

Рентгеновский и люминесцентный анализ мелкодисперсных пленок β -FeSi₂, сформированных в Si импульсной ионной обработкой

© Р.М. Баязитов, Р.И. Баталов, Е.И. Теруков*, В.Х. Кудоярова*

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: bayaz@kfti.knc.ru

E-mail: kudoyarova@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 8 февраля 2001 г.)

Мелкодисперсные пленки β -FeSi₂ сформированы путем имплантации монокристаллического Si ионами Fe⁺ с энергией 40 keV и дозой $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ с последующей наносекундной ионно-импульсной обработкой. Результаты скользящей рентгеновской дифракции свидетельствуют о формировании сильно текстурированной пленки, состоящей из включений фазы силицида железа (β -FeSi₂) с размерами зерен около 40 nm, окруженных поликристаллической Si-матрицей. Данные фотолюминесцентной спектроскопии свидетельствуют о том, что сигнал фотолюминесценции с максимумом около 1.56 μm , наблюдающийся до 210 K, связан с прямыми межзонными переходами в β -FeSi₂, а не с вкладом дислокационной линии D1.

Работа выполнена при поддержке НОЦ КГУ в рамках программы "Материалы и технологии XXI века" (BRNE REC-007), Российского фонда фундаментальных исследований в рамках программы (№ 01-02-16649), а также госпрограммы МНРФ (проект № 9В41.108Ф).

Последние десять лет интенсивно развивается новое направление в оптоэлектронике — кремниевая оптоэлектроника. Это направление предполагает создание оптоэлектронных приборов (прежде всего, светодиодов, инжекционных лазеров и оптических микропроцессоров) на основе кремния, интегрированных с хорошо развитой микроэлектронной приборной технологией. Создание кремниевых структур, излучающих в области 1.5 μm , соответствующей окну прозрачности кремния и кварцевых волокон, осуществляется в основном формированием слоев Si:Er и β -FeSi₂. В первом случае усилия направлены на формирование твердых растворов Er и Si методами ионной имплантации, магнетронного распыления, молекулярно-лучевой эпитаксии [1–3]. Слои Si:Er излучают на длине волны $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$ на переходах $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ во внутренней 4f-оболочке иона Er³⁺, находящегося в оптически активном состоянии.

Вторым направлением создания светоизлучающих (в области 1.5 μm) структур является формирование сплошных слоев и мелкодисперсных пленок полупроводникового дисилицида железа (β -FeSi₂). Двумя основными методами формирования излучающих мелкодисперсных пленок β -FeSi₂ являются ионно-лучевой синтез (ИЛС) [4–9] и комбинация реактивной и молекулярно-лучевой эпитаксии [10,11]. Метод ИЛС сочетает имплантацию ионов Fe⁺ в Si в широком диапазоне доз ($\sim 2 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) с последующим высокотемпературным и продолжительным термическим отжигом (ТО). При этом формируются преципитаты β -FeSi₂ с размерами 10–100 nm в зависимости от условий имплантации и последующего ТО. Второй метод сочетает напыление Fe на нагретую Si-подложку с последующим ТО для агрегирования сформированной пленки в преципитаты β -FeSi₂ шарообразной формы с размером

около 100 nm. На последнем этапе преципитаты β -FeSi₂ покрывают эпитаксиальным слоем Si.

Указанные выше методы формирования преципитатов β -FeSi₂ являются довольно дорогостоящими и требующими длительных высокотемпературных воздействий. В микроэлектронике при создании интегральных микросхем такие термические воздействия нежелательны, поскольку они приводят к диффузии атомов железа в глубь базового Si из-за большого коэффициента диффузии железа при высоких температурах ($D_{\text{Fe}} \sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ при $T \sim 1000^\circ\text{C}$), что ведет к деградации основных параметров кремниевых приборов [12].

Преодолеть указанные недостатки формирования преципитатов β -FeSi₂ могут импульсно-лучевые обработки (лазерные, ионные, электронные), которые воздействуют только на приповерхностные слои материала ($\sim 1 \mu\text{m}$) в течение короткого интервала времени ($< 1 \mu\text{s}$), что исключает нежелательную диффузию примеси в базовый материал. Кроме того, высокие скорости нагрева, плавления и последующего затвердевания ($\sim 1 \text{ m/s}$) приводят к формированию бездефектных, эпитаксиальных и сильнолегированных слоев Si [13–15]. Характерными особенностями импульсной ионной обработки (ИИО) по сравнению с импульсно-лазерной являются более глубокое и равномерное распределение потерь энергии ионов в материале, что ведет к меньшему перегреву и нарушению поверхности, а также независимость результатов обработки от оптических свойств облучаемого материала [16]. В данной работе для формирования мелкодисперсной пленки β -FeSi₂ в Si использовалась ИИО имплантированных слоев Si. Синтезированная пленка β -FeSi₂ исследовалась методами рентгеновской дифракции и фотолюминесцентной спектроскопии.

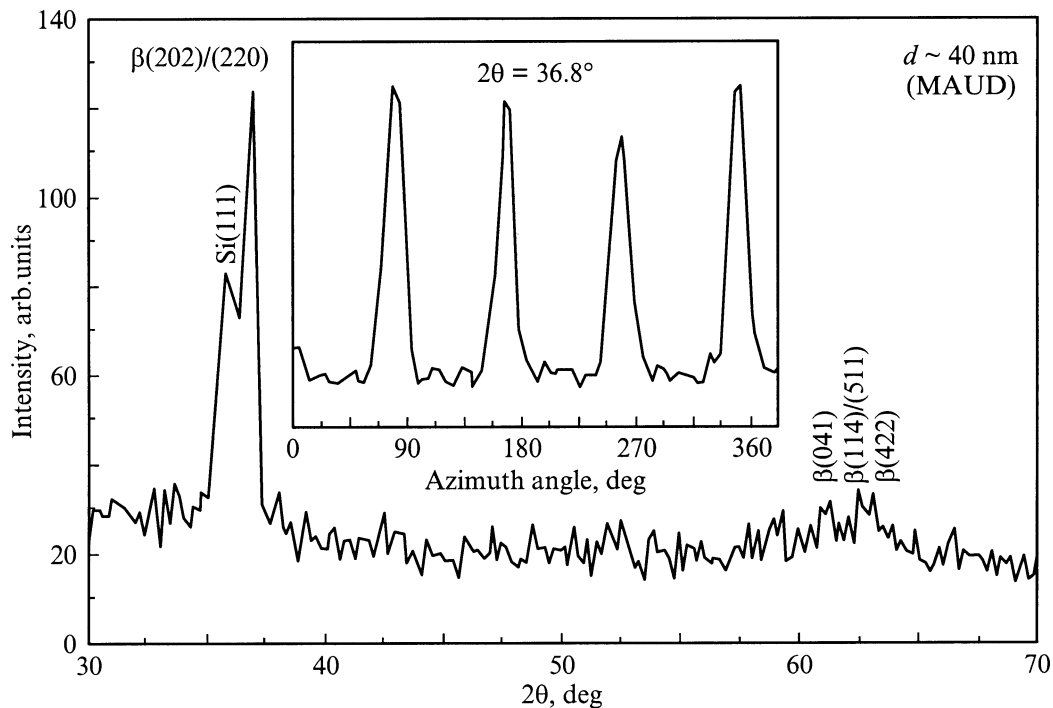


Рис. 1. Спектр скользящей рентгеновской дифракции ($\varphi = 1^\circ$, $\lambda = 1.9373 \text{ \AA}$) имплантированного (100) Si (40 keV, $1 \cdot 10^{16} \text{ Fe}^+/\text{cm}^2$) после ИИО (50 ns, $50 \text{ A}/\text{cm}^2$) и дополнительного ТО (800°C , 20 min). На вставке показана азимутальная зависимость дифракционного пика $\beta(202)/(220)$ при $2\theta = 36.8^\circ$.

1. Эксперимент

Пластина монокристаллического Si с ориентацией (100) имплантировалась при комнатной температуре ионами $^{56}\text{Fe}^+$ с энергией 40 keV, дозой $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ и плотностью ионного тока $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Температура образца во время имплантации не превышала 100°C , что исключало *in situ* отжиг радиационных дефектов. После ионной имплантации образец Si был подвергнут обработке на импульсном ионном ускорителе ($\text{C}^+ - 80\%$, $\text{H}^+ - 20\%$, $\tau = 50 \text{ ns}$, $E = 300 \text{ keV}$, $j \sim 50 \text{ A}/\text{cm}^2$, $W \sim 0.75 \text{ J}/\text{cm}^2$) пятью импульсами с частотой следования импульсов 0.1 Hz. Для снятия напряжений кристаллической решетки, вводимых во время ИИО, и синтеза пленки, состоящей только из фазы $\beta\text{-FeSi}_2$, образец дополнительно подвергался кратковременному ТО при 800°C в течение 20 min. Данное сочетание ионно-импульсной и термической обработки является весьма эффективным, как это было показано ранее [17].

Структура и фазовый состав сформированной пленки исследовались методом скользящей рентгеновской дифракции (угол падения пучка $\varphi \sim 1^\circ$) с помощью $\text{Fe } K_\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.9373 \text{ \AA}$). Азимутальная зависимость наиболее интенсивного дифракционного пика записывалась путем фиксации детектора на позиции данного рефлекса с последующим проведением азимутального сканирования. Фотолуминесценция (ФЛ) синтезированной пленки $\beta\text{-FeSi}_2$ исследовалась в ближней ИК-области спектра ($\lambda = 1.0\text{--}1.7 \mu\text{m}$) в интервале тем-

ператур $77\text{--}250 \text{ K}$. Возбуждение сигнала ФЛ проводилось с использованием аргонового лазера ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$, $P = 50 \text{ mW}$), а регистрация сигнала осуществлялась охлаждаемым до 77 K германиевым детектором.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлен спектр рентгеновской дифракции имплантированного Si после ИИО пятью импульсами и дополнительного ТО (800°C , 20 min). Видно присутствие в спектре только фазы $\beta\text{-FeSi}_2$ (без включений металлической фазы FeSi), характеризующейся наиболее интенсивным брэгговским отражением от плоскостей (202)/(220) и слабо выраженными рефлексами в области $2\theta = 60\text{--}65^\circ$. Кроме того, в спектре также присутствует сигнал от Si-матрицы (рефлекс Si(111)), который свидетельствует о том, что приповерхностные слои Si имеют поликристаллическую структуру, образовавшуюся в результате быстрой рекристаллизации аморфного имплантированного слоя после ИИО. Соотношение интенсивностей дифракционных пиков $\beta(202)/(220)$ и $\beta(422)$ равно 4, тогда как в случайно ориентированных порошках $\beta\text{-FeSi}_2$ это соотношение составляет 1.25. Данный факт свидетельствует о наличии в силицидной пленке высокой степени текстуры. Это подтверждается результатами измерения азимутальной зависимости дифракционного пика $\beta(202)/(220)$ (вставка на рис. 1). Видны четыре резких максимума, связанные

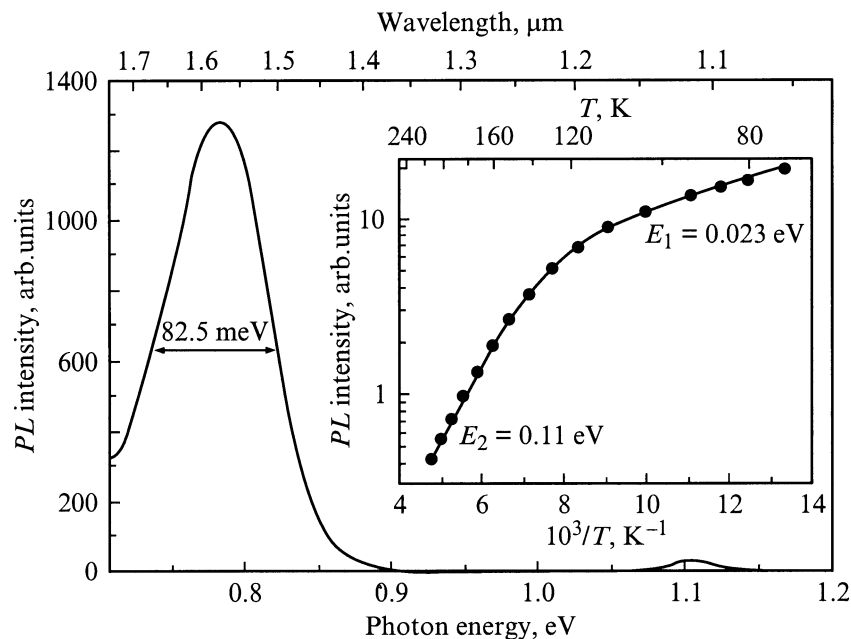


Рис. 2. Спектры ФЛ при 77 К имплантированного (100) Si (40 keV , $1 \cdot 10^{16} \text{ Fe}^+/\text{cm}^2$) после ИИО (50 ns , 50 A/cm^2) и дополнительного ТО (800°C , 20 min). На вставке показана температурная зависимость интегральной интенсивности сигнала ФЛ. Сплошная линия показывает аппроксимацию экспериментальных данных (точки) выражением (1).

с формированием силицидной пленки на Si-подложке с ориентацией (100). Обработка данного рентгеновского спектра по программе MAUD [18] дает средний размер precipитатов β -FeSi₂ около 40 nm , что близко к размерам precipитатов β -FeSi₂, полученных при почти аналогичных режимах имплантации в работе [9].

На рис. 2 показан спектр ФЛ, записанный при 77 К в диапазоне $0.7\text{--}1.2 \text{ eV}$ для пленки β -FeSi₂, сформированной после ИИО и ТО. В спектре ФЛ можно видеть два максимума при 0.78 и 1.11 eV . Очевидно, что второй максимум ($E \sim 1.11 \text{ eV}$) связан с непрямыми переходами в запрещенной зоне Si. Наиболее интенсивная линия в спектре, имеющая максимум около 0.78 eV ($1.56 \mu\text{m}$), обусловлена прямыми межзонными переходами в пределах зонной щели β -FeSi₂ с величиной $E_g \sim 0.8 \text{ eV}$ при 300 K [6,9]. Необходимо заметить, что в данном спектре отсутствуют сигналы ФЛ от дислокационных линий $D2\text{--}D4$ [19], которые наблюдались в низкотемпературных спектрах ФЛ ионно-синтезированных precipитатов β -FeSi₂ [6,9]. Что касается дислокационной линии $D1$, положение которой (0.81 eV) близко к положению наблюдаемого максимума ФЛ, то ее природа будет обсуждаться далее. Разница между реальной величиной зонной щели и наблюдаемым в эксперименте положением максимума ФЛ, возможно, обусловлена введением в запрещенную зону β -FeSi₂ дефектных и примесных уровней в процессе ионной имплантации. С наличием этих дефектных и примесных уровней связаны сильное гашение сигнала ФЛ при температуре выше 100 K и его исчезновение при температуре выше 210 K (вставка на рис. 2). Температурная зависимость сигнала ФЛ $I(T)$

может быть хорошо аппроксимирована выражением, содержащим две энергии активации (E_1 и E_2),

$$I_{PL}(T) = \frac{I(0)}{1 + A \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right) + B \exp\left(\frac{-E_2}{kT}\right)}, \quad (1)$$

где A и B — парные коэффициенты, $I(0)$ — интенсивность ФЛ при низких температурах. Найденные из подгонки теоретической кривой к экспериментальным данным значения энергий активации равны 23 и 110 meV . Сравнение полученных значений E_1 и E_2 со значениями энергий активации для дислокационных линий $D1$ и $D2$ ($4\text{--}12 \text{ meV}$) [4], показывает, что они существенно различаются. Данное обстоятельство, а также отсутствие других дислокационных линий $D2\text{--}D4$ позволяют исключить вклад линии $D1$ в сигнал ФЛ области $1.55 \mu\text{m}$ и считать его связанным с прямыми межзонными переходами в β -FeSi₂.

Авторы выражают благодарность В.Ф. Валееву за ионную имплантацию, Р.Г. Мустафину за ионно-импульсную обработку и В.А. Шустову за рентгеновские измерения.

Список литературы

- [1] G. Franzo, F. Priolo, S. Coffa, A. Polman, A. Carnera. Appl. Phys. Lett. **64**, 2235 (1994).
- [2] W. Fuhs, I. Ulber, G. Weiser, M.S. Bresler, O.B. Gusev, A.N. Kuznetsov, V.Kh. Kudoyarova, E.I. Terukov, I.N. Yassievich. Phys. Rev. **B56**, 9545 (1997).
- [3] A. Reittinger, J. Stimmer, G. Abstreiter. Appl. Phys. Lett. **70**, 2431 (1997).

- [4] H. Karsumata, Y. Makita, N. Kobayashi, H. Shibata, M. Hasegawa, I. Aksenov, S. Kimura, A. Obara, S. Uekusa. *J. Appl. Phys.* **80**, 5955 (1996).
- [5] K.J. Reeson, M.S. Finney, M.A. Harry, S.V. Hutchison, Y.S. Tan, D. Leong, T.R. Bearda, Z. Yang, G. Curello, K.P. Homewood, R.M. Gwilliam, B.J. Sealy. *Nucl. Instr. Meth.* **B106**, 364 (1995).
- [6] M.G. Grimaldi, S. Coffa, C. Spinella, F. Marabelli, M. Galli, L. Miglio, V. Meregalli. *J. Lumin.* **80**, 467 (1999).
- [7] C. Spinella, S. Coffa, C. Bongiorno, S. Pannitteri, M.G. Grimaldi. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 173 (2000).
- [8] K.P. Homewood, K.J. Reeson, R.M. Gwilliam, A.K. Kewell, M.A. Lourenco, G. Shao, Y.L. Chen, J.S. Sharpe, C.N. McKinty, T. Butler. *Thin Solid Films* **381**, 188 (2001).
- [9] K. Oyoshi, D. Lensen, R. Carius, S. Mantl. *Thin Solid Films* **381**, 194; 202 (2001).
- [10] T. Suemasu, Y. Iikura, K. Takakura, F. Hasegawa. *J. Lumin.* **87–89**, 528 (2000).
- [11] T. Suemasu, Y. Negishi, K. Takakura, F. Hasegawa. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L1013 (2000).
- [12] B.O. Kolbesen, H. Cerva. *Phys. Stat. Sol. (b)* **222**, 303 (2000).
- [13] R. Hodgson, J.E.E. Baglin, R. Pal, J.M. Neri, D.A. Hammer. *Appl. Phys. Lett.* **37**, 187 (1980).
- [14] L.J. Chen, L.S. Hung, J.W. Mayer, J.E.E. Baglin, J.M. Neri, D.A. Hammer. *Appl. Phys. Lett.* **40**, 595 (1982).
- [15] R.M. Bayazitov, L.Kh. Zakirzyanova, I.B. Khaibullin, I.F. Isakov, A.F. Chachakov. *Vacuum* **43**, 619 (1992).
- [16] R.M. Bayazitov, L.Kh. Antonova, I.B. Khaibullin, G.E. Remnev. *Nucl. Instr. Meth.* **B139**, 418 (1998).
- [17] R.M. Bayazitov, R.I. Batalov. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, L113 (2001).
- [18] M. Ferrari, L. Lutterotti. *J. Appl. Phys.* **76**, 7246 (1994).
- [19] Н.А. Дроздов, А.А. Патрин, В.Д. Ткачев. *Письма в ЖЭТФ* **23**, 11, 651 (1976).