, которая образуется в данном температурном диапазоне на Si(111) [152].

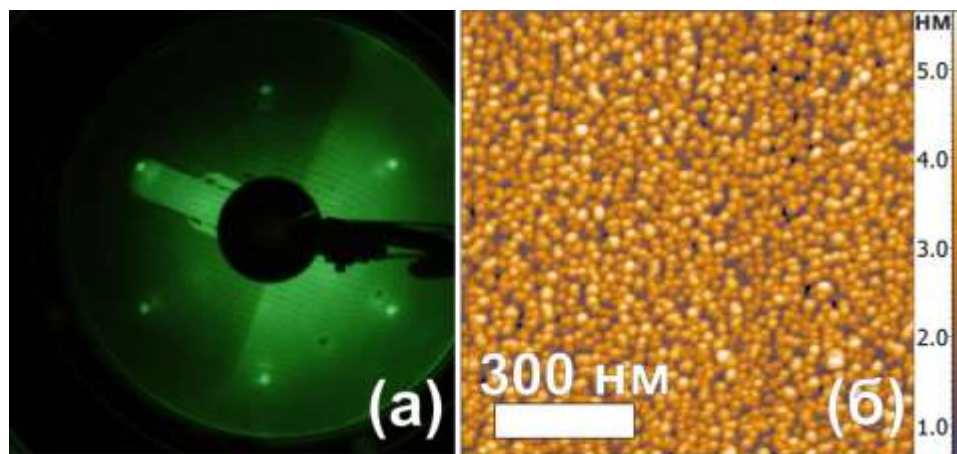


Рисунок 30 – а) Картина ДМЭ поверхности образца 2.6МС-НК/Si после отжига при 380 °С. На снимке присутствуют рефлексы Si(111)-1×1, Sb-2×1 и GaSb (111)-1×1. Энергия первичного пучка – 54.4 эВ. б) АСМ изображение образца 2.6МС-НК/Si на котором видны нанокристаллы, сформированные из смеси галлия и сурьмы с суммарным покрытием 2.6 МС

На рисунке 30б представлено АСМ изображение массива нанокристаллов, полученного по описанной выше процедуре из смеси галлия и сурьмы с суммарным покрытием 2.6 МС (образец 2.6МС-НК/Si, Таблица 2 и образец 2.6 МС/і на этапах «Подложка»-«Отжиг 380 °С», рисунки 28 и 29). Нанокристаллы имеют высокую поверхностную концентрацию  $\sim 1.6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , высота и средний латеральный размер 1.5 нм и 15 нм, соответственно. Степень покрытия поверхности кремния составляет 65%. Основные параметры незакрытого массива нанокристаллов, сформированных при различных условиях, перечислены в Таблице 2.

Таблица 2. Основные параметры формирования незакрытого массива нанокристаллов GaSb. +450 °C/20 или 2 минуты – дополнительные отжиги, которые проводились в рамках исследования термической стабильности нанокристаллов в разделе 3.2

Название образца	Суммарное покрытие (Ga и Sb), МС	Ростовая поверхность	Температура/длительность отжигов, °C/мин	Состав НК	Поверхностная концентрация НК, см <sup>-2</sup>	Средний латеральный размер/высота НК, нм
2.6МС-НК/Si	2.6	Si(111)-7×7	200/10	GaSb	1.6·10 <sup>11</sup>	15/1.5
			380/10	GaSb+Ga	6.9·10 <sup>9</sup> (GaSb)	20/4
1.5МС-НК/Si	1.5	Si(111)-7×7	200/10	GaSb	1.2·10 <sup>11</sup>	13/1.6
			380/10	Ga	9.2·10 <sup>7</sup>	80/19
1.5МС-НК/Sb	1.5	2×1-Sb + √3×√3-R30°- Sb	200/10	GaSb	2.2·10 <sup>11</sup>	10/1.8
			380/10	GaSb+Ga	10 <sup>9</sup> (GaSb)	20/3.9
			+450/20	GaSb	3.4·10 <sup>10</sup>	17/3.9

Такие нанокристаллы встраивались в матрицу кремния методом МЛЭ в два этапа. На первом при температуре 425 °C осаждался слой кремния толщиной 5 нм со скоростью ~1 нм/мин, гарантированно закрывающий нанокристалл. Далее, не прерывая осаждение, температуру подложки повышали до 610 °C и осаждали ещё 15 нм с той же скоростью. По такой схеме росли первые три слоя, четвёртый слой отличается толщиной «высокотемпературного» участка – 45 нм. Такое увеличение толщины связано с тем, что поверх образца будет напыляться контактный металлический слой с последующим отжигом и привариваться контакты ультразвуковой сваркой. В результате такого отжига атомы

осаждённого металла частично легируют приповерхностные слои. Соответственно, необходимо разделить кристаллиты GaSb от контактного слоя. Рассмотрим закрытие нанокристаллов кремнием поэтапно.

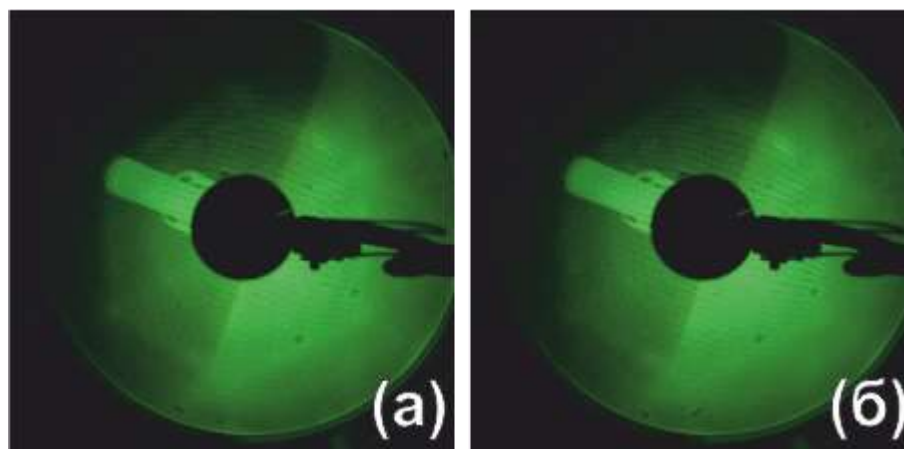


Рисунок 31 – а) Снимок ДМЭ четырёхслойного образца после осаждения первого слоя кремния, б) после четвёртого, закрывающего, слоя. На снимках видны рефлексы-тяги Si(111)-1×1 слабой интенсивности. Энергия первичного пучка 54.4 эВ

Интенсивность пика кремния на спектре Ожэ (рисунок 28) после закрытия первого слоя нанокристаллов, ожидаемо, заметно выросла. На снимке ДМЭ от такой поверхности (рисунок 31) видны рефлексы-тяги Si(111)-1×1. Картина ДМЭ с такими рефлексами указывает на упорядочение структуры в малых областях. На спектрах Ожэ также наблюдаются пики галлия и сурьмы с низкой интенсивностью. Присутствие небольшого количества атомов Ga и Sb можно объяснить сегрегацией элементов к поверхности кремния при высокой температуре выращивания – 610 °С. На спектре ХПЭЭ (рисунок 29) исчезает пик поверхностного плазмона GaSb, наблюдается только сигнал от объёмного плазмона кремния, несколько смещённый относительно релаксированного положения.

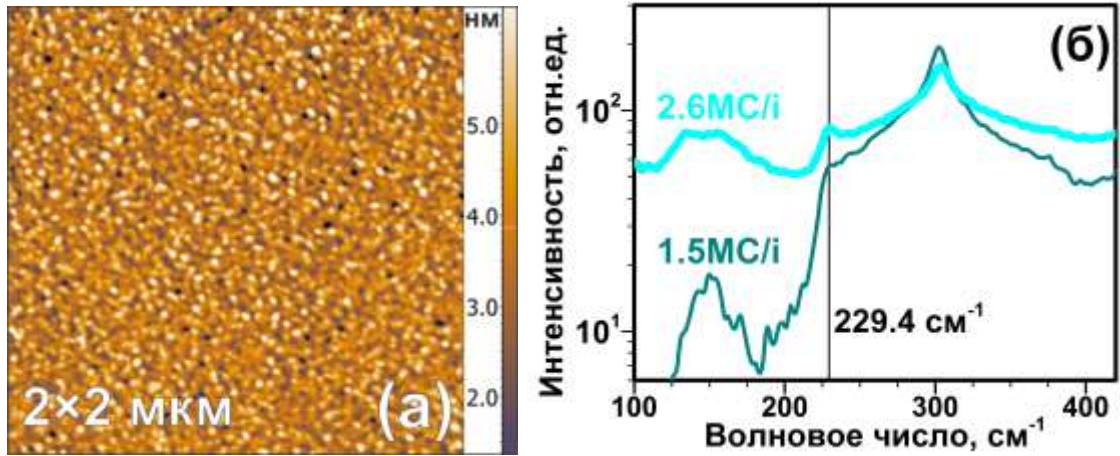


Рисунок 32 – а) АСМ изображение поверхности образца 2.6МС/і после выгрузки (четвёртый слой). Среднеквадратичная шероховатость 1.06 нм. б) Спектр комбинационного рассеяния образцов 2.6МС/і и 1.5МС/і. Длина волны излучения возбуждающего лазера 532 нм и мощность излучения 8 мВт

На рисунке 32б приведён спектр комбинационного рассеяния образцов 2.6МС/і и 1.5МС/і. Пик на  $305\text{ см}^{-1}$  соответствует двухфононному рассеянию на поперечных акустических (ТА) фононах в кремнии [157], пик на  $229.4\text{ см}^{-1}$  соответствует оптическому фонону в GaSb [156]. Данный пик отсутствует у образца 1.5МС/і, причины чего будут проанализированы ниже.

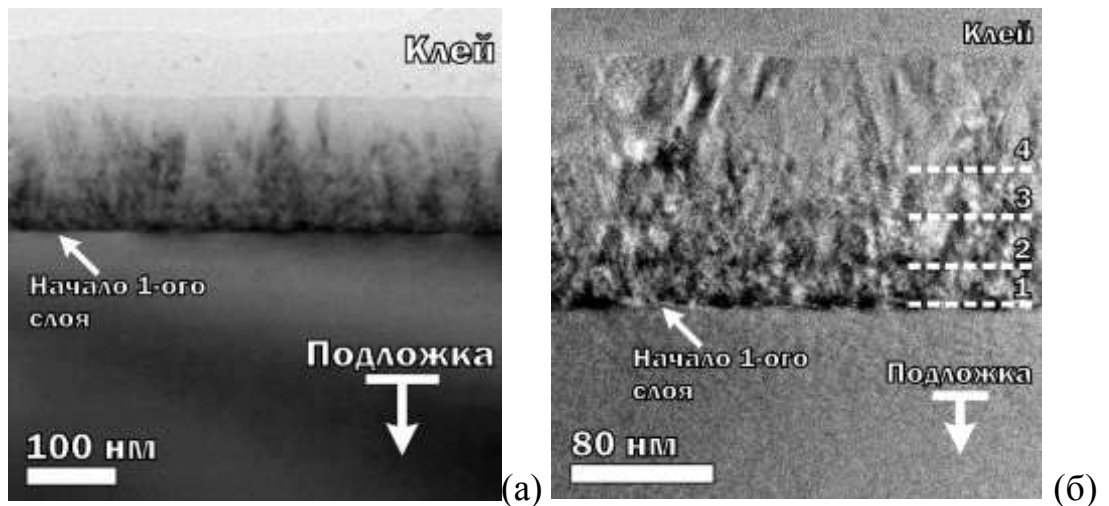


Рисунок 33 – Изображения ПЭМ поперечного среза образца 2.6МС/і: а) обзорный снимок и б) увеличенный фрагмент. Границы слоёв, на которых предположительно наблюдаются НК, отмечены пунктирными линиями

На поперечных срезах 1.5МС/і предположительно наблюдаются массивы НК GaSb и микродвойниковые ламели, которые формируют тёмный фон при таком контрасте. Высокая дефектность структуры, низкое качество снимков и

маленький размер НК не позволяют точно определить параметры НК. Исходя из высоты затемнённых участков, можно приблизительно оценить их высоту: 5 – 7 нм, что существенно превышает высоту нанокристаллов незакрытого образца, определенную с помощью АСМ (рисунок 30в). Толщины разделяющих и покрывающих слоёв кремния получились близкими к заданным: 23-26 (из 20 нм) – первые три слоя и 63 (из 50 нм) последний слой.

Таблица 3. Основные параметры многослойных образцов со встроенными нанокристаллами GaSb

Название образца (количество смеси/тип проводимости кремния)	Подложка	Суммарное покрытие (Ga и Sb), МС	Слой кремния		Среднеквадратичная шероховатость
			Тип примеси и удельное сопротивление, Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	Толщина/температура осаждения, нм/°С	
2.6МС/i	компенсированная	2.6	собственная	Слой 1-3: 5/425+15/609 Слой 4: 5/425+45/609	1.06
1.5МС/i		1.5		Слой 1-3: -//- Слой 4: 5/425+85/609	2.31
2.6МС/p	КДБ 1-10	2.6	КДБ 0.0025	Слой 1-3: 5/450+5/609 Слой 4: 5/450+45/609	1.52
1.5МС/n	КЭФ 0.1-0.5	1.5	КЭФ 0.1-0.5		1.09
2.6МС/i- 8L	компенсированная	2.6	компенсированная	8 слоёв: 5/450+20/609	2.33

На ЭОС (4ый слой кремния на рисунке 28) видны пики сурьмы (454 и 462 эВ) и галлия (55 эВ) после закрытия нанокристаллов более толстым, покрывающим, слоем кремния. Чтобы увеличить долю свободной ориентирующей поверхности кремния, количество осаждаемой смеси галлия и сурьмы двукратно уменьшили. Ожидается, что уменьшение осаждённого

материала снизит степень покрытия поверхности кремния. Увеличение доли свободной, ориентирующей, поверхности должно поспособствовать эпитаксиальному росту кремниевых слоёв.

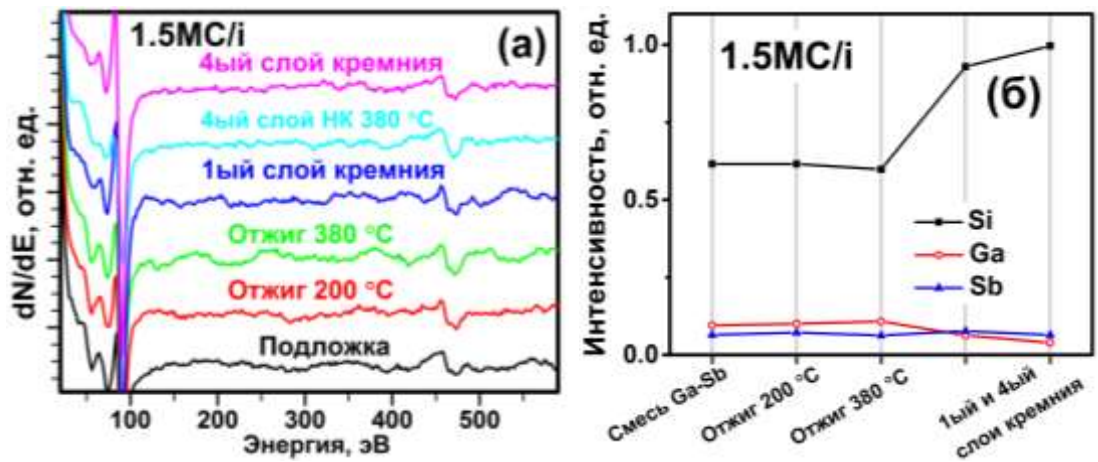


Рисунок 34 – а) Ожэ-спектр образца 1.5MC/i и б) относительная интенсивность пиков кремния (92 эВ), сурьмы (454 и 462 эВ) и галлия (55 эВ). Энергия первичного пучка электронов 2000 эВ, ток пучка 18 – 19 мкА

Уменьшение порции материала заметно отразилось на относительной интенсивности пиков элементов на спектре Ожэ (рисунок 34б). В частности, после осаждения смеси при комнатной температуре плёнка не полностью закрыла кремний (92 эВ), чья интенсивность Ожэ пика на порядок выше, чем в образце 2.6MC/i (рисунок 28б). Обратимся к снимку ДМЭ (рисунок 35а) снятому сразу после осаждения смеси.

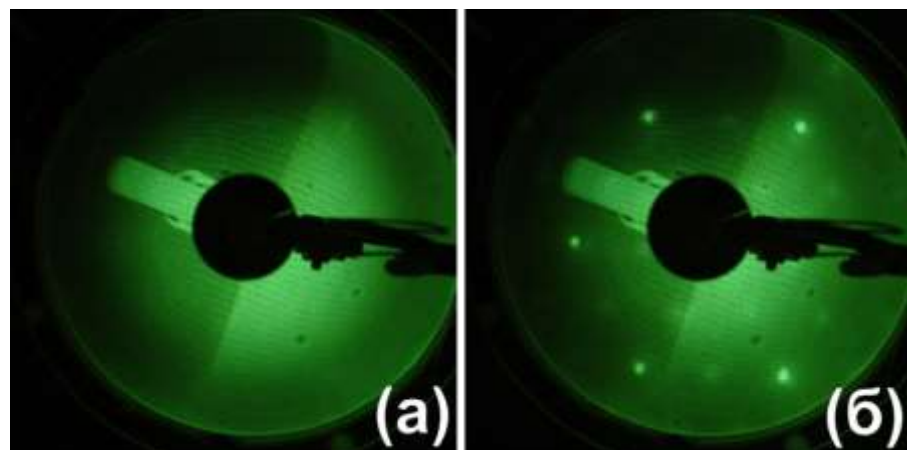


Рисунок 35 – Картина ДМЭ после а) осаждения смеси Ga-Sb в образце 1.5MC/i при КТ и б) после отжига при 380 °C. Энергия первичного пучка электронов 54.4 эВ

После отжига плёнки при 200 °С интенсивность пиков каждого из элементов (Si, Ga и Sb) не изменилась, чего не наблюдалось в образце 2.6МС/і. Картина ДМЭ (рисунок 35), спектр Ожэ (рисунок 34) и ХПЭЭ (рисунок 36) на данном этапе остались прежними, как до отжига. Это говорит о том, что отжиг при 200 °С никак не повлиял на плёнку. Вероятно, атомы сурьмы и галлия могли прореагировать в результате косвенного нагрева от источников во время осаждения, поскольку расстояние от источников до образца составляет ~3 см, а температура нагревателя ячейки Кнудсена галлия – около 600 °С.

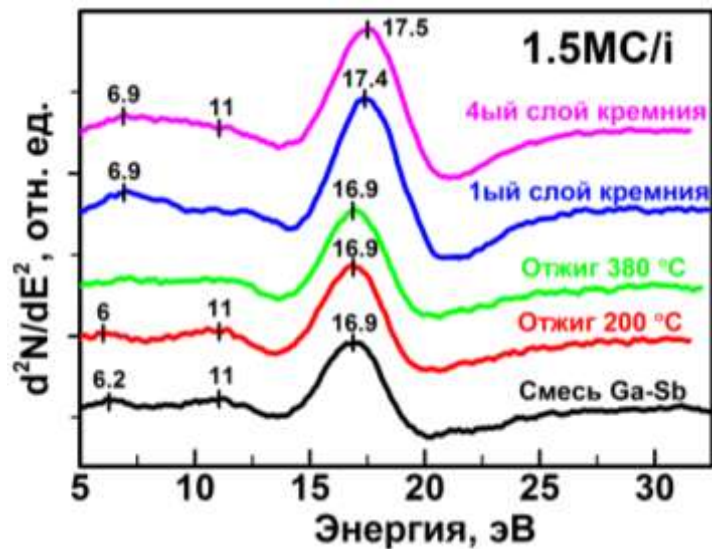


Рисунок 36 – Спектр ХПЭЭ образца 1.5МС/і на всех этапах формирования. Энергия пучка электронов 144 эВ, ток пучка 1.2 мкА

На спектрах ХПЭЭ положение пика 16.9 эВ не меняется на первых трёх этапах формирования (рисунок 36). Спектр с похожим профилем наблюдали на образце 2.6МС/і после отжига при 380 °С (рисунок 29, 380 °С), где поверхность была представлена нанокристаллами GaSb (рисунок 30б), подложкой кремния и поверхностной реконструкцией 2×1-Sb (рисунок 30а). После отжига образца 1.5МС/і при 380 °С на картине ДМЭ (рисунок 35б) видны рефлексы 2×1, которые образует сурьма [152] при данном температурном режиме. При этом интенсивность пиков на Ожэ спектрах каждого из элементов (380 °С, на рисунке 34б) почти не изменилась за исключением небольшого уменьшения интенсивности кремния, связанного с закрытием свободной поверхности подложки реконструкцией. Высокая интенсивность Ожэ пика



кремния на всех стадиях формирования нанокристаллов (рисунок 34а), независимость интенсивности пиков сурьмы и галлия (рисунок 34б), профиль кривых ХПЭЭ (кривые «Смесь Ga-Sb», «Отжиг 200 °С и 380 °С» на рисунках 34а и 3б) подтверждают предположение о том, что материал ещё на стадии осаждения собрался в НК GaSb под действием косвенного нагрева от источников.

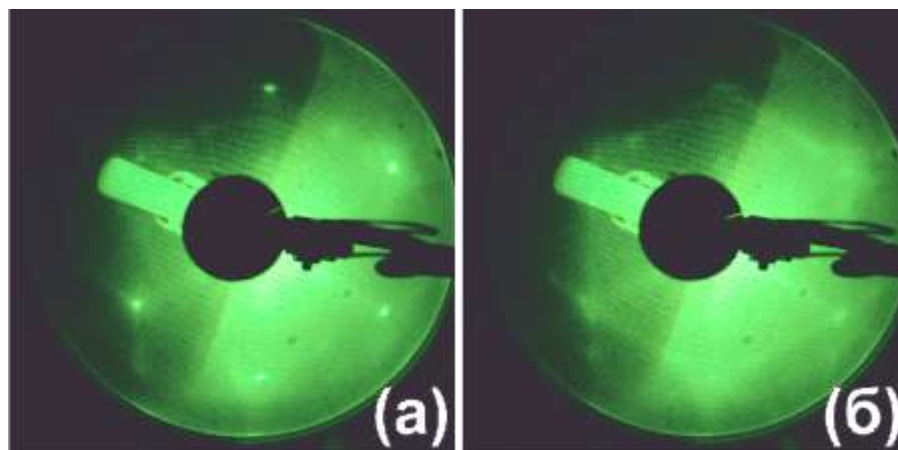


Рисунок 37 – а) Снимок ДМЭ после осаждения первого слоя кремния образца 1.5МС/і. б) Снимок после осаждения четвёртого, покрывающего, слоя. Рефлексы принадлежат нереконструированной поверхности кремния Si(111)-1×1. Энергия первичного пучка электронов 54.4 эВ

На картине ДМЭ видны точечные рефлексы Si(111)-1×1 (рисунок 37а) с высокой интенсивностью, что указывает на эпитаксиальность слоя кремния. Интенсивность Ожэ пика галлия (рисунок 34б) снизилась почти вдвое (с 0.1 до 0.06), в то время как интенсивность пика сурьмы немного увеличилась. Размытые рефлексы с низкой интенсивностью на картине ДМЭ (рисунок 37а), по-видимому, принадлежат поверхностной реконструкции 2×1-Sb, образованию которой способствует температура подложки при заравнивании и достаточное количество сурьмы на поверхности. На спектре ХПЭЭ (рисунок 3б) исчезает интегральный пик 16.9 эВ, но появляется пик на 17.4 эВ, принадлежащий объёмному плазмону кремния. После осаждения последнего, четвёртого, слоя кремния точечные рефлексы Si(111)-1×1 исчезают (рисунок 37б).

В результате осаждения четвёртого, покрывающего, слоя относительная интенсивность Ожэ пика кремния на образце 1.5МС/і (рисунок 34) приобрела значение близкое к максимальному. На снимке ДМЭ (рисунок 37б) после этого

этапа наблюдаются размытые рефлексы от поверхностной реконструкции Si(111)- $1\times 1$ , что указывает на эпитаксиальность слоя и, соответственно, всей плёнки. Пик на спектре ХПЭЭ (рисунок 36) соответствует объёмному плазмону кремния и его положение полностью соответствует положению плазмона релаксированного материала – 17.5 эВ.

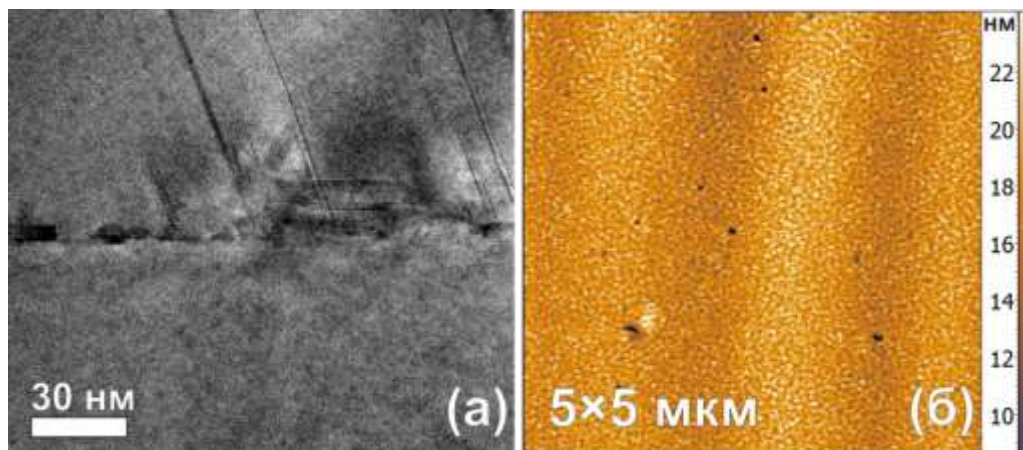


Рисунок 38 – Обзорный снимок ПЭМ поперечного среза образца 1.5МС/і (а) и АСМ изображение поверхности данного образца после выгрузки (б). Среднеквадратичная шероховатость 2.31 нм

На снимках ПЭМ поперечного среза образца 1.5МС/і нанокристаллы GaSb не наблюдаются (рисунок 38а), что указывает на их полную декомпозицию в процессе зарачивания кремнием. Поверхность образца 1.5МС/і (рисунок 38б) имеет более развитый рельеф из-за глубоких впадин, среднеквадратичная шероховатость 2.31 нм. Такие впадины могут быть образованы как выходом протяжённых дефектов, наблюдаемых на ПЭМ (рисунок 38а), так и реакцией кремния и галлия [141], высвободившегося из нанокристаллов в результате декомпозиции. Снимки ПЭМ помогли интерпретировать спектры КРС, на которых соединения Ga-Sb в данном образце не наблюдается (рисунок 32б), Ожэ (рисунок 34) и ХПЭЭ (рисунок 36) структуры 1.5МС/і на различных этапах формирования.

При анализе данных ЭОС (рисунок 34) первых этапов формирования нанокристаллов образца 1.5МС/і было видно, что островковое покрытие сформировалось уже на этапе осаждения материала под действием косвенного нагрева от источников. Последующие отжиги не оказали принципиального

влияния на морфологию. Относительная интенсивность сурьмы на спектре Ожэ (рисунок 34) увеличилась после закрытия первого слоя по сравнению со всеми предыдущими этапами. Меньшая интенсивность пика сурьмы до осаждения кремния связана с тем, что островковое покрытие занимает меньшую площадь поверхности, чем высвободившаяся в результате декомпозиции сурьма.

Другими важными отличиями образца 1.5МС/і от 2.6МС/і являются наличие рефлексов  $1 \times 1$  на снимках ДМЭ от поверхности образца (рисунок 36б), релаксированная плёнка кремния (положение пика объёмного плазмона кремния на СХПЭЭ, рисунок 36), отсутствие сигнала от GaSb на спектре КРС (рисунок 32б) и видимых границ слоёв кремния на ПЭМ (рисунок 38а). На основе этой информации, а также прямых структурных данных ПЭМ (рисунок 38а) можно утверждать, что при осаждении кремния происходит частичная или полная декомпозиция нанокристаллов GaSb. В результате этого, высвободившаяся сурьма сегрегирует к поверхности кремния при осаждении, на что указывает интенсивность пика сурьмы на ЭОС (рисунок 34, 1ый слой кремния).

### **3.2 Исследование термической стабильности нанокристаллов GaSb на поверхности Si(111)**

Нанокристаллы, сформированные по стандартной процедуре из плёнки GaSb с суммарным покрытием 2.6МС (образец 2.6МС-НК/Si, Таблица 2, рисунок 30б), успешно встраиваются в кремний (рисунок 33). Однако двукратное уменьшение количества смеси приводит к декомпозиции нанокристаллов. В результате на изображениях ПЭМ поперечного среза (рисунок 38а) нанокристаллов GaSb не наблюдается, а на спектрах ЭОС (1ый и 4ый слои кремния на рисунке 34) видны интенсивные пики высвободившейся сегрегировавшей сурьмы.

Чтобы подробнее изучить термостабильность нанокристаллов GaSb, образцы 2.6МС-НК/Si и 1.5МС-НК/Si отожгли при повышенной температуре

450 °С в течение 20 минут, т.е. температуре, несколько превышающей температуру заравнивания (Таблица 2, образцы 2.6МС-НК/Si и 1.5МС-НК/Si).

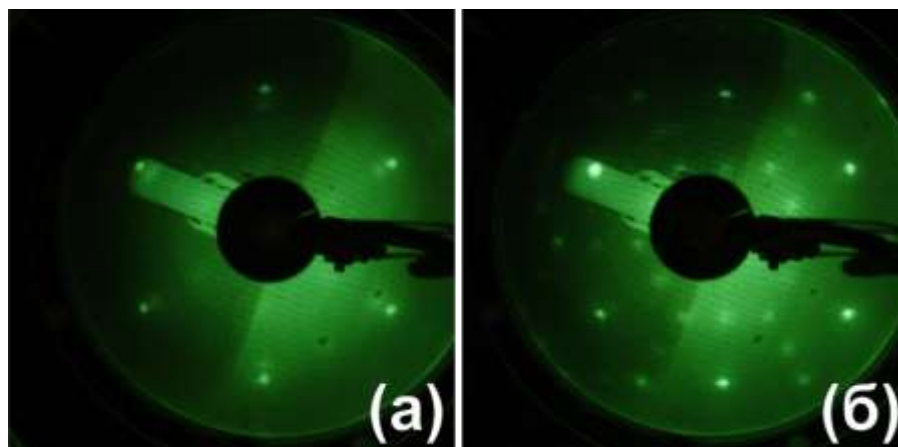


Рисунок 39 – а) Картина ДМЭ образца 2.6МС-НК/Si после отжига при 380 °С. Рефлексы принадлежат нескольким поверхностным реконструкциям. Точечные яркие рефлексы принадлежат Si(111)-1×1, размытые рефлексы, смещённые ближе к центру экрана - GaSb(111)-1×1. Размытые рефлексы с низкой интенсивностью относятся к ПР Si(111)-2×1-Sb. б) Снимок ДМЭ после отжига при 450 °С. Рефлексы принадлежат нескольким ПР: 2×1- Sb и  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°-Sb. Энергия первичного пучка электронов – 54.4 эВ

На рисунке 39 представлена эволюция картин ДМЭ от поверхностных реконструкций образца 2.6МС-НК/Si в зависимости от температуры отжига. После стандартного отжига при 380 °С наблюдаются рефлексы нескольких поверхностных реконструкций. Описание такого набора рефлексов приводилось выше (рисунок 30а). Слабая интенсивность рефлексов обусловлена тем, что такая ПР образуется на свободной от нанокристаллов GaSb поверхности кремния, которая составляет 35% от общей площади.

После отжига образца 2.6МС-НК/Si при 450 °С картина ДМЭ (рисунок 38б) представлена рефлексами смеси поверхностных реконструкций, которую, согласно фазовой диаграмме [152], может образовывать сурьма в данном температурном диапазоне: 2×1-Sb и  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°-Sb на Si(111). Коалесценция и частичная декомпозиция нанокристаллов (рисунок 40б) привели к тому, что относительная площадь поверхности, занимаемая нанокристаллами, уменьшилась с 65 до 12%, а высвободившаяся сурьма связалась с кремнием, закрыв большую

площадь поверхности смесью ПР. В результате профиль рефлексов на картине ДМЭ стал более отчётливым (рисунок 39б).

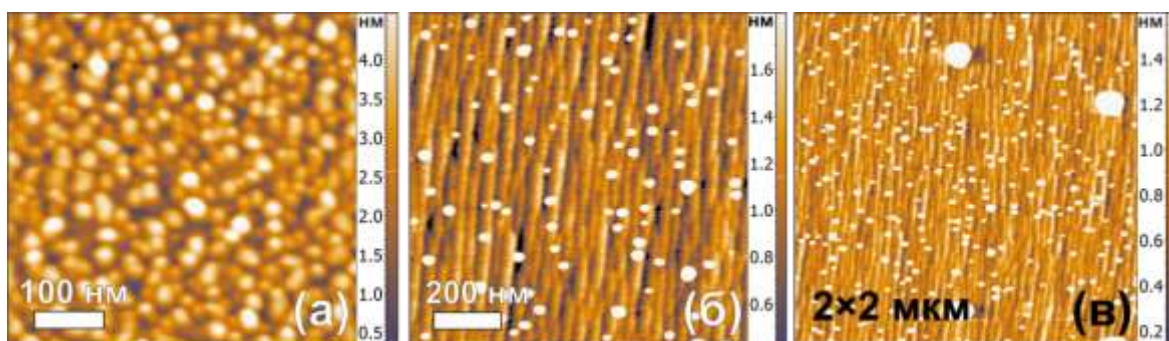


Рисунок 40 – а) АСМ изображение образца 2.6МС-НК/Si после стандартного отжига 380 °С. б) и в) Подробный и обзорный снимок АСМ образца 2.6МС-НК/Si после высокотемпературного отжига 450 °С/20 мин. На обзорном скане видны крупные капли галлия

Отжиг образца 2.6МС-НК/Si при 450 °С в течение 20 минут приводит к частичной декомпозиции нанокристаллов с образованием крупных капель галлия (рисунок 42б). При этом латеральные размеры НК GaSb увеличились в результате коалесценции с 15 до 20 нм, высота выросла с 1.5 (рисунок 40а) до 4 нм (рисунок 40б), а их концентрация упала на порядок с  $1.6 \cdot 10^{11}$  до  $6.9 \cdot 10^9$  см<sup>-2</sup> (Таблица 2). Концентрация капель галлия составляет  $9 \cdot 10^7$  см<sup>-2</sup>.

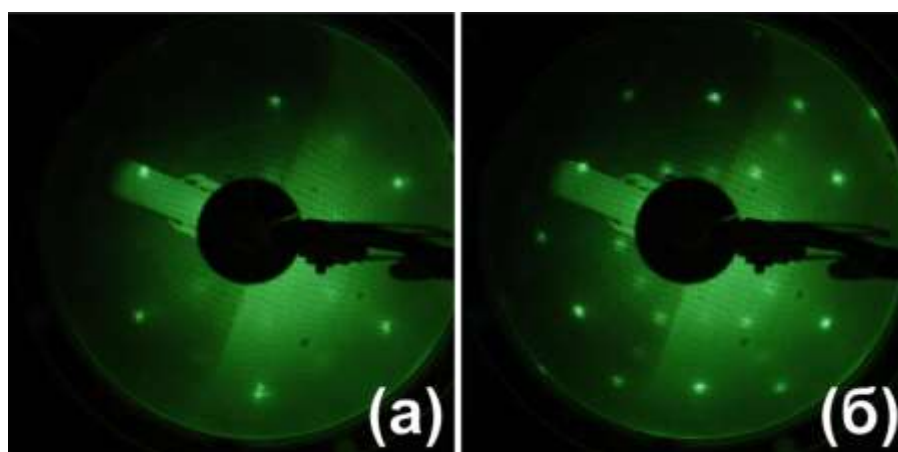


Рисунок 41 – а) ДМЭ изображение образца 1.5МС-НК/Si после отжига при 380 °С. Рефлексы принадлежат поверхностной реконструкции сурьмы  $2 \times 1$ -Sb. б) Поверхностные реконструкции  $2 \times 1$ -Sb +  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Sb после дополнительного отжига 450 °С. Энергия пучка электронов 54.4 эВ

Далее процедуру дополнительной термической обработки повторили для образца 1.5МС-НК/Si (Таблица 2). На рисунке 41 показано изменение картины ДМЭ от поверхности образца 1.5МС-НК/Si в результате дополнительного отжига. Рефлексы  $2\times 1$ -Sb на картинах ДМЭ образца 1.5МС-НК/Si после отжига при  $380\text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 41а) ярче, чем в образце 2.6МС-НК/Si (рисунок 39а) в силу меньшей концентрации нанокристаллов на поверхности. Для образования такой реконструкции на Si(111) требуется от 0.6 до 0.9 монослоя сурьмы (1 МС Sb =  $2.37\text{ \AA}$  на Si(111)). После отжига на поверхности наблюдаются одинаковые реконструкции:  $2\times 1$ -Sb и  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R $30^\circ$ -Sb [152]. Такое покрытие является насыщенным, устойчивым (Таблица 4, [140]) вплоть до  $700\text{ }^\circ\text{C}$  и образуется при наличии на поверхности от 1 МС сурьмы [151].

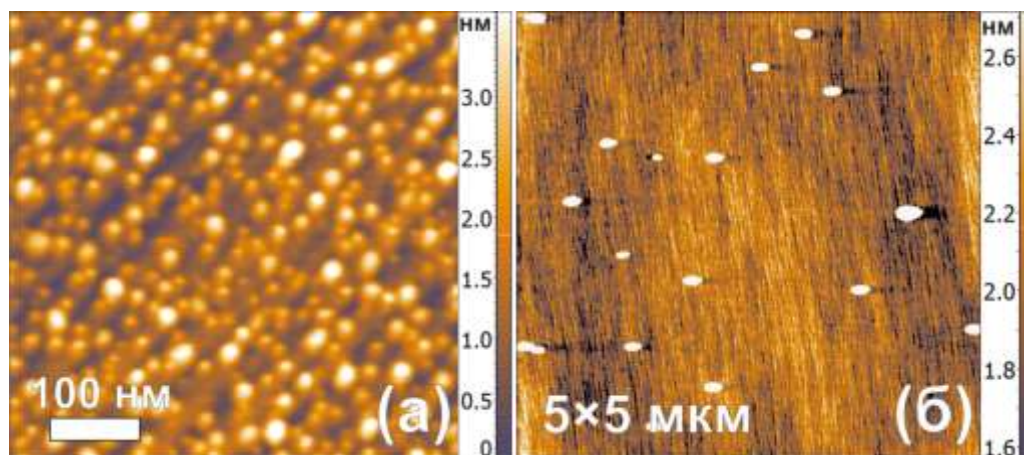


Рисунок 42 – АСМ изображение образца 1.5МС-НК/Si после стандартного отжига при  $380\text{ }^\circ\text{C}$  (а) и после дополнительного отжига при  $450\text{ }^\circ\text{C}/20$  мин (б). Крупные объекты на скане – капли галлия

В результате повышения температуры до  $450\text{ }^\circ\text{C}$  образца 1.5МС-НК/Si происходит полная декомпозиция нанокристаллов GaSb. На АСМ изображении после дополнительного прогрева видны только крупные капли галлия с концентрацией  $\sim 9\cdot 10^7\text{ см}^{-2}$  (рисунок 42б).

Проверка термической стабильности нанокристаллов объяснила наблюдаемые структурные различия на снимках ПЭМ (рисунки 33 и 38), и поведение элементов на разных этапах формирования гетероструктуры. Так, на первых стадиях отжига при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  сурьма начинает взаимодействовать с кремнием: двукратное снижение интенсивности пика сурьмы на ЭОС

(рисунок 28) при сохранении целостности слоя GaSb говорит о перераспределении сурьмы из объёма плёнки в область границы раздела GaSb/Si. При 380 °С в обоих образцах образуются НК GaSb (рисунки 30б и 40а) и ПР 2×1-Sb (рисунки 30а и 35б).

Нагрев образцов до 450 °С приводит к тому, что на картине ДМЭ обоих образцов наблюдаются одинаковые ПР: 2×1-Sb +  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°-Sb (рисунки 39б и 41б), для образования которых требуется от 0.6 до 1 МС сурьмы. При синтезе НК образца 2.6МС-НК/Si было использовано ~1.3 МС сурьмы, соответственно, такого количества достаточно для образования ПР и НК – на скане АСМ (рисунок 40в) видны нанокристаллы GaSb, концентрация которых упала с  $\sim 1.6\cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup> до  $6.9\cdot 10^9$  см<sup>-2</sup> вследствие перехода основного количества сурьмы в ПР. В образце 1.5МС-НК/Si количество материала было вдвое меньше, соответственно, после образования ПР 2×1-Sb и десорбции Sb нанокристаллов GaSb не наблюдается. Наличие смеси ПР 2×1-Sb +  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°-Sb на кремнии и крупных капель галлия на обоих образцах можно объяснить, обратившись к таблице 4: соединения Sb-Si и Ga-Ga являются наиболее устойчивыми, в отличие от Ga-Sb.

Таблица 4. Энергия связи присутствующих соединений

Соединение	Энергия связи, эВ
Ga-Sb [158]	0.7 – 0.9
Sb-Si [140]	2.46
Sb-Sb [140]	1.49
Ga-Si [159]	2.00
Ga-Ga [159]	2.9

### 3.3 Увеличение термической стабильности нанокристаллов GaSb

Образец 2.6МС/і имеет большее количество материала (Таблица 3), которого, при повышенных температурах отжига, оказалось достаточно для образования ПР сурьмы и сохранения части НК GaSb. В образце 1.5МС/і сурьма,

содержащаяся в НК, полностью перешла в ПР (рисунок 39б). Для предотвращения такого перехода было решено сформировать ПР сурьмы  $2 \times 1$ -Sb и  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Sb заранее и использовать такую поверхность для дальнейшего роста гетероструктур. Для этого на чистую поверхность Si(111)-7×7 (рисунок 27б) осадили 1 монослой сурьмы и отожгли его при 500 °С. В результате на экране ДМЭ наблюдается такая же смесь ПР, как и на незакрытых образцах 2.6МС-НК/Si и 1.5МС-НК/Si после дополнительного отжига:  $2 \times 1$ -Sb +  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Sb (рисунки 39б, 41б, 43а и 45а). Затем такую поверхность использовали в качестве ростовой (образец 1.5МС-НК/Sb, Таблица 2).

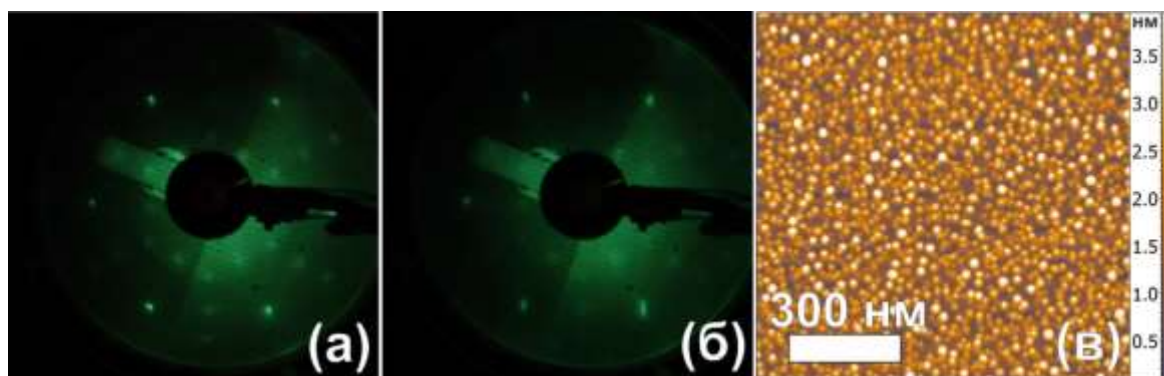


Рисунок 43 – ДМЭ изображение поверхности образца 1.5МС-НК/Sb перед ростом НК (а) и после (б). Энергия первичного пучка электронов 54.4 эВ. в) АСМ изображение образца 1.5МС-НК/Sb после выгрузки из камеры

Образец 1.5МС-НК/Sb вырастили по такой же процедуре, как и 1.5МС-НК/Si: на ПР сурьмы осадили 1.5МС смеси Ga-Sb при комнатной температуре, затем провели базовые отжиги при 200 и 380 °С (Таблица 2). После формирования нанокристаллов на снимке ДМЭ (рисунок 43б) появились дополнительные рефлексы  $1 \times 1$ , принадлежащие GaSb (рисунок 30а). Подобная картина наблюдалась на снимках ДМЭ образцов 2.6МС/i и 2.6МС-НК/Si, выращенных на кремнии (рисунки 30б, 39а и 41а). Снижение интенсивности рефлексов на рисунке 43б связано с уменьшением свободной площади поверхности подложки. Параметры нанокристаллов, сформированных на смеси ПР, изменились незначительно: средний латеральный размер снизился с 13 до 10 нм, высота увеличилась с 1.5 до 1.8 нм, концентрация выросла в



полтора раза –  $2.2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Несмотря на такую высокую концентрацию, НК занимают меньше половины поверхности.

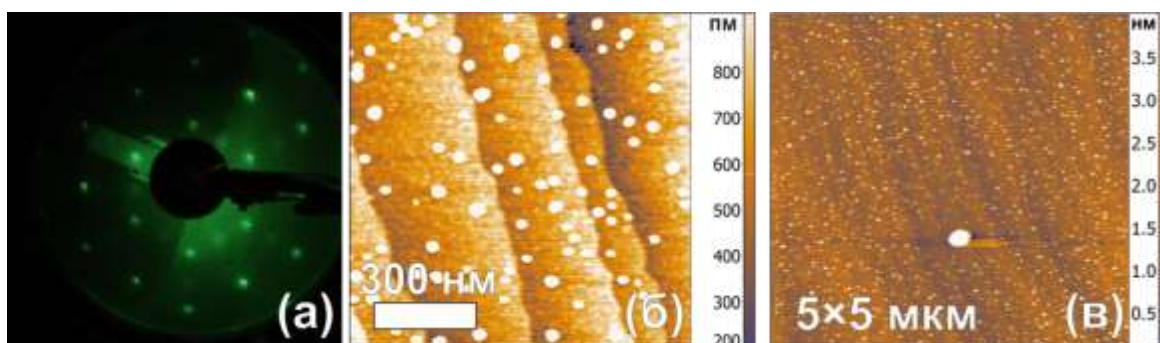


Рисунок 44 – Образец 1.5МС-НК/Sb после дополнительного отжига при  $450 \text{ °C}$  в течение 20 минут. а) Картина ДМЭ, энергия первичного пучка электронов  $54.4 \text{ эВ}$ . б) Подробное АСМ изображение. Концентрация НК GaSb  $10^9 \text{ см}^{-2}$ , средняя высота и латеральный размер:  $3.9$  и  $20 \text{ нм}$ , соответственно. в) Обзорный снимок АСМ, на котором видны редкие капли галлия

Для проверки термической стабильности таких нанокристаллов был проведён дополнительный отжиг при  $450 \text{ °C}$  в течение 20 минут по аналогии с образцами 2.6МС-НК/Si и 1.5МС-НК/Si (Таблица 2). Средний латеральный размер НК изменился несущественно: с  $20$  (рисунок 43в) до  $17 \text{ нм}$  (рисунок 44б), высота не изменилась. Десорбция сурьмы из НК GaSb высвобождает галлий, который коалесцирует в крупные капли с низкой концентрацией (рисунок 44в). Концентрация НК GaSb упала на два порядка величины (с  $2.2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  до  $10^9 \text{ см}^{-2}$ ) в результате их коалесценции и частичной декомпозиции. Напомним, что при таком же отжиге нанокристаллы, сформированные на незакрытой поверхности кремния, полностью распадаются (рисунок 42б).

Использование ПР сурьмы  $2 \times 1\text{-Sb} + \sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Sb}$  в качестве ростовой поверхности предотвратило вытягивание сурьмы из нанокристаллов GaSb, что увеличило их термическую устойчивость. Длительность дополнительного отжига 20 минут, выбранная для проверки термической стабильности НК, является избыточной: среднее время полного встраивания нанокристалла в кремний гораздо меньше. Для определения параметров НК, встраиваемых в условиях близких к реальному эксперименту, образец 1.5МС-НК/Sb отожгли в течение 2 минут.

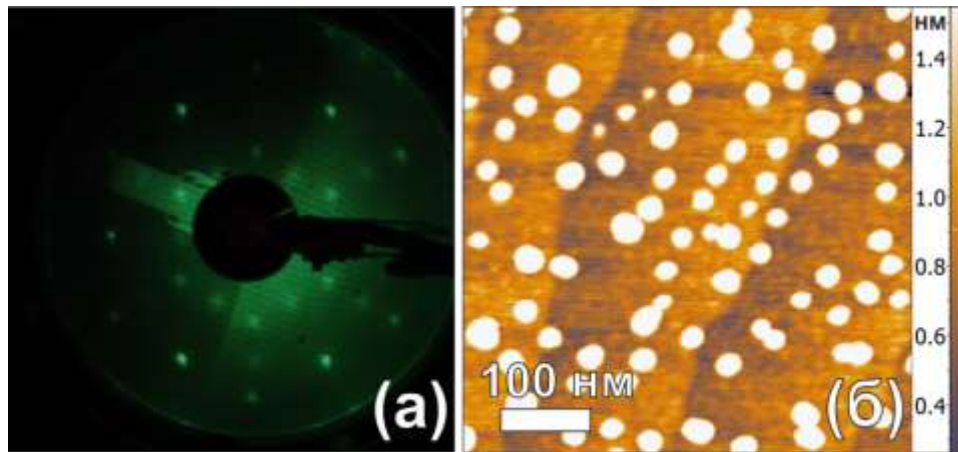


Рисунок 45 – Снимок ДМЭ (а) и АСМ изображение (б) образца 1.5МС-НК/Sb после отжига при 450 °С в течение 2 минут. Энергия первичного пучка 54.4 эВ. Концентрация нанокристаллов  $3.4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , высота и средний латеральный размер 3.9 и 17 нм, соответственно

Концентрация таких НК достаточно велика ( $3.4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ) и занимает промежуточное положение между распределениями НК без дополнительного отжига ( $2.2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ) и после двадцатиминутного прогрева при 450 °С ( $10^9 \text{ см}^{-2}$ ). Такие нанокристаллы занимают всего 18% поверхности подложки, что способствует эпитаксиальному росту кремния.

### 3.4 Формирование гетероструктуры Si/НК GaSb/Si

Процедура роста образца 1.5МС-НК/Sb с использованием ПР на кремнии (Таблица 2) позволила увеличить термическую стабильность нанокристаллов, сформированных из порции галлия и сурьмы с суммарным покрытием 1.5 МС. Такие НК имеют высокую концентрацию и при этом оставляют достаточно свободной поверхности кремния для эпитаксиального роста покрывающих слоёв кремния. Такая процедура формирования нанокристаллов легла в основу синтеза многослойных кремниевых гетероструктур со встроенными нанокристаллами антимионида галлия (Таблица 3, образцы 2.6МС/р, 1.5МС/н, 2.6МС/и-8L). Увеличение термической устойчивости нанокристаллов позволило поднять температуру осаждения первого слоя кремния до 450 °С. Для измерения электрофизических и термоэлектрических свойств были использованы матрицы

кремния с различной степенью легирования: КДБ  $1-10 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  и КЭФ  $0.1-0.5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  с  $n \approx 10^{16}-10^{17} \text{ см}^{-3}$ . В качестве покрывающих слоёв использовали кремний КДБ  $0.0025 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$   $n \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и КЭФ  $0.1-0.5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Образец для измерения теплопроводности 2.6МС/i-8L был синтезирован аналогично 2.6МС/i, но с увеличенным до 8 количеством слоёв толщиной 25 нм (Таблица 3).

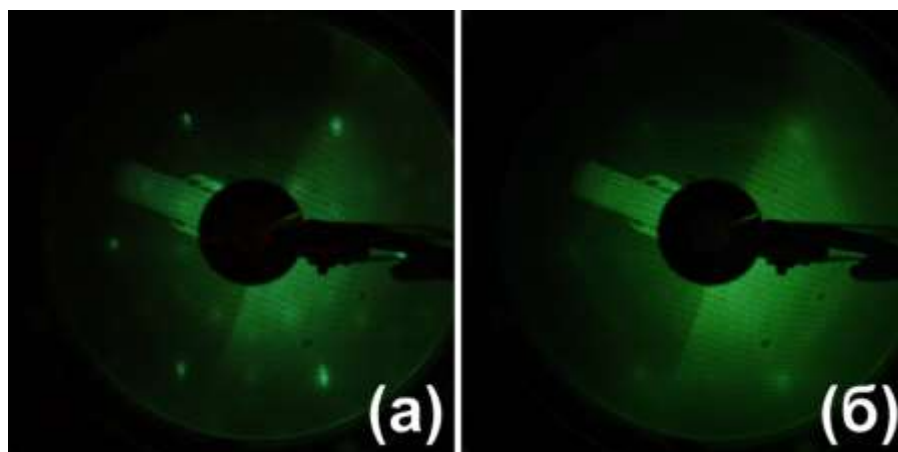


Рисунок 46 – ДМЭ изображения образцов 2.6МС/p и 1.5МС/n после формирования первого слоя НК GaSb (а) и после осаждения первого покрывающего слоя кремния (б). Энергия первичного пучка электронов 28.1 эВ

На рисунке 46 представлены картины ДМЭ гетероструктур на основе легированного кремния после формирования массива нанокристаллов (рисунок 46а) и после закрытия первого слоя нанокристаллов кремнием (рисунок 46б). Выше говорилось, что нанокристаллы занимают всего 18% от общей площади поверхности. Такая морфология должна способствовать гомоэпитаксии кремния при формировании многослойных кремниевых образцов. Наличие рефлексов  $1 \times 1$ -Si указывает на упорядочение в кремниевой плёнке, что подтверждает выдвинутое предположение.

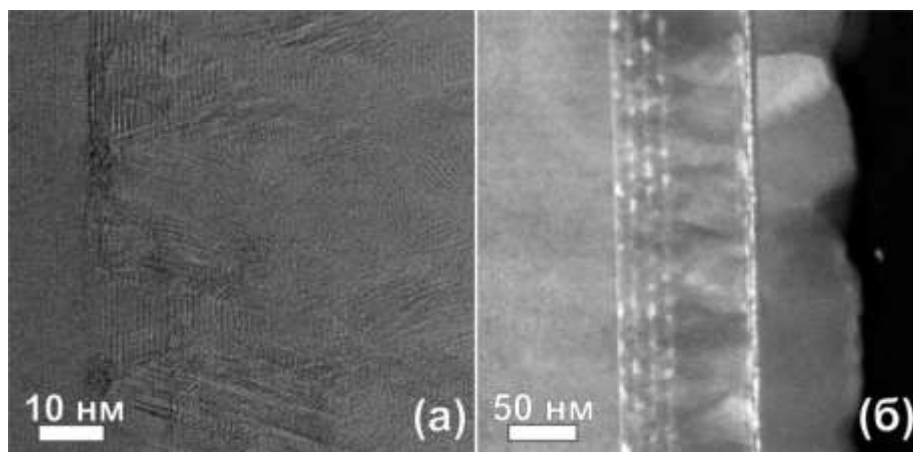


Рисунок 47 – Изображение ВРПЭМ (а) и обзорный снимок ПЭМ (б), полученные с поперечного среза четырёхслойных гетероструктур

На изображениях ВРПЭМ (рисунок 47а) видны микродвойники, причём их плотность в образце 2.6МС/р ( $10^{12} \text{ см}^{-2}$ ) в 1.56 раза больше, чем в 1.5МС/п ( $6.4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ), что коррелирует с разницей в концентрации встроенных НК. Микродвойники появляются вследствие релаксации механических напряжений из-за несоответствия постоянных решеток, возникающих на границе раздела двух материалов. На поперечных снимках ПЭМ (рисунок. 47б) наблюдаются нанокристаллы следующих характерных соотношений размеров:  $2.2 \times 3.6 \text{ нм}$  и  $6.2 \times 10.4 \text{ нм}$ . Причём содержание нанокристаллов большего размера в образце 2.6МС/р выше, чем в 1.5МС/п, что связано с количеством осаждаемой смеси галлия и сурьмы. Деформация кристаллических решёток мелких НК от  $-3.84$  до  $-0.85\%$  и от  $-1.12$  до  $-0.46\%$  у крупных НК вдоль направления  $\text{GaSb}[\bar{1}10]$ . Такое различие в деформации объясняется тем, что кристаллы меньшего размера сильнее подвержены упругой деформации вследствие объёмного псевдоморфизма. Тем не менее, такие значения деформации меньше, чем в незакрытых НК, сформированных непосредственно на кремниевой подложке.

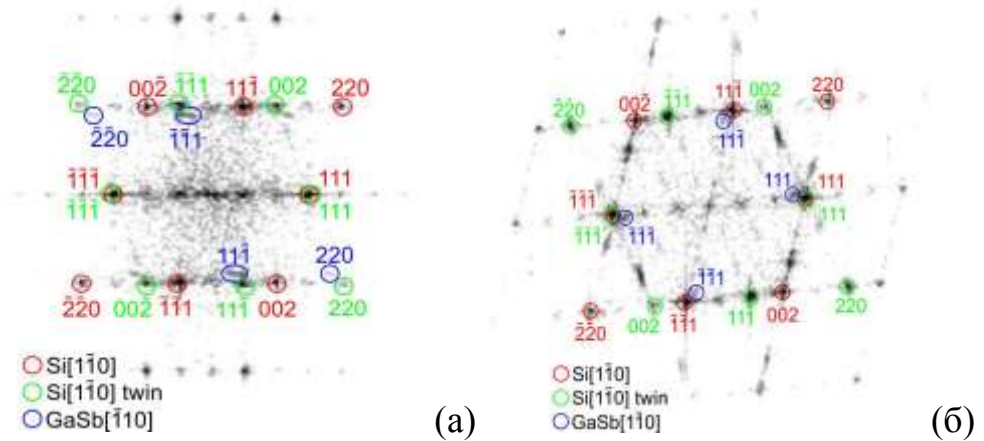


Рисунок 48 – Изображение быстрого преобразования Фурье (БПФ) полученное от ВРПЭМ изображения крупного (а) и мелкого НК GaSb (б). Зелёными кружочками ( $\text{Si}[1\bar{1}0]$  twin) обозначены микродвойники кремния. Не помеченные на рисунках рефлексы являются муаром или плоскостями Si

На изображениях быстрого Фурье преобразования крупных нанокристаллов GaSb (рисунок 48а) наблюдаются вытянутые рефлексы от плоскости GaSb ( $11\bar{1}$ ), что указывает на изменение межплоскостного расстояния с  $3.5195 \text{ \AA}$  (в релаксированном материале) до значений от  $3.427$  до  $3.618 \text{ \AA}$ . Также в крупных нанокристаллах наблюдается поворот плоскости с данной ориентацией на  $8.7^\circ$ . В НК меньшего размера такой картины не наблюдается (рисунок 48б). Эпитаксиальное соотношение интерфейса НК и матрицы  $\text{GaSb}(111)\|\text{Si}(111)$  с азимутальным сопряжением  $\text{GaSb}[1\bar{1}0]\|\text{Si}[1\bar{1}0]$ . На поперечном снимке (рисунок 47) видно, что покрывающие слои кремния получились монокристаллическими.

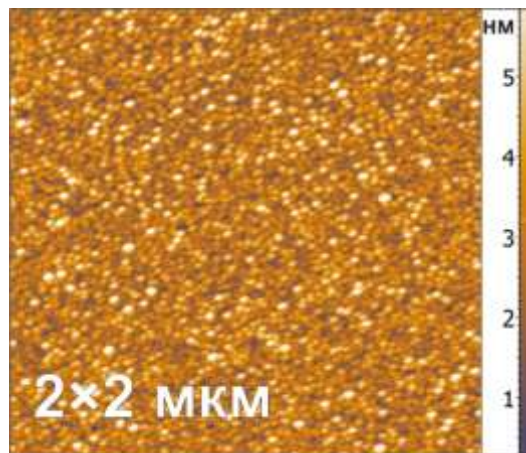


Рисунок 49 – АСМ изображение поверхности образцов  $2.6 \text{ МС/р}$  и  $1.5 \text{ МС/п}$  после выгрузки из СВВ камеры

АСМ изображения поверхности всех многослойных образцов (рисунки 32а и 49) имеют схожую морфологию и представляют собой сплошную плёнку с размером зёрен от 25 до 45 нм и среднеквадратичной шероховатостью от 1.09 до 2.33 нм, что зависит от параметров нанокристаллов GaSb и условий осаждения эпитаксиальных плёнок кремния.

Для измерения теплопроводности была сформирована восьмислойная гетероструктура со встроенными нанокристаллами GaSb (2.6МС/i-8L). Процедура формирования такого образца идентична образцу 2.6МС/р, за исключением толщины слоёв кремния и их количества: каждый слой, включая последний – 25 нм (Таблица 3). Спектры Ожэ и ХПЭЭ на всех стадиях роста, а также снимки ДМЭ данных образцов аналогичны результатам для четырёхслойных образцов (рисунки 28, 29, 46).

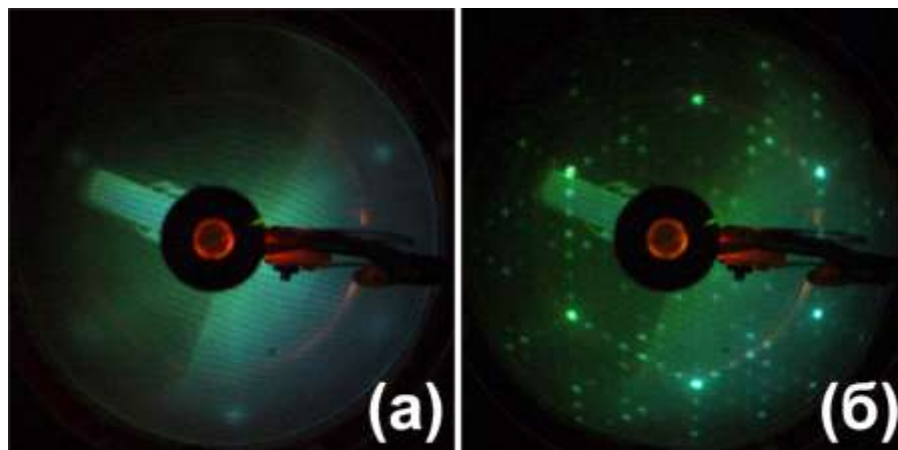


Рисунок 50 – Снимок ДМЭ поверхности восьмислойного образца 2.6МС/i-8L со встроенными нанокристаллами GaSb (а) и контрольного восьмислойного образца без встроенных нанокристаллов (б)

Для оценки влияния структурирования образцов встроенными нанокристаллами GaSb на теплопроводность кремния был сформирован контрольный образец без встроенных нанокристаллов. Процедура синтеза такого контрольного образца аналогична условиям роста 2.6МС/i-8L, но вместо роста нанокристаллов выдерживались паузы соответствующей длительности и были проведены необходимые термические обработки.

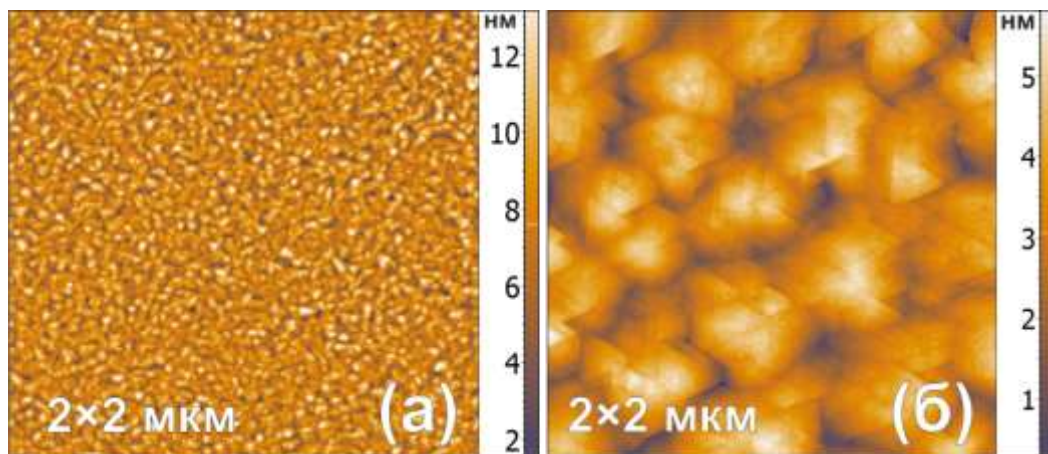


Рисунок 51 – АСМ изображение поверхности восьмислойного образца 2.6МС/i-8L со встроенными нанокристаллами GaSb (а) и эталонного восьмислойного образца без встроенных нанокристаллов (б)

Несмотря на полную имитацию процедуры синтеза, контрольный восьмислойный образец имеет лучшее кристаллическое качество по сравнению с 2.6МС/i-8L. При анализе снимков ПЭМ (рисунок 47) обсуждалось влияние НК на дефектность покрывающих слоёв кремния. На снимках ДМЭ (рисунок 50а) видно, что в образце 2.6МС/i-8L на восьмом слое наблюдается слабое упорядочение, видны лишь рефлексы от  $1\times 1$ -Si(111) с низкой интенсивностью. В контрольном образце, напротив, помимо ярких рефлексов  $1\times 1$ -Si(111), присутствуют рефлексы от  $7\times 7$ -Si(111). Образец 2.6МС/i-8L имеет большую шероховатость (рисунок 51а) по сравнению с четырёхслойными образцами (2.33 нм против 1.1-1.7 нм). Вероятно, это связано с меньшей толщиной покрывающего слоя восьмислойного образца по сравнению с четырёхслойными.

### Выводы к главе 3

1. С помощью метода твердофазной эпитаксии из стехиометрической смеси галлия и сурьмы с суммарным покрытием 1.5 и 2.6 монослоя сформирован массив нанокристаллов GaSb на поверхности Si(111) с высокой поверхностной концентрацией  $2.2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , средними латеральным размером и высотой 10 нм и 1.8 нм, соответственно.

2. Было подробно изучено поведение сурьмы и галлия на всех этапах формирования нанокристаллов. Помимо соединения Ga-Sb сурьма вступает в реакцию со свободной поверхностью кремния, образуя различные поверхностные реконструкции в зависимости от температуры и доступного количества материала. Так, при 380 °C происходит образование реконструкции  $2 \times 1$ -Sb, при увеличении температуры до 450 °C происходит декомпозиция нанокристаллов, сурьма связывается с кремнием, образуя реконструкцию  $2 \times 1$ -Sb +  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Sb. При этом высвободившиеся атомы галлия коалесцируют в крупные капли. Во время осаждения кремния поверхностные реконструкции  $2 \times 1$ -Sb и  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Sb разрушаются и сурьма сегрегирует к поверхности.

3. Предварительное формирование смеси поверхностных реконструкций  $2 \times 1$ -Sb и  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Sb предотвратило переход сурьмы из соединения Sb-Ga в Sb-Si и повысило термическую стабильность нанокристаллов GaSb, сформированных из слоя галлия и сурьмы с суммарным покрытием 1.5 МС до 450 °C. Увеличение термической устойчивости нанокристаллов позволило повысить начальную температуру осаждения покрывающих слоёв кремния и встраивать нанокристаллы меньших размеров.

4. С помощью комбинации методов твердофазной и молекулярно-лучевой эпитаксий были выращены четырёх- и восьмислойные эпитаксиальные гетероструктуры Si/НК GaSb/Si. Нанокристаллы расположены в области границы перехода между покрывающими слоями кремния. Была установлена величина деформации нанокристаллов, лежащая в пределах от -0.46 % до -3.84% вдоль направления GaSb[ $\bar{1}10$ ]. Нанокристаллы меньшего размера сильнее подвержены деформации вследствие объёмного псевдоморфизма. В крупных нанокристаллах изменяется расстояние между семейством плоскостей GaSb(11 $\bar{1}$ ) с 3.5195 Å до значений от 3.427 до 3.618 Å. Также в крупных нанокристаллах наблюдается поворот плоскости с данной ориентацией на 8.7°, чего не происходит в мелких нанокристаллах. Эпитаксиальное соотношение нанокристаллов GaSb и матрицы кремния GaSb(111)||Si(111) с азимутальным сопряжением GaSb[1 $\bar{1}0$ )||Si[1 $\bar{1}0$ ].



## Глава 4. Термоэлектрические свойства кремниевых гетероструктур со встроенными НК антимионида галлия

### 4.1 Влияние встроенных нанокристаллов GaSb на термоэлектрические свойства гетероструктур

Для оценки влияния встроенных нанокристаллов на термоэлектрические свойства гетероструктур образцы 2.6MC/i и 1.5MC/i были сформированы на основе высокоомного кремния. В качестве подложек использовался компенсированный высокоомный кремний (NP-Si), в качестве разделяющих слоёв собственный высокоомный кремний (i-Si).

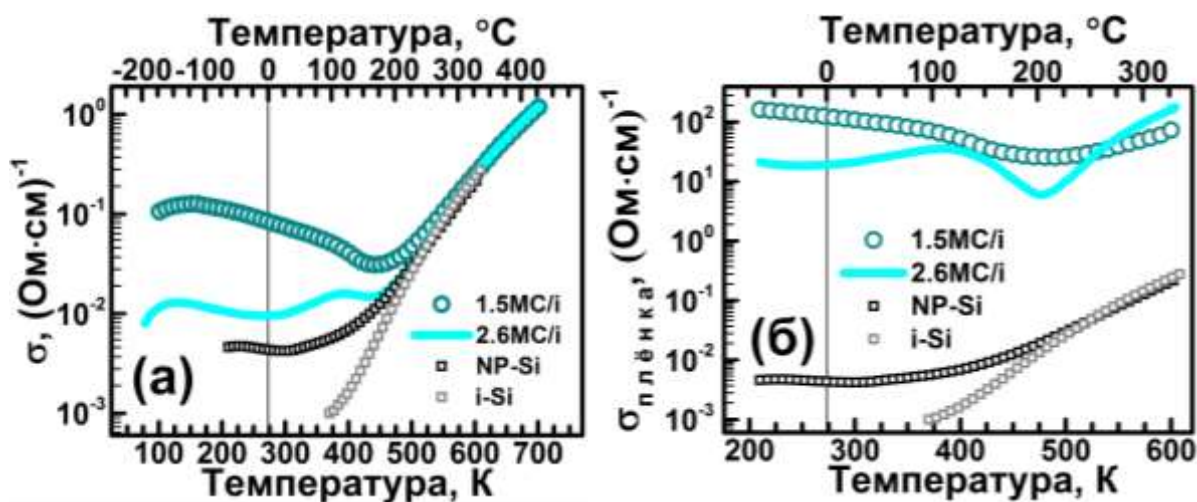


Рисунок 52 – Температурная зависимость удельной проводимости измеренной напрямую (а) и рассчитанной по двухслойной модели (б) образцов 1.5MC/i и 2.6MC/i и подложек кремния, на основе которых они сформированы

Концентрации основных носителей заряда в подложках NP-Si и i-Si составляют  $\sim 5 \cdot 10^{13}$  и  $10^{13}$   $\text{cm}^{-3}$ , соответственно, что отражается на их низком удельном сопротивлении (рисунок 52а). Поведение проводимости в области низких температур преимущественно диктуется подвижностью и механизмом рассеяния носителей. После 400 К наблюдается экспоненциальный рост, связанный с активацией собственной проводимости, характерный для всех образцов на основе кремния. Аппроксимация энергии активации даёт 1.12 эВ, которые соответствуют ширине запрещённой зоны кремния.

Температурная зависимость удельной проводимости образцов  $1.5\text{M}\Omega/\text{i}$  и  $2.6\text{M}\Omega/\text{i}$  имеет одинаковый характер в области низких температур ( $<250\text{ K}$ ) и на участке собственной проводимости кремния. В диапазоне низких температур наблюдается пик удельного сопротивления ( $\sim 100\text{ K}$ ), связанный с активацией примеси и минимальным взаимодействием с ионизированной примесью и фононами. По мере увеличения температуры растёт рассеяние носителей заряда на колебаниях решётки и проводимость снижается. Кривая удельной проводимости образца  $2.6\text{M}\Omega/\text{i}$  во всём температурном диапазоне имеет вид зависимости характерный для легированного кремния (рисунок 52). Стоит напомнить, что на спектре КРС данного образца отсутствует пик, указывающий на наличие соединения Ga-Sb (рисунок 32б). Также на снимках ПЭМ поперечного среза данной структуры нанокристаллы антимионида галлия не наблюдаются (рисунок 38). По всей видимости, декомпозиция нанокристаллов, высвободившая атомы галлия и сурьмы, привела к легированию кремниевой матрицы.

В области температур от  $250\text{ K}$  до начала собственной проводимости кремния кривая удельной проводимости образца  $2.6\text{M}\Omega/\text{i}$  имеет нехарактерный пик с максимумом на  $\sim 390\text{ K}$ . Подобное поведение не наблюдается у подложек кремния, на основе которого образцы сформированы, независимо от уровня легирования и других гетероструктур ( $1.5\text{M}\Omega/\text{i}$ ,  $1.5\text{M}\Omega/\text{n}$ ,  $2.6\text{M}\Omega/\text{p}$ , рисунки 52 и 56). Обратимся к температурным зависимостям коэффициента термо-ЭДС для подробного рассмотрения этой температурной области.

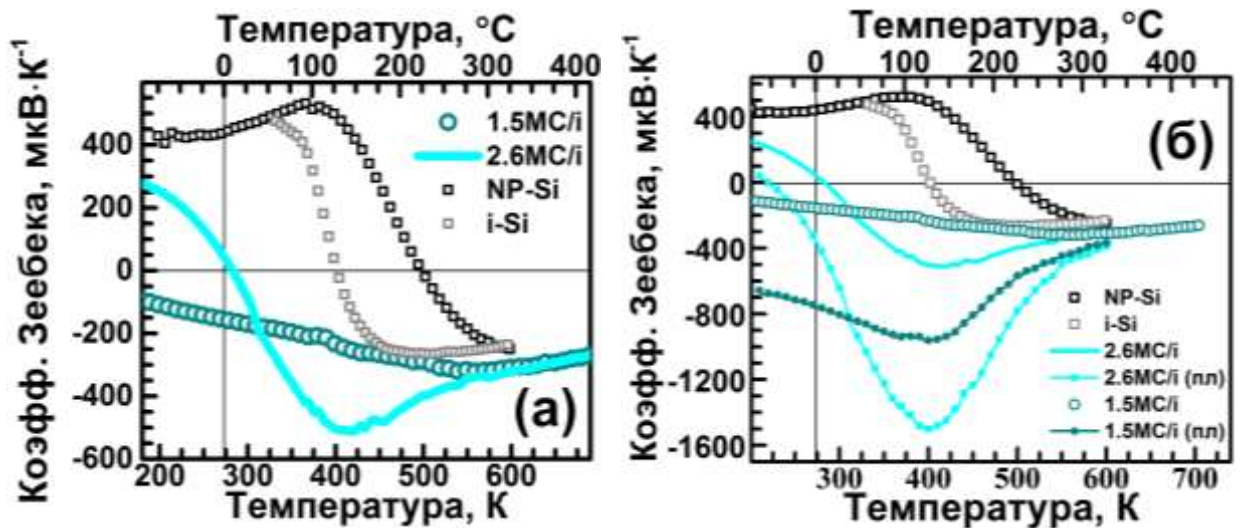


Рисунок 53 – а) Температурная зависимость измеренного коэффициента Зеебека образцов (1.5MC/i и 2.6MC/i) и подложек (NP-Si и i-Si), на основе которых они сформированы. б) коэффициент Зеебека, рассчитанный для плёнок (1.5MC/i (пл) и 2.6MC/i (пл)) по сравнению с измеренными значениями

Температурные зависимости коэффициента Зеебека кремния, используемого в качестве подложки (NP-Si) и покрывающих слоёв (i-Si) имеют качественно схожий характер (рисунок 53). Оба кремния при низкой температуре характеризуются остаточной дырочной проводимостью. По мере повышения температуры начинается термическая генерация электрон-дырочных пар. Электроны обладают большей подвижностью, что определяет знак термо-ЭДС при высоких температурах. Наклон кривой термо-ЭДС в области инверсии знака носителей i-Si более резкий. Высокое сопротивление NP-Si обусловлено введением компенсирующих примесей, соответственно, смена знака доминирующих носителей осложнена интенсивной рекомбинацией, что и объясняет более плавный наклон в области от 370 K до 600 K.

Кривая термо-ЭДС образца 1.5MC/i (рисунок 53а) аналогично удельной проводимости, имеет зависимость, характерную для легированного кремния. Удельное сопротивление образца 1.5MC/i при комнатной температуре, рассчитанное по двухслойной модели, порядка 0.01 Ом·см (рисунок 52б), что соответствует концентрации носителей в кремнии приблизительно  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Общее количество осаждённой сурьмы – 2.2 MC или  $\sim 10^{20} \text{ атомов} \cdot \text{см}^{-3}$  с учетом толщины слоя эпитаксиального кремния, содержащего в себе сурьму. Отсюда

можно видеть, что высвободившейся сурьмы оказалось достаточно, чтобы пролегировать разделяющие слои кремния, обеспечить высокую проводимость кремниевой плёнки и изменить тип основных носителей заряда с положительного (как в исходных подложках кремния NP-Si и i-Si) на отрицательный (рисунок 53а). Рассчитанная термо-ЭДС плёнки образца 1.5МС/і также демонстрирует поведение легированного кремния с максимальным значением  $-960 \text{ мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$  при 400 К с дальнейшим переходом в собственную область (рисунок 53б).

Характер температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС структуры 2.6МС/і совпадает с подложкой, на основе которой он сформирован: остаточная дырочная проводимость при низких температурах с постепенной сменой знака носителей при повышении температуры и переходом в собственную проводимость кремния (рисунок 53а). Смена знака основных носителей в образце 2.6МС/і происходит значительно раньше (282 К) по сравнению с подложками (рисунок 53а). Температурная область, на которую приходится смена знака носителей, соответствует диапазону, на котором присутствует пик удельной проводимости образца 2.6МС/і (от 250 К до участка собственной проводимости кремния, рисунок 52). При этом максимальные значения термо-ЭДС:  $-520 \text{ мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$  при 420 К (эффективное значение) и  $-1500 \text{ мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$  при 400 К (вклад плёнки), лежат вблизи пика удельной проводимости.

Чтобы объяснить сложное поведение коэффициента Зеебека и удельной проводимости образца 2.6МС/і (рисунки 52 и 53) необходимо построить зонную диаграмму гетероперехода НК GaSb/Si. Для этого следует установить концентрацию носителей в нанокристаллах. Концентрация носителей при комнатной температуре в объёмном нелегированном GaSb  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , однако, она сильно зависит от качества структуры. Дело в том, что объёмная диффузия атомов галлия и сурьмы сильно отличается и атомы галлия с большей подвижностью занимают места сурьмы, что приводит к возникновению дефектов типа  $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$ . Дефекты такого типа и определяют дырочный тип проводимости антимонида галлия и его концентрацию.

Для приблизительной оценки концентрации была сформирована плёнка GaSb при следующих ростовых условиях: скорость потоков взяли такую же, как и для роста нанокристаллов – 1.3 МС/мин, толщину увеличили до 14 нм [160]. Рекристаллизационный отжиг проводили при тех же 200 °С, второй отжиг провели при 300 °С – снижение температуры и увеличение толщины плёнки были сделаны для предотвращения разрыва плёнки. Измерения проводили путём регистрации эффекта Холла в геометрии ван дер Пау (раздел 2.1.8, формулы 18-23). Для построения зонных диаграмм нас интересует концентрация носителей при температуре 250 К – именно в этой точке наблюдается смена характера удельной проводимости образца 2.6МС/и (рисунок 52). Концентрация носителей в антимониде галлия при этой температуре  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , вблизи комнатной температуры концентрация растёт до  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что на два порядка больше, чем в объёмном нелегированном GaSb [112-115]. Такое существенное различие вероятно связано с дефектностью полученных образцов, поскольку для них был использован низкотемпературный режим роста.

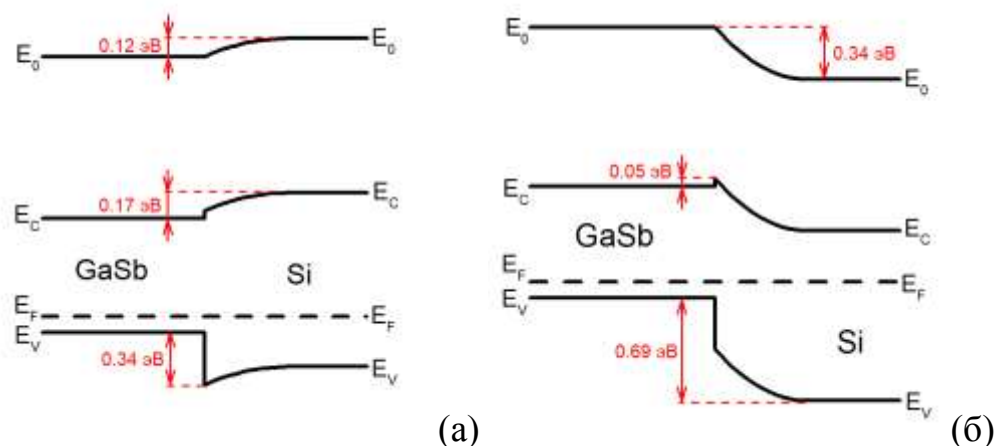


Рисунок 54 – Зонные диаграммы гетероперехода GaSb-Si при температуре 250 К для дырочной (а) и электронной (б) матрицы кремния

На рисунке 54 представлена зонная диаграмма для НК GaSb, встроенных в электронную и дырочную матрицы кремния при 250 К. Построение зонной диаграммы гетероперехода GaSb/Si описано в разделе 2.1.9. Концентрацию носителей в GaSb брали равной  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ , в кремнии для обоих случаев проводимости  $10^{13} \text{ см}^{-3}$  – уровень легирования кремния покрывающих слоёв (i-Si).

В случае матрицы р-типа для электронов получается барьер 170 мэВ. По мере смены знака основных носителей заряда высота потенциального барьера для электронов постепенно падает и становится равной 50 мэВ. Также пропадает потенциальный барьер для дырок, переходящих из объёма матрицы в нанокристалл. Таким образом, по мере смены знака носителей происходит инжекция электронов из нанокристаллов в кремниевую матрицу и экстракция дырок из объёма матрицы в нанокристалл. Рост концентрации основных и уменьшение концентрации неосновных носителей заряда приводят к появлению пиков коэффициента Зеебека (рисунок 53) и удельной проводимости (рисунок 52) образца 2.6MC/i в области температур 390-420 К.

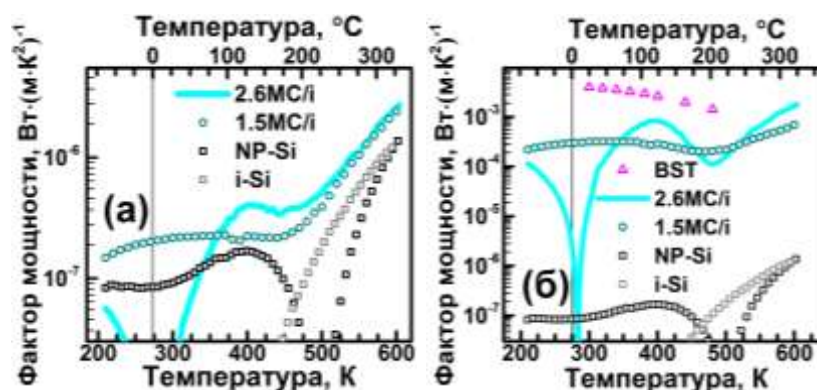


Рисунок 55 – Фактор мощности гетероструктур 1.5MC/i, 2.6MC/i и подложек, на основе которых они сформированы, рассчитанный из эффективных значений (а), с учётом плёночной проводимости (б). На графике (б) отложен фактор мощности популярного термоэлектрического материала на основе  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (т.н. BST-соединения), используемого при низких температурах [25]

Приведённые выше вычисления и рассуждения были сделаны для всего сечения образцов. Однако нанокристаллы GaSb, влияющие на свойства структур, сконцентрированы в тонком слое кремния. Для более строгой оценки фактора мощности образцов (рисунок 55а) следует учесть проводимость (рисунок 55б). Учёт плёночной компоненты справедлив, поскольку температурная зависимость удельной проводимости образцов не зависит от величины пропускаемого тока, что говорит об одинаковом сечении образца, в котором осуществляется транспорт. Для расчёта фактора мощности по двухслойной модели брали толщину из снимков ПЭМ (рисунки 33 и 38).

На основе полученных данных об удельной проводимости и коэффициенте Зеебека был рассчитан суммарный фактор мощности (рисунок 55а) и с учётом слоевой проводимости (рисунок 55б). Величина фактора мощности в случае слоевой проводимости и суммарного коэффициента Зеебека (рисунок 55б) образца 2.6МС/і при 400 К составляет порядка  $0.8 \text{ мВт} \cdot (\text{м} \cdot \text{К}^2)^{-1}$ , у образца с распавшимися НК GaSb 1.5МС/і –  $0.3 \text{ мВт} \cdot (\text{м} \cdot \text{К}^2)^{-1}$ . Поскольку была использована матрица нелегированного кремния, данные параметры несколько уступают популярному низкотемпературному термоэлектрическому соединению  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , которое при 400 К демонстрирует фактор мощности порядка  $2.6 \text{ мВт} \cdot (\text{м} \cdot \text{К}^2)^{-1}$  (Таблица 1, [25]), но существенно превосходят исходный кремний.

Таким образом, встраивание НК GaSb позволило существенно улучшить термоэлектрические свойства кремниевых гетероструктур. Основным механизмом, влияющим на фактор мощности образцов, являются инжекция электронов из объёма НК в кремниевую матрицу и экстракция дырок из объёма матрицы в нанокристалл.

#### **4.2 Термоэлектрические свойства гетероструктур n- и p-типа проводимости со встроенными нанокристаллами GaSb**

В предыдущей главе было продемонстрировано влияние встроенных нанокристаллов на термоэлектрические свойства гетероструктур на основе нелегированного высокоомного кремния. Показано, что массив НК GaSb, встроенных в кремниевую матрицу, увеличивает фактор мощности кремниевых гетероструктур, несмотря на низкую проводимость исходной матрицы. Для дальнейшего увеличения фактора мощности необходимо использовать матрицу сильнолегированного кремния для синтеза n- и p-гетероструктур. Для этих целей образцы 2.6МС/p и 1.5МС/n были выращены на низкоомных подложках КДБ 1 – 10 Ом·см и КЭФ 0.1 – 0.5 Ом·см, для осаждения покрывающих слоёв

использовали сильнолегированные КДБ  $2.5 \text{ мОм}\cdot\text{см}$  и КЭФ  $0.1 - 0.5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  (Таблица 3).

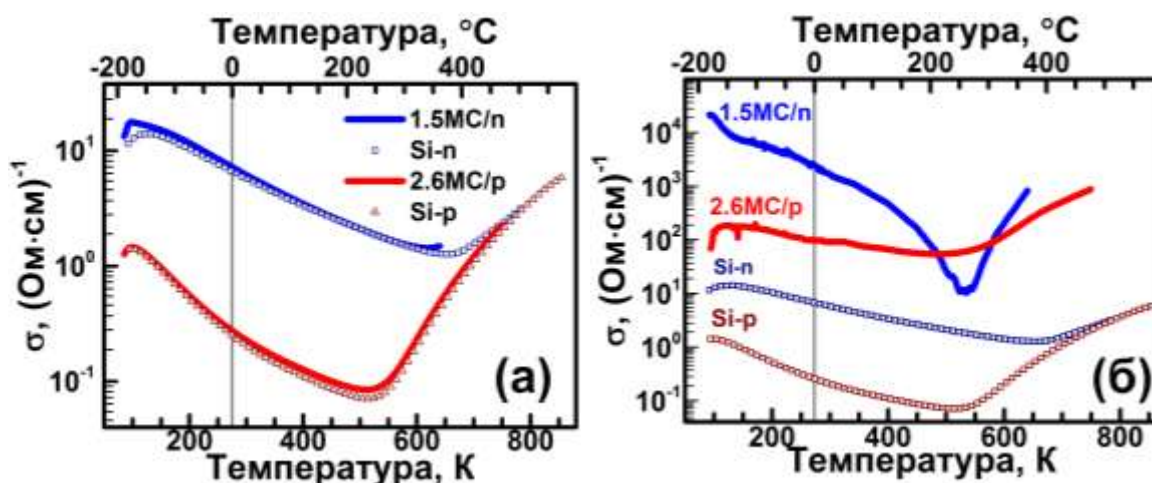


Рисунок 56 – Температурная зависимость удельной проводимости гетероструктур  $1.5 \text{ MC/n}$  и  $2.6 \text{ MC/p}$  и высоколегированных подложек, на основе которых они сформированы. (а) измеренная удельная проводимость, (б) с использованием двухслойной модели

Температурная зависимость удельной проводимости обеих гетероструктур имеет кремниевый характер (рисунок 56). При низких температурах около  $100 - 120 \text{ K}$  наблюдается пик проводимости, связанный с активацией примеси и минимальным взаимодействием носителей заряда с ионизированной примесью и фононами. По мере нагрева примесь истощается, рассеяние на фононах растёт, что приводит к падению проводимости. После  $510 \text{ K}$  (для p-кремния) и  $670 \text{ K}$  (для n-кремния) наступает область собственной проводимости. На графиках температурной зависимости удельной проводимости данных образцов отсутствуют области (рисунок 56а), наблюдаемые в образце  $2.6 \text{ MC/i}$  от  $250$  до  $450 \text{ K}$  (рисунок 53).



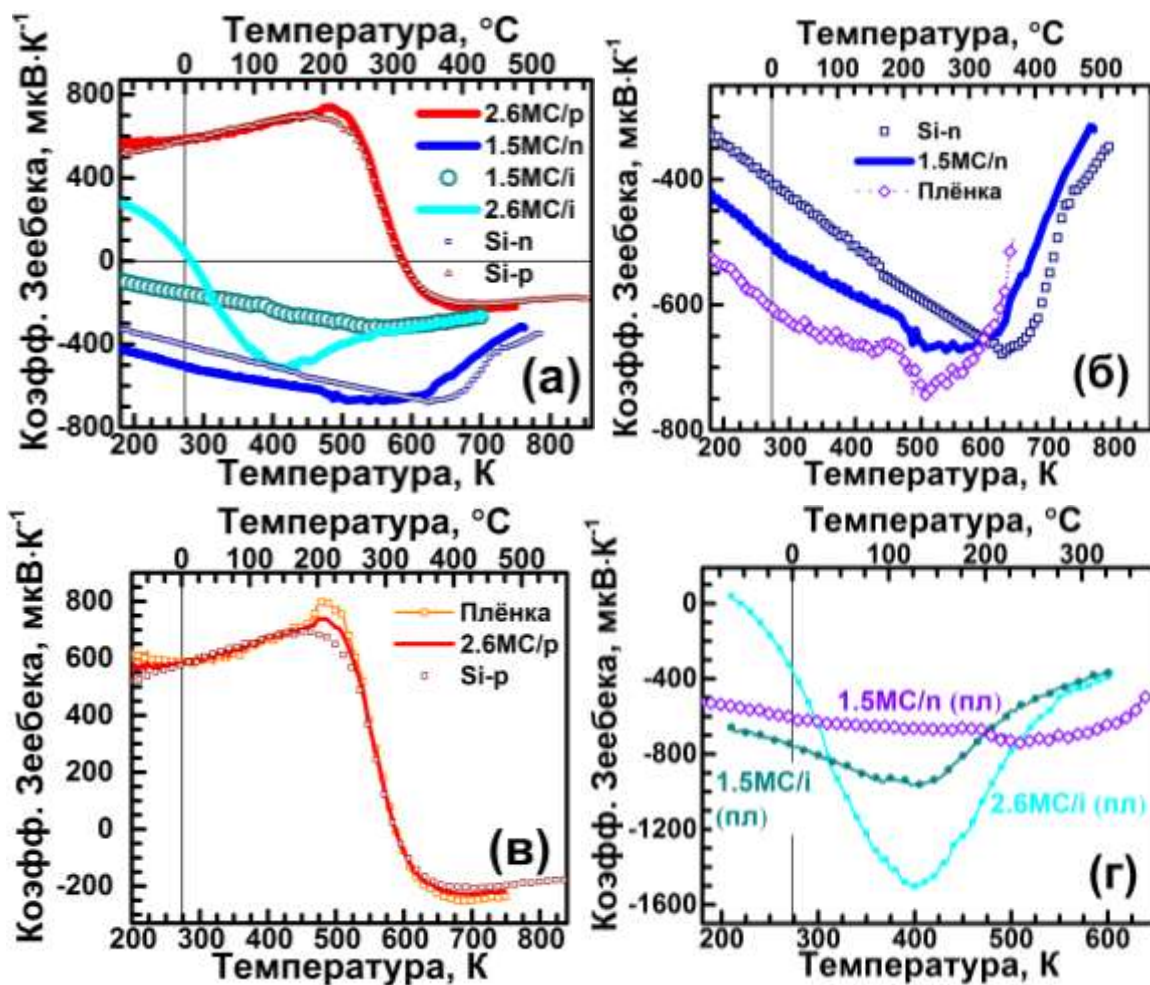


Рисунок 57 – Коэффициент Зеебека гетероструктур 1.5MC/n и 2.6MC/p, подложек, на основе которых они сформированы, и образцов 1.5MC/i и 2.6MC/i на основе высокоомного кремния (а). На графиках (б) и (в) приведены расчёты коэффициента термо-ЭДС эпитаксиальных плёнок со встроенными НК без участия подложки. На графике (г) приведены коэффициенты термо-ЭДС плёнок с электронным типом проводимости (1.5MC/n, 1.5MC/i и 2.6MC/i)

На рисунке 57а видно увеличение эффективного коэффициента Зеебека при использовании легированной кремниевой матрицы; для сравнения приведены значения коэффициента термо-ЭДС гетероструктур на основе нелегированного кремния. Коэффициент термо-ЭДС образца 1.5MC/n превышает термо-ЭДС подложки в широком температурном диапазоне, вплоть до перехода кремния в собственную проводимость. Важной особенностью данного образца является то, что максимальное значение коэффициента Зеебека  $-670 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$  сохраняется в виде плато в широком температурном диапазоне (от 490 до 620 К). Вычет влияния подложки (рисунок 57б) позволяет увидеть, что коэффициент Зеебека

эпитаксиальной плёнки образца 1.5МС/п превосходит подложку вплоть до области собственной проводимости кремния, до 600 К. В области перехода в собственную проводимость коэффициент термо-ЭДС плёнки имеет пик, расположенный около 500 К, что позволяет расширить область максимального значения термо-ЭДС гетероструктуры и добиться широкого плато.

Коэффициент Зеебека образца 2.6МС/р имеет поведение схожее с подложкой, на основе которой он сформирован (рисунки 57а и 57в). Максимальное значение  $740 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$  при 480 К. Заметные отличия видны в области перехода кремния в собственную проводимость, с 450 до 550 К. На данном температурном отрезке наблюдается небольшой пик, аналогично плёнке образца 1.5МС/п.

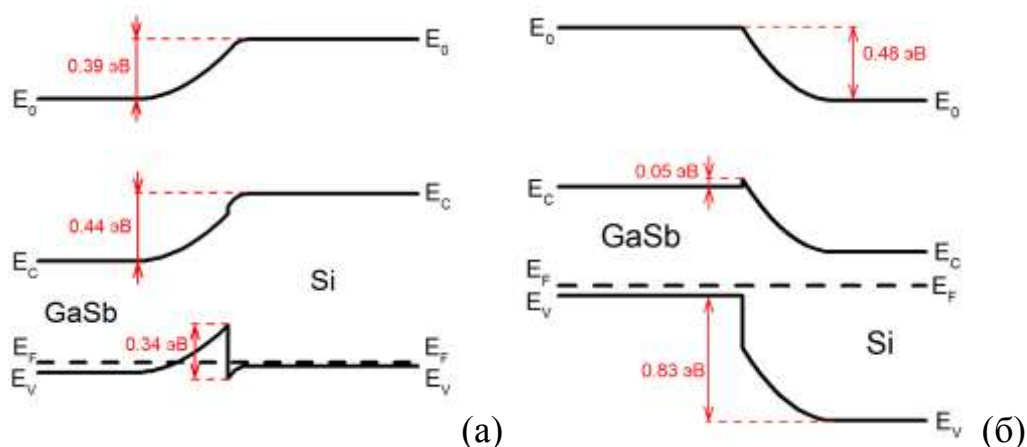


Рисунок 58 – Зонные диаграммы гетероперехода НК GaSb-Si при 300 К для сильнолегированных дырочной (а) и электронной (б) матриц кремния

Построение зонных диаграмм гетеропереходов НК GaSb/Si для сильнолегированных кремниевых матриц (рисунок 58) помогает увидеть причину появления небольших пиков термо-ЭДС в области перехода в собственную проводимость кремния, от 450 до 550 К. Нанокристаллы, встроенные в сильнолегированную матрицу, являются, своего рода, потенциальной ямой для противоположных носителей, которые могут быть захвачены при термической генерации электрон-дырочных пар (рисунок 58). Такой механизм захвата одновременно приводит к снижению концентрации неосновных носителей и росту концентрации неосновных.

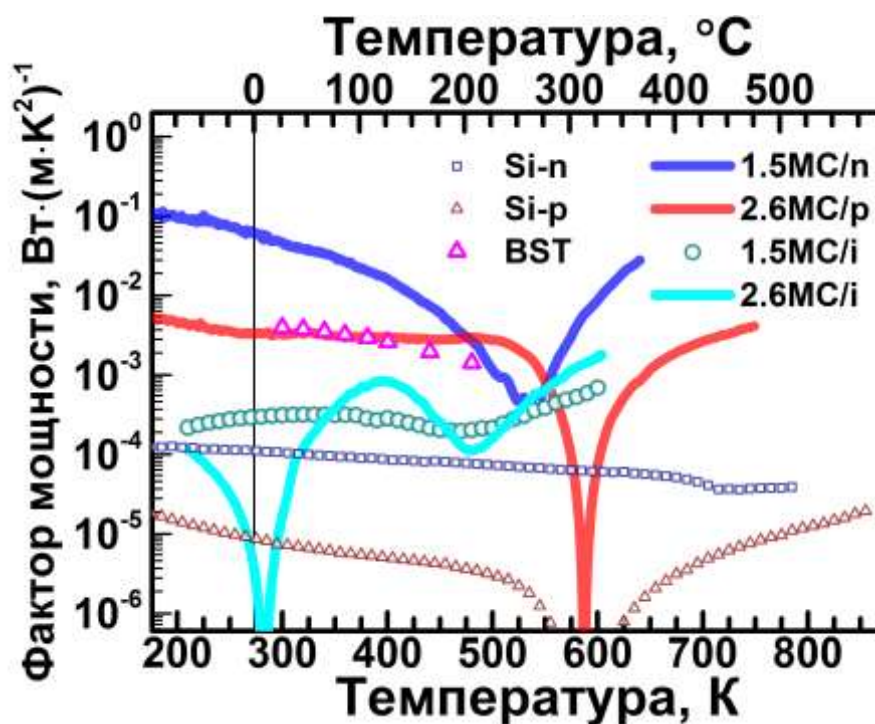


Рисунок 59 – Фактор мощности гетероструктур, рассчитанный на основе двуслойной модели

В главе 1 говорилось, что структура, состоящая из монокристаллической матрицы со встроенными нанокристаллами, имеет перспективы в термоэлектричестве. Монокристаллический легированный кремний имеет относительно высокий фактор мощности. Таким образом, при формировании кремниевых ТЭП ставится задача сохранить электрические параметры. На рисунке 59 видно увеличение фактора мощности гетероструктур при переходе к сильнолегированному кремнию. В области температур до 500 К четырёхслойные образцы имеют конкурентное значение фактора мощности по сравнению с перспективным термоэлектрическим соединением  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (Таблица 1, [25]). При 400 К фактор мощности  $1.5\text{MC}/n$  –  $16 \text{ мВт} \cdot (\text{м} \cdot \text{К}^2)^{-1}$ ,  $2.6\text{MC}/p$  –  $3 \text{ мВт} \cdot (\text{м} \cdot \text{К}^2)^{-1}$ , что несколько превосходит параметр  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  –  $2.6 \text{ мВт} \cdot (\text{м} \cdot \text{К}^2)^{-1}$ .

Картину о влиянии структурирования кремния встроенными нанокристаллами антимионида галлия позволят дополнить данные о теплопроводности. Для этого были сформированы два восьмислойных образца: со встроенными нанокристаллами ( $2.6\text{MC}/i$ -8L) и без них, состоящий из послойно осаждённого кремния (контрольный образец). Измерение проводили

2 $\omega$ -методом в поперечном направлении при комнатной температуре. Теплопроводность эталонного кремниевого образца составляет  $37 \pm 5.2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , структурирование нанокристаллами позволило снизить теплопроводность образцов до  $7.8 \pm 1.3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ .

Формирование контрольного восьмислойного образца без встроенных нанокристаллов GaSb описано в главе 3. Для имитации роста нанокристаллов между осаждением кремниевых покрывающих эпитаксиальных слоёв выдерживались паузы и проводились отжиги, по длительности и температурному режиму соответствующие условиям роста нанокристаллов. Несмотря на схожесть температурных режимов и временных интервалов, отсутствие нанокристаллов GaSb, у которого постоянная решётки отличается от кремниевой на 12%, сказывается на кристаллическом качестве контрольного образца. В отсутствие данных ПЭМ о кристаллической идеальности можно судить косвенно – из данных ДМЭ и АСМ. На снимке ДМЭ (рисунок 50б) видно, что на поверхности восьмого слоя сохранилась поверхностная реконструкция Si(111)- $7 \times 7$ , на сканах АСМ наблюдаются широкие террасы (рисунок 51б). При этом поверхность образца со встроенными НК имеет развитый рельеф, на ДМЭ видны рефлексы  $1 \times 1$  с низкой интенсивностью.

Несмотря на лучшее кристаллическое качество контрольного образца по сравнению с четырёх- и восьмислойными структурами, его теплопроводность примерно в 4 раза меньше, чем у объёмного монокристаллического кремния. В главе 1 было рассмотрено влияние различных факторов на теплоперенос. На скане АСМ (рисунок 51б) наблюдаются, предположительно, двойники. Однако, даже если предположение верно, такие дефекты не дают заметного вклада в рассеяние фононов. Тепловое сопротивление, вносимое протяжёнными дефектами,  $W_d \sim \sin(\alpha)$  [161] (где  $\alpha$  – угол между градиентом температуры и дефектом). В рамках работы измерялась поперечная теплопроводность, соответственно, тепловой фронт распространялся параллельно, или под малым углом к таким дефектам. Подобные рассуждения справедливы и для протяжённых

дефектов, наблюдаемых на снимках ПЭМ четырёхслойных образцов (рисунки 33, 38, 47).

Вероятная причина уменьшения коэффициента теплопроводности контрольного восьмислойного образца: рассеяние на дефектах на границах раздела между слоями кремния. Наличие таких дефектов при гомоэпитаксии кремния обусловлено временными паузами при синтезе образца. Остаточная атмосфера (глубина вакуума в интервалах между нанесениями слоёв  $\sim 2 \cdot 10^{-10}$  Торр) и низкая температура в начале осаждения кремния (450 °С) способствуют формированию границы между кремниевыми слоями. При том, на поперечную теплопроводность влияет и толщина слоёв кремния. В ряде работ было предсказано и показано снижение теплопроводности слоёв кремния при уменьшении толщины слоя [162-164]. Другим фактором, снижающим теплопроводность, который характерен для сверхрешёток с постоянным периодом – отражение тепловой волны на границе раздела. Однако для реализации такого механизма требуется идеальная граница, разделяющая кристаллические слои. В работе [165] было показано, что на границе аморфного и кристаллического слоёв подобного эффекта не наблюдается и тепловая волна проходит без отражения. Таким образом, к оценке такого вклада в общее термическое сопротивление гетероструктуры стоит относиться осторожно.

В восьмислойном образце со встроенными нанокристаллами механизм рассеяния фононов имеет более сложный характер. К уже имеющемуся рассеянию на границах раздела между кремниевыми слоями, которое наблюдается в контрольном образце, стоит добавить рассеяние на гетерогранице НК GaSb/Si. На таком интерфейсе граничат материалы с различными кристаллическими решётками и типом химической связи, что уменьшает теплопроводность. Внедрение нанокристаллов с меньшим коэффициентом теплопроводности усложняет тепловой транспорт. Большого эффекта от наноструктурирования можно достичь за счёт внедрения нанокристаллов с аспектным соотношением  $>1$ , наблюдаемых на ПЭМ (рисунки 38 и 47).

Дополнительными центрами рассеяния фононов в многослойных гетероструктурах выступают дефекты различной размерности. К нульмерным дефектам матрицы можно отнести атомы сурьмы из реконструкций  $2 \times 1$ -Sb и  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Sb. Нульмерные дефекты в соединении GaSb – вакансии типа  $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$ , обеспечивающие дырочную проводимость в объёмном материале. Напомним, что в объёмном антимониде галлия концентрация носителей при комнатной температуре, обусловленная такими дефектами  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . В данных образцах оценочная концентрация носителей  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что косвенно говорит о высокой концентрации подобных дефектов. К одномерным дефектам относятся дислокации несоответствия, зарождающиеся на границе раздела нанокристалла и кремния. Однако, как обсуждалось выше, протяжённые дефекты не могут вносить ощутимый вклад в поперечное тепловое сопротивление при распространении перпендикулярно слоям. Аналогичные рассуждения справедливы и для двумерных дефектов: микродвойников и дефектов упаковки.

Несмотря на измеренную теплопроводность, установить величину термоэлектрической добротности многослойных гетероструктур не представляется возможным: фактор мощности и теплопроводность рассчитаны в перпендикулярных друг другу направлениях. Для регистрации продольной теплопроводности требуется иной дизайн эксперимента: синтез гетероструктур необходимо делать на материале с низкой теплопроводностью (оксид кремния, сапфир). В этом случае вопросы гомоэпитаксии кремния и кристаллическое качество полученных образцов остаются открытыми. С другой стороны, при планарном распространении тепловой волны появляются дополнительные факторы для снижения теплопроводности. Профиль каждого слоя гетероструктуры в таком случае будет состоять из двух областей: тонкая прослойка встроенных нанокристаллов, пространство между которыми заполнено кремнием, и слой кремния, разделяющий слои нанокристаллов между собой. Тепловой транспорт в области с НК заметно осложнён чередующимися границами раздела НК GaSb/Si и чередованием материалов с разной теплопроводностью, химической связью и значениями теплопроводности. К

дополнительным центрам рассеяния фононов в кремниевом разделяющем слое относятся одномерные и двумерные дефекты, распространяющиеся поперёк слоя. В работах [92,166] было показано, что уменьшение толщины слоя кремния до нанометровых толщин увеличивает термическое сопротивление такой кремниевой плёнки по сравнению с объёмным монокристаллическим кремнием.

С другой стороны, регистрация составляющих фактора мощности в поперечном направлении также имеет место. Важным аспектом в такой конфигурации является наличие потенциального барьера между подложкой и эпитаксиальной плёнкой, который устраняется аккуратным подбором параметров подложки. Коэффициент Зеебека в такой конфигурации может быть увеличен за счёт реализации т.н. энергетического фильтра [59].

## Выводы к главе 4

1. За счёт инъекции электронов из нанокристалла GaSb в матрицу кремния инверсия знака термо-ЭДС в гетероструктурах на основе нелегированного кремния происходит при 282 К, у исходного кремния смена знака приходится на 400 К, у объёмного GaSb 630 К [167]. Коэффициент термо-ЭДС гетероструктуры на основе нелегированного кремния  $-520 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$  при 420 К.
2. Встраивание нанокристаллов в матрицу легированного кремния увеличило коэффициент Зеебека гетероструктур до  $740 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$  при 480 К для образца на основе p-кремния и до  $-670 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$  в диапазоне 510 – 580 К для n-кремния. Характерной особенностью n-образца является широкое плато с максимальной величиной термо-ЭДС, обусловленное поочерёдным вкладом подложки и структурированных слоёв кремния.
3. Использование матрицы легированного кремния также увеличило фактор мощности гетероструктур, который при 400 К составляет  $16 \text{ мВт} \cdot (\text{м} \cdot \text{К}^2)^{-1}$  для электронного и  $3 \text{ мВт} \cdot (\text{м} \cdot \text{К}^2)^{-1}$  для дырочного образца, что превосходит параметр  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3 - 2.6 \text{ мВт} \cdot (\text{м} \cdot \text{К}^2)^{-1}$ .
4. Структурирование кремния нанокристаллами GaSb снизило теплопроводность кремния со  $150 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  до  $7.8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ . При этом теплопроводность контрольного образца без встроенных НК, состоящего из послойно осаждённого кремния,  $37 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ .



## Заключение

1. Методом твердофазной эпитаксии из тонкой смеси с суммарным покрытием 1.5 и 2.6 монослоя сформирован массив нанокристаллов GaSb на Si(111) с поверхностной концентрацией  $2.2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Преимущество твердофазной эпитаксии над молекулярно-лучевой эпитаксией состоит в возможности получения массива НК с высокой поверхностной концентрацией из стехиометрической смеси галлия и сурьмы без пересыщения осаждаемой смеси сурьмой.
2. Было исследовано поведение элементов на всех этапах формирования структур. Установлено, что при температурах свыше  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  сурьма переходит из соединения Ga-Sb в соединение Sb-Si с образованием поверхностных реконструкций. В результате такого перехода атомов происходит декомпозиция нанокристаллов в данном диапазоне температур. Высвободившиеся атомы галлия диффундируют по поверхности и коалесцируют в крупные капли. При закрытии кремнием сурьма начинает сегрегировать и на поверхности образца присутствует остаточное количество атомов сурьмы.
3. Предварительная модификация поверхности кремния смесью поверхностных реконструкций сурьмы  $2 \times 1\text{-Sb}$  и  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Sb}$  предотвращает образование связи сурьмы с кремнием, препятствуя разрушению соединения GaSb. За счёт этого удалось повысить термическую устойчивость НК GaSb, сформированных из смеси галлия и сурьмы с суммарным покрытием 1.5 МС, до  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Увеличение термической устойчивости нанокристаллов позволило повысить начальную температуру осаждения покрывающих слоёв кремния и встраивать нанокристаллы меньших размеров. При закрытии кремнием сурьма, содержащаяся в реконструкциях, сегрегирует к поверхности кремния.
4. Комбинацией методов твердофазной и молекулярно-лучевой эпитаксий сформированы четырёх- и восьмислойные гетероструктуры Si/НК GaSb/Si. Определена величина деформации нанокристаллов, особенность границы раздела нанокристалл/кремний. Эпитаксиальное соотношение нанокристаллов GaSb и

матрицы кремния GaSb(111)||Si(111) с азимутальным сопряжением GaSb[1 $\bar{1}$ 0]||Si[1 $\bar{1}$ 0].

5. В гетероструктурах на основе нелегированного кремния зарегистрирована инжекция электронов из нанокристалла GaSb в матрицу кремния. Дополнительный вклад электронов приводит к смещению температуры инверсии знака термо-ЭДС с положительного на отрицательный с 400 К до 282 К. Максимальная величина коэффициента термо-ЭДС такой структуры  $-520 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$  при 420 К. Использование легированных матриц повысило коэффициент термо-ЭДС гетероструктур, максимальное значение которой составляет  $-670 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$  в диапазоне 510 – 580 К и  $740 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$  при 480 К, для образцов на основе n- и p-кремния, соответственно.

6. Образцы со встроенными НК GaSb демонстрируют большую удельную проводимость по сравнению с монокристаллическим легированным кремнием в диапазоне температур до 500 К. В результате фактор мощности при 400 К составляет  $3 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  для образца на основе кремния с дырочным типом проводимости и  $16 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  для образца с электронной матрицей.

7. Структурирование кремния встроенными нанокристаллами GaSb снизило теплопроводность кремния со  $150 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  до  $7.8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ . При этом теплопроводность контрольного образца без встроенных НК, состоящего из послойно осаждённого кремния, составляет  $37 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ .

**Список сокращений**

ТЭП – термоэлектрический преобразователь;

BST/BTS – висмут (Bi), сурьма/селен (Sb/Se), теллур (Te);

ЭДС – электродвижущая сила;

ТЭГ – термоэлектрический генератор;

ТЭ – термоэлектрический;

НК – нанокристалл;

МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия;

ТФЭ – твердофазная эпитаксия;

СВВ – сверхвысокий вакуум;

ДМЭ – дифракция медленных электронов;

ЭОС – электронная Ожэ-спектроскопия;

СХПЭЭ – спектроскопия характеристических потерь энергии электронами;

КПД – коэффициент полезного действия;

АСМ – атомно-силовая микроскопия;

КРС – комбинационное рассеяние света;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

МС – монослой;

ПР – поверхностная реконструкция;

КДБ – кремний дырочный бор;

КЭФ – кремний электронный фосфор;

ВРПЭМ – высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия;

БФП – быстрое преобразование Фурье.

### Список литературы

- 1 Johnson I. Waste heat recovery. Technology and opportunities in US industry / I. Johnson, W.T. Choate, A. Davidson – BCS, Inc., Laurel, MD (United States), 2008.
- 2 Olvera A. A. Partial indium solubility induces chemical stability and colossal thermoelectric figure of merit in  $\text{Cu}_2\text{Se}$  / A.A. Olvera, N. A. Moroz, P. Sahoo, P. Ren, T. P. Bailey, A. A. Page, C. Uher, P. F. P. Poudeu // *Energ. Environ. Sci.* – 2017. – Vol. 10. – №. 7. – P. 1668-1676.
- 3 Hong M. Achieving  $ZT > 2$  in p-Type  $\text{AgSbTe}_{2-x}\text{Se}_x$  Alloys *via* Exploring the Extra Light Valence Band and Introducing Dense Stacking Faults / M. Hong, Zh.G. Chen, L. Yang, Zh. M. Liao, Y. Ch. Zou, Y. H. Chen, S. Matsumura, J. Zou // *Adv. Energy Mat.* – 2018. – Vol. 8. – №. 9. – P. 1702333.
- 4 Xing T. Superior performance and high service stability for GeTe-based thermoelectric compounds / T. Xing, Q. Song, P. Qiu, Q. Zhang, X. Xia, J. Liao, R. Liu, H. Huang, J. Yang, Sh. B., D. Ren, X. Shi, L. Chen // *Nat. Sci. Rev.* – 2019, Vol. 6, Issue 5, Pages 944–954.
- 5 Xie L. Stacking faults modulation for scattering optimization in GeTe-based thermoelectric materials / L. Xie, Y. Chen, R. Liu, E. Song, T. Xing, T. Deng, Q. Song, J. Liu, R. Zheng, X. Gao, S. Bai, L. Chen // *Nano Energy* – 2020, vol. 68, P. 104347.
- 6 Tang G. Realizing High Figure of Merit in Phase-Separated Polycrystalline  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Se}$  / G. Tang, W. Wei, J. Zhang, Y. Li, X. Wang, G. Xu, Ch. Chang, Zh. Wang, Y. Du, L. D. Zhao // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – Vol. 138. – №. 41. – P. 13647-13654.
- 7 Chang C. 3D charge and 2D phonon transports leading to high out-of-plane ZT in n-type SnSe crystals /C. Chang, M. Wu, D. He, Y. Pei, Ch. F. Wu, X. Wu, H. Yu, F. Zhu, K. Wang, Y. Chen, L. Huang, J. F. Li, J. He, L. D. Zhao // *Science* – 2018. – Vol. 360. – №. 6390. – P. 778-783.
- 8 Ai X. Enhanced thermoelectric performance of PbTe-based nanocomposites through element doping and SiC nanoparticles dispersion / X. Ai, D. Hou, X. Liu, Sh. Gu, L. Wang, W. Jiang // *Scripta Mater.* – 2020. – Vol. 179. – P. 86-91.
- 9 Tan G. Non-equilibrium processing leads to record high thermoelectric figure of merit in PbTe–SrTe / G. Tan, F. Shi, Sh. Hao, L. D. Zhao, H. Chi, X. Zhang, C. Uher,

Ch. Wolverton, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis // *Nat. Commun.* – 2016. – Vol. 7. – №. 1. – P. 1-9.

10 Zhao W. Superparamagnetic enhancement of thermoelectric performance / W. Zhao, Zh. Liu, Zh. Sun, Q. Zhang, P. Wei, X. Mu, H. Zhou, C. Li, Sh. Ma, D. He, P. Ji, W. Zhu, X. Nie, X. Su, X. Tang, B. Shen, X. Dong, J. Yang, Y. Liu, J. Shi // *Nature* – 2017. – Vol. 549. – №. 7671. – P. 247-251.

11 Hwang J. Gigantic phonon-scattering cross section to enhance thermoelectric performance in bulk crystals / J. Hwang, H. Kim, M. K. Han, J. Hong, J. H. Shim, J. Y. Tak, Y. S. Lim, Y. Jin, J. Kim, H. Park, D. K. Lee, J. H. Bahk, S. J. Kim, W. Kim // *ACS Nano* – 2019. – Vol. 13. – №. 7. – P. 8347-8355.

12 Chen X. Extraordinary thermoelectric performance in n-type manganese doped  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  Zintl: high band degeneracy, tuned carrier scattering mechanism and hierarchical microstructure / X. Chen, H. Wu, J. Cui, Y. Xiao, Y. Zhang, J. He, Y. Chen, J. Cao, W. Cai, S. J. Pennycook, Z. Liu, L. D. Zhao, J. Sui // *Nano Energy* – 2018. – Vol. 52. – P. 246-255.

13 Lu H. Capturing the invisible resource: Analysis of waste heat potential in Chinese industry / H. Lu, L. Price., Q. Zhang // *Appl. Energ.* – 2016. – Vol. 161. – P. 497-511

14 Papapetrou M. Industrial waste heat: Estimation of the technically available resource in the EU per industrial sector, temperature level and country / M. Papapetrou, G. Kosmadakis, A. Cipollina, U. La Commare, G. Micale // *Appl. Therm. Eng.* – 2018. – Vol. 138. – P. 207-216.

15 Chowdhury I. On-chip cooling by superlattice-based thin-film thermoelectrics / I. Chowdhury, R. Prasher, K. Lofgreen, G. Chrysler, S. Narasimhan, R. Mahajan, D. Koester, R. Alley, R. Venkatasubramanian // *Nat. Nanotechnol.* – 2009. – Vol. 4. – №. 4. – P. 235-238.

16 Chubb D. L. A combined thermophotovoltaic-thermoelectric energy converter / D. L. Chubb, B. S. Good // *Sol. Energy.* – 2018. – Vol. 159. – P. 760-767.

- 17 Mustafa K. F. A review of combustion-driven thermoelectric (TE) and thermophotovoltaic (TPV) power systems / K.F. Mustafa, S. Abdullah, M.Z.Abdullah, K.Sopian // *Renew. Sust. Energ. Rev.* – 2017. – Vol. 71. – P. 572-584.
- 18 Mustafa K. F. Performance, combustion characteristics and economics analysis of a combined thermoelectric and thermophotovoltaic power system / K.F. Mustafa, M.Z.Abdullah, M.Z.A. Bakar, M.K.Abdullah // *Appl. Therm. Eng.* – 2021. – Vol. 193. – P. 117051.
- 19 Tomita M. Modeling, Simulation, Fabrication, and Characterization of a 10- $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  Class Si-Nanowire Thermoelectric Generator for IoT Applications / M. Tomita, Sh. Oba, Y. Himeda, R. Yamato, K. Shima, T. Kumada, M. Xu, H. Takezawa, K. Mesaki, K. Tsuda, Sh. Hashimoto, T. Zhan, H. Zhang, Y. Kamakura, Y. Suzuki, H. Inokawa, H. Ikeda, T. Matsukawa, T. Matsuki, T. Watanabe // *IEEE T. Electron Dev.* – 2018. – Vol. 65. – №. 11. – P. 5180-5188.
- 20 Nozariasbmarz A. Review of wearable thermoelectric energy harvesting: From body temperature to electronic systems / A. Nozariasbmarz, H. Collins, K. Dsouza, M. H. Polash, M. Hosseini, M. Hyland, J. Liu, A. Malhotra, F. M. Ortiz, F. Mohaddes, V. P. Ramesh, Y. Sargolzaeiaval, N. Snouwaert, M. C. Özturk, D. Vashae // *Appl. Energ.* – 2020. – Vol. 258. – P. 114069.
- 21 Kumar P. M. The design of a thermoelectric generator and its medical applications / P. M. Kumar, V. J. Babu, A. Subramanian, A. Bandla, N. Thakor, S. Ramakrishna, He Wei // *Designs* – 2019. – Vol. 3. – №. 2. – P. 22.
- 22 Yu H. How Far Are We from Achieving Self-Powered Flexible Health Monitoring Systems: An Energy Perspective / H. Yu, N. Li, N. Zhao // *Adv. Energy Mater.* – 2021. – Vol. 11. – №. 9. – P. 2002646.
- 23 Misra V. Flexible technologies for self-powered wearable health and environmental sensing / V. Misra, A. Bozkurt, B. Calhoun, Th. Jackson, J. S. Jur, J. Lach, B. Lee, J. Muth, O. Oralkan, M. Ozturk, S. Trolrier-McKinstry, D. Vashae, D. Wentzloff, Y. Zhu // *P. IEEE.* – 2015. – Vol. 103. – №. 4. – P. 665-681.
- 24 Zhang J. Ultralow Thermal Conductivity and High Thermoelectric Performance of N-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>.<sub>7</sub>Se<sub>0.3</sub>-Based Composites Incorporated with GaAs Nano-inclusions /

J. Zhang, H. Ming, D. Li, X. Qin, J. Zhang, L. Huang, C. Song, L. Wang // ACS Appl. Mater. Inter. – 2020– vol. 12. – №. 33. – P. 37155-37163.

25 Kim S. I. Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics / S. I. Kim, K. H. Lee, H. A. Mun, H. S. Kim, S. W. Hwang, J. W. Roh, D. J. Yang, W. H. Shin, X. Sh. Li, Y. H. Lee, G. J. Snyder, S. W. Kim // Science – 2015. – Vol. 348. – №. 6230. – P. 109-114.

26 Liu C. Progress in antimonide based III-V compound semiconductors and devices / C. Liu, Y. Li, Y. Zen // Engineering – 2010. – Vol. 2. – №. 08. – P. 617.

27 Nirmal D. Handbook for III-V high electron mobility transistor technologies / D. Nirmal, J. Ajayan – CRC Press, 2019.

28 Fitch C. R. Thermal performance of GaInSb quantum well lasers for silicon photonics applications / C. R. Fitch, G. W. Read, I. P. Marko, D. A. Duffy, L. Cerutti, J.-B. Rodriguez, E. Tournié, S. J. Sweeney // Appl. Phys. Lett. – 2021. – Vol. 118. – №. 10. – P. 101105.

29 Li Z. Room temperature GaAsSb single nanowire infrared photodetectors / Z. Li, X. Yuan, L. Fu, K. Peng, F. Wang, X. Fu, Ph. Caroff, Th. P. White, H. H. Tan, Ch. Jagadish // Nanotechnology – 2015. – Vol. 26. – №. 44. – P. 445202.

30 Hostut M. N-structure based on InAs/AlSb/GaSb superlattice photodetectors / M. Hostut, M. Alyoruk, T. Tansel, A. Kilic, R. Turan, A. Aydinli, Y. Ergun // Superlattices Microst. – 2015. – Vol. 79. – P. 116-122.

31 Lumb M. P. GaSb-based solar cells for full solar spectrum energy harvesting / L. P. Lumb, Sh. Mack, K. J. Schmieder, M. González, M. F. Bennett, D. Scheiman, M. Meitl, B. Fisher, S. Burroughs, K.-T. Lee, J. A. Rogers, R. J. Walters // Adv. Energy Mater. – 2017. – T. 7. – №. 20. – P. 1700345.

32 Datas A. Optimum semiconductor bandgaps in single junction and multijunction thermophotovoltaic converters / A. Datas // Sol. Energ. Mat. Sol. C. – 2015. – Vol. 134. – P. 275-290.

33 Jin M. Growth of GaSb crystal and evaluation of its thermoelectric properties along (111) plane / M. Jin, Z. Tang, R. Zhang, L. Zhou, Y. Chen, S. Zhao, Y. Chen, X. Wang, R. Li // Cryst. Res. Technol. – 2020. – Vol. 55. – №. 1. – P. 1900156.

- 34 Balakrishnan G. Room-temperature optically pumped (Al)GaSb vertical-cavity surface-emitting laser monolithically grown on an Si (100) substrate / G. Balakrishnan, A. Jallipalli, P. Rotella, S. Huang, A. Khoshakhlagh, A. Amtout, S. Krishna, L. R. Dawson, D. L. Huffaker // *IEEE J. S. Top. Quant.* – 2006. – Vol. 12. – №. 6. – P. 1636-1641.
- 35 O'Brien K. Carrier recombination mechanisms in mid-infrared GaInAsSb quantum well lasers / K. O'Brien, S. J. Sweeney, A. R. Adams, S. R. Jin, C. N. Ahmad, B. N. Murdin, A. Salhi, Y. Rouillard, A. Joullié // *Phys. Status Solidi (B)* – 2007. – Vol. 244. – №. 1. – P. 203-207.
- 36 Monge-Bartolome L. GaSb-based laser diodes grown on MOCVD GaAs-on-Si templates / L. Monge-Bartolome B. Shi, B. Lai, G. Boissier, L. Cerutti, J.-B. Rodriguez, K. M. Lau, E. Tournié // *Opt. Express.* – 2021. – Vol. 29. – №. 7. – P. 11268-11276.
- 37 Sofo J. O. Optimum band gap of a thermoelectric material / J. O. Sofo, G. D. Mahan // *Phys. Rev. B* – 1994. – T. 49. – №. 7. – P. 4565.
- 38 Proessdorf A. Interface engineering for improved growth of GaSb on Si(111) / A. Proessdorf, F. Grosse, O. Romanyuk, W. Braun, B. Jenichen, A. Trampert, H. Riechert // *J. Cryst. Growth.* – 2011. – Vol. 323. – №. 1. – P. 401-404.
- 39 Machida R. Effect of low-temperature-grown GaSb layer on formation of high-density and small GaSb islands on Si (100) substrate / R. Machida, R. Toda, S. Fujikawa, S. Hara, I. Watanabe, H. I. Fujishiro // *Phys. Status Solidi B.* – 2016. – Vol. 253. – №. 4. – P. 648-653.
- 40 Serincan U. Structural and optical characterization of GaSb on Si (001) grown by Molecular Beam Epitaxy / U. Serincan, B. Arpapay // *Semicond. Sci. Tech.* – 2019. – Vol. 34. – №. 3. – P. 035013.
- 41 Zhang Q. Realizing high-performance thermoelectric power generation through grain boundary engineering of skutterudite-based nanocomposites / Q. Zhang, Zh. Zhou, M. Dylla, M. T. Agne, Y. Pei, L. Wang, Y. Tang, J. Liao, J. Li, Sh. Bai, W. Jiang, L. Chen, G. J. Snyder // *Nano Energy* – 2017. – Vol. 41. – P. 501-510.
- 42 Hu X. Power generation from nanostructured PbTe-based thermoelectrics: comprehensive development from materials to modules / X. Hu, P. Jood, M. Ohta, M.



Kunii, K. Nagase, H. Nishiata, M. G. Kanatzidis, A. Yamamotoa // *Energ. Environ. Sci.* – 2016. – Vol. 9. – №. 2. – P. 517-529.

43 Moshwan R. Realizing high thermoelectric properties of SnTe *via* synergistic band engineering and structure engineering / R. Moshwan, W.-D. Liu, X.-L. Shi, Y.-P. Wang, J. Zou, Z.-G. Chen // *Nano Energy.* – 2019. – Vol. 65. – P. 104056.

44 Pei Y. Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics / Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen, G. J. Snyder // *Nature.* – 2011. – Vol. 473. – №. 7345. – P. 66-69.

45 Labegorre J. B. Electronic Band Structure Engineering and Enhanced Thermoelectric Transport Properties in Pb-Doped BiCuOS Oxysulfide / J. B. Labegorre, R. A. R. A. Orabi, A. Virfeu, J. Gamon, P. Barboux, L. Pautrot-d'Alençon, Th. Le Mercier, D. Berthebaud, A. Maignan, E. Guilmeau // *Chem. Mater.* – 2018. – Vol. 30. – №. 3. – P. 1085-1094.

46 Skelton J. M. Anharmonicity in the High-Temperature *Cmcm* Phase of SnSe: Soft Modes and Three-Phonon Interactions / J. M. Skelton, L. A. Burton, S. C. Parker, A. Walsh, Ch.-E. Kim, A. Soon, J. Buckeridge, A. A. Sokol, C. R. A. Catlow, A. Togo, I. Tanaka // *Phys. Rev. Lett.* – 2016. – Vol. 117. – №. 7. – P. 075502.

47 Zhao L. D. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe / L. D. Zhao, G. Tan, Sh. Hao, J. He, Y. Pei, H. Chi, H. Wang, Sh. Gong, H. Xu, V. P. Dravid, C. Uher, G. J. Snyder, Ch. Wolverton, M. G. Kanatzidis // *Science.* – 2016. – Vol. 351. – №. 6269. – P. 141-144.

48 Liu W. D. Promising and eco-friendly Cu<sub>2</sub>X-based thermoelectric materials: progress and applications / W. D. Liu, L. Yang, Zh.-G. Chen, J. Zou // *Adv. Mater.* – 2020. – Vol. 32. – №. 8. – P. 1905703.

49 Dargusch M. In-situ observation of the continuous phase transition in determining the high thermoelectric performance of polycrystalline Sn<sub>0.98</sub>Se / M. Dargusch, X.-L. Shi, X. Q. Tran, T. Feng, F. Somidin, X. Tan, W. Liu, K. Jack, J. Venezuela, H. Maeno, T. Toriyama, S. Matsumura, S. T. Pantelides, Zh.-G. Chen // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2019. – Vol. 10. – №. 21. – P. 6512-6517.

- 50 Zou Y. C. Planar Vacancies in  $\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$  Nanoribbons / Y. C. Zou, Zh.-G. Chen, F. Kong, J. Lin, J. Drennan, K. Cho, Zh. Wang, J. Zou // ACS Nano – 2016. – Vol. 10. – №. 5. – P. 5507-5515.
- 51 Carruthers P. Scattering of phonons by elastic strain fields and the thermal resistance of dislocations / P. Carruthers // Phys. Rev. – 1959. – Vol. 114. – №. 4. – P. 995.
- 52 Hong M. Nano-scale dislocations induced by self-vacancy engineering yielding extraordinary n-type thermoelectric  $\text{Pb}_{0.96-y}\text{In}_y\text{Se}$  / M. Hong, Zh.-G. Chen, S. Matsumura, J. Zou // Nano Energy – 2018. – Vol. 50. – P. 785-793.
- 53 Wu Y. Lattice strain advances thermoelectrics / Y. Wu, Zh. Chen, P. Nan, F. Xiong, S. Lin, X. Zhang, Y. Chen, L. Chen, B. Ge, Y. Pei // Joule – 2019. – Vol. 3. – №. 5. – P. 1276-1288.
- 54 Wu Z. Lattice strain enhances thermoelectric properties in  $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Te}$  heterostructure / Z. Wu, X. Chen, E. Mu, Y. Liu, Zh. Che, Ch. Dun, F. Sun, X. Wang, Y. Zhang, Zh. Hu // Adv. Electron. Mater. – 2020. – Vol. 6. – №. 1. – P. 1900735.
- 55 Hyun Oh J. Phonon thermal conductivity in silicon nanowires: The effects of surface roughness at low temperatures / J. Oh Hyun, M. Shin, M. G. Jang // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111. – №. 4. – P. 044304.
- 56 Xie J. Design, fabrication, and characterization of CMOS MEMS-based thermoelectric power generators / J. Xie, C. Lee, H. Feng // J. Microelectromech. Systems – 2010. – Vol. 19. – №. 2. – P. 317-324.
- 57 Carson J. K. Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials / J. K. Carson, S. J. Lovatt, D. J. Tanner, A. C. Cleland // Int. J. Heat Mass Tran. – 2005. – Vol. 48. – №. 11. – P. 2150-2158.
- 58 Zheng Y. Mechanically robust BiSbTe alloys with superior thermoelectric performance: a case study of stable hierarchical nanostructured thermoelectric materials / Y. Zheng, Q. Zhang, X. Su, H. Xie, Sh. Shu, T. Chen, G. Tan, Y. Yan, X. Tang, C. Uher, G. J. Snyder // Adv. Energy Mater. – 2015. – Vol. 5. – №. 5. – P. 1401391.
- 59 Sakane S. Thermoelectric power factor enhancement based on carrier transport physics in ultimately phonon-controlled Si nanostructures / S. Sakane, T. Ishibe, T.

Taniguchi, N. Naruse, Y. Mera, T. Fujita, Md. M. Alam, K. Sawano, N. Mori, Y. Nakamura // *Mater. Today Energy*. – 2019. – Vol. 13. – P. 56-63.

60 Wang Z. Thermal conductivity of nanocrystalline silicon: importance of grain size and frequency-dependent mean free paths / Z. Wang, J. E. Alaniz, W. Jang, J. E. Garay, Ch. Dames // *Nano Lett.* – 2011. – Vol. 11. – №. 6. – P. 2206-2213.

61 Zhou J. Quantum and classical thermoelectric transport in quantum dot nanocomposites / J. Zhou, R. Yang // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 110. – №. 8. – P. 084317.

62 Yang X. H. Enhanced thermopower and energy filtering effect from synergetic scattering at heterojunction potentials in the thermoelectric composites with semiconducting nanoinclusions / X. H. Yang, X. Y. Qin, J. Zhang, D. Li, H. X. Xin, M. Liu // *J. Alloy. Compd.* – 2013. – Vol. 558. – P. 203-211.

63 Li X. Probing anisotropy of Seebeck coefficient and enhanced thermoelectric performance of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.35}\text{Sn}_{0.65}$  single crystal / S Li, S Feng, H Zhong // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 739. – P. 705-711.

64 Duong A. T. Achieving  $ZT=2.2$  with Bi-doped n-type SnSe single crystals / V. Q. Nguyen, G. Duvjir, V. Th. Duong, S. Kwon, J. Y. Song, J. K. Lee, J. E. Lee, S. Park, T. Min, J. Lee, J. Kim, S. Cho // *Nat. Commun.* – 2016. – Vol. 7. – №. 1. – P. 1-6.

65 He W. High thermoelectric performance in low-cost  $\text{SnS}_{0.91}\text{Se}_{0.09}$  crystals / W. He, D. Wang, H. Wu, Y. Xiao, Y. Zhang, D. He, Y. Feng, Y.-J. Hao, J.-F. Dong, R. Chetty, L. Hao, D. Chen, J.i Qin, Q. Yang, X. Li, J.-M. Song, Y. Zhu, W. Xu, Ch. Niu, X. Li, G. Wang, Ch. Liu, M. Ohta, S. J. Pennycook, J. He, J.-F. Li, L.-D. Zhao // *Science*. – 2019. – Vol. 365. – №. 6460. – P. 1418-1424.

66 Liu W. Colloidal InSb nanocrystals / W. Liu, A. Y. Chang, R. D. Schaller, D. V. Talapin // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134. – №. 50. – P. 20258-20261.

67 Gao N. QCM-based humidity sensor and sensing properties employing colloidal  $\text{SnO}_2$  nanowires / N. Gao, H.-Y. Lia, W. Zhang, Y. Zhang, Y. Zeng, Zh. Hu, J. Liu, J. Jiang, L. Miao, F. Yi, H. Liu // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2019. – Vol. 293. – P. 129-135.

- 68 Vaure L. Doping and surface effects of  $\text{CuFeS}_2$  nanocrystals used in thermoelectric nanocomposites / Y. Liu, D. Cadavid, F. Agnese, D. Aldakov, S. Pouget, A. Cabot, P. Reiss, P. Chenevier // *Chem. Nano. Mat.* – 2018. – Vol. 4. – №. 9. – P. 982-991.
- 69 Ibáñez M. Core-shell nanoparticles as building blocks for the bottom-up production of functional nanocomposites:  $\text{PbTe-PbS}$  thermoelectric properties / M. Ibáñez, R. Zamani, S. Gorsse, J. Fan, S. Ortega, D. Cadavid, J. R. Morante, J. Arbio, A. Cabot // *ACS Nano.* – 2013. – Vol. 7. – №. 3. – P. 2573-2586.
- 70 Zeng Zh. Single-layer semiconducting nanosheets: high-yield preparation and device fabrication / Zh. Zeng, Z. Yin, X. Huang, H. Li, Q. He, G. Lu, F. Boey, H. Zhang // *Angew. Chem. – Ger. Edit.* – 2011. – Vol. 123. – №. 47. – P. 11289-11293.
- 71 Moshwan R. High Thermoelectric Performance in Sintered Octahedron-Shaped  $\text{Sn}(\text{CdIn})_x\text{Te}_{1+2x}$  Microcrystals / R. Moshwan, X.-L. Shi, W.-D. Liu, L. Yang, Y. Wang, M. Hong, G. Auchterlonie, J. Zou, Zh.-G. Chen // *ACS Appl. Mater. Inter.* – 2018. – Vol. 10. – №. 45. – P. 38944-38952.
- 72 Rongione N. A. High-performance solution-processable flexible  $\text{SnSe}$  nanosheet films for lower grade waste heat recovery / N. A. Rongione, M. Li, H. Wu, H. D. Nguyen, J. S. Kang, B. Ouyang, H. Xia, Y. Hu // *Adv. Electron. Mater.* – 2019. – Vol. 5. – №. 3. – P. 1800774.
- 73 Rojas J. P. Micro and nano-engineering enabled new generation of thermoelectric generator devices and applications / J. P. Rojas, D. Singh, S. B. Inayat, G. A. T. Sevilla, H. M. Fahad, M. M. Hussain // *ECS J. Solid State Sc.* – 2017. – Vol. 6. – №. 3. – P. N3036.
- 74 Inayat S. B. Nano-materials enabled thermoelectricity from window glasses / S. B. Inayat, K. R. Rader, M. M. Hussain // *Sci. Rep.* – 2012. – Vol. 2. – №. 1. – P. 1-7.
- 75 Zhong Y. High-quality textured  $\text{SnSe}$  thin films for self-powered, rapid-response photothermoelectric application / Y. Zhong, L. Zhang, V. Linseis, B. Qin, W. Chen, L.-D. Zhao, H. Zhu // *Nano Energy* – 2020. – Vol. 72. – P. 104742.

- 76 Stranz A. Thermoelectric properties of high-doped silicon from room temperature to 900 K / A. Stranz, J. Kähler, A. Waag, E. Peiner // *Journal of electronic materials*. – 2013. – Vol. 42. – №. 7. – P. 2381-2387.
- 77 Boukai A. I. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials / A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. Goddard III, J. R. Heath // *Nature*. – 2008. – Vol. 451. – №. 7175. – P. 168-171.
- 78 Adhila T. K. Engineering the Microstructure of Silicon Nanowires by Controlling the Shape of the Metal Catalyst and Composition of the Etchant in a Two-Step MACE Process: An In-Depth Analysis of the Growth Mechanism / T. K. Adhila, H. Elangovan, S. John, K. Chattopadhyay, H. C. Barshilia // *Langmuir* – 2020. – Vol. 36. – №. 32. – P. 9388-9398.
- 79 Morton K. J. Wafer-scale patterning of sub-40 nm diameter and high aspect ratio (> 50: 1) silicon pillar arrays by nanoimprint and etching / K. J Morton, G. Nieberg, S. Bai, S. Y Chou // *Nanotechnology* – 2008. – Vol. 19. – №. 34. – P. 345301.
- 80 Nassiopoulou A. G. Si nanowires by a single-step metal-assisted chemical etching process on lithographically defined areas: formation kinetics / A. G. Nassiopoulou, V. Gianetta, C. Katsogridakis // *Nanoscale Res. Lett.* – 2011. – Vol. 6. – №. 1. – P. 1-8.
- 81 Schmitt A. L. Synthesis and applications of metal silicide nanowires / A. L. Schmitt, J. M. Higgins, J. R. Szczech, S. Jin // *J. Mater. Chem.* – 2010. – Vol. 20. – №. 2. – P. 223-235.
- 82 Girard S. N. Thermoelectric properties of undoped high purity higher manganese silicides grown by chemical vapor transport / S. N. Girard, X. Chen, F. Meng, A. Pokhrel, J. Zhou, L. Shi, S. Jin // *Chem. Mater.* – 2014. – Vol. 26. – №. 17. – P. 5097-5104.
- 83 Ali A. Thermal conductivity of  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  nanowire assemblies synthesized using solid-state phase transformation of silicon nanowires / A. Ali, P. Shamberger, S. Vaddiraju // *Mater. Res. Express* – 2021. – Vol. 8. – №. 2. – P. 025005.
- 84 Upadhyay N. K. Enhanced thermoelectric properties of pristine  $CrSi_2$  synthesized using a facile single-step spark plasma assisted reaction sintering / N. K. Upadhyay, L.

A. Kumaraswamidhas, B. Gahtori, S. R. Dhakate, A. Dhar // *Mat. Sci. Semicon. Proc.* – 2020. – Vol. 109. – P. 104917.

85 Dąbrowski F. Microstructure and thermoelectric properties of p and n type doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> fabricated by mechanical alloying and pulse plasma sintering / F. Dąbrowski, Ł. Ciupiński, J. Zdunek, J. Kruszewski, R. Zybala, A. Michalski, K. J. Kurzydłowski // *Mater. Today–Proc.* – 2019. – Vol. 8. – P. 531-539.

86 Sun H. Thermoelectric Properties of Cobalt-Doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> with SiC Nanoparticle Inclusions / H. Sun, X. Lu, D.T. Morelli // *J. Electron. Mater.* – 2021. – Vol. 50. – №. 6. – P. 3288-3294.

87 Hu G. Silicon integrated circuit thermoelectric generators with a high specific power generation capacity / G. Hu, H. Edwards, M. Lee // *Nat. Electr.* – 2019. – Vol. 2. – №. 7. – P. 300-306.

88 Dhawan R. Si<sub>0.97</sub>Ge<sub>0.03</sub> microelectronic thermoelectric generators with high power and voltage densities / R. Dhawan, P. Madusanka, G. Hu, J. Debord, T. Tran, K. Maggio, H. Edwards, M. Lee // *Nat. Commun.* – 2020. – Vol. 11. – №. 1. – P. 1-8.

89 Vullers R. J. M. Micropower energy harvesting / R. J. M. Vullers, R. van Schaijk, I. Doms, C. Van Hoof, R. Mertens // *Solid-State Electron.* – 2009. – Vol. 53. – №. 7. – P. 684-693.

90 Dávila D. Monolithically integrated thermoelectric energy harvester based on silicon nanowire arrays for powering micro/nanodevices / D. Dávila, A. Tarancón, C. Calaza, M. Salleras, M. Fernández-Regúlez, A. S. Paulo, L. Fonseca // *Nano Energy* – 2012. – Vol. 1. – №. 6. – P. 812-819.

91 Glatz W. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Based Flexible Micro Thermoelectric Generator With Optimized Design / W. Glatz, E. Schwyter, L. Durrer and C. Hierold // *J. Microelectromech. Sys.* – 2009. – Vol. 18. – №. 3. – P. 763-772.

92 Ferrando-Villalba P. In-plane thermal conductivity of sub-20 nm thick suspended mono-crystalline Si layers / P. Ferrando-Villalba, A. F. Lopeandia, Ll. Abad, J. Llobet, M. Molina-Ruiz, G. Garcia, M. Gerbolès, F. X. Alvarez, A. R. Goñi, F. J. Muñoz-Pascual // *Nanotechnology.* – 2014. – Vol. 25. – №. 18. – P. 185402.

- 93 Xu W. Determination of Thermal Conductivities for Thin-Film Materials in CMOS MEMS Process / W. Xu, X. Wang, X. Zhao, Y. Yang, Y.-K. Lee // IEEE T. Instrum. Meas. – 2020. – Vol. 70. – P. 1-9.
- 94 Cheaito R. Experimental investigation of size effects on the thermal conductivity of silicon-germanium alloy thin films / R. Cheaito, J. C. Duda, T. E. Beechem, K. Hattar, J. F. Ihlefeld, D. L. Medlin, M. A. Rodriguez, M. J. Campion, E. S. Piekos, P. E. Hopkins // Phys. Rev. Lett. – 2012. – Vol. 109. – №. 19. – P. 195901.
- 95 Taniguchi T. Thermoelectric Properties of Epitaxial  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> Thin Films on Si(111) and Approach for Their Enhancement / T. Taniguchi, S. Sakane, S. Aoki, R. Okuhata, T. Ishibe, K. Watanabe, T. Suzuki, T. Fujita, K. Sawano, Y. Nakamura // J. Electron. Mater. – 2017. – Vol. 46. – №. 5. – P. 3235-3241.
- 96 Hou Q. R. Thermoelectric properties of higher manganese silicide films with addition of chromium / Q.R. Hou, W. Zhao, Y.B. Chen, D. Liang, X. Feng, H.Y. Zhang, Y.J. He // Appl. Phys. A-Mater. – 2007. – Vol. 86. – №. 3. – P. 385-389.
- 97 Choi W. Thermoelectric characteristics of Pt-silicide/silicon multi-layer structured p-type silicon / W. Choi, D. Jun, S. Kim, M. Shin, M. Jang // Energy. – 2015. – Vol. 82. – P. 180-183.
- 98 Hicks L. D. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit / L.D. Hicks, M. S. Dresselhaus // Phys. Rev. B – 1993. – Vol. 47. – №. 19. – P. 12727.
- 99 Lee S. M. Thermal conductivity of Si–Ge superlattices / S.-M. Lee, D. G. Cahill // Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 70. – №. 22. – P. 2957-2959.
- 100 Borca-Tasciuc T. Thermal conductivity of symmetrically strained Si/Ge superlattices / T. Borca-Tasciuc, W. Liu, J. Liu, T. Zeng, D. W. Song, C. D. Moore, G. Chen, K. L. Wang, M. S. Goorsky, T. Radetic, R. Gronsky, T. Koga, M. S. Dresselhaus // Superlattices Microstruct. – 2000. – Vol. 28. – №. 3. – P. 199-206.
- 101 Liu W. L. Anisotropic thermal conductivity of Ge quantum-dot and symmetrically strained Si/Ge superlattices / W. L. Liu, T. Borca-Tasciuc, G. Chen, J. L. Liu, K. L. Wang // J. Nanosci. Nanotechno. – 2001. – Vol. 1. – №. 1. – P. 39-42.

- 102 Taniguchi T. High thermoelectric power factor realization in Si-rich SiGe/Si superlattices by super-controlled interfaces / T. Taniguchi, T. Ishibe, N. Naruse, Y. Mera, M. Alam, K. Sawano, Y. Nakamura // *ACS Appl. Mater. Inter.* – 2020. – Vol. 12. – №. 22. – P. 25428-25434.
- 103 Bux S. K. Nanostructured bulk silicon as an effective thermoelectric material / S. K. Bux, R. G. Blair, P. K. Gogna, H. Lee, G. Chen, M. S. Dresselhaus, R. B. Kaner, J.-P. Fleurial // *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – Vol. 19. – №. 15. – P. 2445-2452.
- 104 Savelli G. Titanium-based silicide quantum dot superlattices for thermoelectrics applications / G. Savelli, S. S. Stein, G. Bernard-Granger, P. Faucherand, L. Montès, S. Dilhaire, G. Pernot // *Nanotechnology* – 2015. – Vol. 26. – №. 27. – P. 275605.
- 105 Sakane S. Nanostructural effect on thermoelectric properties in Si films containing iron silicide nanodots / S. Sakane, T. Ishibe, T. Taniguchi, T. Hinakawa, R. Hosoda, K. Mizuta, M. Alam, K. Sawano, Y. Nakamura // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2020. – Vol. 59. – №. SF. – P. SFFB01.
- 106 Yamasaka S. Phonon transport control by nanoarchitecture including epitaxial Ge nanodots for Si-based thermoelectric materials / S. Yamasaka, Y. Nakamura, T. Ueda, S. Takeuchi, A. Sakai // *Sci. Rep.* – 2015. – Vol. 5. – №. 1. – P. 1-9.
- 107 Nakamura Y. Anomalous reduction of thermal conductivity in coherent nanocrystal architecture for silicon thermoelectric material / Y. Nakamura, M. Isogawa, T. Ueda, S. Yamasaka, H. Matsui, J. Kikkawa, S. Ikeuchi, T. Oyake, T. Hori, J. Shiomi, A. Sakai // *Nano Energy.* – 2015. – Vol. 12. – P. 845-851.
- 108 Sakane S. Methodology of Thermoelectric Power Factor Enhancement by Nanoscale Thermal Management in Bulk SiGe Composites / S. Sakane, T. Ishibe, K. Mizuta, M. Kashino, K. Watanabe, T. Fujita, Y. Kamakura, N. Mori, Y. Nakamura // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2019. – Vol. 3. – №. 1. – P. 1235-1241.
- 109 Nakamura Y. Nanostructure design for drastic reduction of thermal conductivity while preserving high electrical conductivity / Y. Nakamura // *Sci. Technol. Advanced Mat.* – 2018. – Vol. 19. – №. 1. – P. 31-43.



- 110 Hill D. A. Microwave cyclotron resonance of hot electrons in p-type GaSb / D.A. Hill, C.F. Schwerdtfeger // *J. Phys. Chem. Solids* – 1974. – Vol. 35. – №. 11. – P. 1533-1543.
- 111 Lee H. J. Electron transport and conduction band structure of GaSb / H.J. Lee, J.C. Woolley // *Can. J. Phys.* – 1981. – Vol. 59. – №. 12. – P. 1844-1850.
- 112 Johnson G. R. Optical, Hall and cyclotron resonance measurements of GaSb grown by molecular beam epitaxy / G. R. Johnson, B. C. Cavenett, T. M. Kerr, P. B. Kirby and C. E. C. Wood // *Semicond. Sci. Technology* – 1988. – Vol. 3. – №. 12. – P. 1157.
- 113 Kala H. Heavy and light hole transport in nominally undoped GaSb substrates / H. Kala, G. A. Umana-Membreno, G. Jolley, N. D. Akhavan, M. A. Patrashin, K. Akahane, J. Antoszewski, L. Faraone // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 106. – №. 3. – P. 032103.
- 114 Maslar J. E. Raman spectroscopic determination of hole concentration in p-type GaSb / J.E. Maslar, W.S. Hurst, C.A. Wang // *J. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 103. – №. 1. – P. 013502.
- 115 Stollwerck G. Characterization and simulation of GaSb device-related properties / G. Stollwerck, O.V. Sulima, A.W. Bett // *IEEE T. Electron. Devices* – 2000. – Vol. 47. – №. 2. – P. 448-457.
- 116 Kim C. Thermoelectric properties of Zn-doped GaSb / C. Kim, K. Kurosaki, H. Muta, Y. Ohishi, S. Yamanaka // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 111. – №. 4. – P. 043704.
- 117 Fu Q. Enhanced thermoelectric properties of Zn-doped GaSb nanocomposites / Q. Fu, Z. Wu, J. Li // *RSC Adv.* – 2020. – Vol. 10. – №. 47. – P. 28415-28421.
- 118 Du Z. Thermal conductivity reduction in GaSb<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 0.12) thermoelectric materials / Z. Du, S. Song, X. Sun // *Physica B* – 2021. – Vol. 609. – P. 412914.
- 119 Zhang Q. Enhanced thermoelectric performance in In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Sb originating from the scattering of point defects and nano-inclusion / Q. Zhang, Z. Xiong, J. Jiang, W. Li, G. Xu, S. Bai, P. Cuia, L. Chen // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21. – №. 33. – P. 12398-12401.

- 120 Kumar V. N. An Approach to Optimize the Thermoelectric Properties of III–V Ternary InGaSb Crystals by Defect Engineering *via* Point Defects and Microscale Compositional Segregations / V. N. Kumar, Y. Hayakawa, H. Usono, Y. Inatomi // *Inorg. Chem.* – 2019. – Vol. 58. – №. 17. – P. 11579-11588.
- 121 Yang H. Improved Thermoelectric Properties in Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-GaSb Vacancy Compounds / H. Yang, D. T. Morelli // *J. Electron. Mater.* – 2012. – Vol. 41. – №. 6. – P. 1720-1724.
- 122 Koh Y. R. Anisotropic thermal conductivity of the nanoparticles embedded GaSb thin film semiconductor / Y. R. Koh, H. Lu, A. C. Gossard, A. Shakouri // *Nanotechnology* – 2020. – Vol. 32. – №. 3. – P. 035702.
- 123 Tang Y. p×n-type transverse thermoelectrics: A novel type of thermal management material / Y. Tang, B. Cui, C. Zhou, M. Grayson // *J. Electron. Mater.* – 2015. – Vol. 44. – №. 6. – P. 2095-2104.
- 124 Gajaria T. K. *ab initio* Energetics and Thermoelectric Profiles of Gallium Pnictide Polytypes // *Sci. Rep.* – 2019. – Vol. 9. – №. 1. – P. 1-20.
- 125 Nakayama T. Nanostructuring and Thermoelectric Characterization of (GaSb)<sub>3(1-x)</sub>(Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>x</sub> / T. Nakayama, K. Kurosaki, M. Shuto, C. Kim, Y. Ohishi, H. Muta, S. Yamanaka // *J. Electron. Mater.* – 2013. – Vol. 42. – №. 7. – P. 1719-1724.
- 126 Suriwong T. Synthesis and high-temperature thermoelectric properties of Ni<sub>3</sub>GaSb and Ni<sub>3</sub>InSb / T. Suriwong, K. Kurosaki, S. Thongtem, A. Harnwungmoung, T. Sugahara, T. Plirdpring, Y. Ohishi, H. Muta, S. Yamanaka // *J. Alloy Compd.* – 2011. – Vol. 509. – №. 9. – P. 4014-4017.
- 127 Zevalkink A. Thermoelectric properties of Sr<sub>3</sub>GaSb<sub>3</sub>—a chain-forming Zintl compound / A. Zevalkink, W. G. Zeier, G. Pomrehn, E. Schechtel, W. Tremelb, G. J. Snyder // *Energ. Environ. Sci.* – 2012. – Vol. 5. – №. 10. – P. 9121-9128.
- 128 Aydemir U. Enhanced thermoelectric properties of the Zintl phase BaGa<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> *via* doping with Na or K / U. Aydemir, A. Zevalkink, A. Ormeci, S. Bux, G. J. Snyder // *J. Mater. Chem. A* – 2016. – Vol. 4. – №. 5. – P. 1867-1875.
- 129 Madelung O. *Semiconductors-Basic Data*. 2nd Edition / O. Madelung // Springer Verlag – Berlin: 1996 – 317 p.

- 130 Kroemer H. The 6.1 Å family (InAs, GaSb, AlSb) and its heterostructures: a selective review / H. Kroemer // *Physica E* – 2004. – Vol. 20. – №. 3-4. – P. 196-203.
- 131 Rhiger D. R. Characterization of LWIR diodes on InAs/GaSb type-II superlattice material / D. R. Rhiger, R. E. Kvaas, S. F. Harris, C. J. Hill // *Infrared Phys. Technology* – 2009. – Vol. 52. – №. 6. – P. 304-309.
- 132 Rogalski A. InAs/GaSb type-II superlattice infrared detectors: Future prospect / A. Rogalski, P. Martyniuk, M. Kopytko // *Appl. Phys. Rev.* – 2017. – Vol. 4. – №. 3. – P. 031304.
- 133 Kroemer H. Polar-on-nonpolar epitaxy / H. Kroemer // *J. Cryst. Growth.* – 1987. – Vol. 81. – №. 1-4. – P. 193-204.
- 134 Woo S. Y. Direct observation of anti-phase boundaries in heteroepitaxy of GaSb thin films grown on Si(001) by transmission electron microscopy / S. Y. Woo, S. H. Vajargah, S. Ghanad-Tavakoli, R. N. Kleiman, G. A. Botton // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 112. – №. 7. – P. 074306.
- 135 Akahane K. Heteroepitaxial growth of GaSb on Si(001) substrates / K. Akahane, N. Yamamoto, S. Gozu, N. Ohtani // *J. Cryst. Growth* – 2004. – Vol. 264. – №. 1-3. – P. 21-25.
- 136 Kim Y. H. Transmission electron microscopy study of the initial growth stage of GaSb grown on Si (001) substrate by molecular beam epitaxy method / Y. H. Kim, Y. K. Noh, M. D. Kim, J. E. Oh, K. S. Chung // *Thin Solid Films* – 2010. – Vol. 518. – №. 8. – P. 2280-2284.
- 137 Petrushkov M. O. Effect of the Crystallographic Orientation of GaSb Films on Their Structural Properties during MBE Heteroepitaxy on Vicinal Si (001) Substrates / M. O. Petrushkov, D. S. Abramkin, E. A. Emelyanov, M. A. Putyato, A. V. Vasev, D. I. Loshkarev, M. Yu. Yesin, O. S. Komkov, D. D. Firsov, V. V. Preobrazhenskii // *Semiconductors.* – 2020. – Vol. 54. – №. 12. – P. 1548-1554.
- 138 Machida R. Effects of Ga-induced reconstructed surfaces and atomic steps on the morphology of GaSb islands on Si(100) / R. Machida, R. Toda, S. Fujikawa, S. Hara, I. Watanabe, H. I. Fujishiro // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Vol. 351. – P. 686-692.

- 139 Hara S. Growth process and morphology of three - dimensional GaSb islands on Ga/Si (111) / S. Hara, R. Machida, K. Yoshiki, K. Irokawa, H. Miki, A. Kawazu, H. I. Fujishiro // *Phys. Status Solidi C* – 2013. – Vol. 10. – №. 5. – P. 865-868.
- 140 Metzger R. A. Antimony adsorption on silicon / R. A. Metzger, F. G. Allen // *Surf. Sci.* – 1984. – Vol. 137. – №. 2-3. – P. 397-411.
- 141 Werner K. Structural characteristics of gallium metal deposited on Si(001) by MOCVD / K. Werner, A. Beyer, J. O. Oelerich. S. D. Baranovskii, W. Stolz, K. Volz // *J. Cryst. Growth* – 2014. – Vol. 405. – P. 102-109.
- 142 Yasuhara N. Amplified spontaneous emission from GaSb quantum dots in Si grown by MBE / N. Yasuhara, M. Jo, Y. Sugawara, K. Kawamoto, S. Fukatsu // *J. Cryst. Growth* – 2007. – Vol. 301. – P. 718-721.
- 143 Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / Миронов В. Л. – Н. Новгород: Техносфера. – 2009. – 116 с.
- 144 Burkov A. T. Experimental set-up for thermopower and resistivity measurements at 100-1300 K / A. T. Burkov, A. Heinrich, P. P. Konstantinov, T. Nakama, K. Yagasaki // *Meas. Sci. Technol.* – 2001. – Vol. 12. – №. 3. – P. 264.
- 145 Павлов Л. П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов: учеб. для студентов вузов. 2-е изд., перераб. и доп. / Павлов Л. П. – М.: Высш. шк., 1987. – 238 с
- 146 van der Pauw L. J. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape / L. J. van der Pauw // *Philips Tech. Rev.* – 1958. – Vol. 20. – P. 220-224.
- 147 Bahk J. H. Thin film thermoelectric characterization techniques / J. H. Bahk, T. Favalaro, A. Shakouri // *Annual Review of Heat Transfer.* – 2013. – Vol. 16.
- 148 Anderson R. L. Experiments on Ge-GaAs heterojunctions / R. L. Anderson // *Solid-State Electron.* – 1962. – Vol. 5. – № 9. – P. 341 – 351.
- 149 Кардона М. Основы физики полупроводников / М. Кардона, Ю. Питер // Москва – Физматлит. – 2002. – 560 р.

- 150 Ramu A. T. A “2-omega” technique for measuring anisotropy of thermal conductivity / A. T. Ramu, J. E. Bowers // *Rev. Sci. Instrum.* – 2012. – Vol. 83. – №. 12. – P. 124903.
- 151 Park C. Y. Low energy electron diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy studies of the formation of submonolayer interfaces of Sb/Si (111) / C. Y. Park, T. Abukawa, T. Kinoshita, Y. Enta, S. Kono // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1988. – Vol. 27. – №. 1R. – P. 147.
- 152 Paliwal V. K. Formation of interfacial phases in the epitaxial growth of Sb on Si (111)-(7 $\times$ 7) reconstructed surface / V. K. Paliwal, A. G. Vedeshwar, S. M. Shivaprasad // *Pure Appl. Chem.* – 2002. – Vol. 74. – №. 9. – P. 1651-1661.
- 153 Čechal J. Gallium structure on the Si (111)-(7 $\times$ 7) surface: influence of Ga coverage and temperature / J. Čechal, M Kolíbal, P Kostelník, T Šíkola // *J. Condens. Matter Phys.* – 2006. – Vol. 19. – №. 1. – P. 016011.
- 154 Dias da Silva J. H. Crystallization process of amorphous GaSb films studied by Raman spectroscopy / J. H. Dias da Silva, S. W. Da Silva, J. C. Galzerani // *J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 77. – №. 8. – P. 4044-4048.
- 155 Maeda F. Sb desorption from Sb/GaAs (001) and GaSb (001) analyzed by core-level photoelectron spectroscopy / F. Maeda, Y. Watanabe // *J. Electron Spectrosc.* – 1999. – Vol. 101. – P. 293-298.
- 156 da Silva J. H. D. Optical parameters and crystallization of flash evaporated amorphous gallium antimonide films / J. H. D. da Silva, J. I. Cisneros, C. E. M. de Oliveira, M. M. Guraya, G. Zampieri // *J. Phys. Condens. Mat.* – 1993. – Vol. 5. – №. 33A. – P. A343.
- 157 Iqbal Z. Raman scattering from small particle size polycrystalline silicon / Z. Iqbal, S. Vepřek, A. P. Webb, P. Capezzuto // *Solid State Commun.* – 1981. – Vol. 37. – №. 12. – P. 993-996
- 158 Maeda F. Real-time analysis of GaSb(001) during Sb desorption by core-level photoelectron spectroscopy / F. Maeda, Y. Watanabe, M. Oshima // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – Vol. 78. – №. 22. – P. 4233.

- 159 Zinke-Allmang M. Overlayer energetics from thermal desorption on Si / M. Zinke-Allmang, L. C. Feldman // *Surf. Sci. Lett.* – 1987. – Vol. 191. – №. 1-2. – P. L749-L755.
- 160 Chusovitin E. Formation of a thin continuous GaSb film on Si (001) by solid phase epitaxy / E. Chusovitin, S. Dotsenko, S. Chusovitina, D. Goroshko, A. Gutakovskii, E. Subbotin, K. Galkin, N. Galkin // *Nanomaterials* – 2018. – Vol. 8. – №. 12. – P. 987.
- 161 Оскотский В. С. Дефекты в кристаллах и теплопроводность / В. С. Оскотский, И. А. Смирнов – Наука. Ленинградское отделение, 1972 – 160 с.
- 162 Liu W. Thermal conduction in ultra-thin pure and doped single crystal silicon layers at high temperatures / W. Liu, M. Asheghi // *HT2005: Proceedings of the ASME Summer Heat Transfer Conference 2005*, Vol. 4 – Vol. 47349. – P. 821-827.
- 163 Sellan D. P. Cross-plane phonon transport in thin films / D. P. Sellan, J. E. Turney, A. J. H. McGaughey, C. H. Amon // *J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 108. – №. 11. – P. 113524.
- 164 Scott E. A. Simultaneous thickness and thermal conductivity measurements of thinned silicon from 100 nm to 17  $\mu\text{m}$  / E. A. Scott, C. Perez, C. Saltonstall, D. P. Adams, V. C. Hodges, M. Asheghi, K. E. Goodson, P. E. Hopkins, D. Leonhardt, E. Ziade1 // *Appl. Phys. Lett.* – 2021. – Vol. 118. – №. 20. – P. 202108.
- 165 Ishibe T. Heat transport through propagon-phonon interaction in epitaxial amorphous-crystalline multilayers / T. Ishibe, R. Okuhata, T. Kaneko, M. Yoshiya, S. Nakashima, A. Ishida, Y. Nakamura // *Commun. Phys.* – 2021. – Vol. 4. – №. 1. – P. 1-7.
- 166 Wang X. Computational study of in-plane phonon transport in Si thin films / X. Wang, B. Huang // *Sci. Rep.* – 2014. – Vol. 4. – №. 1. – P. 1-10.
- 167 Leifer H. N. Some properties of p-type gallium antimonide between 15 K and 925 K / H. N. Leifer, W. C. Dunlap Jr. // *Phys. Rev.* – 1954. – Vol. 95. – №. 1. – P. 51.