

# Фотолюминесценция и структурные дефекты слоев кремния, имплантированных ионами железа

© Э.А. Штейнман, В.И. Вдовин\*, А.Н. Изотов, Ю.Н. Пархоменко\*\*, А.Ф. Борун\*\*

Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

\* Институт химических проблем микроэлектроники,  
Москва, Россия

\*\* Московский институт стали и сплавов,  
117936 Москва, Россия

Измерены спектры фотолюминесценции (ФЛ) образцов кремния, имплантированных ионами железа  $^{56}\text{Fe}^+$  с энергией 170 keV и дозами  $1 \cdot 10^{16}$ ,  $(2-4) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  и отожженных при температурах 800, 900 и 1000°C. На каждом этапе обработки образцов выполнены структурные исследования методом просвечивающей электронной микроскопии. Обнаружена четкая закономерность в образовании фаз и морфологии кристаллических образований дисилицида железа в зависимости от дозы ионов железа и температуры отжига. Сопоставление данных для зависимостей интенсивности ФЛ и ее спектрального распределения от температуры измерения, температуры отжига и морфологии фазы  $\text{FeSi}_2$  позволило сделать заключение о дислокационной природе ФЛ.

Работа выполнена при частичной поддержке ИНТАС (грант № 2001-0194).

Полупроводниковая фаза  $\beta\text{-FeSi}_2$  рассматривается как перспективный материал, легко интегрируемый с кремниевой технологией и излучающий в области 0.8 eV благодаря прямозонной электронной структуре с величиной запрещенной зоны около 0.85 eV при комнатной температуре [1]. Однако практическое применение материала оказалось затруднено в силу ряда причин. Сплошные слои  $\beta\text{-FeSi}_2$  с высоким структурным совершенством не проявляют соответствующей люминесценции [2]. Установлено, что морфология, кристаллическое и напряженное состояния частиц дисилицида железа сильно зависят от условий ионно-лучевого синтеза (ИЛС) [3]. Вместе с тем оказываются различными и их люминесцентные свойства. Недавно в [1,4] было показано, что упруго-напряженные шарообразные частицы, располагающиеся в практически бездефектной матрице, не проявляют люминесценции, тогда как ненапряженные дискообразные частицы, находящиеся в насыщенной структурными дефектами матрице, дают излучение на 0.8 eV. Многие авторы отмечали тот факт, что имеет место неопределенность в установлении природы источников такого излучения, поскольку на эту же область спектра попадает линия дислокационной люминесценции  $D1$ . Актуальность этого вопроса сохраняется до сих пор. Целью настоящей работы является выявление источников излучения в области 0.8 eV в кремнии с различной морфологией образований дисилицида железа, формирующихся в результате ИЛС.

## 1. Детали эксперимента

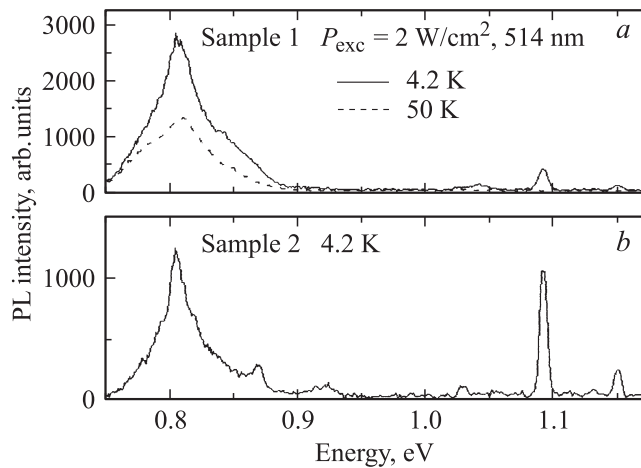
Имплантация ионов железа  $^{56}\text{Fe}^+$  с энергией 170 keV и дозами  $1 \cdot 10^{16}$ ,  $(2-4) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  проводилась в пластины Si (100)  $n$ -типа проводимости (КЭФ-4,5) диаметром 75 mm при температуре 350°C. Термический отжиг осуществлялся в атмосфере аргона при температурах 800–1000°C в течение 30 min. Структурные исследова-

ния выполнялись методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (JEM 200CX) в основном на продольных фольгах (ориентированных вдоль поверхности пластины) и выборочно на поперечных срезах. Размеры частиц округлой формы и зерен в виде многогранников характеризовались диаметром охватывающей их окружности. Фотолюминесценция (ФЛ) образцов, помещенных в оптический гелиевый криостат, возбуждалась линией 514.5 nm Ar-лазера и регистрировалась с помощью обычной фазочувствительной техники с использованием светосильного монохроматора МДР2 и охлаждаемого германиевого фотосопротивления.

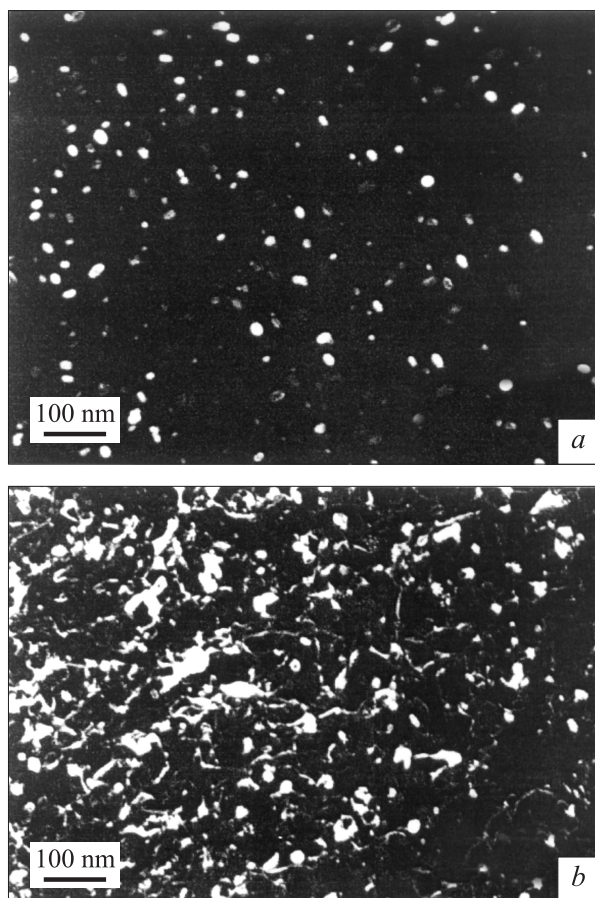
## 2. Экспериментальные результаты

Наблюдается четкая закономерность в образовании фаз и морфологии кристаллических образований дисилицида железа в зависимости от дозы ионов железа и температуры отжига. В общем случае приповерхностная область пластины кремния после ИЛС содержит разориентированные относительно матрицы кремния монокристаллические зерна и мелкие округлые частицы дисилицида железа, а также дислокации. Монокристаллическая природа частиц и зерен подтверждается появлением на дифракционной картине связанных с ними множественных экстрарефлексов и контраста муара на них на электронно-микроскопических изображениях.

2.1. Доза  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . На имплантированном образце спектр ФЛ показал наличие только экситонного излучения в кремнии за счет возбуждения неискаженного слоя подложки. В спектре ФЛ отожженного при 800°C образца (образец 1) доминирует широкая полоса с максимумом на 0.807 eV (рис. 1, а), положение которого точно совпадает с линией дислокационной ФЛ  $D1$ . При повышении температуры образца до 50 K интенсивность пика понижается, причем гашение длинноволнового



**Рис. 1.** Спектры ФЛ образцов с дозой ионов железа  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , отожженных при 800 (a) и 900°C (b).



**Рис. 2.** ПЭМ-темнопольные изображения образца с дозой ионов железа  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  после отжига при температуре 800°C. a — частицы фазы  $\beta\text{-FeSi}_2$  (экстрарефлекс), b — дислокации (матричный рефлекс {220}).

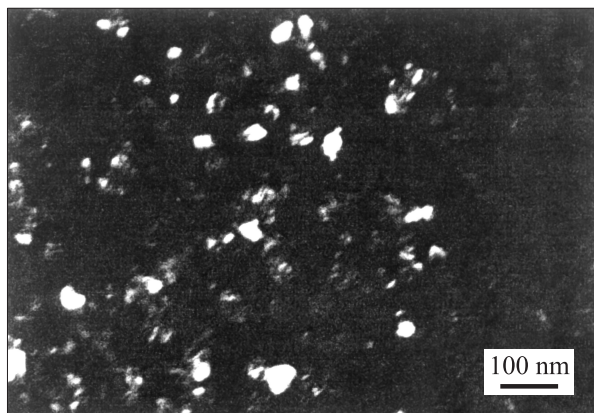
крыла значительно меньше, чем для остальной части полосы. Такое поведение полосы ФЛ свидетельствует о разной природе излучающих центров, вносящих вклад в эту полосу.

ПЭМ-исследования этого образца показали наличие в приповерхностной области пластины частиц округлой формы и дислокаций (рис. 2). Размеры частиц колеблются в диапазоне от 3 до 30 nm, а плотность составляет  $> 8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Плотность дислокаций можно ориентировочно оценить как  $> 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Полосы контраста муара на различных частицах сильно разориентированы, что указывает на нерегулярное ориентационное расположение частиц в матрице кремния. На дифракционной картине регистрируется относительно небольшое количество экстрарефлексов, имеющих преимущественное распределение в пределах кольца, проходящего через матричные отражения {220}. Эти экстрарефлексы точно соответствуют отражениям от плоскостей (114), (422) и (313)  $\beta\text{-FeSi}_2$ . Остальные немногочисленные слабые экстрарефлексы совпадают с кольцами для отражений (040), (204) и (222)  $\beta\text{-FeSi}_2$ .

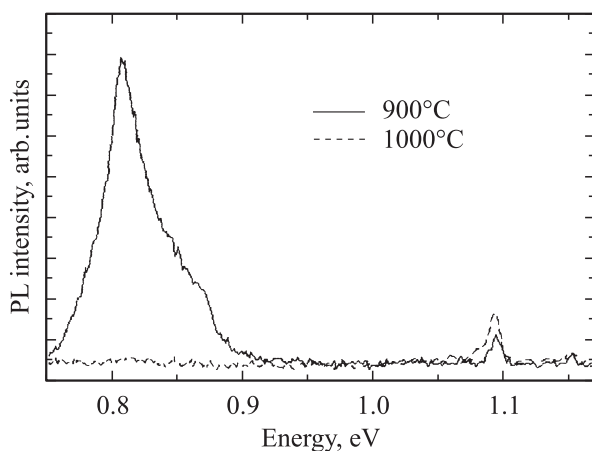
В спектре ФЛ от отожженного при 900°C образца (образец 2) также доминирует линия D1, хотя интенсивность ее снизилась по сравнению с предыдущим образцом и четко обозначились остальные пики дислокационной люминесценции D2–D4 (рис. 1, b). Следует отметить достаточно высокую интенсивность экситонной ФЛ.

2.2. Доза  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . В имплантированном образце (так же как в образце с меньшей дозой имплантации, но отожженном при 800°C) наблюдаются частицы и дислокации. Отличие заключается в увеличении плотности ( $\geq 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) и размеров (20–50 nm) частиц. Дифракционная картина содержит большое количество экстрарефлексов, среди которых имеются очень интенсивные отражения с регулярным расположением. Этот факт указывает на увеличение суммарного объема частиц дисилицида железа и более регулярное ориентационное расположение их в матрице Si. Наибольшая доля частиц дает отражения от плоскостей (114)  $\beta\text{-FeSi}_2$ ; кроме того, регулярное расположение экстрарефлексов наблюдается для плоскостей (202) и (224)  $\beta\text{-FeSi}_2$ . В общем все проявляющиеся на дифракционной картине экстрарефлексы совпадают с отражениями, характерными для фазы  $\beta\text{-FeSi}_2$ . В спектре ФЛ этого образца не наблюдается полосы 0.8 eV, несмотря на присутствие в нем частиц дисилицида железа и дислокаций.

Отжиг этого образца при 900°C (образец 3) приводит к формированию несплошного слоя, состоящего из сильно разориентированных зерен с размерами в пределах 0.1–0.7  $\mu\text{m}$  (рис. 3). На фоне зерен и на открытых участках наблюдаются округлые частицы с размерами 10–55 nm, имеющие неоднородное распределение плотности. Плотность частиц на открытых участках достигает наибольших значений (около  $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ). По всей площади образца обнаруживается однородная плотная дислокационная сетка. Наблюдение образца на поперечном срезе показало, что зерна имеют преимущественно плоскую форму, однако их толщина сильно неоднородна и колеблется в пределах 100–200 nm. Часть зерен выходит на поверхность, а над другими остается



**Рис. 3.** ПЭМ-изображение, полученное в матричном рефлексе  $\langle 220 \rangle$  образца с дозой ионов железа  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  после отжига при температуре  $900^\circ\text{C}$ .



**Рис. 4.** Спектры ФЛ образцов с дозой ионов железа  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , отожженных при  $900$  и  $1000^\circ\text{C}$ .

относительно толстый слой свободной матрицы кремния, в пределах которого располагаются частицы. Трехмерная дислокационная сетка имеет ячеистую структуру и распространяется от нижнего уровня слоя дисилицида железа в кремний на глубину до  $400 \text{ nm}$ . На дифракционной картине регистрируются многочисленные экстрарефлексы, совпадающие с характерными для фазы  $\beta\text{-FeSi}_2$  отражениями. На темнопольных изображениях в экстрарефлексах одновременно видны изолированные частицы и отдельные зерна, что указывает на их одинаковую кристаллическую структуру. В спектре ФЛ от этого образца регистрируется интенсивная полоса в области  $0.807 \text{ eV}$  (рис. 4).

Отжиг при  $1000^\circ\text{C}$  исходно имплантированного образца приводит к образованию аналогичного по форме несплошного слоя, но состоящего из крупных монокристаллических фрагментов. Плотность округлых частиц намного меньше, дислокационная структура заметно не изменилась. Дифракционная картина содержит регулярно распределенные экстрарефлексы, типичные для фазы

$\alpha\text{-FeSi}_2$ . В спектре ФЛ этого образца не наблюдается излучения в области  $0.7\text{--}1.1 \text{ eV}$  (рис. 4).

2.3. Доза  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . При этой дозе имплантации также исследованы три типа образцов, включая исходно имплантированный и отожженные при  $900$  и  $1000^\circ\text{C}$ . Принципиальное отличие этих материалов от имплантированных дозой  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  заключается в том, что в них образуется сплошной слой дисилицида железа уже на стадии имплантации. Остальные структурные свойства материалов остаются примерно такими же, в том числе и образование фаз  $\beta$ - и  $\alpha\text{-FeSi}_2$  при соответствующих температурах отжига. Для этих материалов характерно (независимо от типа фазы дисилицида железа) полное отсутствие ФЛ в интересующей нас области излучений.

### 3. Обсуждение результатов

Как следует из полученных данных, кристаллизация фазы  $\beta\text{-FeSi}_2$  происходит в процессе имплантации ионов железа в кремний при температуре  $350^\circ\text{C}$ . Разориентация полос муара на частицах и наличие большого количества нерегулярно расположенных экстрарефлексов на дифракционной картине указывают на хаотическое распределение частиц в матрице кремния. Подобное распределение частиц  $\beta\text{-FeSi}_2$  наблюдалось в работе [1] в том случае, когда имплантация ионов железа проводилась в предварительно аморфизованный слой кремния и сопровождалась твердофазной эпитаксией при температуре  $600^\circ\text{C}$  с последующим отжигом при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение  $20 \text{ h}$ . В результате сопоставления данных мы можем предположить, что в полученных нами образцах в процессе имплантации происходила аморфизация приповерхностного слоя кремния и его рекристаллизация в результате *in situ* отжига. Однако следует отметить, что это предположение не согласуется с ранее опубликованными данными [1], согласно которым нагрев образца при имплантации до  $250\text{--}300^\circ\text{C}$  обеспечивает подавление аморфизации материала. Тем не менее очевидно, что кристаллизация фазы  $\beta\text{-FeSi}_2$  происходила в результате *in situ* отжига при температуре, существенно меньшей  $800^\circ\text{C}$ . Образование фазы последовательно проходит стадии зарождения изолированных частиц и разрастания больших частиц до зерен в виде многогранников с четкой кристаллографической огранкой. Зарождающиеся частицы распределены по всей глубине имплантированного слоя, а зерна преимущественно образуются на частицах в глубине слоя и, разрастаясь, выходят на поверхность пластины.

Дислокационная структура формируется одновременно с образованием частиц в процессе *in situ* отжига при имплантации. Механизм призматического выдавливания дислокационных петель кристаллизующимися частицами исключается вследствие меньшего объема, приходящегося на атом в орторомбической решетке  $\beta\text{-FeSi}_2$  ( $12.5 \text{ \AA}$ ), по сравнению с соответствующим объемом для

кремния (20.0 Å). Кроме того, на ПЭМ-изображениях явно видно отсутствие характерного для этого механизма распределения дислокационных петель. Вероятно, дислокационная структура в форме плотной трехмерной сетки образуется в результате переплетения многочисленных V-образных дислокаций, зарождающихся в переходной области между аморфным и кристаллическим кремнием в процессе твердофазной эпитаксии [5].

Из анализа экспериментальных данных следует четкая корреляция между излучением материала в области 0.8 eV и структурными свойствами слоя кремния после ИЛС. Интенсивное излучение в области 0.8 eV наблюдалось только в образцах 1–3, содержащих высокую плотность изолированных частиц и дислокаций. Как отмечалось выше, в спектре ФЛ образца 1 ( $D_{\text{Fe}} = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , 800°C) регистрируется полоса с характерными особенностями, присущими линии D1 ФЛ. Термическое гашение этой полосы показывает, что она является суперпозицией разных по природе линий. Такое поведение интенсивности ФЛ свидетельствует в пользу ее дислокационного происхождения, поскольку температурное поведение интенсивности ФЛ от фазы  $\beta\text{-FeSi}_2$  не имеет спектральной зависимости [4]. Длинноволновое крыло дислокационной ФЛ связано с рекомбинацией на дислокационно-примесных комплексах. В частности, было установлено, что определенный вклад в эту ФЛ вносят дислокационно-кислородные комплексы, а термическая стабильность этого крыла выше, чем у линий D1 и D2, из-за большей энергии ионизации верхнего уровня [6]. Коротковолновое крыло полосы ФЛ также связано с дислокациями и возникает в процессе образования преципитатов кислорода в образцах с дислокациями.

В большей части исследованных образцов наблюдалось полное отсутствие полос ФЛ в интервале энергий излучения 0.75–1.1 eV, что объясняется влиянием различных факторов. В первую очередь это касается всех образцов после имплантации (*in situ* отжиг при температуре ниже 800°C) независимо от наличия в них большой плотности дислокаций и морфологии фазы  $\beta\text{-FeSi}_2$  (изолированные частицы, несплошной или сплошной слой). Вероятной причиной отсутствия излучения в этих образцах является большая концентрация центров безызлучательной рекомбинации, обусловленная генерацией точечных дефектов в процессе имплантации. Кроме того, отсутствие полос ФЛ наблюдается во всех образцах со сплошным слоем дисилицида железа независимо от типа фазы:  $\beta\text{-FeSi}_2$  (900°C) или  $\alpha\text{-FeSi}_2$  (1000°C). В случае фазы  $\alpha\text{-FeSi}_2$  причиной отсутствия излучения в образцах как со сплошным, так и с несплошным слоем является, скорее всего, присущая ей металлическая проводимость. Известно, что металлические преципитаты являются мощным фактором уменьшения времени жизни [7,8] и, как следствие, полного гашения ФЛ. В случае фазы  $\beta\text{-FeSi}_2$  причина отсутствия излучения в сплошном слое ( $D_{\text{Fe}} = 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) остается непонятной. Что касается линий дислокационной ФЛ в спектре того же образца,

то можно назвать по крайней мере две вероятные причины их отсутствия. Первая связана с радиационными дефектами; в случае больших доз их концентрация может оказаться слишком велика для отжига в течение 30 min. Вторая обусловлена поглощением основной части возбуждающего излучения в слое дисилицида железа, обладающего меньшей, чем у кремния, шириной запрещенной зоны. Отсутствие экситонной ФЛ из слоя подложки ниже границы проникновения ионов железа подтверждает существенное влияние дефектов, возникающих в результате имплантации.

Приведенные выше рассуждения о зависимости квантового выхода ФЛ от дефектной структуры относятся главным образом к матрице кремния и находящимся там центрам излучательной рекомбинации и в значительно меньшей степени к частицам  $\beta$ -фазы  $\text{FeSi}_2$ . Действительно, наряду с передачей возбуждения от кремниевой матрицы к частицам дисилицида железа, механизм которой пока неизвестен, существует и прямое возбуждение  $\beta\text{-FeSi}_2$  за счет поглощения возбуждающего лазерного излучения. Поэтому если допустить, что по крайней мере часть ФЛ возникает в  $\beta\text{-FeSi}_2$ , то трудно объяснить отсутствие излучения из сплошного слоя  $\beta$ -фазы (доза  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ). Серьезным доводом в пользу дислокационной природы наблюдаемого излучения служит распределение интенсивности в спектрах ФЛ образцов 1 и 2, получивших одинаковую дозу имплантированных ионов, но отожженных при разных температурах. Полуширина основной полосы излучения после отжига при 900°C оказалась примерно на 10 meV меньше, чем для образца, отожженного при 800°C, что является характерным для линии D1 при условии быстрого охлаждения образца после отжига и связано с частичным освобождением дислокаций от преципитатов кислорода. Кроме того, в образце 2 наблюдаются и другие линии дислокационной ФЛ, что также свидетельствует в пользу дислокационной природы всего спектра. В образце 3 ( $D_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , 900°C) наряду с аналогичными структурными элементами дополнительно присутствует поликристаллический несплошной слой  $\beta\text{-FeSi}_2$ , покрывающий примерно 50% площади образца. Интересно отметить, что форма доминирующего пика в образцах 1 и 3 оказывается практически идентичной, но интенсивность пика в образце 3 примерно на 40% ниже, чем в образце 1. Этот факт можно объяснить эффектом экранирования значительной части дислокационной сетки поликристаллическим слоем дисилицида железа. Иначе (в предположении связи этого пика с фазой  $\beta\text{-FeSi}_2$ ) должно было бы произойти увеличение интенсивности пика из-за существенного возрастания объема фазы в образце 3. Кроме того, тот же несплошной слой не экранирует частицы фазы  $\beta\text{-FeSi}_2$ , поскольку они располагаются в матрице кремния над зернами, не выходящими на поверхность. Эти данные косвенно подтверждают дислокационную природу источников рассматриваемого излучения.

Итак, в настоящей работе исследованы процессы фазообразования дисилицида железа, структурные свойства ФЛ в слоях кремния, имплантированного ионами железа. Установлена корреляция между излучением материала в области 0.8 eV и структурными свойствами слоя кремния после ИЛС. Соответствующее излучение полностью отсутствует в спектрах ФЛ только имплантированных образцов (*in situ* отжиг при температуре ниже 800°C) и отожженных образцов, содержащих сплошной слой дисилицида железа. Интенсивное излучение получено только в образцах, содержащих высокую плотность изолированных частиц  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> и дислокаций, условия получения которых соответствуют дозам ионов железа  $\leq 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  и температуре отжига 800–900°C. Установлено, что в таких образцах основным источником свечения в области 0.8 eV являются дислокации и их комплексы с кислородом.

## Список литературы

- [1] M.G. Grimaldi, C. Bongiorno, C. Spinella, E. Grilli, L. Martinelli, M. Gemelli, D.B. Migas, L. Miglio, M. Fanciulli. Phys. Rev. B **66**, 085 319 (2002).
- [2] H. Lange. Phys. Stat. Sol. (b) **201**, 3 (1997).
- [3] G.G. Gumarov, V. Yu. Petukhov, V.A. Shustov, I.B. Khaibullin. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **127/128**, 321 (1997).
- [4] L. Martinelli, E. Grilli, D.B. Migas, L. Miglio, F. Marabelli, C. Sosi, M. Geddo, M.G. Grimaldi, C. Spinella. Phys. Rev. B **66**, 085 320 (2002).
- [5] В.И. Вдовин, А.К. Гутаковский, Ю.А. Николаев, М.Г. Мильвидский. Изв. РАН. Сер. физ. **65**, 2, 281 (2001).
- [6] E.A. Steinman, H.G. Grimmeiss. Semicond. Sci. Technol. **13**, 124 (1998).
- [7] A. Cavallini, M. Vandini, F. Corticelli, A. Arisini, A. Armigliato. Inst. Phys. Conf. Ser. **134**, 3, 115 (1993).
- [8] V. Kveder, M. Kittler, W. Schröter. Phys. Rev. B **63**, 115 208 (2001).