

ФОРМИРОВАНИЕ ЗАГЛУБЛЕННЫХ В КРЕМНИИ НАНОКРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИЛИЦИДОВ ЖЕЛЕЗА И ХРОМА

Р.И. Баталов¹⁾, Р.М. Баязитов¹⁾, В.И. Нуждин¹⁾, В.А. Шустов¹⁾, Н.Г. Галкин²⁾,
К.Н. Галкин²⁾, Е.А. Чусовитин²⁾, П.И. Гайдук³⁾

¹⁾Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, Казань, Россия

²⁾Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, Россия

³⁾Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,

тел. +7-843-231-9102, e-mail: batalov@kfti.knc.ru

В работе изучена низкотемпературная (до 100 К) ИК-фотолюминесценция и температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС тройных гетероструктур с нанокристаллами дисилицида железа и хрома, полученных методами ионной имплантации и молекулярно-лучевой эпитаксии. Для рекристаллизации слоев кремния, имплантированных ионами металлов (Fe^+ , Cr^+), и синтеза силицидных нанокристаллов использовался импульсный отжиг наносекундными лазерными или ионными пучками. Методами Резерфордского обратного рассеяния, рентгеновской дифракции и электронной микроскопии изучено глубинное распределение атомов металлов, микроструктура и фазовый состав кремниевых образцов.

Введение

Среди небольшого числа полупроводниковых силицидов металлов дисилициды железа и хрома ($\beta\text{-FeSi}_2$, CrSi_2) привлекают наибольшее внимание на протяжении последних 20 лет. Благодаря ряду физико-химических свойств указанные материалы являются перспективными для создания новых излучателей света, фото- и термоэлектрических преобразователей на основе кремния [1]. Одним из методов получения заглубленных в кремнии слоев силицидов железа и хрома является высокоэнергетичная ($E > 400$ кэВ) ионная имплантация с последующим длительным термическим отжигом [2, 3].

Альтернативным методом создания заглубленных силицидных слоев может быть комбинирование низкоэнергетичной ионной имплантации ($E < 50$ кэВ) и молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) кремния на имплантированных слоях. В результате такого процесса получают тройные гетероструктуры $\text{Si/FeSi}_2/\text{Si}$ ($\text{Si/CrSi}_2/\text{Si}$), в которых слой силицида скрыт под эпитаксиальным слоем кремния [4, 5]. Однако для проведения МЛЭ необходима тщательная подготовка поверхности после ионной имплантации, что может быть достигнуто путем импульсного наносекундного отжига, характеризующегося эффективным устранением ростовых дефектов [6]. В данной работе рассматриваются особенности формирования тройных гетероструктур и исследуются их люминесцентные и термоэлектрические свойства.

Эксперимент

Имплантация монокристаллических пластин кремния n - и p -типа проводимости проводилась ионами Fe^+ и Cr^+ с энергией $E = 40$ кэВ и дозами $\Phi = 6 \times 10^{15}$ – 6×10^{16} см^{-2} . После имплантации образцы кремния подвергались импульсному лазерному отжигу (ИЛО) излучением рубинового лазера ($\lambda = 0.69$ мкм, $\tau = 80$ нс, $W = 1.4$ – 2.2 Дж/см²), либо импульсной ионной обработке (ИИО) сильноточными ионными пучками (C^+ , H^+ , $E = 300$ кэВ, $\tau = 50$ нс, $W = 1.0$ – 1.5 Дж/см²). При

ИИО доза вводимых ионов углерода и водорода не превышала 10^{14} см^{-2} .

Распределение по глубине имплантированных атомов Fe и Cr, а также состояние матрицы кремния до и после импульсных воздействий изучалось методом Резерфордского обратного рассеяния (ROP). Морфология поверхности имплантированного кремния и его микроструктура изучались методами атомно-силовой и электронной микроскопии. Фазовый состав слоев исследовался методом рентгеновской дифракции в скользящих лучах. Измерения фотолюминесценции (ФЛ) в ближней ИК-области ($\lambda = 1.0$ – 1.7 мкм) проводились при температурах $T = 5$ – 100 К с помощью излучения неодимового лазера ($\lambda = 532$ нм, 20 мВт). Измерения температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС (Зеебека) проводились в вакууме ($\sim 10^{-2}$ Торр) в интервале температур 300–500 К.

Результаты и их обсуждение

Ранее нами были установлены основные закономерности жидкофазного формирования силицидов железа в процессе импульсных воздействий лазерными или ионными пучками на слои кремния, имплантированные ионами железа. К таковым относятся вытеснение к поверхности (сегрегация) внедренной примеси железа при невысоких дозах имплантации ($\Phi < 5 \times 10^{16}$ см^{-2}) и ее диффузионное перераспределение вглубь кремния при высоких дозах легирования, а также образование ячеистых структур (ячейки монокристаллического кремния с силицидными стенками). Сегрегация железа к поверхности и образование бездефектных ячеистых структур связаны с низкой растворимостью Fe в Si ($\sim 10^{16}$ см^{-3}) и высокими скоростями кристаллизации (~ 1 – 5 м/с) при импульсных воздействиях. Ячеистые структуры являются термически нестабильными образованиями, которые распадаются при дополнительной термообработке свыше 600 °С, что сопровождается формированием ориентированных преципитатов $\beta\text{-FeSi}_2$ с размерами 30–150 нм (рис. 1). Имплантированные слои кремния, подвергнутые

ИИО, обладают низкой шероховатостью поверхности ($RMS < 1.5$ нм) и низким уровнем дефектности, позволяющим наращивать на них эпитаксиальные слои кремния методом МЛЭ для создания тройных гетероструктур Si/ β -FeSi₂/Si.

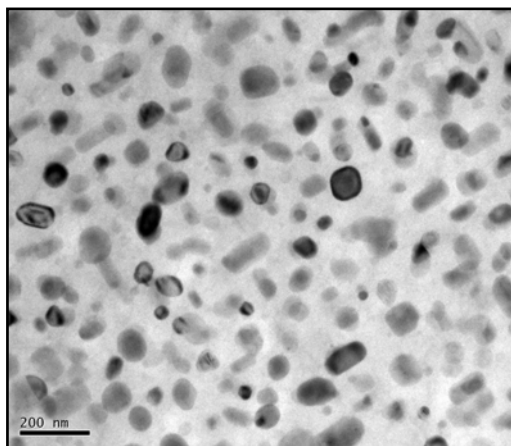


Рис. 1. ПЭМ-изображение имплантированного Si после ИИО (1.5 Дж/см²) и ТО (800°C/20 мин).

Перед эпитаксиальным наращиванием пленки кремния поверхность образцов подвергалась очистке в условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 10^{-10}$ Торр) при температуре 850 °C. Рост эпитаксиальной пленки Si толщиной 300-1500 нм проводился при температуре подложки 700-750 °C. Установлено, что эпитаксиальный режим роста сохранялся только для невысоких доз имплантации ($\Phi \leq 10^{16}$ см⁻²), тогда как при повышенных дозах имплантации пленка получалась поликристаллической, а при минимальных толщинах (менее 500 нм) была несплошной.

ФЛ-измерения гетероструктур Si/ β -FeSi₂/Si при температуре $T = 5$ К показали зависимость формы и интенсивности сигналов в области $\lambda = 1400$ -1650 нм от режимов имплантации и отжига (рис. 2). Так, в образце, легированном низкой дозой ионов Fe⁺ ($\Phi = 10^{16}$ см⁻²), наблюдается интенсивная несимметричная полоса ФЛ с максимумом при 1550 нм (0.8 эВ) и выступами с обеих сторон пика. Полоса ФЛ высокодозного образца ($\Phi = 6 \times 10^{16}$ см⁻²) имеет более симметричную форму с максимумом при 1535 нм (0.808 эВ). Подгонка спектров ФЛ позволила разделить вклады в сигнал дислокаций несоответствия (линии D1 и D2 – 0.81 эВ и 0.86 эВ) и преципитатов β -FeSi₂ (линия 0.79 эВ)[4].

Появление вклада от дислокаций в спектрах ФЛ гетероструктур Si/ β -FeSi₂/Si связано с зарождением и прорастанием дислокаций от поверхности имплантированного слоя в выращенную пленку кремния в процессе МЛЭ. Присутствие дислокаций подтверждалось данными электронной микроскопии (не показаны). С ростом дозы имплантации растут размеры преципитатов, что приводит к росту плотности дислокаций в выращиваемой пленке кремния. В этом случае вклад от преципитатов минимизируется. Исследования температурной зависимости спектров ФЛ в

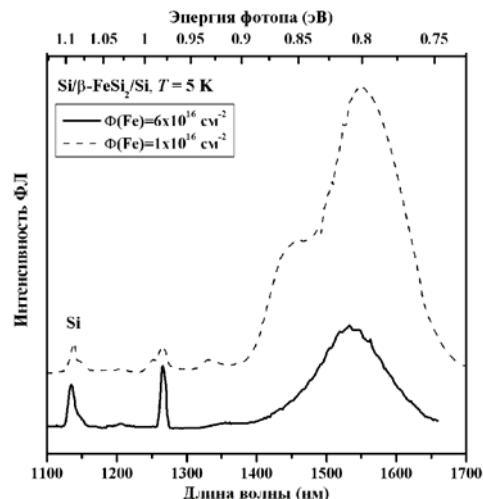


Рис. 2. Спектры ФЛ гетероструктур Si/ β -FeSi₂/Si, полученных для двух доз имплантации ионов Fe⁺.

области $T = 5$ -120 К показали, что сигнал в области 1.4-1.6 мкм сохранялся до температур около 100 К, что связано с превалированием безызлучательных процессов с ростом температуры образца. Очевидно, что требуются дальнейшие эксперименты по оптимизации роста гетероструктур с целью подавления вклада дислокаций.

Другой полупроводниковый силицид – CrSi₂ был синтезирован в виде тонкого приповерхностного слоя, состоящего из преципитатов, путем имплантации кремния ионами Cr⁺ с последующей ИИО. СЭМ-измерения показали образование мелких зерен с размерами ~ 100 нм, которые по данным электронного микроанализа обладают повышенным содержанием Cr, что указывает на формирование силицида хрома. Образование поликристаллического CrSi₂ подтверждалось данными рентгеновской дифракции в скользящих лучах [5]. Исследование глубинного распределения атомов Cr в Si в результате импульсных воздействий, а также микроструктуры слоя показали большую схожесть с поведением атомов железа в кремнии, т.е. в спектрах POP также наблюдалась сегрегация Cr к поверхности, отсутствие канализования пучка в области пика Cr, свидетельствующие о его межузельном положении в решетке кремния, а также образование ячеистых структур, которые трансформировались в преципитаты CrSi₂ в процессе термоотжига (800 °C/20 мин). Рост гетероструктур Si/CrSi₂/Si проводился путем заравнивания слоя CrSi₂ пленкой Si толщиной 100 нм при температуре 700 °C. При данной толщине выращенная пленка Si получалась несплошной, однако ее структура была эпитаксиальной при низкой дозе ионов Cr⁺ и поликристаллической при высокой дозе [5].

Измерения ФЛ гетероструктур Si/CrSi₂/Si с различным содержанием хрома проводились при криогенных температурах в ближней ИК-области ($\lambda = 1$ -1.7 мкм). Образец, легированный невысокой дозой ионов хрома, показывал экситонную люминесценцию кремния с максимумом на длине волны $\lambda = 1.13$ мкм и слабую полосу на длине волны 1.53 мкм при температуре 5 К. В то же

время повышение дозы имплантации в 6 раз приводило к значительному росту интенсивности длинноволновой полосы, которая сохранялась до температур выше 100 К. Очевидно, что природой люминесценции в области 1.5-1.6 мкм не могут быть преципитаты CrSi_2 , ширина запрещенной зоны которых $E_g \sim 0.35$ эВ. Учитывая форму полосы ФЛ, ее дозовую зависимость и положение ее максимума, можно утверждать, что ее природа связана с дислокациями (линия D1), зародившимися у верхней границы раздела гетероструктуры.

Поскольку CrSi_2 представляет интерес для термоэлектрических преобразователей, в данной работе изучалась температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС (Зеебека) в области 300-500 К (рис. 3).

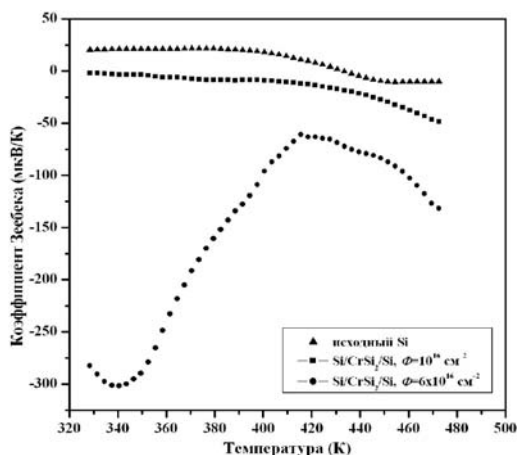


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента Зеебека для исходного Si и гетероструктур Si/CrSi₂/Si с различным содержанием хрома.

Из рис. 3 видно, что температурные кривые исходного кремния и гетероструктуры Si/CrSi₂/Si с малым содержанием хрома близки друг к другу. В

то же время повышение содержания хрома в образце в 6 раз приводит к резкому изменению значений до -300 мкВ/К для температуры 340 К. Плотность дислокаций в данном образце.

Отметим, что указанная величина коэффициента термо-ЭДС сопоставима со значениями, характерными для монокристаллов CrSi_2 . Природа повышенной величины термо-ЭДС пока не ясна, возможными причинами может являться размерный эффект, а также высокая

Выводы

В работе рассмотрено формирование тройных гетероструктур на основе силицидов железа и хрома методами ионной имплантации, импульсного отжига и МЛЭ. Установлены характерные особенности жидкофазного формирования силицидов, заключающиеся в сегрегации металлов к поверхности кремния и образовании ячеистых структур, трансформирующихся в силицидные преципитаты при дополнительной термообработке. Установлены оптимальные содержания атомов железа и хрома в образцах, при которых наблюдается интенсивная фотолюминесценция в области длин волн 1.5-1.6 мкм и повышенная величина коэффициента Зеебека.

Список литературы

1. Borisenko V. Semiconducting Silicides.- Berlin: Springer-Verlag, 2000.- 346 p.
2. Leong D., Harry M., Reeson K.J., Homewood K.P. // Nature.- 1997.- 387.- P. 686.
3. White A.E., Short K.T., Eaglesham D.J. // Appl. Phys. Lett.- 1990.- 56.- P.1260.
4. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А. и др. // ЖТФ.- 2008.- 78.- С. 84.
5. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Галкин К.Н. и др. // ЖТФ.- 2010.- 80.- С. 122.
6. Девуреченский А.В., Качурин Г.А., Нудеев Е.В., Смирнов Л.С. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов.- М.: Наука, 1982.- 208 с.

FORMATION OF BURIED NANOCRYSTALS OF SEMICONDUCTING SILICIDES OF IRON AND CHROMIUM IN SILICON

R.I. Batalov¹⁾, R.M. Bayazitov¹⁾, V.I. Nuzhdin¹⁾, V.A. Shustov¹⁾,
N.G. Galkin²⁾, K.N. Galkin²⁾, E.A. Chusovitin²⁾, P.I. Gaiduk³⁾

¹⁾Kazan Physical-Technical Institute of RAS, Kazan, Russia

²⁾Institute for Automation and Control Processes of Ras, Vladivostok, Russia

³⁾Belarussian State University, Minsk, Belarus

Tel. +7-843-231-9102, E-mail: batalov@kfti.knc.ru

In this work the low-temperature (up to 100 K) infrared photoluminescence and temperature dependence of Seebeck coefficient of triple heterostructures with nanocrystals of iron and chromium disilicides obtained by ion implantation and molecular-beam epitaxy were studied. In order to crystallize silicon layers implanted by metal ions (Fe^+ , Cr^+) and to synthesize silicide nanocrystals the pulsed annealing by nanosecond laser and ion beams was used. By means of Rutherford backscattering, X-ray diffraction and electron microscopy methods the depth distribution of metal atoms, microstructure and phase composition of silicon samples were investigated.