МЕХАНИЗМЫ ПРОВОДИМОСТИ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК CaSi И CaSi_2 НА ПОДЛОЖКАХ $\text{Si}(100)$ И $\text{Si}(111)$

¹ ГАЛКИН Н. Г., ¹ ГАЛКИН К. Н., ¹ ТУПКАЛО А. В., ¹ СУББОТИН Е. Ю., ¹ ЧЕРНЕВ И. М.,
¹ ШЕВЛЯГИН А. В., ² ХОВАЙЛО В. В.

¹ Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения РАН,
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5

² Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС",
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 4

АННОТАЦИЯ. Нанокристаллические пленки CaSi толщиной от 80 до 130 нм были выращены на высокоомных кремниевых подложках с ориентацией (111) и (100) методами низкотемпературной (190 – 330 °С) молекулярно-лучевой эпитаксии и низкотемпературной (330 °С) твердофазной эпитаксии, для которых были изучены микроструктура, фазовый состав и кристаллическая структура. Установлено, что поликристаллические, нанокристаллические (НК) и аморфные пленки CaSi и CaSi_2 преимущественным вкладом дырок в диапазоне 1.4 – 300 К. В магнитных полях 1 – 4 Тл и при температурах 40 – 100 К в пленках CaSi с вкладом второй фазы CaSi_2 впервые обнаружен гигантский линейный магнеторезистивный эффект (МРЭ) (до 500 %). В пленках CaSi_2 с вкладом второй фазы (CaSi) обнаружен при температурах 100 – 200 К пик на температурных зависимостях удельного сопротивления и коэффициента Холла, что соответствует фазовому переходу. Дополнительно в данной пленке обнаружен переход от положительного к отрицательному МРЭ при $T = 120 - 200$ К. При этом данный эффект не обнаружен в однофазной пленке CaSi_2 , что соответствует определенной перестройке в магнитном поле потоков носителей только в двухфазной системе. Исследование термоэлектрических свойств пленок CaSi и CaSi_2 показало, что полуметаллический тип проводимости в них приводит к независимости положительного коэффициента Зеебека при $T = 330 - 450$ К. Установлено, что максимальный вклад в коэффициент Зеебека и фактор мощности наблюдается в аморфной пленке CaSi в случае присутствия некоторой доли НК фазы Ca_2Si . В однофазных пленках CaSi_2 наблюдается двукратное снижение коэффициента Зеебека и фактора мощности за счет увеличения концентрации дырок по сравнению с пленками CaSi .

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: полуметаллические пленки, CaSi , CaSi_2 , механизм проводимости, переход полуметалл – полупроводник, гигантское магнетосопротивление, термоэлектрические свойства, фактор мощности.

ВВЕДЕНИЕ

Силициды кальция являются экологически чистыми материалы и занимают особое место среди силицидов щелочноземельных металлов. Это связано в первую очередь с широким набором свойств силицидов кальция (Ca_2Si , CaSi , Ca_3Si_4 , Ca_5Si_3 , $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$ и CaSi_2 [1]) от полупроводниковых [2] до полуметаллических [3]. Это может привести к их широкому использованию в различных областях техники и электроники. Столь широкий спектр свойств и возможных применений связан с тонкой подстройкой электронной структуры силицидов кальция при увеличении концентрации кремния и изменения доли ковалентной и ионной связи в них за счет вовлечения в связь с кремнием d-электронов Ca [3, 4]. Однако физические свойства объемных и пленочных полуметаллических силицидов исследованы недостаточно [5, 6]. Транспортные свойства пленок моносилицида кальция (CaSi) ранее исследовались только после разработки метода их формирования на кремнии [7, 8], а магнетотранспортные и термоэлектрические свойства подробно не исследовались [9]. В связи с этим возникла необходимость систематического исследования электрических свойств пленок CaSi с помощью холловских, магнеторезистивных и термоэлектрических

измерений переменной температуры, сопоставление их с данными о морфологии и структуре выращенных пленок для определения основных механизмов формирования проводимости нанокристаллических пленок CaSi и вклад дополнительных силицидных фаз в формирование величины магнитосопротивления, коэффициента Зеебека и фактора мощности в пленках CaSi. Проведение высокотемпературных термоэлектрических и резистивных измерений дополнительно позволит оценить механизм термоэлектрической генерации в выращенных пленках CaSi и оценить перспективы их использования в качестве ветвей термоэлектрического преобразователя.

Для исследования механизмов проводимости в полуметаллических силицидах кальция в данной работе на кремниевых подложках с двумя ориентациями Si(111) и Si(100) был выращен ряд образцов с пленками силицидов кальция с двумя преимущественными составами: CaSi и CaSi₂, которые ранее были исследованы структурными, оптическими спектральными методами и предварительно электрическими методами [8, 10]. Ввиду того, что при низких температурах роста (300 – 500 °C) формировались в основном двухфазные системы, возникла необходимость провести систематические исследования электрических свойств данных пленок методами низкотемпературных холловских, магнеторезистивных и термоэлектрических измерений, сопоставив их с данными морфологии и структуры выращенных пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Рост пленок силицида Ca проводился в сверхвысоковакуумной камере установки OMICRON с базовым вакуумом $1 \cdot 10^{-10}$ Торр, которая оснащена блоком молекулярно-лучевых источников кремния (Si) и кальция (Ca) для совместного осаждения Ca и Si на подложки Si(100) и Si(111) при фиксированных температурах от 20 °C до 500 °C. Прямоугольные полоски кремния (4×12 мм²) p-типа проводимости с удельным сопротивлением 45 Ом·см и 2000 Ом·см использовались как в качестве подложек, так и как источники сублимации кремния. Ячейка Кнудсена с тиглем из пиролитического нитрида бора, вольфрамовым нагревателем, танталовыми экранами и небольшой навеской Ca (около 10 – 15 мг) в тигле использовалась в качестве источника атомов Ca. В обоих испарителях скорости осаждения Ca и Si калибровались с помощью кварцевого датчика толщины. Они составили (2.5 – 5.5) нм/мин и (0.8 – 1.5) нм/мин для кальция и кремния, соответственно в разных ростовых экспериментах. Девять образцов с пленками силицидов Ca были выращены методом твердофазной эпитаксии (ТФЭ) или методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) при разных температурах и дополнительных (иногда) отжиг (см. таблицу). Методики измерений описаны в работах [8 – 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРА ПЛЕНОК СИЛИЦИДОВ КАЛЬЦИЯ НА КРЕМНИИ

Рассмотрим особенности морфологии выращенных пленок. На рис. 1, *a-i* представлены изображения поверхности выращенных пленок на подложках двух типов (FZ-2000 и KDB-45) при различных температурных режимах, которые описаны в таблице. Наиболее разупорядоченной структурой и морфологией обладают пленки моносилицида кальция (CaSi) в образцах *A*, *E*, *F* и *H*, сформированные при температурах 190 – 300 °C методами ТФЭ и МЛЭ (рис. 1, *a*, *d*, *e*, *з*). Пленка в образце *A* на подложке Si(100) состоит (рис. 1, *a*) из случайно ориентированных зерен прямоугольной и треугольной формы с размерами 200 – 300 нм и мелких островков (20 – 40 нм) их покрывающих, что определяет повышенную шероховатость пленки ($\sigma_{\text{rms}} = 5.49$ нм). В образце *E* наблюдаются мелкие зерна с размерами 40 – 60 нм, частично расположенные под углами $\pm 60^\circ$ (рис. 1, *d*), и малая шероховатость ($\sigma_{\text{rms}} = 2.09$ нм), что определяется ориентирующим влиянием подложки с

ориентацией (111). Пленка в образце *F* выглядит структурно несплошной с сильной шероховатостью ($\sigma_{\text{rms}} = 9.39$ нм) и состоит из несросшихся зерен овальной формы (рис. 1, *e*), имеющих только структуру CaSi (таблица). Пленка в образце *H* (рис. 1, *з*), выращенная на подложке Si(111), имеет развитую морфологию и состоит из мелких и не ограненных зерен с размерами 20 – 80 нм без определенной ориентации относительно подложки и с заметной шероховатостью ($\sigma_{\text{rms}} = 6.64$ нм). Наиболее упорядоченную структуру с шероховатостью $\sigma_{\text{rms}} = 3.12$ нм, состоящую из взаимно перпендикулярных ограненных зерен CaSi (таблица) имеет пленка в образце *B* (рис. 1, *б*), выращенная при температуре 330 °С и дополнительно отожженная при $T = 330$ °С. При этом наличие второй фазы дисилицида кальция (CaSi₂) (по данным [9]) по данным морфологии не идентифицируется. Пленки CaSi₂ в образцах *C*, *D*, *G* и *I*, сформированные методом МЛЭ при 500 °С, имеют упорядоченную структуру (рис. 1, *в*, *г*, *з*, *и*) и среднюю шероховатость ($\sigma_{\text{rms}} = 4.3 - 33.7$ нм). На подложке с ориентацией (100) они состоят из взаимно перпендикулярных зерен прямоугольной формы с размерами 100 – 400 нм, а на подложке с ориентацией (111) – также состоят из сросшихся прямоугольных зерен с взаимно перпендикулярной ориентацией, но развернутых на 45° относительно подложки.

Таблица

Параметры образцов и подложек, методы роста и характеристики пленок

Образец	Тип подложки	Удельное сопротивление (Ом·см)	Метод роста, температура подложки (°С) / температура отжига (°С)	Данные РД [8, 9]	Метод электрических измерений	
					НТ Холл, НТ МРЭ	ВТ эффект Зеебека
<i>A</i>	Si(100), FZ	2000	ТФЭ, 20/330	CaSi (поликристалл.) Ca ₂ Si (аморфный)	нет	да
<i>B</i>	Si(100), FZ	2000	МЛЭ, 330/330	CaSi + CaSi ₂ (слабый), поликристаллический	да	да
<i>C</i>	Si(100), FZ	2000	МЛЭ, 500/20	hR3 CaSi ₂ (0001) + CaSi(010)	да	да
<i>D</i>	Si(100), FZ	2000	МЛЭ, 500/20	hR3 CaSi ₂ (0001) + CaSi(010)	нет	да
<i>E</i>	Si(111), КДБ	45	МЛЭ, 190/300	CaSi(200), нанокристаллический + аморфный	нет	да
<i>F</i>	Si(100), FZ	2000	МЛЭ, 320/20	CaSi [(111), (004), (122), (220), (131)]	нет	да
<i>G</i>	Si(100), FZ	2000	МЛЭ, 500/20	hR6 CaSi ₂ (010) + CaSi	нет	да
<i>H</i>	Si(111), КДБ	45	МЛЭ, 320/20	CaSi(004), CaSi(200) поликристаллический	да	да
<i>I</i>	Si(111), КДБ	45	МЛЭ, 500/20	hR3 CaSi ₂ (0001) + hR6 CaSi ₂ (0001)	да	да

Рис. 1. Снимки поверхности пленок силицидов кальция, полученных методом полуконтактной атомной силовой микроскопии (АСМ): *a)* – образец *A*; *б)* – образец *B*; *в)* – образец *C*; *г)* – образец *D*; *д)* – образец *E*; *е)* – образец *F*; *ж)* – образец *G*; *з)* – образец *H*; *и)* – образец *I*

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭФФЕКТ ХОЛЛА В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ CaSi И CaSi_2

Рассмотрим низкотемпературные данные холловских измерений на пленках CaSi (образцы *B* и *H*) и пленках CaSi_2 (образцы *C* и *I*), выращенных на двух типах кремниевых подложек (Si(100) FZ и Si(111) KDB-45) и сопоставим их с морфологическими (рис. 1 и структурными (таблица) данными для них. По данным холловских измерений (рис. 2, *a*) в области температур 50 – 300 К удельное сопротивление пленки в образце *H* меньше примерно на один порядок по величине по сравнению с пленкой в образце *B*. Поскольку удельное сопротивление подложек существенно больше одного для пленок, то шунтирование при $T = 50$ К и выше не наблюдается. Это также подтверждается разным ходом температурных зависимостей коэффициента Холла для образцов *B* и *H* и кремниевой подложки (рис. 2, *б*). При температурах ниже 50 К удельное сопротивление обеих пленок возрастает на 3 – 4 порядка (рис. 2, *a*), что коррелирует с ростом коэффициента Холла (рис. 2, *б*), который обратно пропорционален концентрации основных носителей. Расчеты эффективных параметров пленок в образцах *B* и *H* без учета шунтирования для подложек в области температур 50 – 300 К показали, что основными носителями в пленках являются дырки с концентрацией 10^{16} – 10^{18} см^{-3} с эффективной подвижностью 120 – 200 $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при $T = 300$ °С. При температурах 50 – 25 К наблюдается значительное увеличение удельного сопротивления пленок, что коррелирует с уменьшением концентрации дырок. Поскольку CaSi относится к полуметаллу с двумя типами носителей с равной концентрацией в карманах около уровня Ферми по данным теоретических расчетов [11], то уменьшение концентрации дырок может быть связано с движением уровня Ферми в сторону кармана электронов и уменьшением вклада дырок за счет нарушения компенсации в пленках. При температуре около 7.5 К наблюдается минимум в удельном сопротивлении (рис. 2, *a*) и коэффициенте Холла (рис. 2, *б*), что может быть связано с коллективными эффектами: волной зарядовой плотности в магнитном поле [12].

Рис. 2. Температурные зависимости (в полном логарифмическом масштабе) удельного сопротивления (*а*) и коэффициента Холла (*б*) для нанокристаллических пленок CaSi в образцах *B* и *E(H)* и кремниевой подложки Si-FZ. Удельное сопротивление подложки (*а*) хорошо подгоняется степенной зависимостью $y=b \cdot T^6$

В пленках с составом CaSi_2 в образцах *C* и *I* (по данным РД [11]) наблюдается другой тип температурных зависимостей удельного сопротивления (рис. 2, *а*) и коэффициента Холла (рис. 2, *б*). Пленки не подвержены шунтированию во всем диапазоне температур от 1.4 К до 300 К. При этом в образце *C* наблюдается плавное уменьшение и насыщение удельного сопротивления при температурах ниже 100 К. Напротив, на зависимости коэффициента Холла от температуры наблюдается локальный максимум около 100 К с дальнейшим его уменьшением и насыщением ниже 25 К (рис. 2, *б*). Для образца *I* наблюдается более сложная зависимость удельного сопротивления (рис. 2, *а*) и коэффициента Холла (рис. 2, *б*) от температуры. Для удельного сопротивления (рис. 2, *а*) наблюдаются один заметный ($T = 200$ К) и два малых ($T = 40$ К и $T = 15$ К) максимума. Для коэффициента Холла наблюдается сильный максимум при $T = 250$ К с последующим минимумом около 100 К и плавным его возрастанием (рис. 2, *б*). Расчеты эффективных параметров пленок в образцах *C* и *I* без учета шунтирования подложкой в области температур 250 – 300 К показали, что основными носителями в пленках являются дырки с концентрацией $2 \cdot 10^{19} - 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ с эффективной подвижностью 20 – 130 $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при $T = 300^\circ \text{C}$. CaSi_2 по данным теоретических расчетов [7] также является полуметаллом с двумя типами карманов в зоне Бриллюэна, поэтому наблюдение пиков в температурных зависимостях удельного сопротивления и коэффициента Холла в пленках CaSi_2 (рис. 2) может определяться формированием фазовых переходов в напряженных зернах.

МАГНЕТОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК CaSi И CaSi_2 НА КРЕМНИИ

Сложный характер низкотемпературной проводимости и наличие сильных неоднородностей были дополнительно исследованы методом поперечного магнетосопротивления в диапазоне температур 1.4 – 300 К и магнитных полей от -4 Тл до +4 Тл. На рис. 3, *а – г* представлены зависимости относительного изменения магнетосопротивления ($\Delta\rho/\rho$) (*а, в*) пленок от величины магнитной индукции при двух направлениях магнитного поля и изменения удельного сопротивления пленок в нулевом и ненулевом магнитном поле для пленок CaSi в образцах *B* и *E*. При минимальной температуре 1.4 К удельное сопротивление пленки в образце *B* не зависело от магнитного поля, поэтому величина $\Delta\rho/\rho$ была равна нулю. Зависимость от магнитного поля появилась при $T = 30$ К, но форма ее была нестандартной с уменьшением величины $\Delta\rho/\rho$ при полях более 0.8 Тл (рис. 3, *а*). При температурах от 40 К до 100 К такой участок пропадал и зависимости $\Delta\rho/\rho(B)$ стали близкими к линейным от магнитного поля, что не характерно для полупроводников с квадратичной дисперсией энергетических зон [13].

Рис. 3. Зависимости относительного изменения магнитосопротивления ($\Delta\rho/\rho$) пленок CaSi (а, в) от величины магнитной индукции при двух направлениях магнитного поля и изменения удельного сопротивления пленок CaSi в нулевом и ненулевом магнитном поле (б, г) от температуры в образцах В и Е

При повышении температуры образцов от 150 К и выше зависимости $\Delta\rho/\rho(B)$ приближаются к параболическим ($\Delta\rho/\rho \sim B^2$), что подтверждается появлением линейного участка на зависимости $\Delta\rho/\rho$ от квадрата магнитной индукции для обоих образцов при этих температурах (не показано). Примечательным является тот факт, что значения $\Delta\rho/\rho$ при температуре 50 К более, чем в 25 раз превышают оные при температуре 300 К. Это соответствует изменению относительного магнитосопротивления на 511 % для образца **В** при магнитной индукции 4 Тл и температуре 50 К (рис. 3, а). Столь значительный рост магнетосопротивления с понижением температуры до 50 К доказан температурно-полевыми зависимостями относительного магнетосопротивления (рис. 3, б). При дальнейшем уменьшении температуры до 30 К рост относительного магнетосопротивления значительно снижается, что связано с ростом общего удельного сопротивления пленки и уменьшением вклада от тока дырок с обратным направлением. Для пленки CaSi в образце **Е** также наблюдаются линейные участки зависимости $\Delta\rho/\rho$ от магнитной индукции (рис. 2, в) с максимальной величиной $\Delta\rho/\rho = 180$ %. При меньших температурах данная зависимость не наблюдалась, а при температурах $T = 200 - 300$ К происходил переход к параболической зависимости $\Delta\rho/\rho \sim B^2$. Зависимость удельного сопротивления от магнитной индукции подтверждается ее изменением от магнитного поля в процессе охлаждения образца (рис. 3, г).

Другой характер изменения величины $\Delta\rho/\rho$ с магнитным полем наблюдался для пленок CaSi₂ в образцах **С** и **И** (рис. 4). В образце **С** наблюдался переход из нулевого относительного магнетосопротивления при $T = 1.4$ К к положительному со сложной зависимостью от магнитного поля и насыщением при $T = 50 - 110$ К (рис. 4, а). С увеличением температуры от 120 К до 200 К наблюдался переход в область отрицательного магнетосопротивления. Повышение температуры до 300 К повторно обнуляло величину $\Delta\rho/\rho$. Значения $\Delta\rho/\rho$ при максимальном поле изменялись от -1.4 % до +4.2 % при $B = 4.0$ Тл, что существенно меньше, чем для пленок CaSi (рис. 3, а, в). Переход в область отрицательного магнетосопротивления происходит при температурах 120 – 150 К, когда наблюдаются перегиб на кривой $\rho(T)$ (рис. 2, а) и $\rho(B)$ (рис. 4, б). Это коррелирует также с перегибом на температурной зависимости коэффициента Холла (рис. 2, а).

Рис. 4. Зависимости относительного изменения магнитосопротивления ($\Delta\rho/\rho$) (а, в) пленок от величины магнитной индукции при двух направлениях магнитного поля и изменения удельного сопротивления пленок в нулевом и ненулевом магнитном поле (б, г) от температуры в образцах *C* и *I* с пленками CaSi_2

Следовательно, особенности транспорта и магнеторезистивных свойств при низких температурах связаны с реализацией фазовых переходов в нанокристаллах пленок CaSi_2 и CaSi , поскольку в пленке образца *C* по данным РД содержатся эти две фазы. Также особенности трехчастичных процессов (электрон, дырки, фононы и их квазичастицы) в двух типах полуметаллических нанокристаллах приводит к увеличению проводимости в магнитном поле и реализации отрицательного магнеторезистивного эффекта. Последний эффект наблюдается при достаточно высоких температурах, слабых и средних магнитных полях, поэтому не связан с квантовыми процессами [14].

В том случае, когда пленка состоит только из нанокристаллов CaSi_2 с двумя типами упаковки слоев кальция и кремния (таблица), как в образце *I* (рис. 4, б), то зависимости сигнала МРЭ являются параболическими, начиная с температуры 120 К до $T = 300$ К. Уменьшение температуры до 50 К приводит к увеличению разброса в значениях $\Delta\rho/\rho$, но форма остается близкой к параболической. При этом удельное сопротивление образца практически не зависит от магнитного поля до $B = 4$ Тл (рис. 4, г), а его значение уменьшается резко при $T = 50$ К.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК CaSi И CaSi_2 НА КРЕМНИИ

Рассмотрим данные термоэлектрических измерений для поликристаллических и нанокристаллических пленок CaSi в образцах *A*, *B*, *E* и *H* и CaSi_2 в образцах *C*, *D*, *G* и *I* (таблица). Поскольку пленки выращивались на двух типах кремниевых подложек, то сравнение данных для пленок будем проводить для каждого из типов подложек. На рис. 5, а, б представлены температурные зависимости коэффициента Зеебека для пленок CaSi в образцах *A* и *B*, *F*, для пленок CaSi_2 в образцах *C*, *D*, *G* и в подложке FZ-2000. Видно, что пленки CaSi и CaSi_2 на подложке сохраняют положительный знак коэффициента Зеебека до температуры не менее 460 К. При этом у подложки FZ смена знака коэффициента Зеебека наблюдается при 410 К, что связано с ее переходом в область собственной проводимости и генерацией большой плотности электронов и дырок. Максимальный коэффициент Зеебека ($\alpha = 320$ мкВ/К при $T = 335 - 370$ К) наблюдается для образца *A* с

поликристаллической пленкой CaSi и малой долей аморфной фазы полупроводникового Ca_2Si (таблица), чей вклад также идентифицирован по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) [9]. Пленка демонстрирует не кремниевый характер температурной зависимости проводимости (рис. 5, б) и максимальный фактор мощности по сравнению с кремнием при температурах до 400 К (рис. 5, в). С другой стороны, в двухфазной пленке CaSi с дополнительными НК CaSi_2 (образец **B**) коэффициент Зеебека заметно уменьшается ($\alpha = 10 - 15$ мкВ/К при $T = 335 - 460$ К). Это подтверждается минимальным коэффициентом Зеебека (рис. 5, а) для пленок CaSi_2 с дополнительной фазой CaSi в образцах **C**, **D** и **G** (таблица). Наличие основной или дополнительной фазы CaSi_2 приводит к увеличению удельной проводимости (рис. 5, б) и резкому снижению фактора мощности, что может быть связано с конкуренцией двух типов носителей, как в фазе CaSi_2 , так и в фазе CaSi . Однофазная аморфная пленка CaSi с включениями нанокристаллов CaSi в образцах **E** (таблица) на подложке КДБ-45 показала заметное увеличение коэффициента Зеебека до 420 мкВ/К (рис. 5, з), увеличение удельной проводимости по сравнению с подложкой (рис. 5, д) и заметный рост фактора мощности в диапазоне температур до 500 К (рис. 5, е) даже по сравнению с образцом **A** (рис. 5, в).

Рис. 5. Зависимости коэффициента Зеебека (а, з), удельной проводимости (б, д) и фактора мощности (в, е) от температуры для образцов *A, B, C, D* и *G* на подложке FZ и образцов *E, H* и *I* на подложке КДБ-45

В поликристаллической пленке CaSi с двумя типами направлений кристаллов в образце **H** (таблица) наблюдается снижение коэффициента Зеебека до 100 мкВ/К (рис. 5, з), заметное увеличение проводимости (рис. 5, д) и шестикратное уменьшение фактора мощности (рис. 5, е) по сравнению с образцом **E**. В пленке CaSi_2 , состоящей из двух политипов кристаллов CaSi_2 (hR3 и hR6, таблица), наблюдается увеличение коэффициента Зеебека до 170 мкВ/К (рис. 5, з), увеличение проводимости по сравнению с кремнием (рис. 5, д) и близкие к нему факторы мощности в диапазоне от 430 К до 500 К (рис. 5, е).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована взаимосвязь морфологии зерен, низкотемпературного холловского и магнеторезистивного эффектов, а также высокотемпературной термоэлектрической генерации носителей в пленках силицидов кальция, выращенных на высокоомных кремниевых подложках с ориентацией (111) и (100) двумя низкотемпературными методами (190 – 330 °C): молекулярно-лучевой и твердофазной эпитаксии. Низкотемпературные холловские измерения поликристаллических, нанокристаллических (НК) и аморфных пленок CaSi и CaSi₂ на подложках Si(100) и Si(111) показали, что все исследованные системы характеризуются преимущественным вкладом дырок в диапазоне 1.4 – 300 К. Для пленок CaSi с дополнительной фазой CaSi₂ впервые обнаружен гигантский линейный магнеторезистивный эффект (МРЭ, 200 – 500 %) в магнитных полях 1 – 4 Тл при T = 40 – 100 К. В пленках CaSi₂ с добавлением НК CaSi обнаружили эффект формирования пиков на температурных зависимостях удельного сопротивления и коэффициента Холла, который может определяться формированием фазовых переходов. Наличие в пленке CaSi₂ НК CaSi также вызвало переход от положительного к отрицательному МРЭ при T = 120 – 200 К, который коррелировал с максимумом удельного сопротивления и особенностями в функции Холловского коэффициента. В однофазной пленке CaSi₂ данный эффект обнаружен не был в диапазоне температур от 50 К до 250 К, что позволяет сделать вывод об определенной перестройке в магнитном поле потоков носителей в двухфазной системе. Показано, что полуметаллический тип проводимости в пленках CaSi и CaSi₂ приводит к независимости положительного коэффициента Зеебека при T = 330 – 450 К. Максимальные коэффициент Зеебека и фактор мощности наблюдаются в случае однофазной аморфной пленки CaSi с некоторой долей НК фазы Ca₂Si. В случае однофазной поликристаллической пленки CaSi₂ с двумя поли типами одной ориентации: hR3-CaSi₂(001) и hR6-CaSi₂(001) коэффициент Зеебека и фактор мощности снижаются в два раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-02-000123_a.

Благодарим кафедру функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ МИСИС за возможность проведения термоэлектрических измерений на их экспериментальном оборудовании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manfretti P., Fornasini M. L., Palenzona A. The phase diagram of the Ca-Si system // *Intermetallics*, 2000, vol. 8, iss. 3, pp. 223-228.
2. Lebegue S. Calculated quasiparticle and optical properties of orthorhombic and cubic Ca₂Si // *Physical Review B*, 2005, vol. 72, iss. 8, pp. 085103(1-8).
3. Bisi O., Braikovich L., Carbone C., Lindau I., Iandelli A., Olcese G.L., Palenzona A. Chemical bond and electronic states in calcium silicides: Theory and comparison with synchrotron-radiation photoemission // *Physical Review B*, 1989, vol. 40, iss. 15, pp. 10194-1202.
4. Fahy S., Hamann D. R. Electronic and structural properties of CaSi₂ // *Physical Review B*, 1990, vol. 41, iss. 11-15, pp. 7587-7593.
5. Affronte M., Laborde O., Olcese G. L., Palenzona A. Low temperature properties of calcium mono- and disilicides // *Journal Alloys and Compounds*, 1998, vol. 274, iss. 1-2, pp. 68-75.
6. Tani J., Kido H. Investigation of structural, elastic, and lattice-dynamical properties of Ca₂Si, Ca₂Ge, and Ca₂Sn based on first-principles density functional theory // *Computational Materials Science*, 2015, vol. 97, pp. 36-43.
7. Galkin N. G., Galkin K. N., Tupkalo A. V., Goroshko D. L. and Chusovitin E. A., Fogarassy Z., Pécz B. Semitransparent and conductive CaSi₂ films for silicon device applications // *Japanese Journal of Applied Physics*, 2020, vol. 59, pp. SFFA12 (1-8).
8. Galkin N. G., Galkin K. N., Tupkalo A. V., Dotsenko S. A., Fogarassy Z., Pécz B. Ca silicide films on Si(100) and Si(111) substrates: structure, optical and electrical properties // *International Journal of Nanoscience*, 2019, vol. 18, no. 03n04, pp. 1940014.

9. Galkin N. G., Galkin K. N., Chernev I. M., Goroshko D. L., Chusovitin E. A., Shevlyagin A. V., Usenko A. A., Khovailo V. V. Comparison of the structural, optical and thermoelectrical properties of Ca silicide films with variable composition on Si substrates // *Diffusion and Defect Data. PT a Defect and Diffusion Forum*, 2018, vol. 386 DDF, pp. 3-8.
10. Galkin N. G., Dotsenko S. A., Galkin K. N., Migas D. B., Bogorodz V. O., Filonov A. B., Borisenko V. E., Cora I., Pécz B., Goroshko D. L., Tupkalo A. V., Chusovitin E. A., Subbotin E. Y. Conducting CaSi_2 transparent in infra-red // *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 770, pp. 710-720.
11. Reyes E. C., Nesper R. Electronic structure of the Alkaline earth monosilicides // *The Journal Physical Chemistry C*, 2012. vol. 116, iss. 3, pp. 2536-2542.
12. Schnatmann L., Geishendorf K., Lammel M., Damm C., Novikov S., Thomas A., Burkov A., Reith H., Nielsch K., and Schierner G. Signatures of a Charge Density Wave Phase and the Chiral Anomaly in the Fermionic Material Cobalt Monosilicide CoSi // *Advanced Electronic Materials*, 2020. vol. 6, iss. 2, pp. 1900857.
13. Yu Y. P., Cardona M. *Fundamental of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. 4th ed. Heidelberg: Springer, 2010, 775 p.
14. Abrikosov A. A. Quantum linear magnetoresistance // *EPL (Europhysics Letters)*, 2000, vol. 49, iss. 6, pp. 789-793.

Mechanisms of Conductivity and Thermoelectric Properties of Semimetallic CaSi and CaSi_2 Films on $\text{Si}(100)$ and $\text{Si}(111)$ Substrates

¹Galkin N. G., ¹Galkin K. N., ¹Tupkalo A. V., ¹Subbotin E. Yu., ¹Chernev I. M., ¹Shevlyagin A. V., ²Khovaylo V. V.

¹ Institute of Automation and Control Processes Far Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia

² National University of Science and Technology "MISiS", Moscow, Russia

SUMMARY. Nanocrystalline CaSi films with a thickness of 80 to 130 nm were grown on high-resistance silicon substrates with the (111) and (100) orientations by low-temperature (190-330 °C) molecular-beam epitaxy and low-temperature (330 °C) solid-phase epitaxy, for which studied the micro-structure, phase composition and crystal structure. It was found that polycrystalline, nanocrystalline (NC) and amorphous films of CaSi and CaSi_2 were first detected by the dominant contribution of holes in the range 1.4-300 K. In magnetic fields of 1-4 T and at temperatures of 40-100 K, a giant linear magnetoresistive effect (up to 500 %). In CaSi_2 films with the contribution of the second phase (CaSi), a peak at temperatures of 100-200 K was found on the temperature dependences of the resistivity and Hall coefficient, which corresponds to a phase transition. Additionally, in this film, a transition from positive to negative MRE was found at $T=120-200$ K. This effect was not detected in a single-phase CaSi_2 film that corresponds to a certain rearrangement in the magnetic field of carrier fluxes only in a two-phase system. The study of thermoelectric properties of CaSi and CaSi_2 films showed that the semimetallic type of conductivity in them leads to the independence of the positive Seebeck coefficient at $T=330-450$ K. It was found that the maximum contribution to the Seebeck coefficient and power factor is observed in an amorphous CaSi film in the presence of a certain fraction of the NC Ca_2Si phase. In single-phase CaSi_2 films, a twofold decrease in the Seebeck coefficient and power factor is observed due to an increase in the hole concentration in comparison with CaSi films.

KEYWORDS: semimetallic films, CaSi , CaSi_2 , conduction mechanism, semimetallic-semiconductor transition, giant magnetoresistance, thermoelectric properties, power factor.

REFERENCES

1. Manfretti P., Fornasini M. L., Palenzona A. The phase diagram of the Ca-Si system. *Intermetallics*, 2000, vol. 8, iss. 3, pp. 223-228. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00112-0](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00112-0)
2. Lebegue S. Calculated quasiparticle and optical properties of orthorhombic and cubic Ca_2Si . *Physical Review B*, 2005, vol. 72, iss. 8, pp. 085103(1-8). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.085103>
3. Bisi O., Braikovich L., Carbone C., Lindau I., Iandelli A., Olcese G.L., Palenzona A. Chemical bond and electronic states in calcium silicides: Theory and comparison with synchrotron-radiation photoemission. *Physical Review B*, 1989, vol. 40, iss. 15, pp. 10194-1202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.10194>

4. Fahy S., Hamann D. R. Electronic and structural properties of CaSi_2 . *Physical Review B*, 1990, vol. 41, iss. 11-15, pp. 7587-7593. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7587>
5. Affronte M., Laborde O., Olsece G. L., Palenzona A. Low temperature properties of calcium mono- and disilicides. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, vol. 274, iss. 1-2, pp. 68-75. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00570-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00570-2)
6. Tani J., Kido H. Investigation of structural, elastic, and lattice-dynamical properties of Ca_2Si , Ca_2Ge , and Ca_2Sn based on first-principles density functional theory. *Computational Materials Science*, 2015, vol. 97, pp. 36-43. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.10.002>
7. Galkin N. G., Galkin K. N., Tupkalo A. V., Goroshko D. L. and Chusovitin E. A., Fogarassy Z., Pécz B. Semitransparent and conductive CaSi_2 films for silicon device applications. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2020, vol. 59, pp. SFFA12 (1-8). <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ab6b75>
8. Galkin N. G., Galkin K. N., Tupkalo A. V., Dotsenko S. A., Fogarassy Z., Pécz B. Ca silicide films on Si(100) and Si(111) substrates: structure, optical and electrical properties. *International Journal of Nanoscience*, 2019, vol. 18, no. 03n04, pp. 1940014. <https://doi.org/10.1142/S0219581X19400143>
9. Galkin N. G., Galkin K. N., Chernev I. M., Goroshko D. L., Chusovitin E. A., Shevlyagin A. V., Usenko A. A., Khovailo V. V. Comparison of the structural, optical and thermoelectrical properties of Ca silicide films with variable composition on Si substrates. *Diffusion and Defect Data. PT a Defect and Diffusion Forum*, 2018, vol. 386 DDF, pp. 3-8. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.386.3>
10. Galkin N. G., Dotsenko S. A., Galkin K. N., Migas D. B., Bogorodz V. O., Filonov A. B., Borisenko V. E., Cora I., Pécz B., Goroshko D. L., Tupkalo A. V., Chusovitin E. A., Subbotin E. Y. Conducting CaSi_2 transparent in infra-red. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 770, pp. 710-720. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.179>
12. Reyes E. C., Nesper R. Electronic structure of the Alkaline earth monosilicides. *The Journal Physical Chemistry C*, 2012. vol. 116, iss. 3, pp. 2536-2542. <https://doi.org/10.1021/jp205825d>
13. Schnatmann L., Geishendorf K., Lammel M., Damm C., Novikov S., Thomas A., Burkov A., Reith H., Nielsch K., and Schierring G. Signatures of a Charge Density Wave Phase and the Chiral Anomaly in the Fermionic Material Cobalt Monosilicide CoSi . *Advanced Electronic Materials*, 2020. vol. 6, iss. 2, pp. 1900857. <https://doi.org/10.1002/aelm.201900857>
14. Yu Y. P., Cardona M. *Fundamental of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. 4th ed. Heidelberg: Springer, 2010, 775 p.

Галкин Николай Геннадьевич, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории оптики и электрофизики ИАПУ ДВО РАН, тел. (4232) 310421, e-mail: ngalk@iacp.dvo.ru

Галкин Константин Николаевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории оптики и электрофизики ИАПУ ДВО РАН, тел. (4232) 320-682, e-mail: galkinkn@iacp.dvo.ru

Тупкало Андрей Викторович, старший инженер лаборатории оптики и электрофизики ИАПУ ДВО РАН, тел. (4232) 320-682, e-mail: andrey.tupkalo@gmail.com

Субботин Евгений Юрьевич, младший научный сотрудник лаборатории новых функциональных материалов фотоники ИАПУ ДВО РАН, тел. (4232) 320-682, e-mail: jons712@mail.ru

Чернев Игорь Михайлович, младший научный сотрудник лаборатории оптики и электрофизики ИАПУ ДВО РАН, тел. (4232) 320-682, e-mail: igor_chernev7@mail.ru

Шевлягин Александр Владимирович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории оптики и электрофизики ИАПУ ДВО РАН, тел. (4232) 320-682, e-mail: shevliagin@mail.ru

Ховайло Владимир Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ МИСИС, тел. +7 495 638-44-13, e-mail: khovaylo@misis.ru