

05;06;07;11;12

Влияние имплантации ионов Cr^+ и импульсного ионного отжига на формирование и оптические свойства гетероструктур $\text{Si}/\text{CrSi}_2/\text{Si}(111)$

© Н.Г. Галкин,¹ Д.Л. Горошко,¹ К.Н. Галкин,¹ С.В. Ваванова,¹ И.А. Петрушкин,¹
А.М. Маслов,¹ Р.И. Баталов,² Р.М. Баязитов,² В.А. Шустов²

¹ Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН,
690041 Владивосток, Россия

² Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН,
420029 Казань, Россия
e-mail: ngalk@iacp.dvo.ru

(Поступило в Редакцию 3 сентября 2009 г.)

Впервые исследовано влияние импульсного ионного отжига (ИИО) на морфологию, структуру и фазовый состав поверхности образцов монокристаллического $\text{Si}(111)$, которые были имплантированы ионами хрома (Cr^+) с дозами от $6 \cdot 10^{15}$ до $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, и на последующий рост кремния. Показано, что ИИО приводит к перераспределению атомов хрома в приповерхностной области кремния и к синтезу поликристаллических преципитатов дисилицида хрома (CrSi_2). Установлено, что сверхвысоковакуумная (СВВ) очистка при температуре 850°C образцов кремния после имплантации и ИИО приводит к формированию атомарночистой поверхности с развитым рельефом. Рост кремния методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) приводит к эпитаксиальному ориентированию трехмерных островков кремния и постепенному их срастанию при толщине слоя около 100 nm и дозах имплантации до 10^{16} cm^{-2} . Повышение дозы имплантации приводит к росту поликристаллического кремния. По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и оптической отражательной спектроскопии, внутри кремния формируются преципитаты полупроводникового CrSi_2 , которые диффузионно перемещаются в слой кремния в процессе его роста.

Введение

Дисилицид хрома (CrSi_2) является узкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g \sim 0.35 \text{ eV}$ [1]. Объемный CrSi_2 является высокотемпературным соединением, перспективным для создания термоэлектрических преобразователей. В эпитаксиальных пленках CrSi_2 на подложках $\text{Si}(111)$ наблюдались изменения в зонной энергетической структуре и значительное увеличение подвижности дырок [2], что важно для создания приборных структур в рамках кремниевой планарной технологии. В наноразмерных островках CrSi_2 может наблюдаться квантово-размерный эффект, который приведет к квантованию энергетических уровней и эффективному увеличению ширины запрещенной зоны. Известно также, что это может привести к изменению типа фундаментального перехода [1]. Поэтому можно ожидать изменения свойств как отдельных нанокристаллитов CrSi_2 , так и их массивов в полупроводниковой матрице. Ввиду перспектив использования таких нанокристаллических материалов в микро- и оптоэлектронике в качестве приемников ближнего ИК-излучения или термоэлектрического материала с повышенной добротностью [1] в последние годы уделяется внимание формированию изолированных нанокристаллов полупроводниковых силицидов хрома, железа, магния в кремниевой матрице [3–6].

Основным методом формирования нанокристаллов CrSi_2 является реактивная эпитаксия с последующим

эпитаксиальным наращиванием слоев кремния [7,8]. Однако использование высоких температур нежелательно в микроэлектронике при создании интегральных микросхем, так как это приводит к диффузии атомов примесей в глубь кремния и к деградации параметров приборов. Метод ионно-лучевой синтеза гетероструктур CrSi_2/Si изучался в работах [9–11]. Для синтеза слоев CrSi_2 применялись высокие дозы имплантации ионов Cr^+ ($\Phi > 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), которые привели к созданию крупных преципитатов или сплошных слоев силицида. Однако для создания наноразмерных кристаллов CrSi_2 в Si необходимо использовать значительно меньшие дозы. Для уменьшения диффузии атомов хрома в глубь кремниевой пластины и формирования бездефектных эпитаксиальных слоев в данной работе использовали импульсную наносекундную обработку образцов кремния имплантированных ионами Cr^+ . Импульсная обработка воздействует только на приповерхностные слои материала (менее $1 \mu\text{m}$) в течение короткого времени (менее 100 ns). Необходимо отметить, что импульсная обработка как альтернатива традиционному высокотемпературному отжигу не применялась ранее для создания нанокристаллитов CrSi_2 . В работе [12] нами впервые продемонстрировано создание тройных гетероструктур $\text{Si}/\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ (со встроенными кристаллитами $\beta\text{-FeSi}_2$) с использованием низкодозной ($\Phi \sim 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) ионной имплантации, импульсного отжига, низкотемпературной сверхвысоковакуумной очистки (СВВ) и роста эпитаксиального Si методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ).

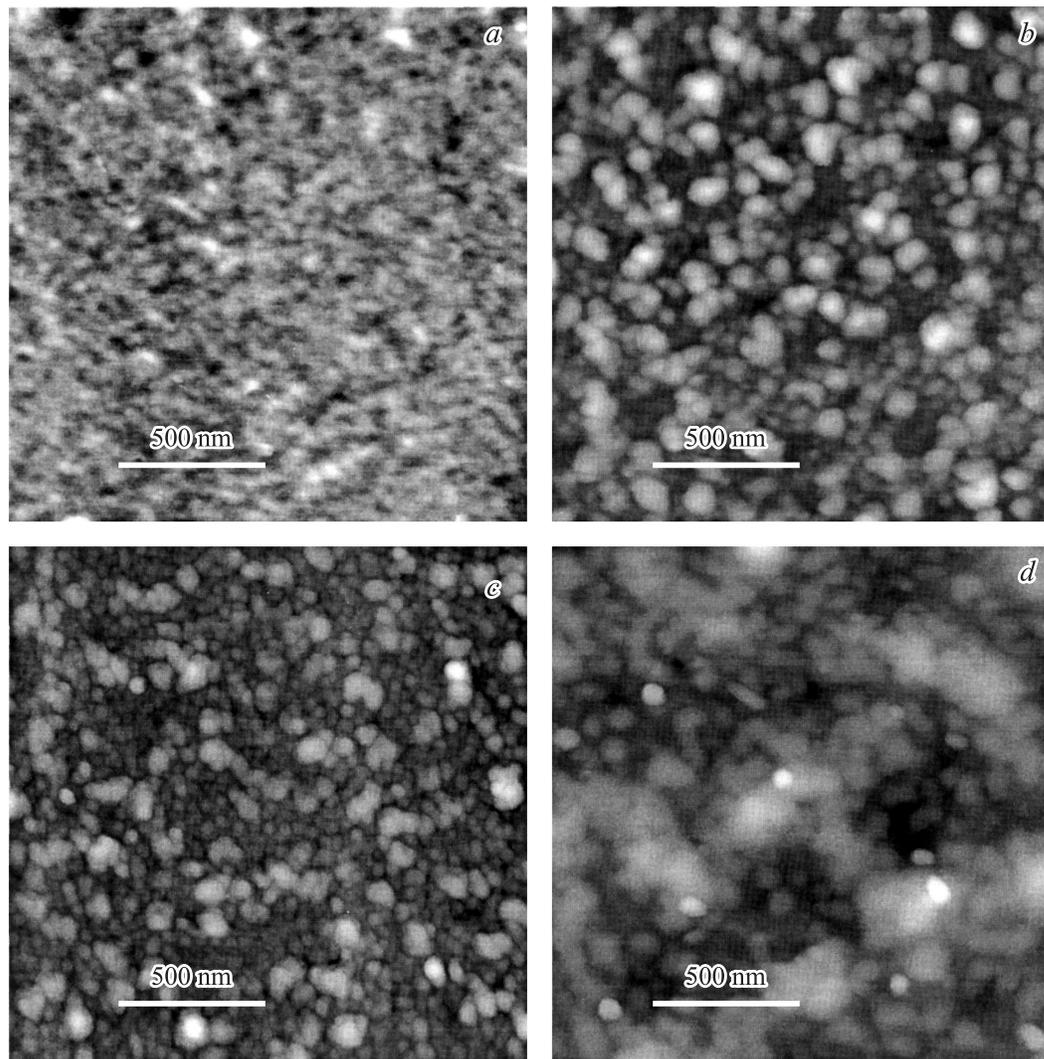


Рис. 1. АСМ-изображения имплантированного кремния Si(111) *p*-типа проводимости до ИИО с дозой ионов Cr⁺ — $6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (a) и после ИИО (b–d). Доза имплантации ионов Cr⁺: $6 \cdot 10^{15}$ (b); 10^{16} (c) и $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (d).

В настоящей работе исследовано влияние импульсного ионного отжига (ИИО) на морфологию и оптические свойства имплантированных ионами хрома образцов кремния. Также апробирована методика низкотемпературной СВВ-очистки образцов после имплантации и импульсного отжига для последующего роста эпитаксиального слоя Si на поверхности. Исследованы оптические свойства полученных гетероструктур Si/CrSi₂/Si(111).

Материалы и методика экспериментов

Образцы монокристаллического кремния *n*-типа ($0.3 \Omega \cdot \text{cm}$) и *p*-типа ($1 \Omega \cdot \text{cm}$) проводимости с ориентацией (111) имплантировались ионами Cr⁺ при комнатной температуре с энергией $E = 40 \text{ keV}$ тремя дозами $\Phi = 6 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$ и $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (плотность ионного тока $j = 3\text{--}5 \mu\text{A/cm}^2$). После имплантации образцы кремния были подвергнуты ИИО мощным нано-

секундным ионным пучком (C⁺ — 80%, H⁺ — 20%, $E = 300 \text{ keV}$, $\tau = 50 \text{ ns}$, $W = 1.5\text{--}2.0 \text{ J/cm}^2$). Доза ионов углерода и водорода, имплантированных в кремний в процессе ИИО, не превышала 10^{13} cm^{-2} .

После имплантации ионов хрома и ИИО на поверхности образцов проводили рост кремния в СВВ-камере с базовым давлением $P = 1 \cdot 10^{-9} \text{ Torr}$. Ростовая камера была оснащена сублимационным источником кремния для выполнения МЛЭ и анализатором дифракции медленных электронов (ДМЭ). Для удаления остаточных загрязнений с поверхности подложек использовали низкотемпературный прогрев в СВВ-камере при 650°C в течение 4–5 h. Для восстановления диоксида кремния до монооксида и получения атомарно-чистой поверхности было проведено осаждение кремния со скоростью около 0.1 nm/min на подложку при температуре 850° в течение 20 min. Источник кремния представлял собой прямоугольную пластину кремния, легированную бором до

Параметры образцов кремния, имплантированных ионами хрома, после различных обработок и роста кремния

Образцы	Тип проводимости	Доза имплантации, 10^{16} cm^{-2}	Тип отжига	Размер островков, nm	$\sigma_{rms}, \text{ nm}$		$\sigma_{rms}, \text{ nm}$	
					до ИИО	после ИИО	после СВВ-очистки	после роста Si
V-Cr-1	<i>p</i>	0.6	–	–	0.30	–	–	–
V-Cr-2	<i>p</i>	0.6	ИИО	40–100	–	1.07	–	–
V-Cr-3	<i>n</i>	0.6	–	–	0.18	–	–	–
V-Cr-4	<i>n</i>	0.6	ИИО	50–100	–	1.66	3.22	14.23
V-Cr-5	<i>p</i>	1	–	–	0.27	–	–	–
V-Cr-6	<i>p</i>	1	ИИО	30–70	–	1.58	–	–
V-Cr-7	<i>n</i>	1	–	–	0.89	–	–	–
V-Cr-8	<i>n</i>	1	ИИО	40–70	–	1.76	4.88	16.08
V-Cr-9	<i>p</i>	6	–	–	0.47	–	–	–
V-Cr-10	<i>p</i>	6	ИИО	250–350, ≈ 100	–	6.17	5.32	18.55
V-Cr-11	<i>n</i>	6	–	–	0.75	–	–	–
V-Cr-12	<i>n</i>	6	ИИО	250–300, ≈ 100	–	11.37	8.8–10	–

концентрации $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Для МЛЭ кремниевого слоя была выбрана температура подложки 700°C . Скорость осаждения Si во время МЛЭ составляла $7\text{--}8 \text{ nm/min}$.

Кристаллическое состояние поверхности подложки и ее элементный состав после очистки и после роста кремния контролировались методами ДМЭ и Оже-электронной спектроскопии (ЭОС). Фазовый состав слоев Si после имплантации и ИИО изучался методом рентгеновской дифракции в скользящих лучах (РДСЛ), угол падения которых менялся в области $\varphi = 1\text{--}7^\circ$. Морфология поверхности имплантированного кремния до и после ИИО, а также после СВВ-очистки и МЛЭ исследовалась методом атомной силовой микроскопии (АСМ) с использованием многомодового сканирующего зондового микроскопа Solver P47. Оптические спектры пропускания и отражения выращенных кремниевых образцов исследовались на автоматическом спектрофотометре Hitachi U-3010 с интегрирующей сферой и автоматизированном монохроматоре MSDD-1000 при комнатной температуре. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) в микрорежиме (диаметр пучка $\sim 1 \mu\text{m}$) регистрировались сканирующим зондовым микроскопом NTEGRA SPECTRA при длине волны лазерного возбуждения 488 nm .

Результаты и их обсуждение

Влияние ИИО на структуру и морфологию поверхности имплантированного кремния

Поверхность Si после имплантации любой из трех доз ионов хрома ($6 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$, $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) является, по данным АСМ, однородной, со слабо выраженным рельефом, что косвенно указывает на аморфную природу имплантированной поверхности (рис. 1, *a*).

Среднеквадратичная шероховатость (σ_{rms}) изменяется от 0.2 до 0.9 nm (см. таблицу), что связано с эффектом набухания и распыления поверхности. В результате ИИО шероховатость всех образцов увеличивается, причем максимальная шероховатость наблюдается у образцов с максимальной дозой имплантации (см. таблицу). Поверхности образцов с минимальной дозой имплантации состоят из зерен размером 40–100 nm (рис. 1, *b*), а при увеличении дозы имплантации зерна незначительно уменьшаются до 30–70 nm (рис. 1, *c*). Зернистая структура поверхности привела к росту шероховатости до 1.0–1.7 nm (см. таблицу). Поверхность образца с максимальной дозой имплантации ($6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) состоит из ячеек (столбов) Si с поперечными размерами 250–350 nm (темные участки), между которыми преимущественно формируются скопления преципитатов силицидов хрома с толщиной $\approx 100 \text{ nm}$ (рис. 1, *d*). Формирование ячеистой структуры привело к увеличению шероховатости поверхности до 6–11 nm в зависимости от типа подложки (см. таблицу). Подобная ячеистая структура поверхности наблюдалась нами ранее для образцов кремния, имплантированных ионами Fe после ИИО [12]. Указанные структуры характерны для процессов быстрой жидкофазной кристаллизации из расплава, обогащенного малорастворимой примесью. Таким образом, ИИО приводит к сегрегации внедренных атомов хрома к поверхности и к образованию ячеистых структур, состоящих из зерен силицида хрома и кремния.

Дополнительная информация о кристаллической структуре имплантированного Si до и после ИИО была получена из спектров комбинационного рассеяния, спектров отражения и пропускания. Были исследованы образцы Si с различным типом проводимости, однако существенной разницы между ними обнаружено не было. Поэтому рассмотрим результаты оптических исследова-

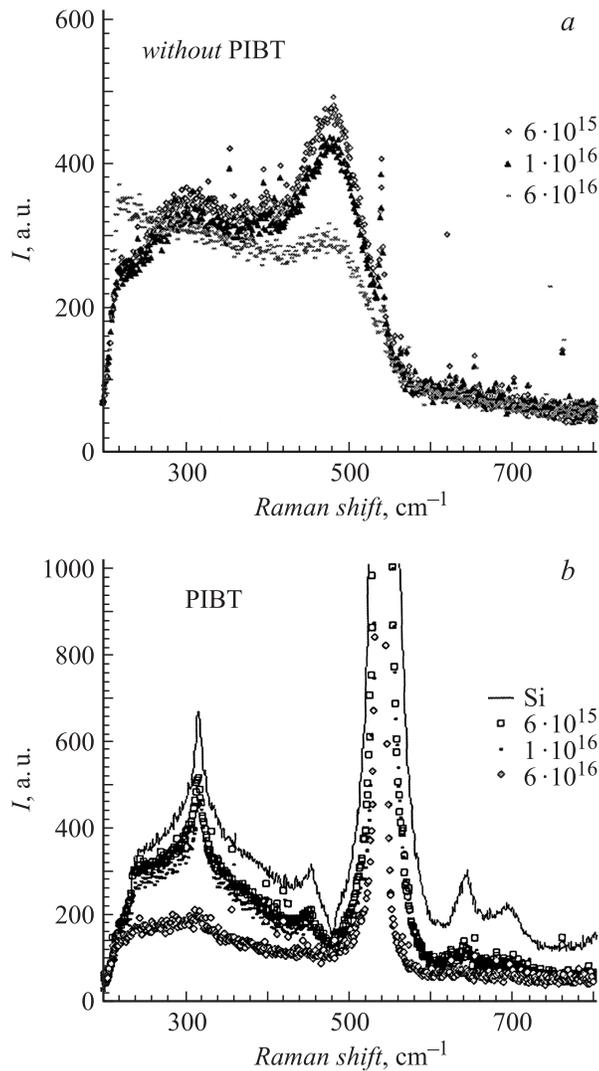


Рис. 2. Спектры КРС образцов *p*-Si(111), имплантированных ионами хрома с дозами $6 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$ и $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ до (а) и после (б) ИИО.

ний для образцов *p*-типа проводимости ($\rho = 1 \Omega \cdot \text{cm}$) (см. таблицу).

После имплантации ионов хрома в спектрах КРС наблюдаются пики с максимумами при 460–470 и $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 2, а). Отметим, что первый пик виден для всех трех доз имплантации, тогда как второй пик не виден для образца с максимальной дозой имплантации. Первый пик характерен для аморфного Si [13], что указывает на сильное разупорядочение имплантированного слоя, степень которого растет с дозой имплантации. Второй пик обусловлен вторым порядком рассеяния от кремния ($2TA(X)$) [14]. Интенсивность этого пика падает с ростом дозы имплантации, что также связано с увеличением толщины аморфного слоя кремния.

После ИИО (рис. 2, б) для всех образцов на спектрах КРС наблюдается пик кристаллического кремния ($(LO + TA)(X)$) с максимумом при 520 cm^{-1} [14]. Это

означает, что в процессе ИИО произошла кристаллизация аморфного слоя кремния. Также резко возрастает интенсивность пика ($2TA(X)$) при $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$, что дополнительно характеризует высокую кристалличность образцов после импульсного отжига. Однако видно, что интенсивность этих пиков меньше по сравнению с монокристаллическим кремнием и снижается с увеличением дозы имплантации, что связано с ростом объемной фракции CrSi_2 в зондируемом слое Si и уменьшением доли кремния в ней. По данным работ [15,16], наиболее интенсивные пики КРС для монокристаллов CrSi_2 наблюдаются в диапазоне волновых чисел $295\text{--}305 \text{ cm}^{-1}$, а также при 350, 400–412 cm^{-1} . Первый пик перекрывается с наблюдаемым пиком ($2TA(X)$) кремния около 300 cm^{-1} , и поэтому его трудно различить. Вклад других пиков в спектр КРС также не замечен. Это может быть связано либо с большой глубиной залегания преципитатов CrSi_2 в решетке кремния (больше глубины зондирования лазера — не более 10 nm в микрорежиме) при малых дозах имплантации, либо с низкой плотностью преципитатов с составом CrSi_2 в приповерхностной области после ИИО при дозе имплантации $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Метод РДСЛ также практически не обнаружил фазы CrSi_2 в образцах с максимальной дозой имплантации. Однако формирование вторичной фазы CrSi_2 с поликристаллической структурой надежно подтверждается данными метода РДСЛ при большей дозе имплантации, $\Phi = 1.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (рис. 3).

Для дополнительной идентификации силицидного вклада рассмотрим спектры отражения и пропускания (рис. 4) для образцов с различными дозами имплантации до и после ИИО. После ионной имплантации спектры отражения (рис. 4, а) образцов Si, имплантированных малой и средней дозами ($6 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), практически идентичны, тогда как спектр высокодозного образца

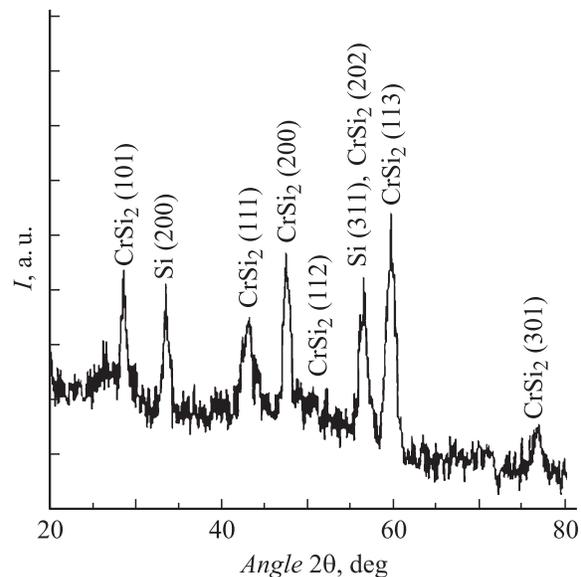


Рис. 3. Спектр РДСЛ ($\varphi = 2^\circ$) образца кремния, имплантированного хромом ($\Phi = 1.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) после ИИО.

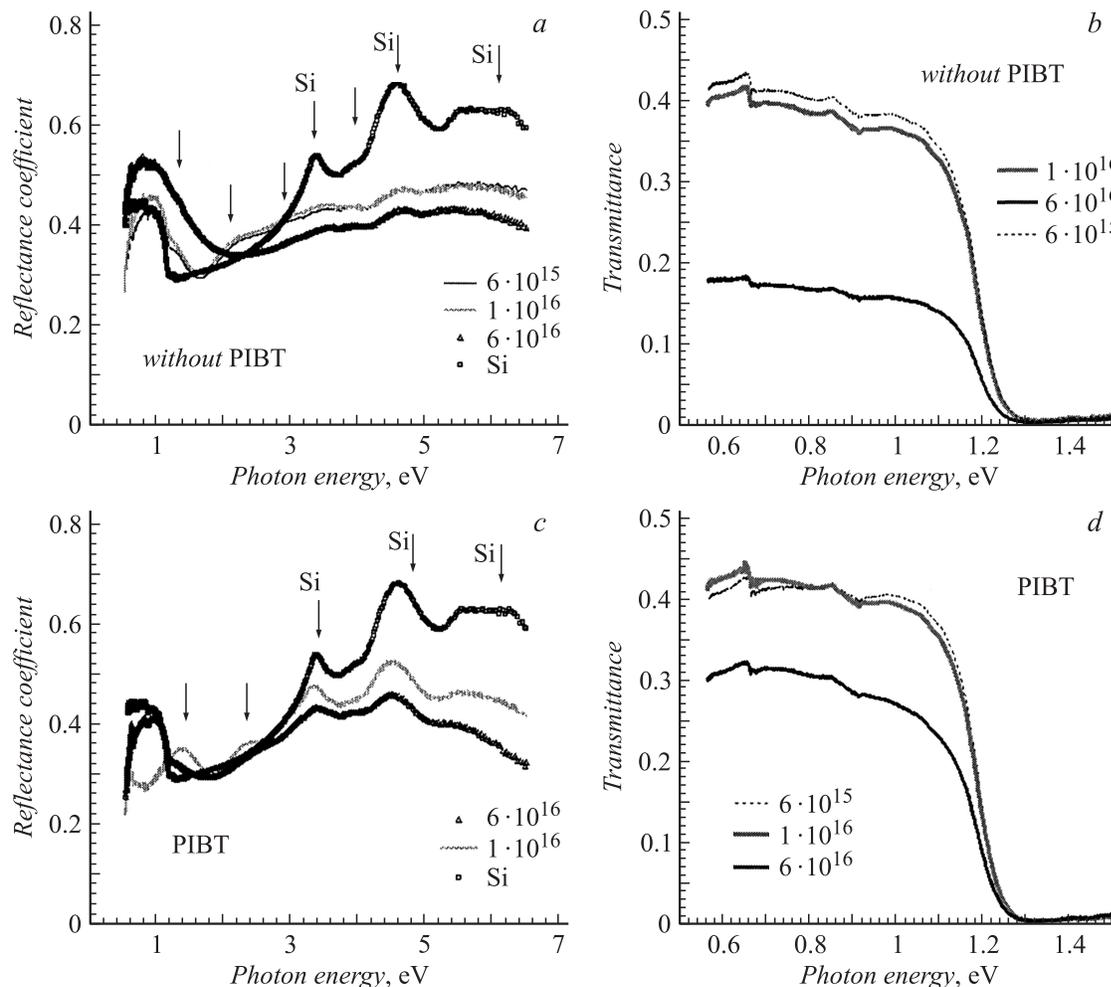


Рис. 4. Спектры отражения (*a, c*) и спектры пропускания (*b, d*) для кремния с имплантированными ионами хрома до ИИО (*a, b*) и после ИИО с дозами $1 \cdot 10^{16}$ и $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (*c, d*).

($6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) имеет некоторые отличия. Уменьшение отражения в области выше 2 eV связано с образованием толстого слоя аморфного кремния при имплантации максимальной дозы ионов хрома. Увеличение отражения в области от 0.5 до 2 eV связано с формированием кластеров хрома и/или металлических силицидов хрома.

На всех спектрах можно выделить несколько пиков (рис. 4, *a*), часть из которых относится к кремнию (обозначены стрелками). Амплитуда пиков кремния на спектрах имплантированных образцов существенно меньше, чем для монокристалла кремния. На спектрах также наблюдаются энергетические сдвиги, которые обусловлены аморфным состоянием материала после имплантации. Дополнительные пики отражения при энергиях 1.3, 2.1, 3.9 eV близки к пикам для монокристалла и эпитаксиальной пленки CrSi_2 [17,18], что указывает на формирование вблизи поверхности кремния поликристаллических преципитатов дисилицида хрома. У образца с максимальной дозой имплантации данные пики имеют меньшую амплитуду за счет частичного разупорядочения силицида и формирования вблизи поверхности

аморфного слоя преципитатов хрома и/или силицидов хрома с металлическим характером поглощения. На это также указывает и увеличение отражения в области от 0.5 до 2.0 eV. Пропускание этого образца значительно меньше в области 0.55–1.2 eV, чем у других образцов (рис. 4, *b*), что подтверждает формирование включений хрома и/или металлических силицидов хрома.

После ИИО уровень отражения образцов с дозами имплантации $6 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (рис. 4, *c*) меньше, чем у монокристаллического кремния, но сдвиг кремниевых пиков не наблюдается. Это свидетельствует о кристаллизации кремния в процессе импульсного отжига. Интенсивность пиков, соответствующих CrSi_2 , уменьшилась, что связано с кристаллизацией слоя и распределением силицида по глубине внутри кремниевой матрицы и коррелирует с отсутствием вклада от CrSi_2 в спектрах КРС (рис. 2, *b*). Для образца с максимальной дозой имплантации в спектре отражения наблюдается меньшая интенсивность кремниевых пиков и появление пика от CrSi_2 при 2.5 eV. При этом сохраняется повышенное отражение в области энергий

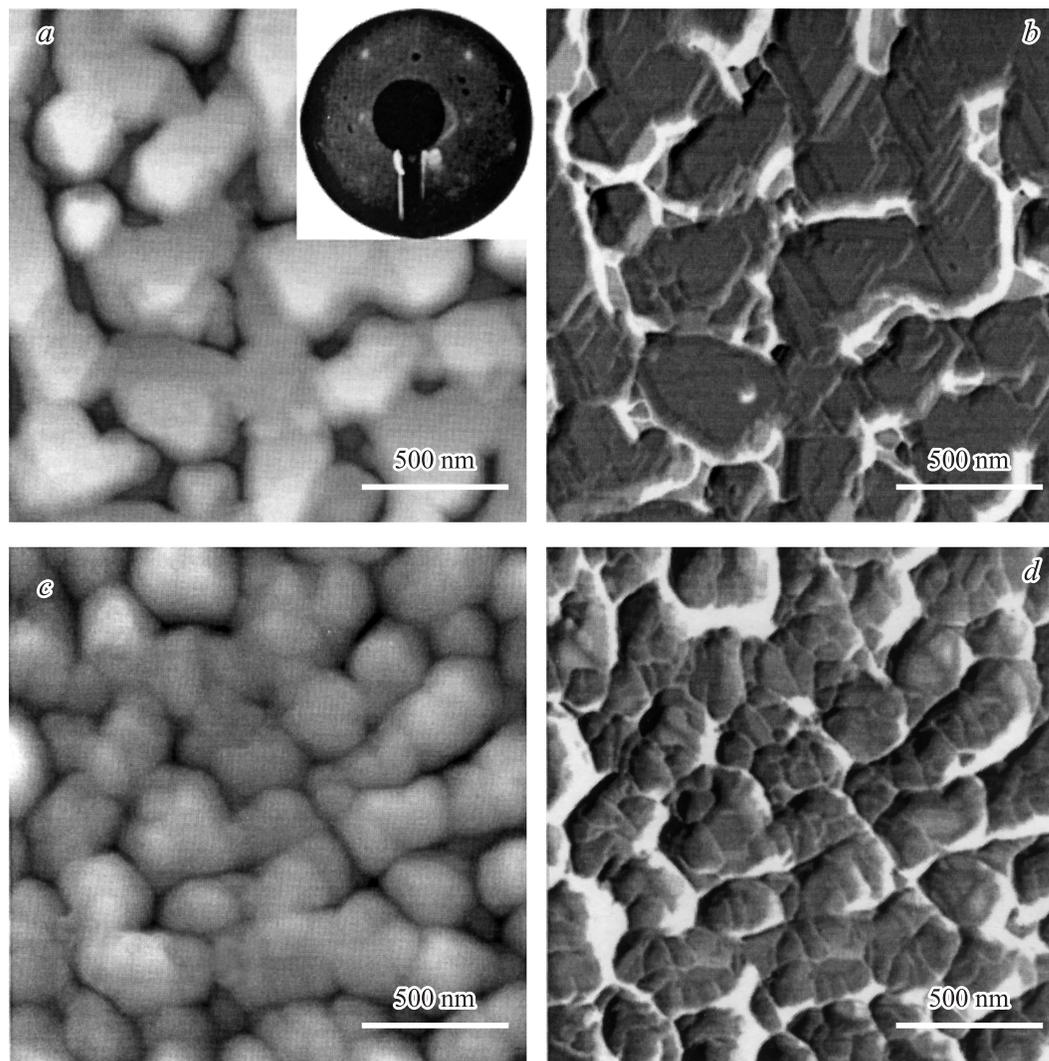


Рис. 5. АСМ-изображения гетероструктур $\text{Si}(100 \text{ nm})/\text{CrSi}_2/\text{Si}(111)$ со встроенными преципитатами CrSi_2 . Доза имплантации ионов хрома: a — $1 \cdot 10^{16}$ (образец В-Сr-8); c — $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (образец В-Сr-10); b и d — изображения поверхности образцов (a) и (c) в фазовом контрасте. На вставке показана картина ДМЭ для образца В-Сr-8 (a).

от 0.55 до 1.1 eV (рис. 4, c), что связано с небольшим вкладом от металлических частиц. Для этого образца наблюдается увеличение пропускания с ~ 0.17 до ~ 0.25 , например, для энергии 0.8 eV, тогда как спектры пропускания образцов с низкими дозами имплантации практически не изменились. Данные факты указывают на кристаллизацию CrSi_2 в приповерхностной области и сохранение части силицидных зерен с металлическим характером отражения. Это коррелирует с данными КРС спектров (рис. 2, b), на которых при максимальной дозе имплантации хрома после ИИО не был обнаружен вклад от преципитатов CrSi_2 .

Таким образом, можно сделать вывод, что импульсный отжиг привел к кристаллизации имплантированного слоя во всех образцах и к образованию кристаллитов CrSi_2 в приповерхностной области с различным распределением по глубине. Образцы с низкими дозами имплантации имеют лучшее кристаллическое качество

кремния по сравнению с образцом с высокой дозой имплантации, для которых наблюдается формирование фазы CrSi_2 и частичное сохранение металлической фазы в приповерхностной области образца.

Рост и оптические свойства гетероструктур $\text{Si}/\text{CrSi}_2/\text{Si}(111)$

Рассмотрим, каким образом эпитаксиальный рост кремния поверх образцов кремния, имплантированных и импульсно отожженных ионами углерода, повлияет на оптические свойства встроенных преципитатов силицидов хрома.

Известно, что необходимым условием получения эпитаксиальных слоев является тщательная очистка поверхности образцов. Ранее для создания гетероструктур $\text{Si}/\text{FeSi}_2/\text{Si}(100)$ нами была разработана методика низкотемпературной ($T = 850^\circ\text{C}$) очистки поверхности

имплантированного кремния в сверхвысоком вакууме, в результате которой были получены атомарно-чистые поверхности кремния [12]. Процедура низкотемпературной очистки была также применена в настоящей работе. Однако для всех образцов упорядочение на поверхности подложки по данным ДМЭ-картин не наблюдалось. Это означает, что поверхность после импульсного ионного отжига и очистки полностью не восстанавливается. Исследования морфология поверхности показали, что шероховатость образцов с низкими дозами имплантации увеличивается после очистки, а для образцов с максимальной дозой — незначительно уменьшается (см. таблицу). В результате СВВ-очистки среднеквадратичная шероховатость поверхности всех образцов имеет значения от 3 до 10 nm (см. таблицу).

После имплантации, импульсного ионного отжига и проведения процедуры очистки в сверхвысоком вакууме были созданы гетероструктуры Si/CrSi₂/Si(111). Для этого методом МЛЭ на поверхность образцов наращивали эпитаксиальный слой кремния. Кремний толщиной 100 nm осаждали методом МЛЭ со скоростью 7.5 nm/min на подготовленные поверхности при температуре $T = 700^\circ\text{C}$, которая была близка к оптимальной для встраивания в кремний островков дисилицида хрома, созданных методом реактивной эпитаксии на кремниевых подложках Si(111) [19]. Видно, что выращенный слой кремния несплошной у всех пленок (рис. 5, *a, b*). Однако для образцов с низкими дозами имплантации на картинах ДМЭ наблюдаются рефлексы (1 × 1) и слабые суперрефлексы (7 × 7) (рис. 5, *a*, вставка).

На изображении поверхности пленки с низкой дозой имплантации в фазовом контрасте (рис. 5, *b*) видно, что она состоит из зерен с огранкой, характерной для поверхности (111). Эти зерна и дают соответствующие рефлексы на ДМЭ-картине, т.е. пленка кремния, сформированная на образцах с низкой дозой имплантации, является эпитаксиальной, но структурно несплошной за счет трехмерного зародышеобразования, разрастания трехмерных островков кремния и их срастания при увеличении толщины кремния. Аналогичный механизм роста наблюдался и в гетероструктурах Si(111)/CrSi₂/Si со встроенными нанокристаллами CrSi₂ [19]. Пленка Si, выращенная на образце с максимальной дозой имплантации, состоит из зерен, которые при срастании не образуют характерной огранки, и поэтому она не является эпитаксиальной (рис. 5, *c, d*). Это в первую очередь связано с неполной рекристаллизацией кремния после ИИО, а также с высокой плотностью преципитатов CrSi₂ и их поликристаллической структурой, что затрудняет эпитаксиальное сравнение кремния над ними. Вероятно, для получения сплошных эпитаксиальных пленок кремния нужно увеличить толщину слоя кремния до 150–200 nm и использовать образцы с низкими дозами имплантации хрома (до $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$). Это обеспечит формирование тройных монокристаллических гетероструктур Si/CrSi₂/Si(111) со встроенными преципитатами CrSi₂ в кремнии.

На рис. 6 представлен спектр КРС для выращенной гетероструктуры с максимальной дозой имплантации ионов хрома ($6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) и монокристаллического кремния. Положение наиболее интенсивного ($LO + TA(X)$) пика кремния (520 cm^{-1}) не изменилось для гетероструктуры. Это характеризует высокое кристаллическое качество выращенной кремниевой пленки. Однако для $2TA(X)$ пика кремния (305 cm^{-1}) в гетероструктуре наблюдается некоторое смещение в сторону больших волновых чисел, что связано с вкладом от КР-активного пика преципитатов CrSi₂ при 310 cm^{-1} [15,16]. Для выращенного образца с максимальной дозой имплантации $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ на спектре также видны слабые пики при 352, 398 и 412 cm^{-1} . Некоторые особенности при этих же энергиях замечены на образце с меньшей дозой имплантации ($1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$). В соответствии со структурой КРС активных переходов в дисилициде хрома [15,16] обнаруженные пики подтверждают формирование фазы CrSi₂ вблизи поверхности покрывающего слоя кремния. Учитывая несплошной характер покрывающего слоя кремния и малую глубину зондирования при регистрации спектров КРС в микрорежиме (не более 10 nm), можно утверждать существование диффузионного переноса преципитатов дисилицида хрома из объема подложки в приповерхностную область в процессе роста кремния при температуре 700°C . Это, по-видимому, ограничивает диффузию атомов кремния по поверхности при его осаждении и вызывает трехмерное зарождение и рост кремния между вышедшими на поверхность преципитатами дисилицида хрома.

На заключительном этапе исследований были изменены спектры отражения выращенных гетероструктур

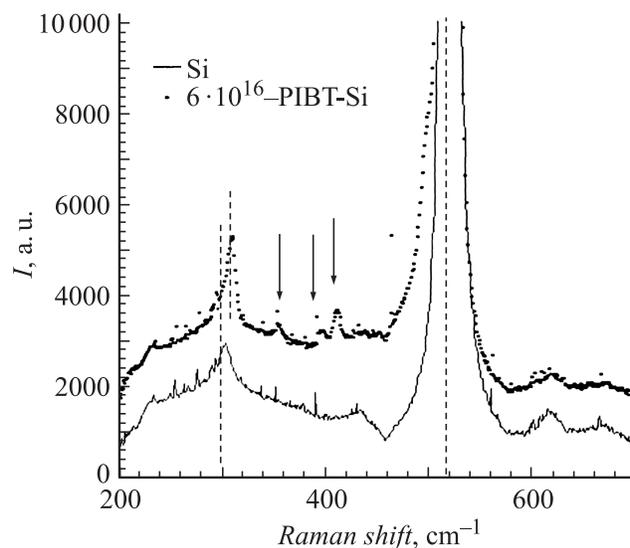


Рис. 6. Спектр КРС от выращенной тройной гетероструктуры Si/CrSi₂/Si(111), полученной при дозе имплантации ионами хрома $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (образец В-Cr-10), после импульсного ионного отжига и роста кремния. Спектр КРС монокристаллического кремния приведен для сравнения. Спектр КРС гетероструктуры смещен вверх на 1000 cm^{-1} .

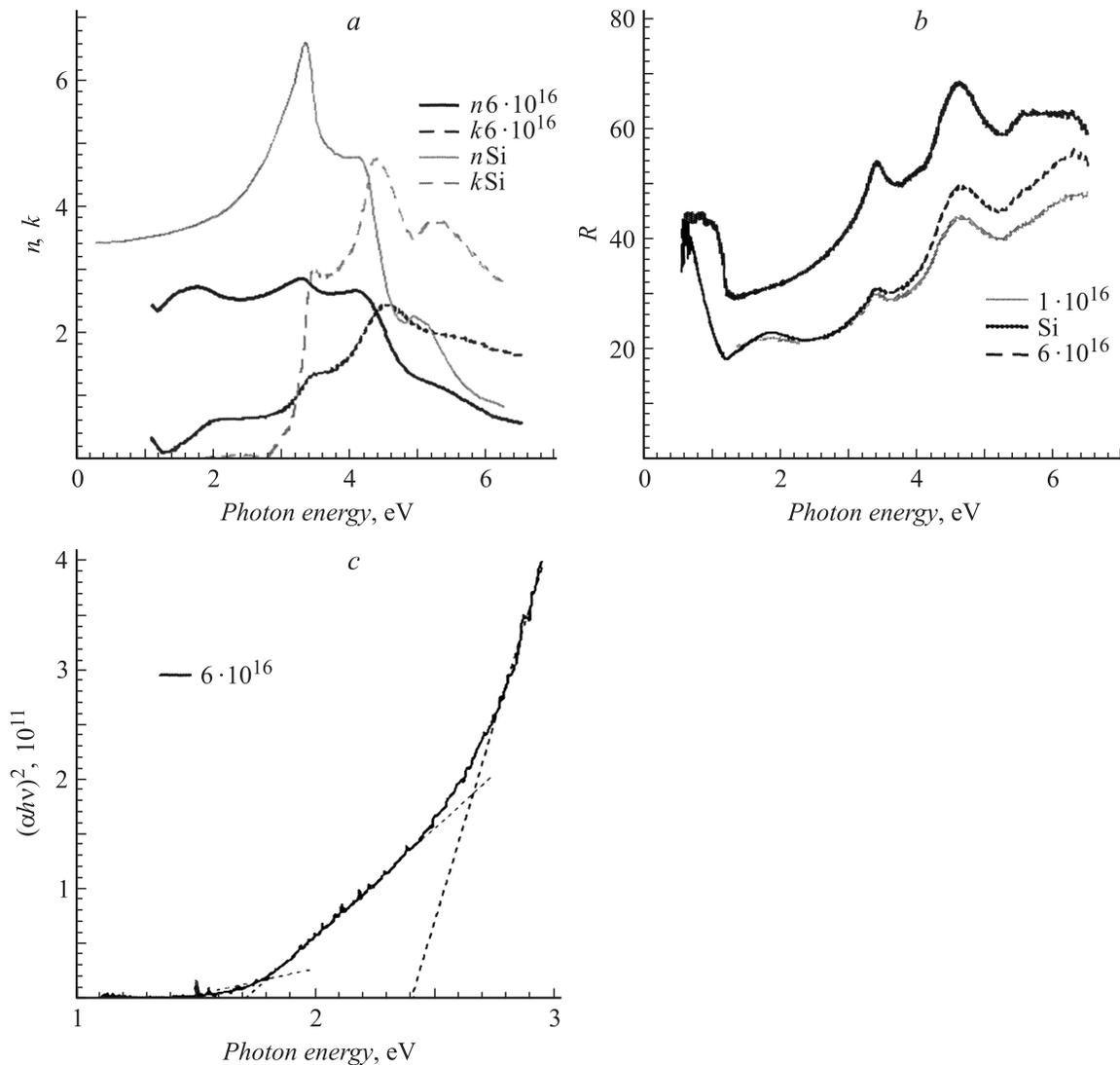


Рис. 7. *a* — спектры отражения выращенных гетероструктур Si/CrSi₂/Si(111) с различными дозами имплантации ионов хрома ($1 \cdot 10^{16}$ (образец В-Сr-8) и $6 \cdot 10^{16}$ cm⁻² (образец В-Сr-10)) и монокристаллического кремния; *b* — зависимости коэффициентов преломления (n) и поглощения (k) от энергии фотонов; *c* — зависимость $(ahv)^2$ от энергии фотонов для гетероструктуры с максимальной дозой имплантации ионов хрома ($6 \cdot 10^{16}$ cm⁻²).

(рис. 7*a*). На спектрах отражения видны максимумы при 3.35 и 4.5 eV, характерные для монокристаллического кремния, а также виден максимум в области энергий 1.8–2.0 eV, который наблюдался в спектрах отражения для эпитаксиальной пленки дисилицида хрома [17]. Данный пик наблюдался для всех доз имплантации, но максимальная интенсивность этого пика была обнаружена для образца с максимальной дозой имплантации хрома. Снижение коэффициента отражения в силицидных образцах в области основных межзонных переходов в кремнии (3.35 и 4.5 eV) по сравнению с монокристаллическим кремнием связано с формированием несплошных эпитаксиальных пленок кремния, что приводит к частичной потере света при отражении. Для всех выращенных гетероструктур были рассчитаны показатели преломления и поглощения.

На рис. 7*b* представлены результаты, полученные для образца с максимальной дозой имплантации хрома ($6 \cdot 10^{16}$ cm⁻²) и монокристаллического кремния. Сравнение спектров показывает, что при формировании гетероструктуры Si/CrSi₂/Si(111) наблюдается уменьшение по величине коэффициента преломления во всем диапазоне энергий фотонов. При этом для коэффициента поглощения наблюдается увеличение значений по сравнению с кремнием в области энергий до 3 eV и уменьшение — при больших энергиях. Уменьшение коэффициента преломления и коэффициента поглощения в области прямых межзонных переходов (более 3 eV) соответствует увеличению дефектности в покрывающем эпитаксиальном слое кремния, а также снижению плотности состояний [20] и переходов между ними. Оборванные связи определяют уменьшение плотности

состояний, а дефекты возникают на границах трехмерных островков при их срастании.

Поглощение в области прозрачности кремния определяется поглощением на внедренных преципитатах дисилицида хрома. Это подтверждается данными зависимости (рис. 7, с) квадрата произведения коэффициента поглощения на энергию фотона от энергии фотона [21]. На данной зависимости для образца с максимальной дозой обнаружен ряд прямых межзонных переходов со значениями энергией 1.45, 1.7 и 2.4 eV, которые близки к значениям энергии межзонных переходов в объемном дисилициде хрома (CrSi_2) [1,18]. Для меньшей дозы имплантации обнаружены прямые межзонные переходы с близкими значениями энергии (1.4–1.7 и 2.2–2.4 eV). Данные спектров отражения и расчетов оптических функций также подтверждают увеличение объема фазы CrSi_2 вблизи поверхности образца с ростом дозы имплантации, что согласуется с данными КРС. Следовательно, независимо от дозы имплантации ионов хрома в кремнии формируются преципитаты полупроводникового дисилицида хрома, которые закрываются эпитаксиальным слоем кремния при молекулярно-лучевой эпитаксии.

Заключение

В настоящей работе впервые изучены особенности формирования преципитатов CrSi_2 в матрице кремния с использованием методов ионной имплантации хрома и импульсного ионного отжига. Показано, что ионная имплантация приводит к аморфизации поверхности образцов, а последующий импульсный отжиг — к рекристаллизации поверхности, формированию ячеистых структур на поверхности и к образованию преципитатов CrSi_2 вблизи поверхности. СВВ-очистка этих образцов приводит к формированию атомарно-чистой поверхности, что позволяет сформировать эпитаксиальный слой кремния и создать гетероструктуру $\text{Si}/\text{CrSi}_2/\text{Si}$. Установлено, что качество пленки кремния существенно зависит от дозы имплантированных ионов хрома, так как во время молекулярно-лучевой эпитаксии происходит диффузия преципитатов дисилицида хрома к поверхности образца. Таким образом, для образцов с низкими дозами имплантации возможен эпитаксиальный рост кремния толщиной 100 nm, который происходит по механизму трехмерного зарождения и латерального разрастания островков, а рост пленки кремния на образце с высокой дозой имплантации приводит к формированию поликристаллической пленки. Анализ спектров отражения выращенных гетероструктур показал формирование внутри кремниевой решетки преципитатов полупроводникового дисилицида хрома с близкими значениями энергий межзонных переходов (1.4–1.7 и 2.2–2.4 eV) независимо от дозы имплантации ионов хрома в кремний.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 08-02-01280 и Программы фундаментальных исследований президиума РАН № 27 (грант ДВО РАН № 09-1-П27-05).

Список литературы

- [1] *Semiconducting Silicides* / Ed. by V. Borisenko. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 346 p.
- [2] *Galkin N.G., Velitchko T.V., Skripka S.V., Khrustalev A.B.* // *Thin Solid Films*. 1996. Vol. 280. P. 211–220.
- [3] *Galkin N.G., Dozsa L., Turchin T.V., Goroshko D.L., Pecz B., Toth L., Dobos L., Khanh N.Q., Cherednichenko A.I. J.* // *Phys. C: Condensed Matter*. 2007. Vol. 19. P. 506 204 (1–11).
- [4] *Grimaldi M.G., Bongiorno C., Spinella C., Crilli E., Martinelli L., Gemelli M., Migas D.B., Meglio L., Fanciulli M.* // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 66. P. 085 319 (1–10).
- [5] *Chow C.F., Wong S.P., Gao Y., Ke N., Li Q., Cheung W.Y., Lourenco M.A., Homewood K.P.* // *Mater. Sci. Eng. B. Solid*. 2005. Vol. 124–125. P. 440–443.
- [6] *Goranova E., Amov B., Baleva M., Trifonova E.P., Yurdanov P.* // *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 1857–1859.
- [7] *Галкин Н.Г., Турчин Т.В., Горошко Д.Л., Плехов Е.Д.* // *ЖТФ*. 2007. Т. 77. С. 120–125.
- [8] *Галкин Н.Г., Турчин Т.В., Горошко Д.Л.* // *ФТТ*. 2008. Т. 50. С. 345–351.
- [9] *White A.E., Short K.T., Eaglesham D.J.* // *Appl. Phys. Lett.* 1990. Vol. 56. P. 1260–1263.
- [10] *Zhu H.N., Gao K.Y., Liu B.X.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000. Vol. 33. P. L49–L57.
- [11] *Wang S., Liang H., Zhu P.* // *Appl. Surf. Sci.* 2000. Vol. 153. P. 108–113.
- [12] *Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А., Полярный В.О., Баязитов Р.М., Баталов Р.И.* // *ЖТФ*. 2008. Т. 78. С. 84–90.
- [13] *Prabakaran R., Kesavamoorthy R., Amirthapandian S., Xavier Francis P.* // *Physica B*. 2003. Vol. 337. P. 36–42.
- [14] *Widulle F., Ruf T., Konuma M., Silier I., Cardina M., Kriegseis W., Ozhogin V.I.* // *Solid State Commun.* 2001. Vol. 118. P. 1–22.
- [15] *Langle H., Giehler M., Henrion W., Fenske F., Sieber I., Oertel G.* // *Phys. Stat. Sol. B*. 1992. Vol. 171. P. 63–71.
- [16] *Guizzetti G., Marabelli F., Patrini M., Pellegrino P., Pivac B., Miglio L., Meregalli V., Lange H., Henrion W., Tomm V.* // *Phys. Rev. B*. 1997. Vol. 55. P. 14 290–14 298.
- [17] *Galkin N.G., Maslov A.M., Konchenko A.V.* // *Thin Solid Films*. 1997. Vol. 311. P. 230–238.
- [18] *Bellani V., Guizzetti G., Marabelli F., Piaggi A., Borghesi A., Nava F., Antonov V.N., Antonov V.I., Jepsen O., Andersen O.K., Nemoshkalenko V.V.* // *Phys. Rev. B*. 1992. Vol. 46. P. 9380–9389.
- [19] *Galkin N.G.* // *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 515. P. 8179–8190.
- [20] *Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Лутовченко В.Г.* Оптические свойства полупроводников. Справочник. Киев: Наук. думка, 1987. 586 с.
- [21] *Уханов Ю.И.* Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. 275 с.