

На правах рукописи

Чусовитин Евгений Анатольевич

**Формирование и свойства наногетероструктур на
основе кремния и дисилицида железа**

01.04.10 – Физика полупроводников

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук



Владивосток
2009

Работа выполнена в Институте автоматике и процессов управления
Дальневосточного отделения РАН.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор

Галкин Николай Геннадьевич

Научный консультант: доктор физико-математических наук

Баязитов Рустэм Махмудович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук

Плюснин Николай Иннокентьевич

кандидат физико-математических наук, доцент

Пустовалов Евгений Владиславович

Ведущая организация:

Институт материаловедения Хабаровского
научного центра Дальневосточного отделения
РАН, г. Хабаровск

Защита состоится 3 ноября 2009 г. в 12 часов на заседании диссертационного
совета Д 005.007.02 по адресу:

690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5, ИАПУ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале библиотеки Института
автоматики и процессов управления ДВО РАН по адресу:

690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5.

Автореферат разослан 29 сентября 2009 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 005.007.02,

кандидат технических наук, доцент

Гамаюнов Е.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность темы. Одной из проблем кремниевой электроники является отсутствие эффективной излучающей свет структуры, которую можно было бы создать в едином технологическом процессе с обычными элементами интегральных схем. Гетероструктуры на основе встроенных в кремний преципитатов или нанокристаллов прямозонного материала могут помочь в решении этой проблемы. Одно из наиболее интересных соединений для создания подобного рода структур – это полупроводниковый дисилицид железа β -FeSi₂, поскольку ширина его запрещённой составляет около 0,8 эВ, что близко к минимуму поглощения в кварцевом оптоволокне. К тому же, дисилицид железа нетоксичен, устойчив к температурным воздействиям (до 930 °С) и может расти на поверхности Si(100). Кроме применения β -FeSi₂ в оптоэлектронике, возможно также создание на его основе термоэлектрических преобразователей. В зависимости от типа легирующей примеси для β -FeSi₂ удавалось получить значения термоэдс от 250 до -280 мкВ/К в области температур 400 – 500 К [1, 2]. В настоящий момент, наиболее популярными методами получения встроенных кристаллитов β -FeSi₂ является ионная имплантация [3, 4] и реактивная эпитаксия [5, 6] с последующей молекулярно-лучевой эпитаксией покрывающего кремниевого слоя. Каждый из этих методов имеет свои преимущества. В случае реактивной эпитаксии, в кремниевую подложку практически не вносятся дефекты, а значит, не нужен продолжительный высокотемпературный отжиг для рекристаллизации кремния, кроме того, есть возможность создания многослойных структур. Однако подавляющее большинство работ посвящено осаждению больших порций Fe (в основном более 3 нм), при этом формируются крупные кристаллиты β -FeSi₂ с размерами 100 нм и более. Большое несоответствие решёток кремния и β -FeSi₂ (минимум 1,5% для поверхности Si(100) [7]) приводит к тому, что крупные кристаллиты встраиваются в решётку кремния с дефектами, что нежелательно для светоизлучающих структур, поскольку приводит к уменьшению интенсивности излучения. Тем не менее, в литературе не встречается попыток получить нанокристаллы β -FeSi₂ с размерами менее 50 нм путём осаждения малых порций железа (0,1 – 0,2 нм) и замены реактивной эпитаксии на твёрдофазную эпитаксию или их сочетание. Кроме того, не были изучены формирование, структура и оптические свойства многослойных структур, содержащих нанокристаллы β -FeSi₂ с размерами менее 50 нм.

Что же касается ионной имплантации, то стоит отметить её более низкую себестоимость, по сравнению с реактивной эпитаксией, и возможность получения сразу встроенных в кремний слоёв кристаллитов β -FeSi₂. Однако в данном случае необходима рекристаллизация повреждённого в результате имплантации кремниевого приповерхностного слоя. Если для этого использовать высокотемпературный (до 900 °С) и длительный (до 20 часов) отжиг, то в результате получим существенное ухудшение параметров приборных структур за счет интенсивной диффузии примесей

в кремний, включая атомы железа. Преодолеть подобные ограничения позволяют импульсные ионные обработки (ИИО) слоев кремния имплантированных низкоэнергетическими (около 40 кэВ) ионами Fe^+ [8]. Малая энергия ионов Fe^+ не позволяет им проникнуть в подложку на глубину более 100 нм, поэтому для создания *p-n* перехода и уменьшения влияния поверхности требуется вырастить поверх такой структуры эпитаксиальный слой кремния. Однако исследования в этом направлении ранее не проводились.

Таким образом, изучение формирования нанокристаллов $\beta\text{-FeSi}_2$ путём осаждения малых порций железа методами твёрдофазной и реактивной эпитаксии, и исследование эпитаксии слоёв кремния на имплантированных ионами железа кремниевых подложках являются актуальными задачами физики полупроводников.

Обоснование выбора материалов Выбор кремния и железа в качестве материалов для формирования кремниевых наногетероструктур обусловлен тем, что железо при определённых условиях вступает в реакцию с кремнием и формирует полупроводниковый дисилицид железа $\beta\text{-FeSi}_2$, который обладает перспективными оптическими и термоэлектрическими свойствами. Кроме того, кремний и железо являются широко распространёнными, недорогими и абсолютно не токсичными материалами, а условия формирования $\beta\text{-FeSi}_2$ вполне совместимы с кремниевой технологией, что может позволить внедрить приборы на основе $\beta\text{-FeSi}_2$ в уже существующие техпроцессы создания полупроводниковых приборов.

Цель диссертационной работы – установить закономерности формирования монокристаллических наногетероструктур $\text{Si}/\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ со встроенными нанокристаллами и преципитатами полупроводникового дисилицида железа при использовании сверхвысоковакуумных методов роста и ионной имплантации.

Основные задачи диссертационной работы

1. Исследовать влияния скорости осаждения, методов осаждения железа и величины его покрытия на формирование наноразмерных островков дисилицида железа, их размеры, плотность и фазовый состав на атомарно-чистой поверхности $\text{Si}(100)2\times 1$.
2. Установить оптимальную температуру роста кремния поверх наноразмерных островков дисилицида железа на $\text{Si}(100)$ и определить минимальную толщину кремния для полного встраивания нанокристаллов дисилицида железа.
3. Исследовать влияние методов формирования наноразмерных островков и их размеров на встраивание нанокристаллов в кремниевую матрицу и установить их ориентационные соотношения.
4. Исследовать взаимосвязи структуры, оптических и электрических свойств наногетероструктур $\text{Si}/\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}(100)$ (в том числе многослойных) со встроенными нанокристаллами дисилицида железа.
5. Исследовать влияние дозы имплантации железа и импульсного ионного отжига на формирование преципитатов дисилицида железа в кремнии,

сверхвысоковакуумную очистку, эпитаксиальный рост покрывающих слоев кремния и процессы фотолюминесценции.

Научная новизна работы

1. Впервые обнаружено, что осаждение малых порций железа (0,2 нм) с последующим длительным (20 минут) отжигом при температуре 630 °С обеспечивает формирование наноразмерных (20-30 нм) островков дисилицида железа на Si(100)2×1 с высокой плотностью (до 5×10^{10} см⁻²) и однородным распределением по поверхности подложки.
2. Обнаружено, что независимо от способа формирования наноразмерных островков дисилицида железа на Si(100)2×1, эпитаксиальный рост кремния поверх островков наблюдается при температуре 700 °С. Определена минимальная толщина слоя кремния (100 нм) необходимая для полного встраивания нанокристаллов дисилицида железа с размерами 20-50 нм в кремниевую матрицу.
3. Установлены эпитаксиальные соотношения $\beta\text{-FeSi}_2(011) \parallel \text{Si}(011)$ и $\beta\text{-FeSi}_2[100] \parallel \text{Si}[111]$ для вытянутых нанокристаллов $\beta\text{-FeSi}_2$ с размерами 20-30 нм в кремниевой подложке Si(100), и показано, что нанокристаллы округлой формы с размерами менее 10 нм являются многогранниками упруго встроенными в кремниевую решётку.
4. Доказано, что сигнал фотолюминесценции в области 0,8 эВ с энергией активации процесса затухания $E_a = 22,4 \pm 3$ мэВ обусловлен только излучательной рекомбинацией носителей заряда в нанокристаллах $\beta\text{-FeSi}_2$, сформированных методом твердофазной эпитаксии при осаждении малых порций железа (0,2 нм).
5. Установлено, что эпитаксиальный рост кремния на кремниевых подложках, имплантированных ионами железа и подвергнутых импульсному ионному отжигу, наблюдается при 700 °С после восстановления атомарно-чистой поверхности кремния в сверхвысоком вакууме и только для доз имплантации железа не более 1×10^{16} см⁻².

Практическая ценность

1. Разработаны два метода формирования наноразмерных островков дисилицида железа на Si(100) с высокой плотностью (до $\sim 5 \times 10^{10}$ см⁻²) и однородностью распределения по поверхности подложки.
2. Определены оптимальная температура (700 °С) молекулярно-лучевой эпитаксии кремния и минимальная толщина слоя (100 нм) достаточная для полного встраивания нанокристаллов $\beta\text{-FeSi}_2$ в кремниевую кристаллическую решетку.
3. Выращены эпитаксиальные многослойные и монокристалльные кремний – силицидные наногетероструктуры с высокой плотностью встроенных

нанокристаллов β -FeSi₂, которые перспективны для разработки светоизлучающих структур на кремнии.

4. В монокристаллических наногетероструктурах с равномерно распределенными по толщине нанокристаллами дисилицида железа наблюдается значительный рост (в 10-20 раз) коэффициента термоэдс по сравнению с монокристаллическим кремнием, что перспективно для создания термоэлектрических преобразователей.
5. Разработан метод создания эпитаксиальных слоев кремния на кремниевых подложках, имплантированных ионами железа и подвергнутых импульсному ионному отжигу, и определены границы его применимости по дозе имплантации.

Основные защищаемые положения

1. Твердофазная эпитаксия малых порций железа (0,2 нм) на Si(100) при температуре 630 °С позволяет получить высокую плотность наноразмерных островков дисилицида железа (до $5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$) с близкими размерами (20-30 нм) и однородным распределением по поверхности подложки, а комбинация реактивной и твердофазной эпитаксии железа и кремния с порциями по 0,2 нм приводит к формированию дисилицида железа либо островкового, либо близкого к сплошности в зависимости от температуры последнего отжига.
2. В ходе эпитаксиального роста покрывающего слоя кремния поверх наноразмерных островков дисилицида железа наблюдается движение и выход на поверхность нанокристаллов дисилицида железа. Этот процесс усиливается высокотемпературным (850 °С) отжигом.
3. Многократное повторение формирования наноразмерных островков дисилицида железа на Si(100) методом твердофазной эпитаксии Fe или комбинацией реактивной и твердофазной эпитаксии (Fe, Si) с ростом покрывающего слоя кремния методом молекулярно-лучевой эпитаксии приводит, соответственно, к созданию монокристаллических или мультислойных наногетероструктур с высокой плотностью встроенных нанокристаллов β -FeSi₂.
4. Фотолюминесценция в образцах, сформированных методом твердофазной эпитаксии, определяется только излучательной рекомбинацией в нанокристаллах β -FeSi₂ и характеризуется энергией активации процесса затухания $E_a = 22,4 \pm 3 \text{ мэВ}$.
5. Молекулярно-лучевая эпитаксия кремния при $T = 700 \text{ °С}$ на кремниевых подложках, имплантированных ионами железа с дозами до $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, с последующим импульсным ионным отжигом и низкотемпературной ($T = 850 \text{ °С}$) сверхвысоковакуумной очисткой, позволяет вырастить

эпитаксиальные гетероструктуры кремний – преципитаты β -FeSi₂ – кремний с интенсивной фотолюминесценцией.

Обоснованность и достоверность полученных результатов заключается в последовательном и корректном применении современных методов исследования поверхности и внутренней структуры твёрдых тел и их согласованности с результатами работ других исследовательских групп.

Апробация результатов работы. Результаты диссертационной работы были представлены в 2 устных и 2 стендовых докладах на международных и российских конференциях и симпозиумах (Россия, Япония, США), а также – в 7 устных докладах на всероссийских и региональных конференциях студентов и аспирантов с 2004 по 2009 годы.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 13 работ, в том числе 6 статей в журналах, входящих в перечень изданий ВАК РФ.

Личный вклад автора. Автор провёл большую часть экспериментов по созданию исследованных в данной работе образцов. Им были получены и проанализированы все данные по морфологии и большая часть данных по оптическим свойствам образцов, а также проведены все эксперименты по изучению фотолюминесцентных свойств образцов. Он участвовал в анализе и расшифровке данных просвечивающей электронной микроскопии, обсуждении и написании всех статей по теме диссертационной работы.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 166 страниц, включая 62 рисунка, 15 таблиц и список литературы из 126 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулирована цель работы и ее актуальность, определены основные задачи, указаны новизна и практическая ценность работы, изложены основные защищаемые положения и описана структура диссертации.

Первая глава представляет собой обзор литературы по методам формирования, анализу структуры и фотолюминесцентным (ФЛ) свойствам кремния со встроенными слоями и нанокристаллами полупроводникового дисилицида железа.

Формирование преципитатов железа в кремнии методом ионного легирования заключается в облучении очищенной поверхности кремния пучком ионов Fe⁺ с энергией 40 – 350 кэВ и дозой от 10¹⁵ до 10¹⁷ см⁻² [3, 4, 8]. При этом подложка может подогреваться, для предотвращения аморфизации имплантированного слоя кремния (250 – 300 °С), а может поддерживаться при комнатной температуре. После процесса имплантации необходим длительный высокотемпературный отжиг: 700 – 900 °С в течение 2 – 20 часов, для формирования преципитатов β -FeSi₂ и устранения дефектов в кристаллической структуре кремния [3, 9]. При изучении ПЭМ микрофотографий высокого разрешения были выделены два типа преципитатов с чётко определённым

эпитаксиальным соотношением с подложкой: маленькие, шарообразные, диаметром 15 – 20 нм расположенные в приповерхностном слое (150 – 200 нм), и большие, имеющие форму диска и расположенные на глубине соответствующей расчётной области проникновения ионов (400 – 500 нм). Последние имеют плоскую форму с преимущественной ориентацией плоскости β -FeSi₂ (101) параллельной плоскостям Si{111}. Их длина составляет 100 – 200 нм, тогда как их толщина – 20 – 30 нм [3].

Дифракционные картины выбранных областей показывают существование чётко определённого эпитаксиального соотношения между подложкой и преципитатами. Наиболее общая эпитаксия это: $(110)\beta\text{-FeSi}_2 \parallel (1\bar{1}\bar{1})\text{Si}$ с направлениями $[001]\beta\text{-FeSi}_2 \parallel [110]\text{Si}$ или $(101)\beta\text{-FeSi}_2 \parallel (1\bar{1}\bar{1})\text{Si}$ с направлениями $[010]\beta\text{-FeSi}_2 \parallel [110]\text{Si}$ [3].

Формирование захороненных в кремнии нанокристаллов β -FeSi₂ методом реактивной эпитаксии (РЭ) происходит в три этапа. Вначале, кремниевую подложку отчищают в условиях сверхвысокого вакуума (давление порядка 10^{-9} Торр), потом её нагревают до 470 °С и осаждают железо, при этом формируется плёнка β -FeSi₂. Затем, производится непродолжительный отжиг (30 мин) при 850 °С, в результате которого на поверхности формируются островки β -FeSi₂. И наконец, поверх островков эпитаксиально (температура подложки 700 °С) выращивается слой кремния толщиной около 1 мкм для полного их закрытия [5, 10, 11]. В работе [10] с помощью ПЭМ показано, что, при осаждении небольшого количества железа на подложку Si(001), после отжига на поверхности формируются протяжённые островки β -FeSi₂, а при эпитаксиальном зарастивании кремнием они собираются в шары около 100 нм в диаметре. Картины рентгеновской дифракции, полученные для всех стадий роста, указывают на то, что при эпитаксиальном росте β -FeSi₂ на Si(001), оси β -FeSi₂ [010] и [001] под действием деформации сжатия закономерно ориентируются вдоль направления Si<110> с рассогласованиями решётки, соответственно, 1,4% и 2,1%, при комнатной температуре.

В литературе до сих пор нет однозначного мнения относительно того, является ли β -FeSi₂ прямозонным полупроводником [9, 10]. Так авторы работы [9] на основании анализа спектров поглощения и ФЛ пришли к выводу, что ФЛ 1,54 мкм обусловлена непрямым межзонным переходом в β -FeSi₂. В то время как в работах [4, 8] на основании данных ИК и ФЛ спектроскопии утверждается, что сигнал при $\lambda \approx 1,56$ мкм обусловлен прямыми межзонами переходами в синтезированных преципитатах β -FeSi₂. Есть так же мнение, что β -FeSi₂ является прямозонным только в том случае, когда его решётка напряжена, т.е. когда он упруго встроен в кремниевую матрицу [12]. В работе [5] проводились исследования влияния размеров сформированных шарообразных кристаллитов β -FeSi₂ на сигнал фотolumинесценции. В результате 1,54 мкм ФЛ пик был обнаружен только для образцов с шарами β -FeSi₂ диаметром 100 нм и меньше. При больших размерах 1,54 мкм излучение отсутствовало, что очевидно связано с релаксацией решётки β -FeSi₂ и появлением глубоких уровней,

индуцированных большими кристаллами в кремнии. Таким образом, исходя из литературных данных, можно сделать вывод, что для получения интенсивной ФЛ от β -FeSi₂ необходимо создать массив небольших по размеру (20 – 50 нм) и упруго встроенных в кремниевую решётку нанокристаллов β -FeSi₂.

Во второй главе приведено краткое описание методов, использованных в данной работе, а именно – АСМ, ДМЭ, ПЭМ, оптическая спектроскопия твердых тел, фотолюминесцентная спектроскопия, зондовые методы измерения электрических параметров полупроводников, метод ионной имплантации. Приведены схемы экспериментальных установок. Описаны методы очистки образцов, схемы ростовых экспериментов и методики расчёта оптических функций тонких плёнок и энергий активации процесса затухания фотолюминесценции.

В третьей главе описываются эксперименты по изучению процессов самоформирования наноразмерных островков дисилицида железа и выращиванию эпитаксиального слоя кремния поверх них. В ходе экспериментов были апробированы три метода самоформирования наноразмерных островков дисилицида железа на Si(100)2×1 с малыми покрытиями железа (кремния):

I – реактивная эпитаксия железа при температуре подложки 475 °С;

II – твердофазная эпитаксия железа при температуре подложки 630 °С;

III – комбинация реактивной эпитаксии железа при температуре 375 °С, осаждения слоя кремния на холодную подложку и кратковременного отжига при 475 °С. Всего на подложках кремния Si(100) было создано 9 образцов.

Из анализа изображений поверхности, полученных методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), были определены основные параметры сформировавшихся островков дисилицида железа. Анализ данных показал, что умеренные скорости осаждения железа по методу I вплоть до 2,4 нм/мин приводят к формированию островков дисилицида железа с близкими размерами и плотностью до 10^{10} см⁻². Увеличение скорости осаждения железа до 5,0 нм/мин и более ухудшает условия формирования островков β -FeSi₂, и приводит к формированию квазисплошного слоя силицида неизвестного состава.

Твёрдофазная эпитаксия железа при 630 °С (метод II) позволяет получить большую плотность наноразмерных островков дисилицида железа (до 5×10^{10} см⁻²), которые близки по своим размерам и равномерно занимают всю площадь поверхности. Комбинация реактивной и твердофазной эпитаксии (метод III) приводит к формированию сплошного слоя дисилицида железа, а кратковременный отжиг при 700 °С перед осаждением кремния обеспечивает формирование большой концентрации (до $1,2 \times 10^{10}$ см⁻²) наноразмерных островков.

Для изучения процесса роста слоя кремния поверх наноразмерных островков была сформирована серия из семи однослойных образцов.

Анализ данных АСМ позволил установить, что температура 700 °С является оптимальной для роста покрывающих слоев кремния методом МЛЭ. Формирующиеся

эпитаксиальные слои имеют среднеквадратичную шероховатость поверхности в диапазоне 0,1 – 0,5 нм и по данным ПЭМ являются монокристаллическими.

Определена минимальная толщина слоя кремния (100 нм) необходимая для полного закрытия островков дисилицида железа, сформированных по методам II и III и предложена модель роста кремния поверх подложки Si(100) с наноразмерными островками дисилицида железа, учитывающая баланс между диффузионной подвижностью осажденных атомов Si и коалесценцией островков при различных температурах подложки.

Четвертая глава посвящена описанию процесса роста наногетероструктур на основе кремния и силицидов железа и изучению их структуры и оптических свойств.

Поскольку для формирования наноразмерных островков дисилицида железа были использованы малые порции железа, то это неизбежно приводило к образованию малого количества β -FeSi₂. Поэтому возникла задача увеличения общего количества β -FeSi₂ без изменения размеров нанокристаллов. С этой целью были выращены эпитаксиальные наногетероструктуры со встроенными мультислоями (от 2 до 15) нанокристаллов дисилицида железа по методам I (Рис. 1 а) и III и монокристаллы с равномерно распределенными по толщине нанокристаллами дисилицида железа по методу II (Рис. 1 б). На основании сопоставления данных АСМ и ПЭМ обнаружен эффект движения и выхода на поверхность нанокристаллов дисилицида железа в процессе эпитаксиального роста покрывающего слоя кремния (Рис. 1).

Исходя из анализа изображений ПЭМ высокого разрешения установлено, что вытянутые нанокристаллы с размерами 20 – 30 нм упруго встраиваются в решетку кремния с эпитаксиальными соотношениями β -FeSi₂(011) || Si(011) и β -FeSi₂[100] || Si[111] (Рис. 2), но могут состоять из нескольких нанокристаллов с малым углом рассогласования, сопрягающихся с решеткой кремния аналогичным образом. Вытянутые

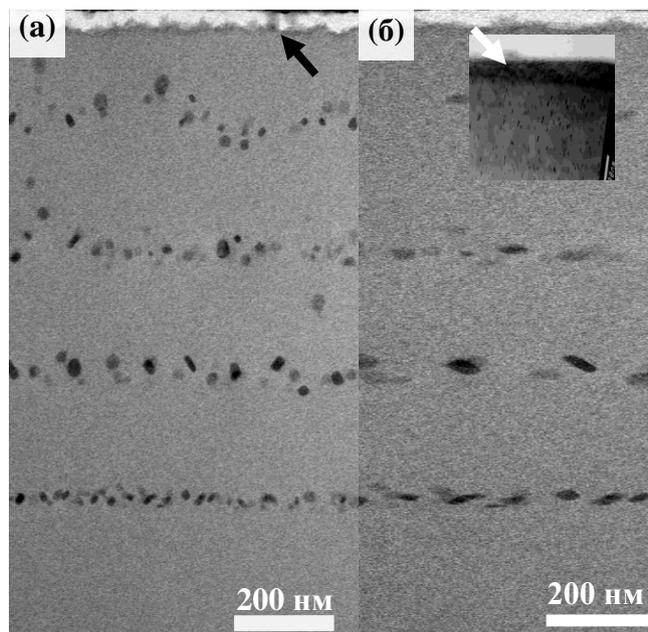


Рис. 1. Изображения ПЭМ полученные для поперечных срезов образцов, сформированных по различным технологиям: (а) – метод I, образец №18; (б) – метод II, образец №24; Вставка на изображении (б) представляет собой темнопольное изображение от той области где она размещена, масштабы изображений совпадают, стрелка указывает на вышедший на поверхность нанокристалл. Стрелка на изображении (а) указывает на дырку с нанокристаллом.

нанокристаллы с размерами более 40 нм имеют другой тип сопряжения с углом рассогласования 18° с кремниевой решеткой в плоскости (011). Нанокристаллы округлой формы с размерами менее 10 нм являются многогранниками упруго встроенными в кремниевую матрицу.

Таблица 1. Интенсивность линии ФЛ вблизи 0,8 эВ для многослойных образцов.

| Образец | Метод | Кол-во слоёв | Fe, нм | Интенсивность ФЛ при 5К, отн. ед. | Отжиг, °С/ч, |
|---------|-------|--------------|--------|-----------------------------------|--------------|
| №17 | I | 2 | 0,8 | – | – |
| №18 | I | 4 | 0,8 | 1,2 | – |
| №19 | I | 4 | 0,8 | 3,0 | 850/8 |
| №20 | I | 8 | 0,8 | 1,5 | – |
| №21 | I | 8 | 0,8 | 2,3 | 850/12 |
| №22 | I | 10 | 0,8 | – | – |
| №23 | II | 4 | 0,2 | 35,5 | – |
| №24 | II | 7 | 0,2 | 162,4 | – |
| №25 | II | 10 | 0,2 | фон | – |
| №26 | II | 15 | 0,2 | фон | – |
| №27 | III | 8 | 0,2 | 131,7 | – |
| №28 | III | 15 | 0,2 | 26,2 | – |
| №29 | III | 4 | 0,8 | 128,4 | – |
| №30 | III | 4 | 0,8 | 42,8 | 850/8 |
| №31 | III | 10 | 0,8 | 31,6 | – |
| №32 | III | 8 | 0,1 | 87,2 | – |

Практически для всех образцов были получены спектры низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ). Данные об интенсивности ФЛ сведены в таблицу 1. Заметным сигналом ФЛ в области 0.8 эВ обладают только образцы со встроенными НК β -FeSi₂, выращенные по методам II и III. Для образцов, созданных по методу II, установлено, что сигнал ФЛ в области 0.8 эВ обусловлен излучательной рекомбинацией носителей заряда в НК β -FeSi₂, что подтверждается данными высокоразрешающей ПЭМ и величиной энергии активации процесса затухания ФЛ ($E_a=22,4 \pm 3$ мэВ), которая отличается от энергии активации дислокаций. Энергия активации была определена на основании аппроксимации экспериментальных данных известной теоретической зависимостью:

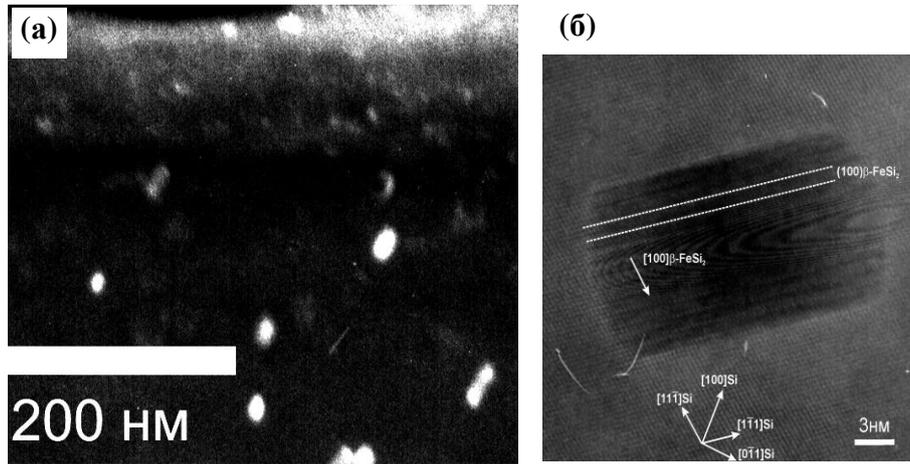


Рис. 2. (а) – изображение ПЭМ высокого разрешения, полученное для вытянутого нанокристалла. (б) – схема расположения рефлексов на Фурье преобразовании, полученном от изображения (а), чёрные кружочки – кремниевые рефлексы.

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C_1 \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right) + C_2 \exp\left(\frac{-E_2}{kT}\right)}, \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность ФЛ при 5 К, C_1 и C_2 – постоянные, E_1 и E_2 – энергии активации процесса затухания ФЛ.

Для изучения электрических характеристик многослойных структур, на основе образцов № 17 и №22 (метод I), №16 и №30 (метод III) были созданы мезадиоды. Для образцов с малым количеством слоев (1 и 2) НК дисилицида железа по данным ВАХ обнаружен один глубокий уровень в запрещенной зоне кремния, в то время как для многослойных образцов (4 и 10) наблюдается формирование двух глубоких уровней. Основные параметры глубоких уровней приведены в таблице 2.

Таблица 2. Основные параметры глубоких уровней.

| Образец | Метод | Кол-во слоёв | V_{TFL} (В) | $P_0, \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ | $N_t, \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ | $E_t, \text{ мэВ}$ | $L, \text{ мкм}$ |
|---------|-------|--------------|---------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|------------------|
| №17 | I | 2 | 0,26 | 6,9 | 5 | 320 | 0,58 |
| №22 | I | 10 | 0,63 | 3,9 | 2,6 | 340 | 1,26 |
| | | | 2,55 | 16 | 11 | 300 | |
| №16 | III | 1 | 0,25 | 5,0 | 5,3 | 310 | 0,52 |
| №30 | III | 4 | 0,28 | 2,5 | 3,7 | 320 | 0,7 |
| | | | 1,22 | 9,3 | 15 | 290 | |

В монокристаллических наногетероструктурах (образцы №23 и №25) с равномерно распределенными по толщине нанокристаллами дисилицида железа, выращенными по методу II, наблюдается значительный рост (в 10-20 раз) коэффициента термоэдс по сравнению с монокристаллическим кремнием. При этом величина коэффициента термоэдс растёт с увеличением количества слоёв НК $\beta\text{-FeSi}_2$.

В пятой главе изучается формирование структур Si/преципитаты β -FeSi₂/Si методами ионной имплантации и молекулярно-лучевой эпитаксии.

Впервые были получены гетероструктуры Si/ β -FeSi₂/Si с помощью имплантации ионов железа в монокристаллическую кремниевую подложку, наносекундного импульсного ионного отжига (ИИО) и молекулярно-лучевой эпитаксии кремния. Анализ данных атомно-силовой микроскопии показал, что ИИО слоёв кремния, имплантированных ионами железа, приводит к формированию ячеистой структуры, характерной для кристаллизации из расплава. Формирование встроенных преципитатов β -FeSi₂ после ИИО подтверждается данными оптической спектроскопии: на основании рассчитанного спектра коэффициента поглощения в диапазоне энергий фотонов 2,2–3,0 эВ была определена энергия прямого межзонного перехода 2,7 эВ, которая близка к литературным данным для β -FeSi₂ [13].

Таблица 3 Параметры имплантированных ионами Fe⁺ образцов после роста слоя кремния.

| Образец | Ориентация подложки/тип проводимости | Имплантированная доза, $\times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ | ИИО | σ^*_{RMS} , нм | Толщина слоя Si, нм | T _{sub} , °C | Интенсивность ФЛ** при 5 К, отн. ед. |
|---------|--------------------------------------|---|-----|------------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| №1 | Si(111)/p | 1 | Нет | 14,5 | 340 | 750 | – |
| №2 | Si(111)/p | 6 | Нет | 23,7 | 1500 | 700 | 750 |
| №4 | Si(111)/p | 1 | Да | 6,7 | 1700 | 750 | 120 |
| №5 | Si(111)/p | 18 | Да | 14,3 | 1700 | 750 | – |
| №6 | Si(100)/n | 0,1 | Да | 0,1 | 1700 | 700 | 40 |
| №7 | Si(100)/n | 1 | Да | 1,4 | 1800 | 700 | 2400 |
| №8 | Si(100)/n | 18 | Да | 86,2 | 1700 | 700 | – |
| №9 | Si(111)/p | 1 | Нет | 34 | 1500 | 700 | – |
| №10 | Si(111)/p | 1 | Да | 2,5 | 240 | 700 | |

* Среднеквадратическая шероховатость выращенного слоя кремния.

** Интенсивность ФЛ в области 0,8 эВ.

Прежде чем проводить эксперименты по формированию эпитаксиального слоя кремния поверх имплантированных подложек, необходимо было очистить их в условиях свехвысокого вакуума (СВВ) от естественного окисла и остаточных загрязнений. Были апробированы две процедуры СВВ очистки. Первая – это высокотемпературная (ВТ) очистка короткими вспышками при температуре подложки 1250 °C, с последующим отжигом при 850 °C в течение нескольких часов. Вторая, так называемая низкотемпературная (НТ) очистка, заключается в нагреве подложки до 850 °C с одновременным осаждением атомов кремния с низкой скоростью – около 0,1 нм/мин. При этом происходит разложение диоксида кремния до монооксида, который десорбирует с поверхности. Процедура НТ очистки (850 °C) оказалась более удачной и была успешно применена для получения атомарно-гладкой

и реконструированной поверхности кремния после его имплантации ионами Fe^+ и ИИО.

На очищенной поверхности образцов с ориентацией подложек (111) и (100) был исследован рост слоёв кремния методом молекулярно-лучевой эпитаксии на при температурах 700 и 750 °С. Установлено, что гладкие плёнки с толщиной до 1,8 мкм и реконструированной поверхностью растут на образцах с имплантированной дозой ионов железа не более $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (таблица 3). Увеличение дозы приводит к поликристаллическому росту кремния и увеличению шероховатости поверхности вследствие 3-х мерного механизма роста кремния. Наблюдавшаяся на спектрах отражения и пропускания интерференция на кремниевом слое, выращенном на поверхности кремния, имплантированного ионами Fe^+ , указывает на формирование резкой межфазовой границы в структуре $\text{Si}/\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$.

Измерения спектров низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) проведённые для нескольких гетероструктур $\text{Si}/\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ показали, что основными факторами, определяющими интенсивность ФЛ в области 0,8 эВ, являются количество precipитатов $\beta\text{-FeSi}_2$ и кристаллическое качество выращенного слоя кремния (таблица 3). Для образца №7, обладающего максимальной интенсивностью ФЛ были проведены температурные измерения интенсивности ФЛ. И из аппроксимации экспериментальных данных (Рис. 3) теоретической зависимостью (1) были получены энергии активации $E_1 = 41 \text{ мэВ}$ и $E_2 = 12 \text{ мэВ}$. Величина энергии E_2 близка к величине энергии активации дислокации $D1$, а энергия E_1 , по-видимому, относится к precipитатам $\beta\text{-FeSi}_2$. Наличие дислокаций в образце №7 подтверждается данными ПЭМ.

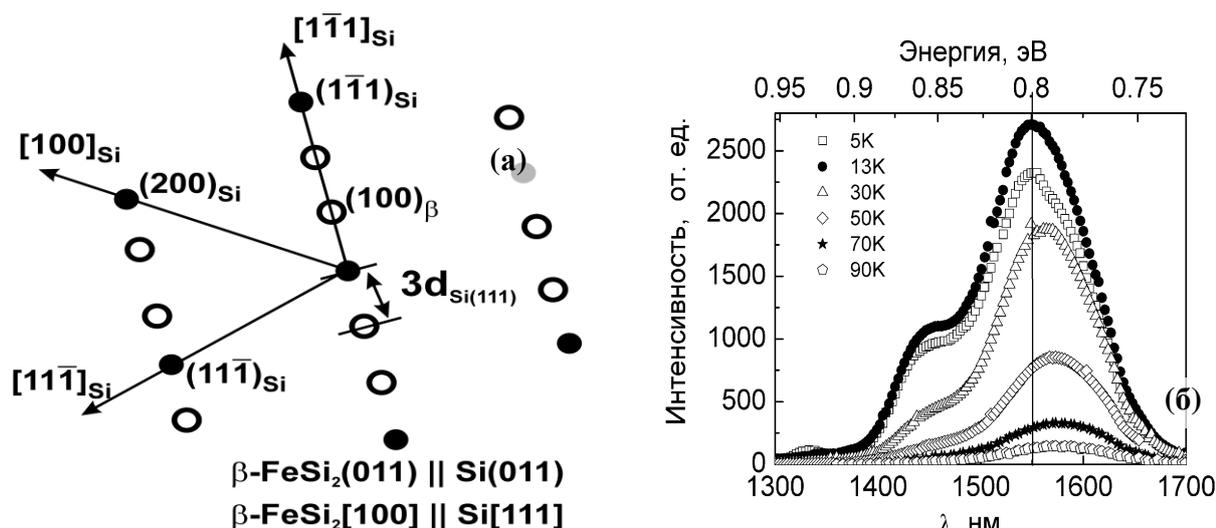


Рис. 3. (а) – серия спектров ФЛ для образца №7, полученная при различных температурах. (б) – зависимость максимума интенсивности полосы ФЛ 0,8 эВ от обратной температуры. Пунктирная линия – аппроксимация законом (1).

Основные результаты и выводы

1. При самоформировании наноразмерных островков дилицида железа на Si(100)2×1 с малыми покрытиями железа обнаружено, что осаждение малых порций железа (0,2 нм) с последующим длительным (20 минут) отжигом при температуре 630 °С обеспечивает формирование наноразмерных (20-30 нм) островков дилицида железа на Si(100)2×1 с высокой плотностью (до 5×10^{10} см⁻²) и однородным распределением по поверхности подложки. Показано, что комбинация реактивной и твердофазной эпитаксии железа и кремния с порциями по 0,2 нм приводит к формированию дилицида железа либо островкового, либо близкого к сплошности в зависимости от температуры последнего отжига.
2. Обнаружено, что эпитаксиальный рост кремния поверх наноразмерных островков дилицида железа на Si(100)2×1 наблюдается при температуре 700 °С, не зависит от метода формирования островков и приводит к образованию монокристаллических слоев кремния с атомарно-гладкой поверхностью при толщине не менее 100 нм. В процессе эпитаксиального роста покрывающего слоя кремния поверх наноразмерных островков дилицида железа обнаружено движение и выход на поверхность нанокристаллов дилицида железа, которое усиливается высокотемпературным (850 °С) отжигом.
3. Показано, что многократное повторение формирования наноразмерных островков дилицида железа на Si(100) методом твердофазной эпитаксии Fe или комбинацией реактивной и твердофазной эпитаксии Fe и Si с последующим эпитаксиальным ростом кремния методом молекулярно-лучевой эпитаксии приводит, соответственно, к созданию монокристаллических или эпитаксиальных многослойных наногетероструктур с высокой плотностью встроенных нанокристаллов β -FeSi₂. Установлено, что вытянутые нанокристаллы с размерами 20 – 30 нм упруго встраиваются в решетку кремния с эпитаксиальными соотношениями β -FeSi₂(011) || Si(011) и β -FeSi₂[100] || Si[111], а нанокристаллы округлой формы с размерами менее 10 нм являются многогранниками упруго встроенными в кремниевую решётку.
4. Установлено, что ФЛ с максимумом при 0,8 эВ в образцах, сформированных методом ТФЭ, определяется только излучательной рекомбинацией в нанокристаллах β -FeSi₂ и характеризуется энергией активации процесса затухания $E_a = 22,4 \pm 3$ мэВ. В образцах, выращенных по комбинированному методу, сигнал ФЛ определяется как вкладом нанокристаллов β -FeSi₂, так и вкладом дислокаций. Обнаружено резкое возрастание коэффициента термоэдс в монокристаллических наногетероструктурах, выращенных по методу ТФЭ.

5. Показана возможность получения атомарно-гладких и реконструированных поверхностей кремния, подвергнутых имплантации ионов железа с последующим импульсным ионным отжигом (ИИО). Установлено, что на подложках Si(100) после имплантации до дозы ионов железа 1×10^{16} см⁻² и ИИО растут эпитаксиальные слои кремния с гладкой реконструированной поверхностью и толщиной до 1,8 мкм. Выращенные эпитаксиальные гетероструктуры кремний – преципитаты β -FeSi₂ – кремний имеют интенсивную фотолюминесценцию в области 0,8 эВ с суммарным вкладом от преципитатов β -FeSi₂ и дислокаций, которые характеризуются различными энергиями активации затухания ФЛ – 41 мэВ и 12 мэВ, соответственно.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

- 1 Галкин Н.Г., Чусовитин Е.А., Полярный В.О., Горошко Д.Л., Гутаковский А.К., Латышев А.В. "Гетероэпитаксиальный рост в системе Si(100)/кластеры β -FeSi₂/Si(100): структура, морфология и электрические свойства" // Труды 9-ой Конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов. Владивосток, ИАПУ ДВО РАН, 2005, с. 127-135.
- 2 Galkin N.G., Goroshko D.L., Chusovitin E.A., Polyarnyi V.O., Dotsenko S.A., Maslov A.M., Gutakovskii A.K, Latyshev A.V., Shamirzaev T.S., Zhuravlev K.S., Park W, Park Y. "Silicon epitaxial overgrowth atop β -FeSi₂ nanoislands on silicon (111) and (100) substrates: cluster formation, structure and properties" // Proceedings of Seminano-2005, September 10-12, 2005, Budapest, Hungary, Semiconductor nanocrystals, V. 1, pp. 31-34
- 3 Tsormpatzoglou A., Tassis D.H., Dimitriadis C.A., Dózsa L., Galkin N.G., Goroshko D.L., Polyarnyi V.O., Chusovitin E.A. "Deep levels in silicon Schottky junctions with embedded arrays of β -FeSi₂ nanocrystallites" // **Journal of Applied Physics**, V.100 (2006) p.074313
- 4 Галкин Н.Г., Чусовитин Е.А., Горошко Д.Л., Баязитов Р.М. и Баталов Р.И. "Молекулярно-лучевая эпитаксия кремния на слоях кремния имплантированных ионами железа: морфология, структура и оптические свойства" // Сборник трудов 10-ой Конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов. Владивосток. ИАПУ ДВО РАН, 2006, с. 146 - 155.
- 5 Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А., Полярный В.О., Гутаковский А.К., Латышев А.В., Khang Y. "Формирование, кристаллическая структура и свойства кремния со встроенными нанокристаллитами дисилицида железа на подложках Si(100)" // **Физика и техника полупроводников**, т. 41, вып. 9 (2007), с.1085-1092.
- 6 Galkin N.G., Goroshko D.L., Polyarnyi V.O., Chusovitin E.A., Park W., Park Y.S., Khang Y., Gutakovskiy A.K., Latyshev A.V. "Silicon layers atop iron silicide islands on

Si(100) substrate: island formation, silicon growth, morphology and structure" // **Thin Solid Films**, V.515 (2007) pp.7805-7812.

- 7 Galkin N.G., Chusovitin E.A., Goroshko D.L., Polyarnyi V.O., Bayazitov R.M., Batalov R.I., Shamirzaev T.S., Zhuravlev K.S.. "Morphological, structural and luminescence properties of Si/ β -FeSi₂/Si heterostructures fabricated by Fe ion implantation and Si MBE" // **J. Phys. D: Appl. Phys.**, V.40 (2007) 5319–5326.
- 8 Galkin N.G., Goroshko D.L., Polyarnyi V.O., Chusovitin E.A., Korobtsov V.V., Balashev V.V., Khang Y., Dozsa L., Gutakovsky A.K., Latyshev A.V., Shamirzaev T.S., Zhuravlev K.S.. "Investigation of multilayer silicon structures with buried iron silicide nanocrystallites: growth, structure and properties" // **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, V.8 (2008) pp.527- 534.
- 9 Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А., Баязитов Р.М., Баталов Р.. "Эпитаксиальный рост кремния на кремнии, имплантированном ионами железа, и оптические свойства полученных структур" // **Журнал технической физики**, 2008, том 78, вып. 2, с. 84 - 90.
- 10 Галкин Н.Г., Чусовитин Е.А., Горошко Д.Л., Шамирзяев Т.С., Журавлев К.С., Гутаковский А.К., Латышев А.В. "Рост, структура и люминесцентные свойства мультислойных гетеронаноструктур Si(100)/ нанокристаллиты β -FeSi₂/Si(100)" // Труды 11-ой Конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов. Владивосток, ИАПУ ДВО РАН, 2007, с. 164-175.
- 11 Galkin N.G. , Goroshko D.L. , Chusovitin E.A. , Batalov R.I., Bayazitov R.M., Shamirzaev T.S., Gutakovsry A.K., Zhuravlev K.S. and Latyshev A.V.. "Si/ β -FeSi₂/Si heteronanostructures fabricated by ion implantation and Si MBE: growth, structural and luminescence properties" // Proceedings of 16th International symposium "Nanostructures: physics and technology", Vladivostok, Russia, July 14-18, 2008, pp.111-112.

Список цитируемой литературы

- 1 Ito M., Nagai H., Katsuyama Sh., Majima K. "Effects of Ti, Nb and Zr doping on thermoelectric performance of β -FeSi₂". // *Journal of Alloys and Compounds*, V.315 (2001) pp.251-258.
- 2 Ito M., Nagai H., Tanaka T., Katsuyama S., Majima K. "Thermoelectric performance of n-type and p-type β -FeSi₂ prepared by pressureless sintering with Cu addition". // *Journal of Alloys and Compounds*, V.319 (2001) pp.303-311.
- 3 Grimaldi M.G., Bongiorno C., Spinalla C., Grilli E., Martinelli L., Gemelli M. Migas D.B., Miglio L., Fanciulli M. "Luminescence from β -FeSi₂ precipitates in Si. I. Morphology and epitaxial relationship" // *Physical Review B*, V.66 (2002) p.085319.

- 4 Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Теруков Е.И., Кудоярова В.Х., Weiser G., Kuehne H. "Импульсный синтез слоёв β -FeSi₂ на кремнии, имплантированном ионами Fe⁺" // Физика и техника полупроводников, 2001, том 35, вып. 11., с.1320.
- 5 Suemasu T., Fujii T., Takakura K., Hasegawa F. "Dependence of photoluminescence from β -FeSi₂ and induced deep levels in Si on the size of β -FeSi₂ balls embedded in Si crystals" // Thin Solid Films, V.381 (2001) pp.209-213.
- 6 Tanaka M., Kumagai Y., Suemasu T., Hasegawa F. "Reactive deposition epitaxial growth of β -FeSi₂ layers on Si(001)" // Applied Surface Science 117-118 (1997) pp. 303-307.
- 7 "Semiconducting silicide". / Ed. by Borisenko V.E. – Berlin: Springer-Verlag, 2000. – p.362
- 8 Баязитов Р.М., Баталов Р.И., Теруков Е.И., Кудоярова В.Х. "Рентгеновский и люминесцентный анализ мелкодисперсных плёнок β -FeSi₂, сформированных в Si импульсной ионной обработкой" // Физика твёрдого тела, 2001, том 43, вып. 9., с.1569
- 9 Martinelli L., Gemelli M., Migas D.B., Leo Miglio, Marabelli F., Soci C., Geddo M., Grimaldi M.G., Spinella C. "Luminescence from β -FeSi₂ precipitates in Si. II. Origin and nature of the photoluminescence" // Physical Review B, V.66 (2002) p.085320.
- 10 Suemasu T., Fujii T., Tanaka M., Takakura K., Iikura Y., Hasegawa F. "Fabrication of p-Si/ β -FeSi₂/n-Si structures by MBE and their electrical and optical properties" // Journal of Luminescence V.80 (1999) pp.473-477.
- 11 Suemasu T., Iikura Y., Takakura K., Hasegawa F. "Optimum annealing condition for β -FeSi₂ balls growth by reactive deposition epitaxy and embedded in Si crystal" // Journal of Luminescence V.87-89 (2000) pp.528-531.
- 12 Ozawa Y., Ohtsuka T., Cheng Li, Suemasu T., Hasegawa F. "Influence of β -FeSi₂ particle size and Si growth rate on 1.5 μ m photoluminescence from Si/ β -FeSi₂-particles/Si structures grown by molecular-beam epitaxy" // J. Appl.Phys. V.95, 5483 (2004)
- 13 Chrost J., Hinarejos J.J., Michel E.G, Miranda R. "Surface dangling bond state in Si(111) and epitaxial β -FeSi₂ films: a comparative photoelectron spectroscopy study" // Surf. Sci., V.330 (1995) pp.34-40.

Чусовитин Евгений Анатольевич

Формирование и свойства наногетероструктур на основе кремния и
дисилицида железа

Автореферат

Подписано к печати 23.09.2009 г.

Усл. п. л. 1,0.

Уч. изд. л. 0,8

Формат 60×84/16.

Тираж 100.

Заказ 31.

Издано ИАПУ ДВО РАН. 690041, г. Владивосток, ул. Радио , 5.

Отпечатано группой оперативной полиграфии ИАПУ ДВО РАН.

690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5

