

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

УДК 621.315.592+004.942

## ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ НАНОСЛОЕВ «КРЕМНИЙ–НА–ИЗОЛЯТОРЕ» И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ИЗЛУЧЕНИЕМ НАНОМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА

© 2014 г. В. А. Терехов, Д. Н. Нестеров, Э. П. Домашевская,  
С. Ю. Турищев, Г. Н. Камаев\*, А. Х. Антоненко\*

*Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., д. 1, Воронеж, 394006, Россия,*

*\*Институт физики полупроводников СО РАН,  
просп. акад. Лаврентьева, д. 13, Новосибирск, 630090, Россия*

Методами ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения с использованием синхротронного излучения исследованы структуры КНИ (кремний–на–изоляторе) с растянутым и нерастянутым слоями кремния. Выявлена заметная перестройка электронно–энергетического спектра и локальной парциальной плотности состояний как в валентной зоне, так и в зоне проводимости растянутого слоя кремния структуры КНИ. На основе анализа Si  $L_{2,3}$  спектров USXES показано уменьшение энергетического расстояния между точками  $L'_{2v}$  и  $L'_{1v}$  в валентной зоне растянутого слоя кремния, в котором наблюдался и сдвиг первых двух максимумов первой производной спектра XANES в сторону больших энергий относительно дна зоны проводимости  $E_c$ . Обнаружено, что при этом стоячие рентгеновские волны синхротронного излучения нанометрового диапазона длин волн ( $\lambda \sim 12\text{--}20$  нм) формируются в структурах кремний–на–изоляторе как с растянутым, так и с нерастянутым нанослоем кремния. Более того, установлено, что изменение угла скольжения синхротронного излучения  $\theta$  на  $2^\circ$  приводит к смене фазы электромагнитного поля на противоположную.

**Ключевые слова:** электронное строение, кремний–на–изоляторе, «растянутый» кремний, ультрамягкая рентгеновская спектроскопия, синхротронное излучение.

### Введение

Структуры «кремний–на–изоляторе» (КНИ) являются удобными исходными материалами при создании прототипов активных элементов на квантово–размерных эффектах для супербыстродействующих вычислительных средств. Кроме того, они обладают существенными преимуществами по сравнению с обычными пластинами кремния и необходимы для разработки радиационно–стойких, термостойких, низкоэнергопотребляющих, высоковольтных интегральных схем, а также различных микро–электромеханических устройств, мембран для сенсоров давления и панелей акселерометров. Особая роль принадлежит приборам и интегральным схемам на основе структур КНИ, работающим

при повышенных температурах. Основное же применение структуры КНИ находят в коммерческих КМОП СВИС, дающих существенный выигрыш в быстродействии и снижении потребления энергии (примерно в 3 раза) по сравнению со схемами на основе кремния [1]. Если технология формирования КНИ сопровождается высокотемпературным отжигом, то из–за различия в линейном коэффициенте температурного расширения кремния и оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) слой кремния, граничащий с оксидным, испытывает растяжение [2]. Это может привести к изменению некоторых параметров зонного спектра, обусловленных изменением параметра кристаллической решетки кремния при растяжении, сопровождающимся снижением ее симметрии [3]. Ниже рассмотрено влияние растяжения

**Терехов Владимир Андреевич** — доктор физ.–мат. наук, профессор, e–mail: ftt@phys.vsu.ru; **Нестеров Дмитрий Николаевич** — аспирант; **Домашевская Эвелина Павловна** — доктор физ.–мат. наук, профессор; **Турищев Сергей Юрьевич** — кандидат физ.–мат. наук, старший научный сотрудник; **Камаев Геннадий Николаевич\*** — кандидат физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, e–mail: kamaev@isp.nsc.ru; **Антоненко Александр Харитонович\*** — ведущий инженер, e–mail: antuan@isp.nsc.ru.

слоя кремния на параметры зонного спектра путем исследования плотности состояний как в валентной зоне, так и в зоне проводимости методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии.

### Методика эксперимента

Исследованные образцы представляли структуры типа КНИ двух типов (рис. 1):

I тип — со слоем кремния, находящегося под воздействием механических напряжений в плоскости слоя — «растянутый» кремний;

II тип — со слоем «нерастянутого» кремния.

Структура I-го типа содержала на подложке c-Si (100) слой SiO<sub>2</sub> толщиной 150 нм, а затем слой растянутого кремния толщиной 100 нм, покрытый тонким слоем естественного оксида толщиной менее 2 нм. Методом рентгеновской дифракции было установлено уменьшение параметра решетки нанослоя растянутого кремния в направлении, перпендикулярном к направлению растяжения, в результате упругой деформации [4].

Структура II-го типа содержала на подложке c-Si (100) КДБ–20 слой SiO<sub>2</sub> толщиной 300 нм, а затем слой кремния толщиной 100 нм, покрытый тонким слоем естественного оксида толщиной менее 2 нм. Методом рентгеновской дифракции установлено отсутствие каких-либо изменений параметров кристаллической решетки в нанослое кремния.

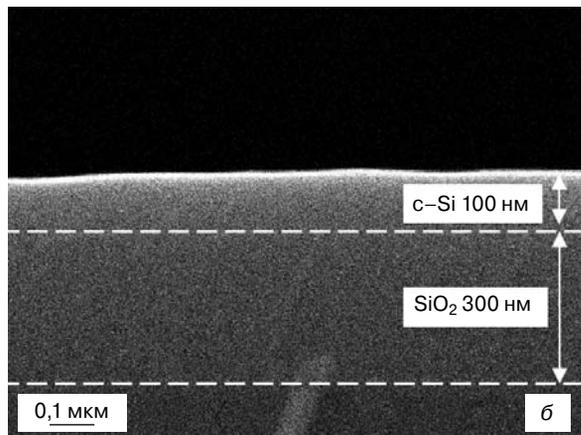
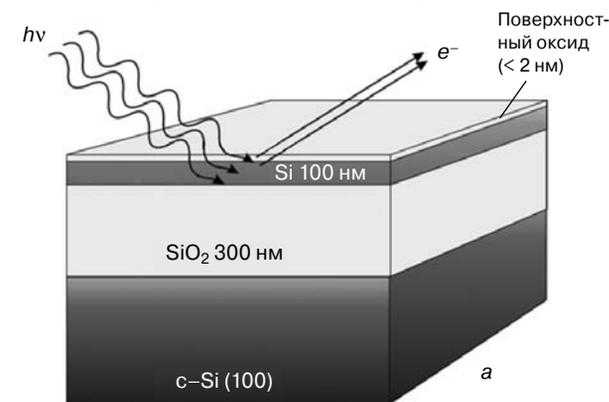


Рис. 1. Схематический вид структуры КНИ (а) и изображение профиля реальной КНИ, полученное с помощью электронного микроскопа (б)

Энергетический спектр электронов валентной зоны растянутого и нерастянутого кремния в структурах КНИ исследовали методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (USXES — *ultrasoft X-ray emission spectroscopy*). Исследования L<sub>2,3</sub>-спектров кремния методом USXES проводили на лабораторном ультрамягком рентгеновском спектрометре–монохроматоре РСМ–500. Измерения выполняли при энергии электронов, возбуждающих Si L<sub>2,3</sub>-спектр, 3 кэВ; глубина анализа при этом составляла 60 нм. Рабочий вакуум в рентгеновской трубке и в объеме спектрометра достигал ~10<sup>-6</sup> торр (~10<sup>-4</sup> Па).

Энергетический спектр электронов в зоне проводимости растянутого и нерастянутого кремния исследовали методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES — *X-ray absorption near edge structure*) с использованием синхротронного излучения (СИ). Экспериментальные рентгеновские спектры XANES вблизи L<sub>2,3</sub>-края поглощения Si были получены на канале Mark V Grasshopper синхротрона SRC (Synchrotron radiation center) Университета Висконсин — Мэдисон (г. Стоутон, США). Глубина информативного слоя при получении XANES Si L<sub>2,3</sub>-спектров составляла ~5 нм [5]. Вакуум в экспериментальной камере спектрометра достигал 10<sup>-10</sup> торр (~10<sup>-8</sup> Па).

Согласно работе [6], спектры USXES позволяют получить информацию о локальной парциальной плотности занятых электронных состояний в валентной зоне исследуемого материала. Интенсивность рентгеновской эмиссионной полосы в одноэлектронном приближении связана с плотностью состояний в валентной зоне соотношением:

$$I_z(h\nu) \sim \nu^3 \sum_v |M_{iv}|^2 \delta(E_i - E_v - h\nu), \quad (1)$$

где  $M_{iv} = \int \varphi_i \cdot H' \varphi_v dr$  — матричный элемент вероятности перехода электрона из валентной зоны с волновой функцией  $\varphi_v$  и собственным значением  $E_v$  ( $E_v$  — потолок валентной зоны) на вакансию основного уровня атома сорта  $z$  с волновой функцией  $\varphi_i$  и собственным значением  $E_i$ ;  $H'$  — оператор возмущения;  $h\nu$  — энергия испускаемого рентгеновского кванта;  $h$  — постоянная Планка;  $\nu$  — волновое число.

Спектры XANES отражают данные о распределении локальной парциальной плотности свободных электронных состояний в зоне проводимости. Коэффициент поглощения СИ рентгеновского диапазона  $\mu(h\nu)$  можно определить по формуле

$$\mu(h\nu) \sim \nu^3 \sum_c |M_{ci}|^2 \delta(E_c - E_i - h\nu), \quad (2)$$

где  $M_{ci} = \int \varphi_c \cdot H' \varphi_i dr$  — матричный элемент вероятности перехода электрона с основного уровня с волновой функцией  $\varphi_i$  и собственным значением  $E_i$  в зону проводимости на уровень с волновой функцией  $\varphi_c$  и

собственным значением  $E_c$  [6]. Плотность состояний в зоне проводимости можно выразить как:

$$g_z(E) = \frac{1}{V} |\varphi_c \varphi_{zi}|^2 \delta(E_c - E_{zi} - \hbar\nu). \quad (3)$$

В то же время, согласно работе [7], при данном угле скольжения  $\theta$  квантовый выход  $\chi$  электронов пропорционален коэффициенту поглощения  $\mu$ , но зависит также и от коэффициента отражения  $R$  излучения

$$\chi = \frac{[1 - R(\theta)] \hbar c}{4E\lambda} \frac{\mu}{\sin\theta}, \quad (4)$$

где  $E$  — средняя энергия, расходуемая на образование электронов;  $\lambda$  — длина волны излучения;  $\hbar$  — постоянная Планка;  $c$  — скорость света. Известно, что при малых углах скольжения влияние коэффициента отражения  $R(\theta)$  становится значительным [8].

**Результаты и их обсуждение**

На рис. 2 представлены эмиссионные рентгеновские  $SiL_{2,3}$ -спектры монокристаллической пластины кремния  $c$ -Si, структур КНИ со слоями растянутого [4] и нерастянутого кремния (см. рис. 2, а), а также расчетная плотность состояний (см. рис. 2, б) в валентной зоне [9]. Анализ данных, приведенных на рис. 2, показал, что в случае слоя нерастянутого кремния энергетическое положение всех основных особенностей плотности состояний не меняется по сравнению с монокристаллическим кремнием. Тогда как в структуре КНИ с растянутым слоем кремния наблюдается смещение максимума  $L'_{2v}$  в сторону главного максимума плотности состояний  $L_{1v}$ . Уменьшение расстояния между этими двумя максимумами, согласно работе [4], обусловлено увеличением межатомного расстояния Si—Si при формировании слоя растянутого кремния. Кроме того, в эмиссионном спектре растянутого кремния вблизи  $E_v$  появляется «хвост» плотности состояний в запрещенной зоне (см. рис. 2, а).

Результаты синхротронных исследований тонкой структуры  $SiL_{2,3}$ -спектров поглощения XANES вблизи края  $E_c$  показали (рис. 3), что в растянутом кремнии происходят заметные изменения в распределении плотности свободных состояний вблизи  $E_c$ . Для этой области были рассчитаны первые производные  $dI/dE$  (в области краев поглощения элементарного кремния), приведенные на рис. 4, а. Анализ хода производной в области энергий 0—1,5 эВ от  $E_c$  показал, что наиболее сильные изменения наблюдаются на участке  $E_c < E < E_c + 0,8$  эВ, что соответствует направлению  $\Delta$  выше  $E_c$  на дисперсионной кривой  $E(k)$  (рис. 4, б).

Следует отметить, что ранее подобную перестройку, наблюдали авторы работы [11] в напряженных структурах Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>. Согласно работе [11], при растяжении слоя кремния в результате внедрения

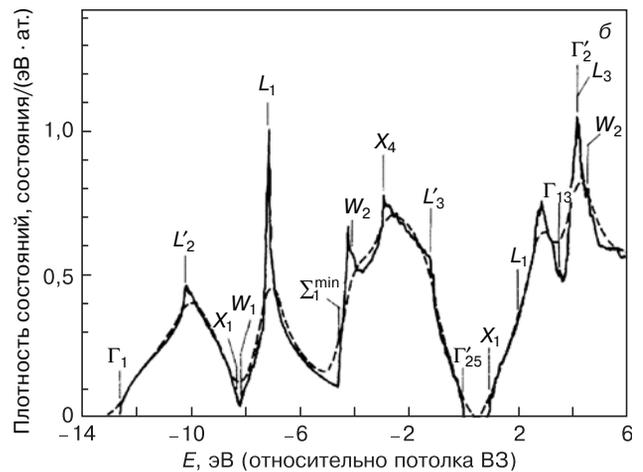
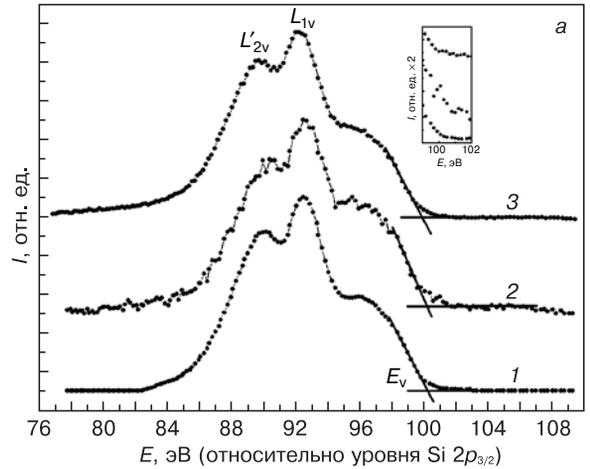


Рис. 2. Эмиссионные рентгеновские  $SiL_{2,3}$ -спектры КНИ-структур (а) и расчетная плотность состояний (б) в валентной зоне (ВЗ) [9]: а: 1 — пластина монокристаллического кремния  $c$ -Si; 2 — КНИ-структура с растянутым слоем кремния; 3 — КНИ-структура с нерастянутым слоем кремния. Врезка — увеличенное изображение фрагмента спектров в области  $E \sim 95 \div 102$  эВ; б: Сплошная кривая — расчет плотности состояний методом эмпирических псевдопотенциалов; штриховая — уширенная плотность состояний

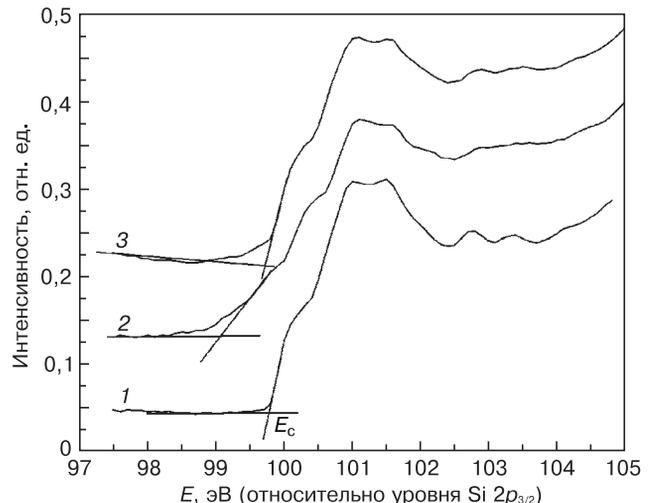


Рис. 3. XANES  $SiL_{2,3}$ -спектры краев поглощения кремния образцов  $c$ -Si (1) и КНИ (2, 3): 1 — пластина монокристаллического кремния  $c$ -Si; 2 — КНИ-структура с растянутым слоем кремния; 3 — КНИ-структура с нерастянутым слоем кремния

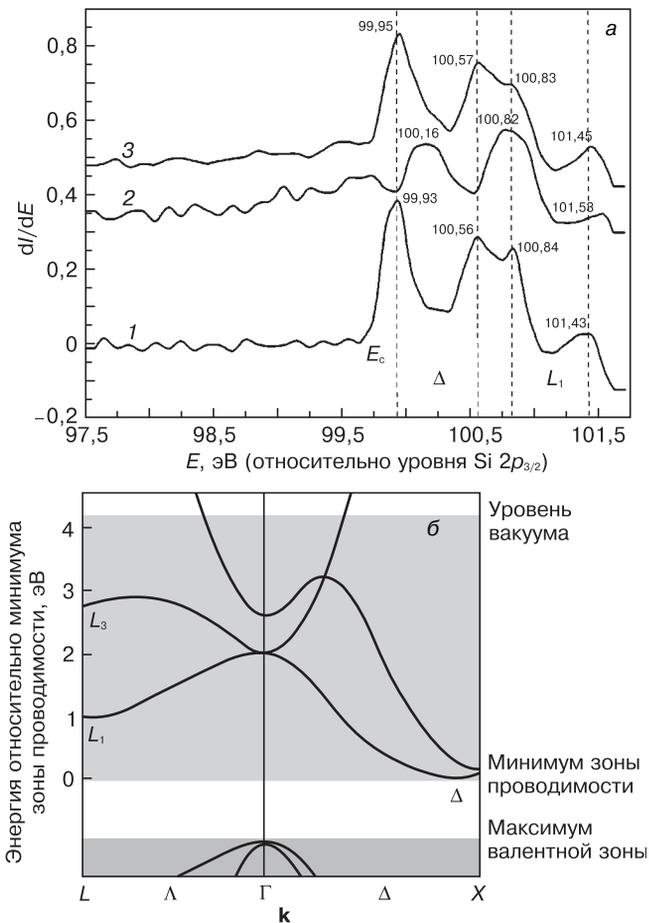


Рис. 4. Первая производная ( $dI/dE$ ) от экспериментальных XANES спектров, показывающая перестройку особенностей плотности состояний в зоне проводимости (точки  $\Delta$  и  $L_1$ )  $SiL_{2,3}$ -краев (а) и зонная диаграмма кристаллического кремния [10] (б):  
 а: 1 — пластина монокристаллического кремния с-Si;  
 2 — КНИ-структура с растянутым слоем кремния;  
 3 — КНИ-структура с нерастянутым слоем кремния

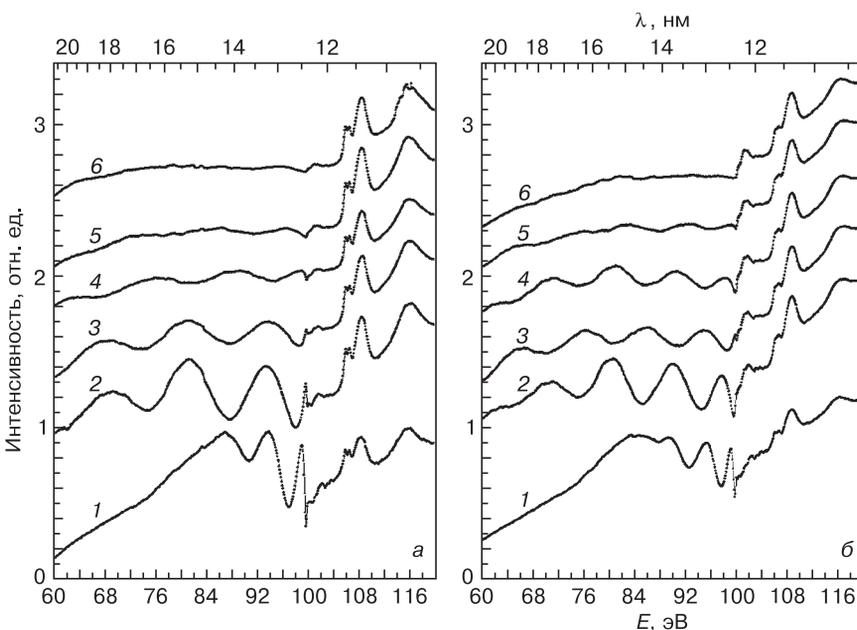


Рис. 5. XANES  $SiL_{2,3}$ -спектры образца КНИ с растянутым (а) и нерастянутым (б) слоем кремния при различных углах скольжения  $\theta$  СИ в широком диапазоне энергий:  
 1 —  $\theta = 5^\circ$ ; 2 —  $13^\circ$ ; 3 —  $17^\circ$ ; 4 —  $19^\circ$ ; 5 —  $25^\circ$ ; 6 —  $60^\circ$

атомов германия в его кристаллическую решетку происходит уменьшение ширины запрещенной зоны.

Как следует из рис. 3 и 4, в области  $E_c$  изменяется наклон в нарастании плотности состояний, что соответствует изменению кривизны дисперсионной кривой в направлении  $\Delta$ . Кроме того, на рис. 3 можно отметить «затягивание» плотности разрешенных состояний в запрещенную зону ниже  $E_c$ , т. е. появление в запрещенной зоне кремния разрешенных локализованных состояний.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в структуре КНИ с растянутым слоем кремния в результате увеличения параметра решетки в латеральном направлении структуры происходит перестройка энергетического спектра и плотности состояний как в валентной зоне, так и в зоне проводимости. Кроме того, в напряженном растянутом кремнии, вблизи потолка валентной зоны  $E_v$  и дна зоны проводимости  $E_c$  наблюдаются «хвосты» плотности локализованных состояний, возможно, обусловленные флуктуациями межатомных расстояний, углов связей Si—Si и соответствующих атомных потенциалов. Ранее [4] на структуре КНИ с растянутым слоем кремния было обнаружено формирование стоячей волны в предкраевой области излучения спектра XANES. Поэтому для структуры с нерастянутым слоем кремния провели подобные исследования  $SiL_{2,3}$ -спектра XANES в широком диапазоне углов и энергий (рис. 5).

Как видно из рис. 5, в структуре КНИ с нерастянутым слоем кремния при углах скольжения СИ  $\theta < 21^\circ$  обнаруживается образование стоячих рентгеновских волн с длиной волны  $\lambda \sim 12 \div 20$  нм с плавными колебаниями интенсивности поля, как и в КНИ с растянутым слоем кремния [4, 12]. Возможность образования стоячей рентгеновской волны и рентгеновского волновода в структуре «пленка-подложка» впервые была показана в работе [13]. Изменение угла скольжения  $\theta$  на  $\sim 2^\circ$  (см. рис. 5) также приводит к смене максимума интенсивности электромагнитного поля СИ на поверхности структуры на минимум.

### Заключение

Установлено, что в случае КНИ с растянутым слоем кремния происходит перестройка энергетического спектра и плотности состояний как в валентной зоне вблизи точек  $L_{1V}$  и  $L'_{2V}$ , так и в зоне проводимости вблизи  $E_c$ , особенно заметная по первой производной  $dI/dE$  и обусловленная изменениями параметров кристал-

лической решетки напряженного слоя кремния и как следствие флуктуациями кристаллического потенциала. Показано, что вне зависимости от наличия или отсутствия напряжения в нанослое кремния структур КНИ происходит формирование стоячих рентгеновских волн СИ с длиной волны  $\lambda \sim 12 \pm 20$  нм. Изменение угла скольжения СИ примерно на  $2^\circ$  приводит к смене фазы электромагнитного поля на противоположную.

#### Библиографический список

1. Суворов, А. Л. Технологии структур кремний–на–изоляторе / А. Л. Суворов, Б. Ю. Богданович, А. Г. Залужный, В. И. Графутин, В. В. Калугин, А. В. Нестерович, Е. П. Прокопьев, С. П. Тимошенко, Ю. А. Чаплыгин. – М.: МИЭТ, 2004. – 408 с.
2. Lee, J. W. Effects of buried oxide stress on thin-film silicon-on-insulator metal-oxide-semiconductor field-effect transistor / J. W. Lee, M. H. Nam, J. H. Oh, J. W. Yang, W. C. Lee, H. K. Kim, M. R. Oh, Y. H. Koh // Appl. Phys. Lett. – 1998. – V. 72, N 6. – P. 677–679.
3. Бир, Г. Л. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках / Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус. – М.: Наука, 1972. – 584 с.
4. Домашевская, Э. П. Интерференция синхротронного излучения перед краем поглощения кремния в структурах кремний–на–изоляторе / Э. П. Домашевская, В. А. Терехов, С. Ю. Турищев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 2. – С. 42–50.
5. Kasrai, M. Sampling depth of total electron and fluorescence measurements in Si L- and K-edge absorption spectroscopy / M. Kasrai, W. N. Lennard, R. W. Brunner, G. M. Bancroft, J. A. Bardwell, K. H. Tan // Appl. Surf. Sci. – 1996. – V. 99, N 4. – P. 303–312.
6. Зимкина, Т. М. Ультратонкая рентгеновская спектроскопия / Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1971. – 132 с.
7. Румш, М. А. К вопросу о применении вторичноэлектронных умножителей для изучения мягких рентгеновских спектров / М. А. Румш, А. П. Лукирский, В. Н. Щемелев // Изв. АН СССР. Сер. Физ. – 1961. – Т. 25, № 8. – С. 1060–1065.
8. Филатова, Е. О. Спектроскопия зеркального отражения и рассеяния мягкого рентгеновского излучения поверхностями твердых тел: дисс. ... д-ра физ.-мат. н. – СПб., 2000. – 374 с.
9. Chelikowsky, J. Calculated valence-band densities of states and photoemission spectra of diamond and zinc-blende semiconductors / J. Chelikowsky, D. J. Chadi, M. L. Cohen // Phys. Rev. B. – 1973. – V. 8, N 6. – P. 2786–2794.
10. Chelikowsky, J. R. Electronic structure of silicon / J. R. Chelikowsky, M. L. Cohen // Phys. Rev. B. – 1974. – V. 10, N 12. – P. 5095–5107.
11. Euaruksakul, C. Relationships between strain and band structure in Si(001) and Si(110) nanomembranes / C. Euaruksakul, F. Chen, B. Tanto, C. S. Ritter, D. M. Paskiewicz, F. J. Himpsel, D. E. Savage, Zheng Liu, Yugui Yao, Feng Liu, M. G. Lagally // Ibid. – 2009. – V. 80. – P. 115323.
12. Andreeva, M. A. Interference phenomena of synchrotron radiation in TEY spectra for silicon-on-insulator structure / M. A. Andreeva, E. P. Domashevskaya, E. E. Odintsova, V. A. Terekhov, S. Yu. Turishchev // J. Synchrotron Radiation. – 2012. – V. 19, iss. 4. – P. 609–618.
13. Zheludeva, S. I. The role of film thickness in the realization of X-ray waveguide effects at total reflection / S. I. Zheludeva, M. V. Kovalchuk, N. N. Novikova, A. N. Sosphenov // Adv. X-ray Chem. Anal. Jpn. – 1995. – V. 26s. – P. 181–186.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы», а также частично при поддержке NSF гранта To. DMR-0537588 (The Synchrotron Radiation Center, University Of Wisconsin-Madison).

Статья поступила в редакцию 18 октября 2012 г.

ISSN 1609-3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 2, pp. 81–86.

### Peculiarities of Electronic Structure of Silicon-on-Insulator Structures and Their Interaction with Synchrotron Radiation

Vladimir Andreevich Terekhov<sup>1</sup> — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, (ftt@phys.vsu.ru); Dmitrii Nikolaevich Nesterov<sup>1</sup> — Post-graduate Student; Evelina Pavlovna Domashevskaya<sup>1</sup> — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor; Sergey Yurievich Turishchev<sup>1</sup> — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher; Gennadii Nikolaevich Kamaev<sup>2</sup> — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (kamaev@isp.nsc.ru); Aleksandr Kharitonovich Antonenko<sup>2</sup> — Leading Engineer

<sup>1</sup>Voronezh State University,

1 Universitetskaya Sq., Voronezh 394006, Russia

<sup>2</sup>Institute of Semiconductor Physics,

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 13 Lavrentieva Ave., Novosibirsk 630090, Russia

**Abstract.** Structures with strained and unstrained silicon layers were studied by ultrasoft X-ray emission spectroscopy and X-ray absorption near edge structure spectroscopy with the use of synchrotron radiation techniques the SOI (silicon-on-insulator). Analysis of X-ray data has shown a noticeable transformation of the electron energy spectrum and local partial density of states distribution in valence and conduction bands in the strained silicon layer of the SOI structure. USXES Si  $L_{2,3}$  spectra analysis revealed a decrease of the distance between the  $L'_{2v}$  и  $L_{1v}$  points in the valence band of the strained silicon layer as well as a shift of the first two maxima of the XANES first derivation spectra to the higher energies with respect to conduction band bottom  $E_c$ . At the same time the X-ray standing waves of synchrotron radiation ( $\lambda \sim 12$ –20 nm) are formed in the silicon-on-insulator structure with and

without strains of the silicon layer. Moreover the synchrotron radiation grazing angle  $\theta$  changing by  $2^\circ$  leads to a change of the electromagnetic field phase to the opposite.

**Keywords:** electronic structure, silicon-on-insulator, strained silicon, ultrasoft X-ray spectroscopy, synchrotron radiation.

#### References

1. Suvorov A. L., Bogdanovich B. Yu., Zaluzhnyi A. G., Grafutin V. I., Kalugin V. V., Nesterovich A. V., Prokop'ev E. P., Timoshenkov S. P., Chaplygin Yu. A. *Tekhnologii struktur kremnii-na-izolyatore* [Technology silicon-on-insulator]. Moscow: MIET, 2004. 408 p. (In Russ.)
2. Lee J. W., Nam M. H., Oh J. H., Yang J. W., Lee W. C., Kim H. K., Oh M. R., Koh Y. H. Effects of buried oxide stress on thin-film silicon-on-insulator metal-oxide-semiconductor field-effect transistor. *Appl. Phys. Lett.* 1998, vol. 72, no. 6, pp. 677–679.
3. Bir G. L., Pikus G. E. *Simmetriya i deformatsionnye efekty v poluprovodnikakh* [Symmetry and Deformation Effects in Semiconductors]. Moscow: Nauka, 1972. 584 p. (In Russ.)
4. Domashevskaya E. P., Terekhov V. A., Turishchev S. Yu. Interference of synchrotron radiation to the absorption edge of silicon in silicon-on-insulator. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neutronnye issledovaniya = Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* 2011, no. 2, pp. 42–50. (In Russ.)
5. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. Sampling depth of total electron and fluorescence measurements in Si L- and K-edge absorption spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* 1996, vol. 99, no. 4, pp. 303–312.

6. Zimkina T. M., Fomichev V. A. *Ul'tramyagkaya rentgenovskaya spektroskopiya* [Ultrasoft X-ray spectroscopy]. Leningrad: Leningrad State University, 1971. 132 p. (In Russ.)

7. Rumsh M. A., Lukirskii A. P., Shchemelev V. N. On the question of the application of vtorichnoelektronnykh multipliers for the study of soft X-ray spectra. *Math. USSR Academy of Sciences. Ser. Nat.* 1961, vol. 25, no. 8, pp. 1060—1065. (In Russ.)

8. Filatov E. O. *Spektroskopiya zerkal'nogo otrazheniya i rasseyaniya myagkogo rentgenovskogo izlucheniya poverkhnostyami tverdykh tel* [Spectroscopy specular reflection and scattering of soft X-ray solid surfaces]: Diss. ... Doctor of Physics and Mathematics. S.-Pb., 2000. 374 p. (In Russ.)

9. Chelikowsky J., Chadi D. J., Cohen M. L. Calculated valence-band densities of states and photoemission spectra of diamond and zinc-blende semiconductors. *Phys. Rev. B.* 1973, vol. 8, no. 6, pp. 2786—2794.

10. Chelikowsky J. R., Cohen M. L. Electronic structure of silicon. *Phys. Rev. B.* 1974, vol. 10, no. 12, pp. 5095—5107.

11. Euaruksakul C., Chen F., Tanto B., Ritz C. S., Paskiewicz D. M., Himpel F. J., Savage D. E., Liu Zheng, Yao Yugui, Liu

Feng, Lagally M. G. Relationships between strain and band structure in Si(001) and Si(110) nanomembranes. *Phys. Rev. B.* 2009, vol. 80, pp. 115323.

12. Andreeva M. A., Domashevskaya E. P., Odintsova E. E., Terekhov V. A., Turishchev S. Yu. Interference phenomena of synchrotron radiation in TEY spectra for silicon-on-insulator structure. *J. Synchrotron Radiation.* 2012, vol. 19, iss. 4, pp. 609—618. DOI: 10.1107/S0909049512022844

13. Zheludeva S. I., Kovalchuk M. V., Novikova N. N., Sosphenov A. N. The role of film thickness in the realization of X-ray waveguide effects at total reflection. *Adv. X-ray Chem. Anal. Jpn.* 1995, vol. 26s, pp. 181—186.

**Acknowledgements.** *This work was supported by the Federal Target Program «Scientific and pedagogical personnel of innovative Russia in 2009—2013», and supported in part by NSF Grant To. DMR-0537588 (The Synchrotron Radiation Center, University Of Wisconsin-Madison).*

Received October 18, 2012

УДК 537.323:621.315.592

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И РАЗМЕРНЫХ СВОЙСТВ СПИННИНГОВАННЫХ ПОРОШКОВ $p$ - $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , СКОМПАКТИРОВАННЫХ ГОРЯЧИМ ВАКУУМНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ И ИСКРОВЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ

© 2014 г. А. А. Мельников<sup>1,2</sup>, В. Г. Костишин<sup>1</sup>, С. А. Кичик<sup>2</sup>, В. В. Аленков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия,

<sup>2</sup>ООО НПО «Кристалл», ул. Станционная, д. 45-Б, Королев, Московская обл., 141060, Россия

Получены порошки термоэлектрического материала  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$   $p$ -типа проводимости методом спиннингования расплава (сверхбыстрой закалки из жидкого состояния). Определены их структурные и размерные характеристики. Установленная кристаллографическая группа и параметры решетки порошкового материала соответствуют материалу  $p$ - $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , закristализованному в равновесных условиях, что свидетельствует об идентичности их кристаллической структуры. Из порошков методами горячего вакуумного прессования и искрового плазменного спекания скомпактированы образцы. Установлено, что при компактировании спиннингованных порошков  $p$ - $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  возможно возникновение частичной аксиальной текстуры [001], направленной вдоль оси приложения давления. Электрофизические и термоэлектрические свойства образцов измерены в направлении, перпендикулярном к оси приложения давления, в диапазоне температур 100—700 К. Показано, что образцы, приготовленные указанными методами, обладают низкой теплопро-

водностью, сохраняя при этом значения электропроводности и коэффициента Зеебека, сравнимые с аналогичными величинами для традиционных закristализованных материалов. За счет этого термоэлектрическая эффективность  $ZT$  достигает значений 1,05—1,15 при 330—

350 К, что говорит о высокой перспективности применения указанных технологий.

**Ключевые слова:** термоэлектричество, спиннингование, спиннингованные порошки, теллуриды висмута и сурьмы, искровое плазменное спекание.

### Введение

Термоэлектричество в последнее время вызывает все больший интерес как альтернативный способ преобразования тепловой энергии в электрическую и наоборот. Расширение области применения термоэлектрических материалов связано с увеличением безразмерной величины термоэлектрической эффективности  $ZT$ , равной

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — коэффициент Зеебека, В/К;  $\sigma$  — удельная электропроводность,  $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ;  $\kappa$  — удельная теплопроводность,  $\text{Вт} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $T$  — температура материала, К.

Научные исследования, направленные на увеличение термоэлектрической эффективности, ведут в направлениях как опти-

**Мельников Андрей Андреевич**<sup>1,2</sup> — аспирант(1), ведущий специалист(2); **Костишин Владимир Григорьевич**<sup>1</sup> — доктор физ.-мат. наук, доцент, заведующий кафедрой; **Кичик Сергей Александрович**<sup>2</sup> — ведущий специалист; **Аленков Владимир Владимирович**<sup>2</sup> — генеральный директор.