

## Физика и материаловедение

УДК 538.9

Д.С. Новожилов, А.С. Герман, Д. В. Фомин

### АНАЛИЗ ОРТОРОМБИЧЕСКОГО $BaSi_2$ – ПЕРСПЕКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ СОВРЕМЕННОЙ ФОТОЭЛЕКТРОНИКИ

*Статья является обзором свойств орторомбического  $BaSi_2$ , а также обзором литературных источников за последние несколько лет, посвященных исследованиям, связанным с данным материалом.  $BaSi_2$  рассматривается как один из перспективных материалов для создания современных высокоэффективных фотоэлектрических преобразователей. В статье дана также краткая ретроспектива методов формирования пленок  $BaSi_2$  в лаборатории физики поверхностей НОЦ АмГУ.*

*Ключевые слова: силицид, фотоэлектроника, поглощение света, легирование, твердофазная эпитаксия, соосаждение.*

### ANALYSIS OF ORTHOROMBIC $BaSi_2$ AS A PERSPECTIVE MATERIAL FOR MODERN PHOTOELECTRONICS

*The article is devoted to a review of the properties of orthorhombic  $BaSi_2$ , as well as a review of references in the past few years devoted to research related to this material.  $BaSi_2$  is considered as one of the promising materials for the creation of modern high-efficiency photoelectric converters. The article also provides a brief retrospective of methods for forming  $BaSi_2$  films in the laboratory of surface physics at the SEC of AmSU.*

*Key words: silicide, photoelectronics, light absorption, doping, solid-phase epitaxy, coprecipitation.*

Дисилицид бария ( $BaSi_2$ ) является полупроводниковым силицидом щелочноземельного металла. Орторомбическая сингония придает ему ряд ключевых физических свойств, которые делают его пригодным для использования в современной фотоэлектронике. Полупроводниковый  $BaSi_2$  имеет энергии непрямых и прямых межзонных переходов 0,83-1,1 эВ и 1,23-1,3 эВ соответственно, что свидетельствует о более высокой, чем у кремния, оптической активности. Также отмечаются высокие значения концентрации носителей заряда порядка  $10^{17}$ - $10^{20}$  см<sup>-3</sup>, их подвижность, способная достигать  $1000$  см<sup>2</sup>·В<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, и длительное время жизни. Помимо того, Si и Ba являются достаточно распространенными элементами земной коры, что делает  $BaSi_2$  перспективным материалом для недорогих солнечных элементов [1].

Орторомбический  $BaSi_2$  устойчив при нормальных условиях и комнатной температуре, имеет постоянные решетки  $a = 0,891$ ,  $b = 0,672$  и  $c = 1,153$  нм. Этот материал можно эпитаксиально вырастить на подложке Si(111) с ориентации  $BaSi_2(100)//Si(111)$ , с небольшим рассогласованием решетки в

1% для  $\text{BaSi}_2[010]//\text{Si}[112]$  и в 0,1% – для  $\text{BaSi}_2[001]//\text{Si}[110]$ . Малое рассогласование решетки подложки и пленки важно, так как множество границ зерен и дефектов в пленке могут ухудшить оптические и электрические свойства тонкой пленки  $\text{BaSi}_2$ . Схематическая модель ориентирования эпитаксиальной пленки  $\text{BaSi}_2$  на подложке с ориентацией (001) изображена на рис. 1 [2].

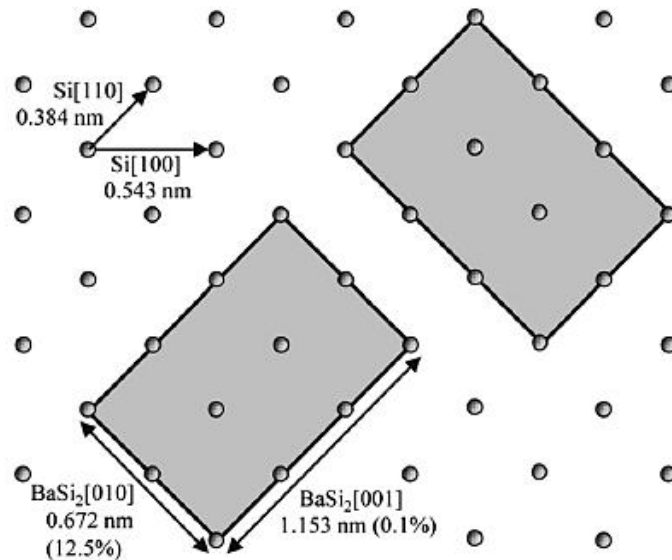


Рис. 1. Схематическая модель пленки  $\text{BaSi}_2$  с двумя вариантами эпитаксиального роста на  $\text{Si}(001)$ [2].

Внешняя квантовая эффективность пленок  $\text{BaSi}_2$  может достигать 7% при 1,70 эВ при комнатной температуре и при напряжении смещения 7В. Это значение более чем в 100 раз больше, чем когда-либо полученное для полупроводниковых силицидных пленок. На рис. 2 показаны спектры фототклика, измеренные при различных напряжениях смещения, при комнатной температуре, для  $\text{BaSi}_2/\text{Si}$ ,  $\text{BaSi}_2/\text{SiO}_2$  и FZ-Si соответственно. Как можно видеть, фототок резко возрастает с увеличением энергии, достигая максимума примерно на 1,60 эВ [3].

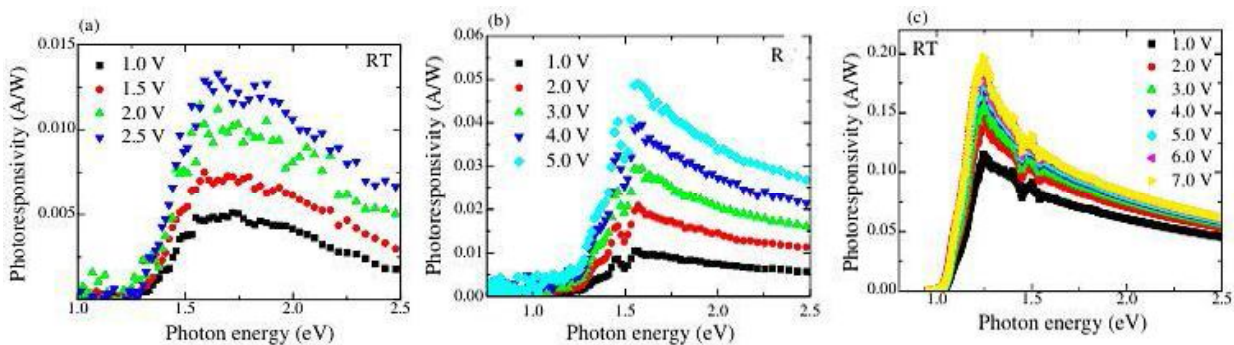


Рис. 2. Фототклик: а –  $\text{BaSi}_2/\text{Si}(111)$ , б –  $\text{BaSi}_2/\text{SiO}_2$ , в – FZ-Si, измеренный при комнатной температуре [3].

Путем легирования  $\text{BaSi}_2$  можно добиться значительного улучшения его электрических свойств. Согласно [3], с энергетической точки зрения, замена Si в решетке  $\text{BaSi}_2$  более благоприятна, чем замещение Ba. В соответствии с теоретическими расчетами, Sb-легированный  $\text{BaSi}_2$  обладает проводимостью n-типа, тогда как In-, Al- и Ag-легированный  $\text{BaSi}_2$  демонстрирует проводимость p-типа. Концентрация электронов Sb-легированного  $\text{BaSi}_2$  колеблется в диапазоне от  $10^{17}$  до  $10^{20}$   $\text{см}^{-3}$  при комнатной температуре. С другой стороны, в InS, Al- и Ag- легированных пленках  $\text{BaSi}_2$ , при тех же условиях, концентрация дырок ограничена  $3-4 \cdot 10^{17}$   $\text{см}^{-3}$  [4].

Зависимость между подвижностью и концентрацией дырок В-легированного p- $\text{BaSi}_2$  показана на рис. 3. По мере увеличения концентрации дырок подвижность уменьшается. Эта тенденция обычно объясняется ионизованным рассеянием примесей в обычных полупроводниках [4].

Самая высокая концентрация дырок была достигнута в легированной бором пленке  $\text{BaSi}_2$ , сформированной методом молекулярной эпитаксии. Применение быстрого термического отжига при температуре  $800^\circ\text{C}$  усилило электрическую активацию В-атомов, тем самым увеличив концентрации дырок до  $2,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Уровень акцепторов оценивается примерно в 23 мэВ [4].

В Амурском государственном университете дисилицид бария получают и исследуют в лаборатории физики поверхности Научно-образовательного центра. Орторомбический  $\text{BaSi}_2$  требует определенных методов формирования.

В названной лаборатории были получены тонкие пленки  $\text{BaSi}_2$  методами твердофазной и реактивной эпитаксии [1, 7].

Использовались различные технологии осаждения – от формирования двуслойной пленки до создания многослойной структуры, с чередующимися слоями Ва и Si. Рекристаллизация пленок проводилась и проводится высокотемпературным прогревом. Однако указанные технологии не позволили сформировать качественные (с точки зрения отсутствия примесей и сплошности) пленки  $\text{BaSi}_2$ . Одна из причин этого – низкая взаимодиффузия атомов бария и кремния. Поэтому в данный момент в лаборатории образцы формируются также методом твердофазной эпитаксии, но с использованием технологии соосаждения кремния и бария, с последующей рекристаллизацией пленок при оптимальной температуре порядка  $600^\circ\text{C}$ , установленной в ходе предыдущих исследований. Из экспериментальных данных [8-9] видно, что такие условия роста дают на сегодня самый качественный результат. Следующим этапом исследований лаборатории является формирование сплошных пленок  $\text{BaSi}_2$ , поскольку сейчас наблюдается их растрескивание. Также в планах лаборатории получение пленок, легированных бором, с последующим изготовлением приборных структур на основе полученного материала.

Таким образом, формирование и исследование тонких пленок дисилицида бария, пригодных в качестве материала для фотоэлектрических преобразователей, по-прежнему остается актуальной научной задачей. Несмотря на большой объем работ, проделанных отечественными и зарубежными учеными, на полученные значительные результаты, еще остаются вопросы, ждущие своего решения.

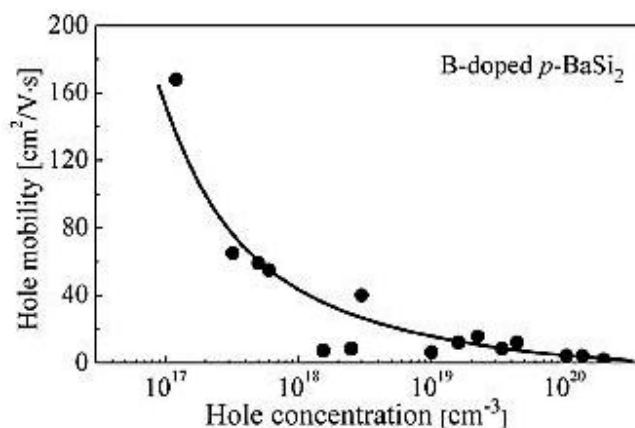


Рис. 3. Зависимость между подвижностью и концентрацией дырок в В-легированном р- $\text{BaSi}_2$ , выращенного при  $T_B=1350-1575^\circ\text{C}$  [4].

1. Дубов, В.Л.  $\text{BaSi}_2$  – перспективный материал для фотоэлектрических преобразователей (обзор) / В.Л. Дубов, Д.В. Фомин // Успехи прикладной физики – 2016 – № 6. – С. 599-605.

2. Katsuaki, T. Molecular beam epitaxy of  $\text{BaSi}_2$  thin films on Si(001) substrates / T. Katsutaki, O.N. Kosuke, U. Noritaka, S. Noriyuki, Y. Noriko, T. Kaoru, S. Takashi // Journal of Crystal Growth. – 2012. – № 345. – P. 16-21.

3. Yuta, M. Epitaxial Growth and Photoresponse Properties of  $\text{BaSi}_2$  Layers toward Si-Based High-Efficiency Solar Cells / M. Yuta, T. Dai, S. Ryo, T. Michitoshi, S. Takanobu, S. Takashi, U. Noritaka, S. Masato // Japanese Journal of Applied Physics – 2010. – № 49.

4. Ajmal Khan, M. In-situ heavily p-type doping of over  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  in semiconducting  $\text{BaSi}_2$  thin films for solar cells applications / M. Ajmal Khan, K.O. Hara, W. Du, M. Baba, K. Nakamura, M. Suzuno, K. Toko, N. Usami, T. Suemasu // Applied physics letters – 2013. – № 102.

5. Fomin, D. Formation and properties of crystalline  $\text{BaSi}_2$  thin films obtained by solid phase epitaxy on Si(111) / D. Fomin, V. Dubov, K. Galkin, N. Galkin, R. Batalov, V. Shustov // Proc. Asia-Pacific Conf. on Semiconducting Silicides and Related Materials 2016 – 2017. – №5.

6. Galkin N.G. Comparison of Crystal and Phonon Structures for Polycrystalline  $\text{BaSi}_2$  Films Grown by SPE Method on Si(111) Substrate / N.G. Galkin, D.V. Fomin, V.L. Dubov, K.N. Galkin, S.A. Pyachin, A.A. Burkov // Defect and Diffusion Forum-2018. – № 386. – P. 48-54.

7. Дубов, В.Л. Твердофазный рост и структура пленок дисилицида бария на Si(111) / В.Л. Дубов, Д.В. Фомин, Н.Г. Галкин // Вестник Самарского гос. аэрокосмического ун-та. – 2016. – № 2. – С. 114-121.

8. Дубов, В.Л. Формирование тонких пленок дисилицида бария на Si(111) методом твердофазной эпитаксии путем соосаждения // Молодежь XXI века: шаг в будущее. Материалы XIX региональной научно-практ. конф. (Благовещенск, 23 мая 2018 г.). – 2018 – № 3. – С. 29-31.

9. Дубов, В.Л. Формирование тонкой пленки  $\text{BaSi}_2$  на Si(111) методами реактивной и твердофазной эпитаксий // В.Л. Дубов, А.С. Герман, Д.В. Фомин / Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование: Материалы XVI региональной научной конференции. Хабаровск, 1-4 октября 2018 г. – 2018 – С. 173-174.