

07

Влияние режимов термообработки на структуру и оптические свойства кристаллического кремния с нанокристаллами GaSb, сформированными высокодозной ионной имплантацией

© Ф.Ф. Комаров,¹ Г.А. Исмаилова,² О.В. Мильчанин,¹ И.Н. Пархоменко,¹
Ф.Б. Жусипбекова,² Г.Ш. Яр-Мухамедова²

¹ Белорусский государственный университет,
220045 Минск, Белоруссия
e-mail: guzal_a81@mail.ru

² Казахский национальный университет им. Аль Фараби,
050038 Алматы, Казахстан
e-mail: Zh.fariza@mail.ru

(Поступило в Редакцию 24 октября 2014 г. В окончательной редакции 26 февраля 2015 г.)

Методами Резерфордского обратного рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследованы распределение внедренных примесей и структура наноконструктов „GaSb+Si“ в зависимости от режимов ионной имплантации и проведенных термообработок. Показано, что „горячая“ имплантация и отжиг приводят к заметным потерям примеси и сдвигу максимумов концентраций внедренных атомов к поверхности. Данные ПЭМ подтвердили формирование нанокристаллов размером от 20 до 100 nm, а также дефектов дислокационного типа и остаточных механических напряжений. С использованием метода спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) проведены исследования структуры и фазового состава экспериментальных образцов кремния, содержащих различные нанокристаллические включения.

Введение

В последние годы активно изучаются возможные способы улучшения светоизлучающей способности кристаллов кремния — базового материала микро- и нанoeлектроники. Одним из наиболее перспективных подходов по усилению выхода оптического излучения в кремнии является использование особенностей поведения наноразмерных частиц в кремнии, а также диоксиде кремния и влияние квантооразмерного эффекта на интенсивность и спектральное положение полос излучения [1,2]. Принципиально важным подходом к интеграции оптически эффективных A³B⁵-материалов и кремния является формирование квантовых точек полупроводников A³B⁵ в кристаллическом кремнии и диоксиде кремния [2–4]. Создание светоизлучающих структур инфракрасного ИК и видимого диапазонов на кремнии позволит использовать более быструю оптическую коммутацию вместо электронного переноса в сверхбольших и ультрабольших интегральных схемах и тем самым кардинально увеличить быстродействие и уменьшить размеры элементной базы электроники. Целью настоящей работы было формирование нанокристаллов GaSb в кремнии методом высокофлюенсной ионной имплантации и термообработок и исследование структурных и оптических свойств этой наноконструктивной системы.

Методики эксперимента

Для получения наноконструктивных структур использовался метод ионной имплантации атомов сурьмы и

галлия с последующей термообработкой. При высокодозной ионной имплантации создается пересыщенный раствор внедряемой примеси в приповерхностной области матрицы. Постимплантационный отжиг приводит к преципитации примеси в нанокластеры (нанокристаллы). Для создания композитных слоев на кремнии, излучающих в ближнем ИК-диапазоне, проведена последовательная имплантация ионов Sb⁺ ($E = 350$ keV) и ионов Ga⁺ ($E = 250$ keV) с флюенсом $3.5 \cdot 10^{16}$ ion/cm² в обоих случаях. Имплантация Sb⁺ и Ga⁺ проводилась при $T = 500^\circ\text{C}$ с целью предотвращения аморфизации кремниевой матрицы во время облучения. Предварительно для выбора оптимальных энергий и флюенса ионов проведено компьютерное моделирование распределений концентрации внедряемых атомов по глубине кристалла кремния с использованием программного комплекса SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter)—2000. Это позволило обеспечить полное перекрытие профилей концентрации внедренных примесей и создать пересыщение на уровне около 10 at.%.

Термообработки осуществлялись в инертной среде (аргон) в системе для равновесных и быстрых термообработок JET–FIRST–100. Структура сформированных слоев исследована методом малоугловой рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии, ПЭМ (на 200 keV-ном электронном микроскопе H-800 фирмы Хитаچی). Образцы для измерений методом ПЭМ были прозрачны для электронного пучка с энергией частиц 200 keV, т.е. толщина их не превышала 150–200 nm. Распределение внедренных примесей по глубине мишени измерена методом обратного

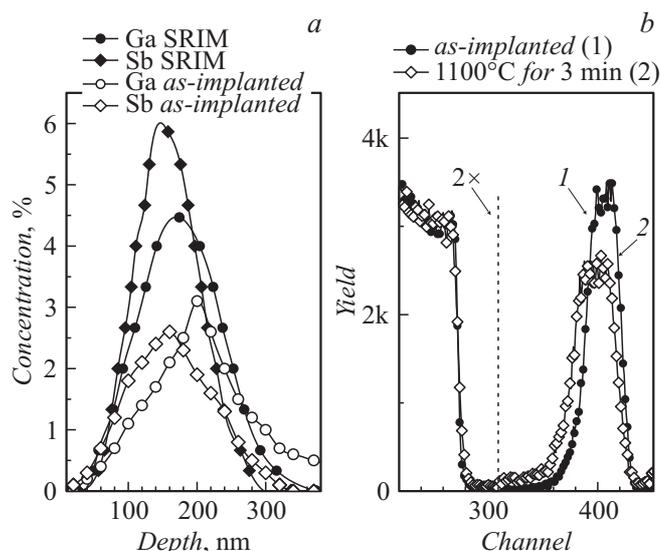


Рис. 1. Результаты моделирования (SRIM) и экспериментальные профили распределения концентрации внедренных примесей в кремнии, имплантированном ионами Ga (250 keV, $3.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) и Sb (350 keV, $3.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) (a); спектр обратного рассеяния кремниевого образца, имплантированного ионами Sb и Ga, после термообработки при $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение 3 min (b).

резерфордовского рассеяния (ОРР) ионов He^+ с энергией 1.5 MeV.

Оптические свойства образцов исследовались спектроскопией комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС снимались на установке RAMANOR U-100 с дисперсионным спектрометром. Образцы возбуждались лазерным пучком ($\lambda = 532 \text{ nm}$) и рассеянный свет детектировался в геометрии обратного рассеяния. Эти спектры регистрировались в диапазоне волновых чисел от 90 до 600 cm^{-1} при комнатной температуре.

Результаты исследований и обсуждение

На рис. 1 представлены профили концентрации внедренных атомов Sb и Ga по глубине кремниевой матрицы, вычисленные по SRIM и полученные из спектров ОРР. Расчеты по SRIM не учитывают температуру облучаемой мишени и строго годятся для описания процессов ионной имплантации при комнатной температуре или более низких температурах. Данные рис. 1 свидетельствуют о том, что имплантация ионов при 500°C приводит к сильному уширению профилей концентрации и заметному уменьшению концентрации примеси по сравнению с расчетной по SRIM, что может быть объяснено

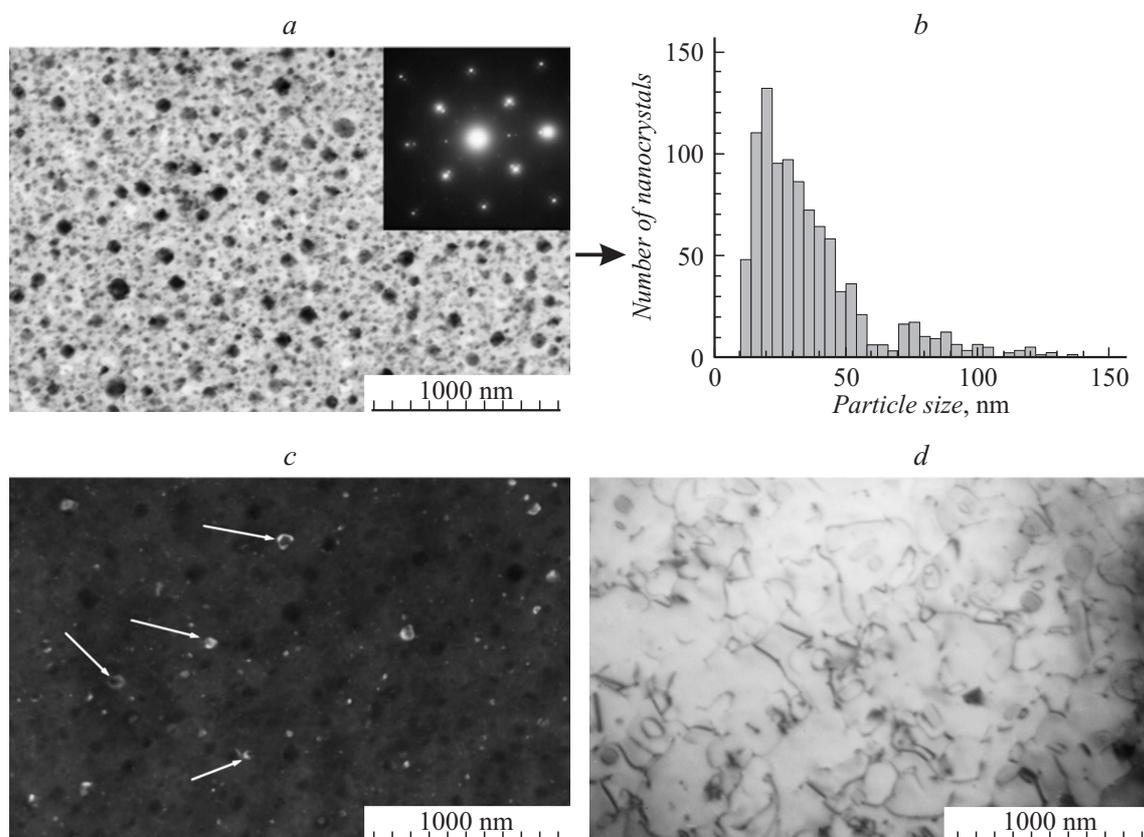


Рис. 2. Светлопольное (a, d) и темнопольное (c) ПЭМ-изображение и распределение преципитатов по размерам (b) для образца кремния после „горячей“ имплантации Sb (350 keV , $3.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) и Ga (250 keV , $3.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) и отжига при 900°C в течение 45 min.

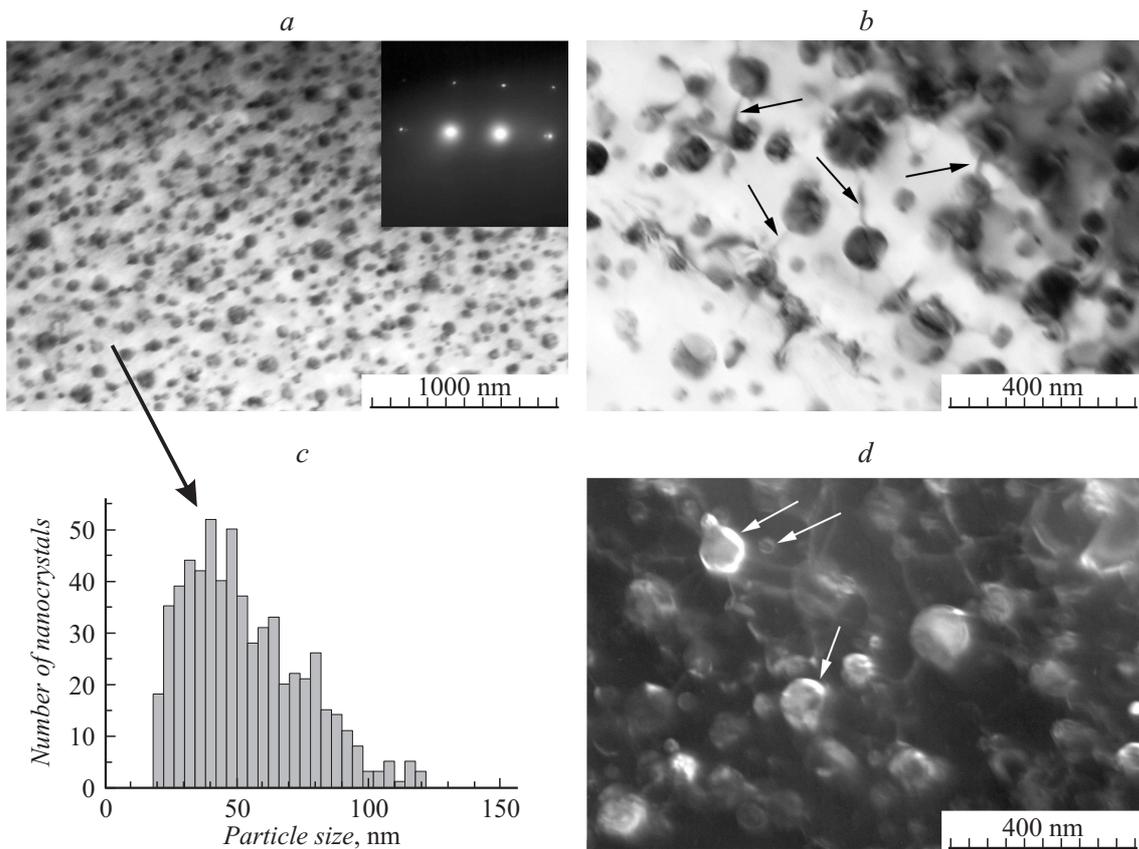


Рис. 3. Светлопольное (*a, b*) и темнопольное (*d*) ПЭМ-изображение для образца кремния после „горячей“ имплантации Sb и Ga и отжига при 1100°C в течение 60 min, а также распределения преципитатов по размерам (*c*).

ролью неравновесной ускоренной диффузии. Равновесная диффузия атомов Sb и Ga проявляется в Si только при $T = 900^\circ\text{C}$ [5]. Рис. 1, *b* изображает спектры ОРР образцов кремния, имплантированных Sb и Ga. Следует отметить, что высокотемпературный отжиг приводит к дальнейшему перераспределению примеси.

Рис. 2 иллюстрирует структуру кремния, имплантированного Sb и Ga после термообработки. Можно заметить, что даже „горячая“ имплантация и термообработка при 900°C в условиях высокофлюенсной имплантации тяжелых ионов Sb и Ga не приводит к полному устранению нарушений кристаллической решетки Si. Постимплантационный отжиг при 900°C в течение 45 min. не вызывает приемлемое восстановление структуры. Приповерхностная область Si содержит сильно нарушенный слой с преципитатами и микродвойниками. Большинство преципитатов имеет размер между 10 и 50 nm с небольшим числом кластеров с размерами от 70 до 100 nm. Кристаллическая структура преципитатов для отдельных нанопреципитатов подтверждается наличием картин Муара, снятых в условиях высокого разрешения.

Можно видеть также малые экстрарефлексы рядом с базовыми кремниевыми рефлексами на дифракционной картине (вставка на рис. 2, *a*). Положение этих рефлексов соответствует рефлексам микродвойников Si.

Рис. 2, *a* представляет темнопольное изображение, снятое в $\langle 200 \rangle$ — рефлексе Si. Наряду с такими экстрарефлексами можно видеть интересный эффект — „свечение“ интерфейсов нанокластер/Si (помечены стрелками на рис. 2, *c*). Такое же явление мы ранее обнаружили для Si с нанокристаллами InAs [4]. Мы предполагаем, что этот эффект обусловлен релаксацией напряжений на интерфейсе A^3B^5 нанокристалл/Si посредством формирования мелких дислокационных сеток. Механические напряжения обусловлены большим несоответствием параметров решетки Si — матрицы и A^3B^5 — нанокристаллов. В случае нанокристаллов GaSb несоответствие постоянных решеток с кремнием составляет 12.2%.

Часть образцов прошла термообработку при $T = 1100^\circ\text{C}$ в течении 1 h для более качественного восстановления структуры. Рис. 3, *a, b, d* представляют ПЭМ-изображения этих образцов. Можно отметить, что увеличение температуры приводит к значительному восстановлению структуры нарушенного слоя по сравнению с термообработкой при 900°C . Размер большинства преципитатов находится в пределах 20–90 nm. Хотя имеются и преципитаты с размерами до 120 nm (рис. 3, *c*). Кристаллическая природа преципитатов подтверждается наличием контраста Муара на изображениях от кластеров, снятых в условиях высокого разрешения (не

приводится). Можно увидеть также дислокационные линии, связывающие наибольшие преципитаты (обозначены стрелками на рис. 3, *b, d*). В режиме высокого разрешения на изображениях около нанокристаллов наблюдаются скопления мелких дислокаций. „Свечение“ интерфейсов нанокристалл/Si на темнопольном снимке также наблюдается, как и в случае образцов, отожженных при 900°C в течение 45 min. Можно предположить, что зарегистрированное впервые явление свечения интерфейсных областей нанокристаллов GaSb вызвано процессами излучательной рекомбинации носителей тока (электронов и дырок), генерируемых падающим на образец электронным пучком (катодолуминесценция). Центрами излучательной рекомбинации носителей могут быть обнаруженные нами скопления мелких дислокаций около нанокристаллов и дислокационные линии, связывающие небольшие преципитаты. В последние годы дислокационная люминесценция ионноимплантированного кремния, зарегистрированная при комнатной температуре, интенсивно исследуется с целью создания эффективных кремниевых светодиодов [6–9].

Для идентификации распределения нанопреципитатов по размерам использован также метод малоугловой рентгеновской дифрактометрии. Экспериментальная основа метода малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) — это измерение интенсивностей рассеяния при различных углах дифракции. Интерпретация рентгенограмм МУРР позволяет определять параметры размерных эффектов от границ раздела между областями с различающейся электронной плотностью (от наночастиц и/или пор): форму, размеры и дисперсный состав. Позволяет сделать ряд заключений о строении частицы корреляционная функция, которая может быть непосредственно рассчитана из данных МУРР:

$$\gamma(r) = (1/2\pi^2) \int I(h) \cdot (\sin hr \cdot h^2/hr) dh, \quad (1)$$

где $\gamma(r)$ — так называемая корреляционная функция (усредненная самосвертка плотности) частицы, впервые введенная в малоугловое рассеяние Дебаем и Буше, $I(h)$ — интенсивность малоуглового рассеяния, h и r — элементы телесного угла. Приведенные соотношения для $I(h)$ и $\gamma(r)$ имеют важное значение при анализе малоугловых данных. В частности, из выражения для $\gamma(r)$ следует, что $\gamma(r) = 0$ при $r > D$, где D — максимальный размер частицы. Функция $\gamma(r)$, а также получаемая из нее функция $P(r) = r^2\gamma(r)$ (так называемая функция распределения по расстояниям) широко используются в малоугловом рассеянии. Эти функции связаны как с геометрией формы частицы (они количественно описывают набор отрезков, соединяющих элементы объема частицы), так и с распределением внутричастичных неоднородностей. Измерение рентгенограмм МУРР производят с использованием специального аналитического оборудования — рентгеновских малоугловых дифрактометров.

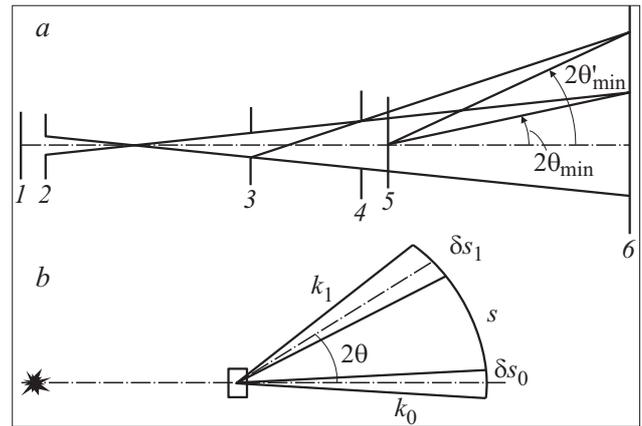


Рис. 4. Общая схема формирования первичного и рассеянного излучений при малых углах рассеяния в прямом (*a*) и обратном (*b*) пространствах: 1 — источник излучения, 2–4 — круглые отверстия коллиматора, 5 — образец, 6 — плоскость приемника излучения.

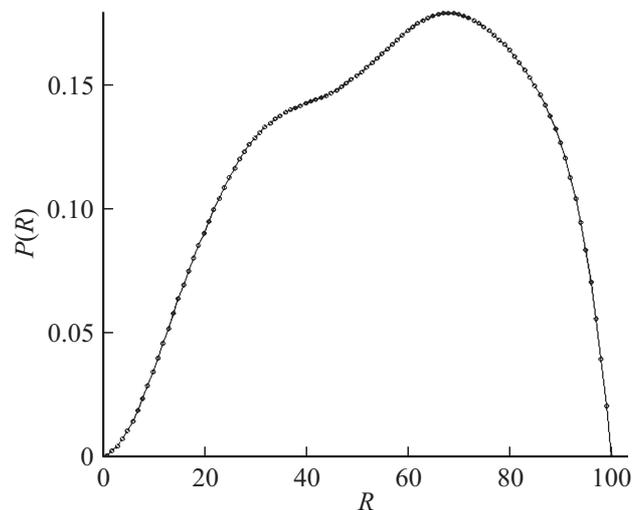


Рис. 5. Корреляционная функция образца монокристаллического Si, имплантированного ионами Ga⁺ (250 keV, $3.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) и Sb⁺ (350 keV, $3.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) после термообработки при $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение 1 h.

Формирование весьма узкого пучка первичного рентгеновского излучения, падающего на образец, достигается коллимационной системой (коллиматором) первичного монохроматического пучка (рис. 4). Система из круглых диафрагм малого размера, разнесенных на большое расстояние (по сравнению с размером отверстий), позволяет приблизиться к условиям плоской волны с точностью до отношения r/R , где r и R — диаметры отверстий диафрагм и расстояние между ними соответственно. Величина r/R определяет размер проекции первичного пучка в плоскости приемника, а в сочетании с выбранным расстоянием от образца до детектора L и тот наименьший угол $2\theta_{\min}$ (соответственно h_{\min}), начиная с которого в принципе можно вести измерение

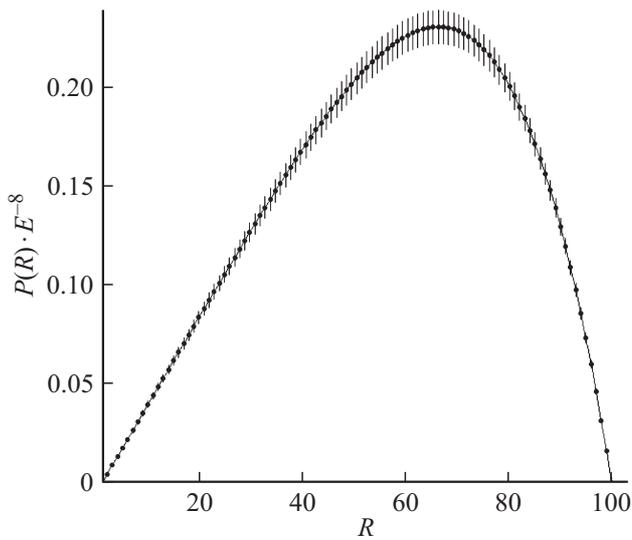


Рис. 6. Функция распределения по размерам частиц образца монокристаллического Si, имплантированного ионами Ga^+ (250 keV , $3.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) и Sb^+ (350 keV , $3.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) после термообработки при $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение 1 h.

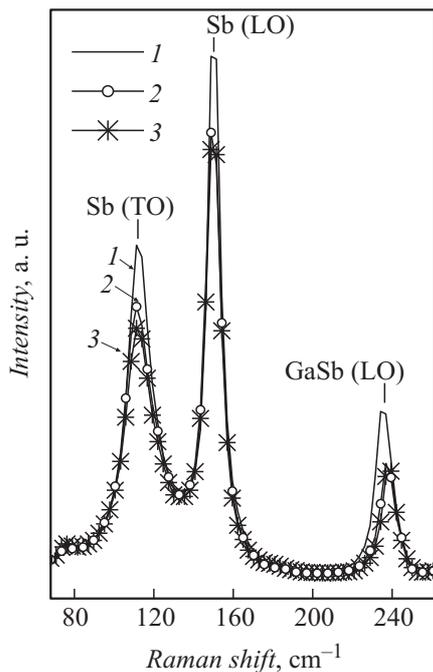


Рис. 7. Спектры КРС-образцов кремния, имплантированных ионами Sb и Ga и отожженных при 1100°C в течение 3 (1), 30 (2) и 60 (3) min.

интенсивности рассеянного излучения. Значение h_{\min} определяет малоугловое разрешение данной коллимационной системы и верхний предел (D_{\max}) размеров тех неоднородностей, которые могут быть исследованы на дифрактометре: $D_{\max} = \pi/h_{\min}$.

При помощи спектра малоуглового рентгеновского рассеяния была получена кривая корреляционной функ-

ции имплантированных слоев наноконпозитов (рис. 5). У полученной кривой корреляционной функции заметны рефлексы, которые отвечают за дисперстность частиц по размерам. Положение кривой соответствует частицам сферической формы. Функция распределения частиц по размерам (рис. 6) свидетельствует о том, что большинство частиц обладают размером от 20 до 100 nm, что хорошо согласуется с результатами, полученными по методу ПЭМ (рис. 3).

Спектр КРС, приведенный на рис. 7 для образцов Si, имплантированных ионами Ga^+ и Sb^+ и отожженных в различных режимах, показывает наличие LO-полосы, ответственной за рассеяние света на кристаллических преципитатах GaSb — это является подтверждением кристаллической структуры нанопреципитатов, обнаруженной в исследованиях структуры сформированной системы ПЭМ-методом. Интенсивная диффузия атомов сурьмы в направлении поверхности Si обуславливает формирование нанокристаллов Sb (TO- и LO-полосы спектра КРС на рис. 7).

Выводы

Данные РОР-анализа свидетельствуют о том, что „горячая“ имплантация ионов приводит к заметному уширению концентрационных профилей из-за влияния неравновесной радиационно-ускоренной диффузии внедряемой примеси. Последующие термообработки вызывают дальнейшее перераспределение примесей в имплантированном слое и уменьшение концентрации их. Кристаллическая структура нанопреципитатов подтверждается наличием контраста Муара на ПЭМ-изображениях от кластеров, снятых в условиях высокого разрешения, а также из спектров КРС. Наблюдается эффект „свечения“ интерфейсов нанокристалла GaSb/Si на темнопольных ПЭМ-изображениях. Обнаруженное явление свечения интерфейсных областей, по-видимому, обусловлено процессами излучательной рекомбинации носителей тока, генерируемых падающим на образец пучком электронов. Эффективными центрами излучательной рекомбинации носителей могут быть обнаруженные скопления мелких дислокаций около нанокристаллов GaSb и дислокационные линии, связывающие небольшие преципитаты.

По результатам спектра малоуглового рентгеновского рассеяния форма нанокластеров является сферической и большая часть частиц имеет размер от 20 до 100 nm, что хорошо согласуется с результатами, полученными по методу ПЭМ.

Список литературы

- [1] Arakawa Y, Sakaki H // Appl. Phys. Lett. 1982. Vol. 40 (11). P. 939–943.
- [2] Герасименко Н., Пархоменко Ю. Мир материалов и нанотехнологий. Кремний — материал нанoeлектроники. М.: Техносфера, 2007. 352 с.

- [3] Komarov F., Vlasukova L., Wesch W., Kamarou A., Milchanin O., Grechnyi S., Mudryi A., Ivaniukovich A. // Nucl. Instr. Meth. 2008. Vol. B266. P. 3557–3564.
- [4] Komarov F., Vlasukova L., Milchanin O., Wesch W., Wendler E., Zuk J. // Mater. Sci. Engineer. B. 2013. Vol. 178. N 1. P. 1169–1177.
- [5] Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф. Физические процессы при ионной имплантации в твердые тела. Минск: Технопринт, 2001. 394 с.
- [6] Соколов Н.А., Емельянов А.М., Забродская В.В., Суханов Р.Л., Шеек Е.И. // ФТП. Т. 41. № 5. С. 635–638.
- [7] Соколов Н.А., Емельянов А.М., Сахаров В.И., Серенков И.Т., Шеек Е.И., Тетельбаум Д.И. // ФТП. Т. 41. Вып. 5. С. 555–557.
- [8] Milosavljević M., Lourenco M.A., Shao G., Gwilliam R.M., Homewood K.P. // Nucl. Instr. Meth. 2008. Vol. B266. P. 2470–2474.
- [9] Соколов Н.А. // Тезисы докл. V Всероссийской конф. „Физические и физико-химические основы ионной имплантации“ (27–31 октября 2014 г., Нижний Новгород) Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2014. С. 59–60.