

УДК 538.975 + 681.586 + 681.782.473

Шолюгин Илья Олегович

Амурский государственный университет

г. Благовещенск, Россия

e-mail: sholygin435@gmail.com**Фомин Дмитрий Владимирович**

Амурский государственный университет

г. Благовещенск, Россия

e-mail: e-office@yandex.ru**Sholygin Ilya Olegovich**

Amur State University

Blagoveshchensk, Russia

e-mail: sholygin435@gmail.com**Fomin Dmitry Vladimirovich**

Amur State University

Blagoveshchensk, Russia

e-mail: e-office@yandex.ru**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ****PROMISING MATERIALS FOR OPTOELECTRONIC DEVICES**

Аннотация. В работе приведен анализ на основе современных научных публикаций перспективных наноматериалов, используемых в оптоэлектронных приборах. Так, в качестве материалов для солнечных фотоэлементов наиболее выделяются: Si, Ge, GaAs, GaInP, GaInAs, обладающие поглощением в ИК-видимых областях спектра в диапазоне от 100 до 6000 нм. Отдельно можно выделить дисилицид BaSi₂, обладающий подвижностью носителей зарядов до 1000 см²/В¹·с⁻¹ и оптимальным диапазоном поглощения от 590 до 1750 нм. В качестве наноматериалов для фотодиодов наиболее перспективными являются полупроводниковые силициды, из которых можно выделить Mg₂Si с шириной запрещенной зоны, лежащей в диапазоне от 0,5 до 0,8 эВ, с высоким значением подвижности электронов порядка 405 см²/В¹·с⁻¹. Анализируя экспериментальные результаты формирования Mg₂Si методом реактивной эпитаксии, можно заключить, что оптимальный температурный диапазон для формирования этого силицида находится в районе 250 °С.

Abstract. This paper presents an analysis based on modern scientific publications of promising nanomaterials used in optoelectronic devices. Thus, as materials for solar solar cells, the most distinguished are: Si, Ge, GaAs, GaInP, GaInAs, which have absorption in the IR visible spectral regions in the range from 100 to 6000 nm. Separately, it is possible to distinguish disilicide BaSi₂, which has a mobility of charge carriers up to 1000 cm² / V¹·s⁻¹ and an optimal absorption range from 590 to 1750 nm. One of the advantages of this material is also that obtaining it in a low-dimensional state is possible by the method of solid-phase epitaxy, which significantly reduces the cost of production technology. As materials for light-emitting diodes and lasers, the most promising are nanoheterostructures: AlGaAs /GaAs and GaInAs /GaInAsP/AlGaAs. Semiconductor silicides are currently the most promising nanomaterials for photodiodes, of which Mg₂Si can be distinguished with a band gap ranging from 0.5 to 0.8 eV, with a high electron mobility value of about 405 cm²/ V¹·s⁻¹. Its photosensitivity lies in the wavelength range from 200 to 1800 nm. Analyzing the experimental results of the formation of Mg₂Si by the method of reactive epitaxy, it can be concluded that the optimal temperature range for the formation of this silicide is in the region of 250 °C.

Ключевые слова: силицид магния, силицид бария, силицид кальция, оптоэлектронные приборы, методы формирования, тонкие пленки, оптические свойства, электронные свойства.

Key words: magnesium silicide, barium silicide, calcium silicide, optoelectronic devices, methods of formation, thin films, optical properties, electronic properties.

DOI: 10.22250/20730268_2023_103_21

Введение

В настоящее время в промышленной электронике нашли широкое применение оптоэлектронные приборы, которые используются для регистрации внешнего электромагнитного излучения или в схемах гальванической развязки. Стабильно наблюдается устойчивый рост спроса на такие приборы. В зависимости от сфер применения оптических приборов требуются полупроводниковые соединения с определенными электронными и оптическими свойствами. Так, для фотодатчиков и фотоэлементов важный параметр – спектр поглощения излучения, а для светоизлучающих диодов – ширина запрещенной зоны, определяющая длину волны испускаемых фотонов. В качестве материала для фотоэлементов, например, активно применяется монокристаллический Si, а для оптических матриц – Ge или GaAs [1-3].

В последние десятилетия развитие оптоэлектронных приборов связано с использованием в них наноматериалов. Благодаря проявлению в этих низкоразмерных структурах квантоворазмерных эффектов у них отмечаются новые свойства, отличные от свойств этих материалов в объемном состоянии. Среди таких материалов особое место занимают полупроводниковые тонкие пленки силицидов, с толщинами от единиц до сотен нанометров.

В лаборатории физики поверхности научно-образовательного центра имени К.И. Циолковского АмГУ ведется отработка технологий формирования тонкопленочных силицидов, относящихся к перспективным материалам оптоэлектроники. Ранее работы осуществлялись в отношении пленок BaSi_2 и Ca_2Si , а в настоящее время – низкоразмерных структур Mg_2Si на кремнии. К достоинствам технологии получения таких силицидов можно отнести относительную простоту их формирования (например, использование твердофазной эпитаксии), а также невысокую стоимость исходных материалов [4, 5]. Целью данной статьи является анализ оптических и электронных свойств современных полупроводниковых материалов, сформированных в том числе в виде тонких пленок и представляющих интерес для производства оптоэлектронных приборов. В качестве основных критериев оценки наноматериалов предлагается рассмотреть такие их характеристики как ширина запрещенной зоны, диапазон фоточувствительности, КПД преобразования электромагнитного излучения в электрическую энергию.

Солнечные фотоэлементы

Для фотоэлементов, преобразующих электромагнитное излучение в электрическую энергию (чаще всего в солнечной энергетике), характерно использование полупроводниковых соединений III – V групп, поскольку именно они наиболее эффективны с точки зрения реализации фотовольтаического эффекта. Так, наиболее распространенным полупроводниковым материалом для солнечных элементов является монокристаллический Si. Производство солнечных элементов на его основе хорошо отработано и относительно дешево. Одним из минусов кремниевых фотоэлементов на сегодняшний день является сравнительно низкий КПД (не превышает 25%). Говоря о более эффективных солнечных преобразователях, останавливаются на гетероструктурах GaInP / GaInAs / Ge, имеющих предел КПД в 30 и 41,6% [6, 7], соответственно для космического и наземного применения. Основным минус таких структур – дороговизна исходных материалов и сложность технологии производства, что делает их недоступными для массового потребителя.

Простейший солнечный элемент включает p-n переход, создающий фото-ЭДС. На рис. 1 показаны спектры солнечного излучения, преобразуемого при переходе от Si к трехпереходной структуре GaInP / GaInAs / Ge.

Из представленных спектров видно, что трехпереходный элемент имеет более широкий спектр поглощения в ИК-области, что также повышает эффективность солнечного элемента. Для сравнения: КПД однопереходных элементов на основе GaAs не превышает 29%, при атмосферной массе 1,5G. Наиболее эффективна комбинация соединений III – V групп Ga-In-P, Ga-As и Ga-In-As. Исследователями рассматриваются и более простые наногетероструктуры на основе GaP/Si/Ge [1, 6-8].

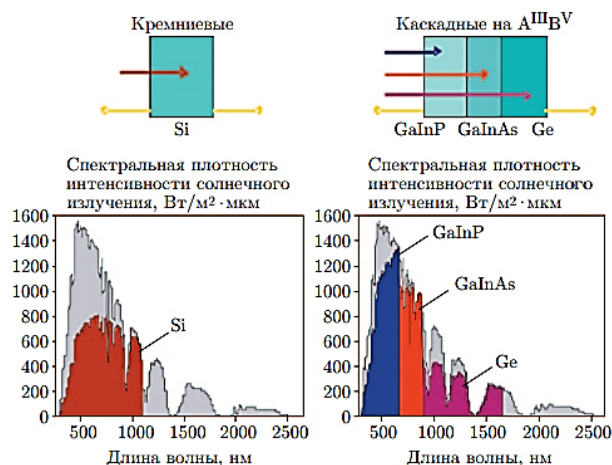


Рис. 1. Спектры солнечного излучения, преобразуемые солнечными элементами [6].

В табл. 1 приведены характеристики наиболее известных на текущий момент полупроводниковых материалов, используемых для фотоэлементов.

Таблица 1

Электронные и оптические свойства материалов

Материал	Диапазон фоточувствительности, нм	Ширина запрещенной зоны, эВ
Si	190 - 1100	1,12
Ge	400 - 1700	0,67
GaAs	100 - 1000	1,43
GaInP	1320 - 1720	1,8 – 1,9
GaInAs	2700 - 6000	0,38- 0,7
BaSi ₂	590 - 1750	1,23

Среди перспективных материалов для производства фотоэлементов можно выделить также тонкопленочный полупроводниковый силицид BaSi₂, обладающий высокой подвижностью носителей зарядов до 1000 см²/В⁻¹·с⁻¹ [4].

Стоит отметить, что на характеристики наноматериала, – в частности на величину ширины запрещенной зоны – могут влиять такие факторы как метод его формирования, температура формирования и концентрация легирующих примесей [9, 10]. В табл. 2 представлены широко распространенные методы формирования наноструктур, применяемые при производстве фотоэлементов.

Таблица 2

Методы формирования материала для солнечных фотоэлементов

Метод формирования	Материал
Напыление в плазме, твердофазная эпитаксия	Si
Твердофазная эпитаксия	Ge
Химическое осаждение из газовой фазы	GaAs
	GaInP
	GaInAs
Твердофазная эпитаксия, молекулярно-лучевая эпитаксия	BaSi ₂

Солнечные фотоэлементы на основе тонких пленок кремния изготавливаются преимущественно методом плазмохимического осаждения из газовой фазы. Часть многопереходных солнечных элементов производится методом газовой эпитаксии из металлоорганических соединений, основными материалами для подложек являются Si и Ge. Перспективно и использование твердофазной или молекулярно-лучевой эпитаксии для формирования наноструктур полупроводниковых силицидов на кремниевых и германиевых подложках, так как эти методы относительно дешевы и позволяют формировать сплошные пленки толщиной от нескольких десятков до сотен нм [2-4, 6, 10].

Светоизлучающие диоды и лазеры

Светоизлучающие диоды и полупроводниковые лазеры появились сравнительно недавно, их появление было связано с внедрением новых технологий производства наногетероструктур и новых полупроводниковых соединений. Характеристики прототипов мощных полупроводниковых лазеров позволяют рассматривать их как альтернативу уже используемым в промышленности лазерам, так как позволяют обеспечить высокую мощность и стабильность работы.

Отдельный интерес сегодня представляют светодиоды, излучающие в ИК-спектре. Такие диоды нашли широкое применение, например, в пультах дистанционного управления, в охранных системах. В качестве материала используют многокомпонентный полупроводниковый материал AlGaAs / GaAs, сформированный в условиях эпитаксиального роста, излучающий с длиной волны 850 нм и обеспечивающий уровень квантового выхода, близкого к 100% [11, 12].

В числе полупроводниковых лазеров чаще используются гетероструктуры на основе GaInAs / GaInAsP / AlGaAs, излучающие на длине волны 940 и 980 нм. Приборы на их основе применяются в системах накачки в оптоволоконных усилителях и при обработке материалов. Применение арсенида галлия позволяет формировать гетероструктуры GaInAs / GaAs, что дает возможность реализовать, например, волновод до нескольких микрон без сопутствующих технологических трудностей и получать рекордные выходные характеристики волоновопроводов [10 – 15].

Фотодатчики на основе полупроводниковых силицидов

Фотодатчики нашли широкое применение в промышленности, где используются в целях контроля или в качестве гальванической развязки, они также полезны при регистрации событий, связанных с излучением электромагнитных волн, – например, в видимом диапазоне. В последние десятилетия в качестве материала для фотодатчиков особый интерес вызывают полупроводниковые силициды. Они имеют хорошую совместимость с кремниевыми подложками и дают возможность формировать большой набор различных полупроводниковых соединений, с шириной запрещенной зоны от сотых долей эВ до единиц эВ. Полупроводниковые силициды перспективны практически для любого типа полупроводниковых приборов [16].

Из множества полупроводниковых силицидов, с шириной запрещенной зоны менее 1 эВ, можно выделить дисилицид хрома CrSi₂, молибдена MoSi₂, вольфрама WSi₂. CrSi₂ применим в качестве ИК-фотодетекторов, но мало подходит для светоизлучающих приборов. Дисилицид рения ReSi₂ обладает анизотропией оптических функций по оси *c* поляризации излучения в сравнении с осями *a* и *b*, обладает очень низким значением ϵ_2 , имеет непрямой переход со значением 0,16 эВ. Дисилицид рения может быть использован для фотодатчиков, работающих в диапазоне длин волн более 8 мкм [16, 17].

Зонные структуры ReSi₂, FeSi₂ и Ca₂Si приведены на рис. 2.

FeSi₂, BaSi₂, Mg₂Si и Ca₂Si также обладают шириной запрещенной зоны менее 1 эВ и представляют интерес в качестве материала для оптических датчиков. Тот факт, что данные силициды до сих пор не получили широкого распространения, объясняется определенной трудностью эпитаксиального роста их тонких пленок на кремниевых подложках [18-20].

Наиболее перспективными в настоящий момент являются тонкие пленки BaSi₂ и Mg₂Si, сформированные на кремниевых подложках. BaSi₂, выращенный методом молекулярно-лучевой эпитаксии, имеет ширину запрещенной зоны порядка 1,2 эВ и большую подвижность носителей заряда [21, 22].

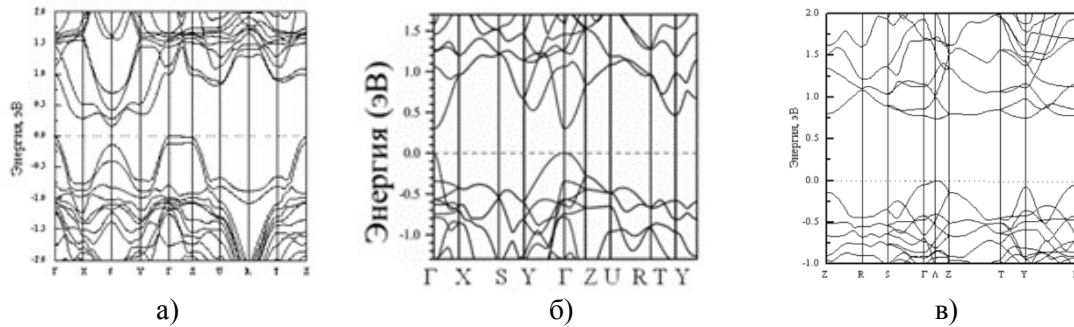


Рис. 2. Зонные структуры: а) ReSi_2 ; б) Ca_2Si ; в) FeSi_2 [17, 18].

Вид запрещенных зон BaSi_2 , Mg_2Si в объемном и наноразмерном состоянии представлены на рис. 3.

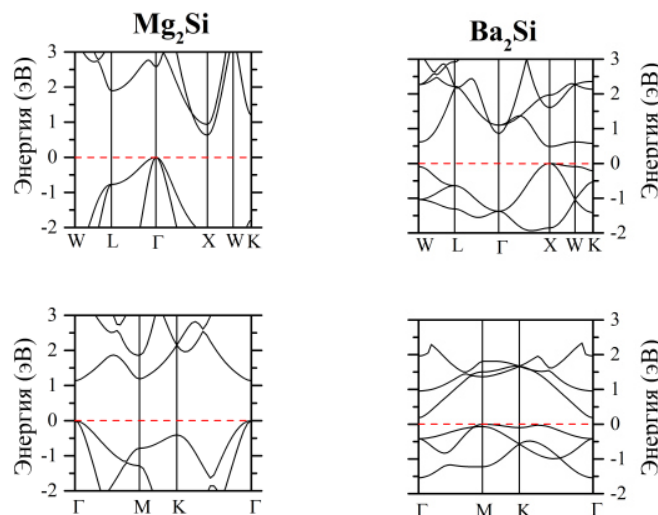


Рис. 3. Энергетические спектры объемных (верхняя панель) и наноразмерных (нижняя панель) структур [1].

Силицид магния характеризуется малой шириной запрещенной зоны, со значением в диапазоне от 0,5 до 0,8 эВ, высоким значением подвижности электронов, со значением $405 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})^{-1}$, при небольшой подвижности дырок $65 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})^{-1}$. Фоточувствительность наблюдается в диапазоне длин волн от 200 до 1800 нм и при некоторых условиях формирования наноразмерной структуры может достигать 95% [23-27].

Характеристики ширины запрещенных зон перечисленных силицидов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Запрещенные зоны полупроводниковых силицидов

Материал	Ширина запрещенной зоны, эВ
BaSi_2	1.23
Mg_2Si	0,74
Ca_2Si	0.69
CrSi_2	0.41
WSi_2	0.43
ReSi_2	0.16
OsSi_2	1.14
FeSi_2	0.74

В лаборатории физики поверхности НОЦ АмГУ им. К.Э. Циолковского ведутся эксперименты по формированию полупроводникового силицида магния в виде тонких пленок на подложках Si (111). Формирование образцов проводится послойно методом реактивной эпитаксии. В табл. 4 представлены условия формирования двух образцов, содержащих тонкие пленки силицида магния, в результате недавно проведенных экспериментов.

Таблица 4

Условия формирования тонких пленок Mg_2Si

Образец	$T_{\text{подложки}}, ^\circ\text{C}$	$h_{\text{пленки}}, \text{нм}$	$V_{\text{осаждения}Mg_2Si}, \text{нм/мин}$	$h_{\text{слоев}Mg_2Si}, \text{нм}$	$n_{\text{слоев}Mg}$	$h_{\text{слоев}Si}, \text{нм}$	$n_{\text{слоев}Si}$
№1	190	150	3,1	40	3	10	3
№2	250	120	10,9	30	3	10	3

Сформированные образцы исследовались методом рамановской спектроскопии, при длине волны лазерного луча 473 нм, а также методом ультрафиолетовой спектроскопии в диапазоне энергий фотонов до 6,5 эВ.

На рис. 4 представлены рамановские спектры и спектры отражения в ИК – УФ-диапазоне.

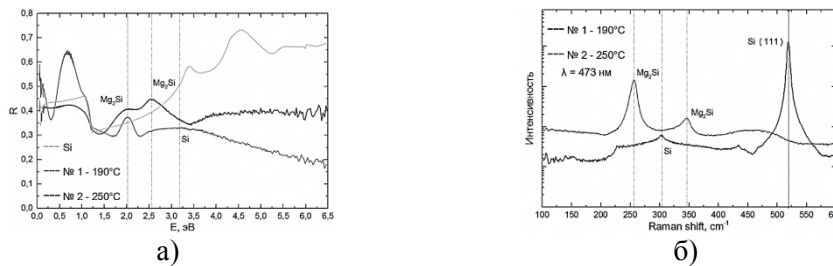


Рис. 4 – а) спектры отражения в ИК – УФ-диапазоне; б) рамановские спектры.

На спектрах отражения второго образца наблюдается спектральная полоса при значении энергии 2,6 эВ, соответствующая кристаллическому Mg_2Si . У первого образца спектральная полоса при энергии 2 эВ, характерная для Mg_2Si . Сильно размытый пик малой интенсивности у первого образца, при энергии 3,25 эВ, соответствует кристаллическому Si. В области энергий фотонов менее 2 эВ в первом образце наблюдаются дополнительные пики, связанные с интерференцией в структуре со слоями Mg и Si, без образования силицида магния.

На рамановских спектрах первого образца наблюдается комбинационный сдвиг при 520 см^{-1} , соответствующий монокристаллическому Si (111) подложки. У второго образца наблюдается широкий пик аморфного кремния малой интенсивности в районе 470 см^{-1} , максимум которого сдвинут на 50 см^{-1} относительно положения пика монокристаллического кремния подложки. У второго образца отмечаются два сдвига – при 258 и 348 см^{-1} , соответствующих вкладу кристаллического Mg_2Si . Для первого образца сдвигов, характерных для силицида магния, нет.

Анализируя полученные оптические спектры и условия формирования образцов, можно предположить, что оптимальный температурный диапазон для силицидообразования Mg_2Si находится в районе $250 ^\circ\text{C}$.

Заключение

Таким образом, в результате обзора современных научных публикаций можно заключить, что в качестве материалов для солнечных фотоэлементов наиболее выделяются: Si, Ge, GaAs, GaInP, GaInAs, обладающие поглощением в ИК-видимых областях спектра, в диапазоне от 100 до 6000 нм. Отдельно можно назвать дисилицид $BaSi_2$, обладающий подвижностью носителей зарядов до $1000 \text{ см}^2/\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ и оптимальным диапазоном поглощения от 590 до 1750 нм. Одним из достоинств этого материала является также то, что получить его в низкоразмерном состоянии можно методом твердофазной эпитаксии, а это значительно удешевляет технологию производства. В качестве материалов для светоизлучающих диодов и лазеров наиболее перспективны наногетероструктуры: AlGaAs / GaAs и GaInAs / GaInAsP / AlGaAs, в качестве материала для фотодиодов – полупроводниковые силициды, из которых можно выделить Mg_2Si с шириной запрещенной зоны лежащей в диапазоне от 0,5 до 0,8 эВ, и высокой подвижностью электронов, со значением $405 \text{ см}^2/\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Его фоточувствительность лежит в диапазоне длин волн от 200 до 1800 нм, делая материал пригодным для создания практически любых оптоэлектронных приборов. Анализируя результаты формирования Mg_2Si методом реактивной эпитаксии, можно заключить, что оптимальный температурный диапазон для формирования этого силицида находится в районе $250 ^\circ\text{C}$.

1. Борисенко, В.Е. [и др.]. Атомная структура, фундаментальные электронные, оптические и магнитные свойства низкоразмерных структур из полупроводников // БГУИР (Беларусь) – 2019 – №2 (120).
2. Галкин, Н.Г. Низкоразмерные силициды в кремнии // ИАПУ: ДВО РАН, Владивосток.
3. Zaitsev, Vladimir K. [и др.]. Efficient Thermoelectric Materials Based on Solid Solutions of Mg₂X Compounds (X = Si, Ge, Sn). – December, 2016.
4. Дубов, В.Л., Фомин, Д.В. Ва₂Si – перспективный материал для фотоэлектрических преобразователей // Успехи прикладной физики. – Т.4, №6. – Благовещенск, 2016.
5. Поляков, А.В. Силицид магния – перспективный материал для оптических датчиков / А.В. Поляков, Д.В. Фомин, Н.С. Новгородцев // Успехи прикладной физики – 2023 – Т.11, №1. – С. 52-60.
6. Паханов, Н.Ф. [и др.]. Современные архитектуры и технологии высокоэффективных солнечных элементов на гетероструктурах III – V для космического и наземного применения. // Автометрия – 2018, – Т. 54, №2. Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН.
7. Вячеслав, А.Н. Мощные фотоэлектрические преобразователи монохроматического и концентрированного солнечного излучения. // Современная электроника – 2014. – №6.
8. Лунин, Л.С. Каскадные солнечные элементы на основе наногетероструктур GaP/ Si/Ge. // Письма в ЖТФ. – 2019. – Т.45, вып. 6.
9. Скачков, А.Ф. Полупроводниковые свойства соединения GaInP, легированные изовалентной примесью Sb. // Физика и техника полупроводников, – 2015. – Т.49, вып.5.
10. Алексеева, М.А. Рост эпитаксиальных пленок GaInAs / Bi / InAs в поле температурного градиента и исследование их поверхности // Известия вузов. Северо-Кавказский регион, естественные науки. – 2009. – №4.
11. Малевская, А.В. Исследование методов текстурирования светодиодов на основе гетероструктур AlGaAs / GaAs. // Физика и техника полупроводников. – 2021, – Т.55, вып. 11. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН.
12. Винокуров, Д.А. Мощные лазеры (940 – 980 нм) на основе асимметричной GaInAs / GaInAsP / AlGaAs – гетероструктуры раздельного ограничения.
13. Шашкин, И.С. Излучательные характеристики мощных полупроводниковых лазеров 1060 нм с узким мезаполосковым контактом на основе асимметричных гетероструктур AlGaAs / GaAs с широким волноводом. // Физика и техника полупроводников. – 2020. – Т.54, вып. 4.
14. Андреев, В.М. Фотоэлементы на основе гетероструктур GaAs // Ge, полученные комбинацией методов МОСГФЭ и диффузии цинка. // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т.38, вып.3.
15. Блесман, А.И. Электрические и фотоэлектрические свойства фотоэлементов на основе контакта Au-n-GaAs с барьером Шоттки. // Омский научный вестник – 2019. – №4 (166).
16. Филонов, А.В. Полупроводниковые силициды: свойства и перспективы применения. // Доклады БГУИР – 2004. – №3.
17. Галкин, Н.Г. Низкоразмерные силициды на кремнии. – Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН.
18. Богородь, В.О. [и др.]. Зонная структура 3D- и 2D-размерного Ca₂Si. БГУИР (Беларусь). – 2015. – №4.
19. Галкин, К.Н. Электронная структура и оптические свойства пленок Ca₂Si, выращенных на кремниевых подложках с различной ориентацией и рассчитанных из первых принципов. ИАПУ ДВО РАН // Научно-технические ведомости СПбГПУ. «Физико-математические науки». – 2022. – Т.15. – №3,1.
20. Галкин, Н.Г. Кристаллическая структура, оптические свойства и характер запрещенной зоны полупроводниковых пленок Ca₂Si на подложке Al₂O₃. // ИАПУ ДВО РАН: Химическая физика и мезоскопия. – 2022. – Т.24. – №1.
21. Умирзаков, Б.Е. Состав и электронная структура скрытых наноразмерных фаз и слоев BaSi₂, созданных в приповерхностной области Si. // Физика и техника полупроводников. – 2022. – Т.56, вып.5.
22. Галкин, Н.Г. Взаимосвязь оптических и фотоэлектрических свойств пленок и диодных гетероструктур на основе Ва₂Si и Si (111). // ИАПУ ДВО РАН: Химическая физика и мезоскопия. – 2019. – Т.21. – №3.
23. Galkin, N.G. [и др.]. Multilayer Si (111) / Mg₂Si clusters / Si heterostructures: formation, optical and thermoelectric properties. // E-journal of Surface Science and Nanotechnology. – 2005. – Vol.3. – P. 12-20.
24. Галкин, Н.Г. [и др.]. Наносекундный импульсный отжиг кремния, имплантированного ионами магния // Журнал технической физики. – 2013. – Т.83, вып.1. Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН.
25. Mg₂Si is the new black: introducing a black silicide with 95 % average absorption at 200 – 1800 nm wavelengths / A. Shevelagin, V. Yashchenko, A. Kuchmizhak, A. Sergeev, E. Mitsai // Volume 602, 15 November 2022, 154321, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154321>.
26. Галкин, К.Н. Формирование низкоразмерного полупроводникового силицида магния и наногетероструктур на его основе: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Владивосток: Изд-во ИАПУ ДВО РАН, 2009. – 16 с.
27. Зайцев, В.К. Эффективные термоэлектрические материалы на основе твердых растворов соединений Mg₂X (X = Si, Ge, Sn). Термоэлектрики для выработки электроэнергии // Обзор тенденций в области технологий, – 2016. – Глава 11.