

Формирование, кристаллическая структура и свойства кремния со встроенными нанокристаллитами дисилицида железа на подложках Si (100)

© Н.Г. Галкин, Д.Л. Горошко, В.О. Полярный, Е.А. Чусовитин, А.К. Гутаковский⁺, А.В. Латышев⁺, Y. Khang^{*}

Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690041 Владивосток, Россия

⁺ Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

^{*} Samsung Advanced Institute of Technology, Materials Laboratory, San 14-1, Nongseo-Ri, Kihung-Eup, Yongin, Kyungki-Do 449-712, Korea

(Получена 9 января 2007 г. Принята к печати 22 января 2007 г.)

Методами дифракции медленных электронов, измерений эффекта Холла *in situ*, атомной силовой микроскопией и просвечивающей электронной микроскопией с высоким разрешением изучены формирование островков силицидов железа на поверхности Si(100)-(2 × 1) и заращивание их кремнием; исследованы электрические свойства и структура кремния со встроенными нанокристаллитами силицидов железа. Наилучшее кристаллическое качество сплошного монокристаллического кремниевого слоя и минимальная шероховатость его поверхности наблюдались при температуре роста кремния 700°C и толщине 100 нм. Предложена модель роста кремния поверх нанокристаллов силицидов железа. Обнаружены два типа формирующихся нанокристаллитов: малые (5–6 нм) β -FeSi₂ и большие (30–50 нм) γ -FeSi₂. Хорошее согласие электрических параметров кремния со встроенными нанокристаллитами дисилицидов железа и атомарно-чистого кремния подтвердило минимальное рассеяние носителей на нанокристаллитах в температурном диапазоне 300–540 К.

PACS: 73.63.Bd, 81.05.Hd, 81.10.Jt, 81.15.Hi

1. Введение

Полупроводниковый дисилицид железа (β -FeSi₂), имеющий прямую запрещенную зону $E_g = 0.85–0.87$ эВ [1–3] привлек значительное внимание как перспективный материал для кремниевой технологии при изготовлении светоизлучателей и фотоприемников. Известно, что кристаллиты дисилицида железа, встроенные в *p*-слой кремниевого *p–n*-перехода, обеспечивают электролюминесценцию в диапазоне энергий 0.80–0.84 эВ [4,5]. Кремниевые системы со встроенными нанокристаллами (НК) дисилицида железа представляют особый интерес, поскольку на их основе могут быть созданы новые приборы (фотодетекторы, излучающие диоды) и получены улучшенные функциональные характеристики материалов (например, термоэлектрические). Рост кремния поверх островков β -FeSi₂ с большими размерами (100–200 нм) при использовании метода двукратного отжига был изучен для толстых слоев кремния (0.3–0.7 мкм) [6,7]. Было отмечено, что толщина кремния ~ 0.2 мкм не является достаточной для эпитаксиального встраивания больших островков β -FeSi₂ [8] при одно- и двухэтапном методах роста. Одним из способов уменьшения размеров островков силицида и толщины покрывающего слоя кремния является уменьшение толщины осажденного на кремниевую поверхность железа (d_{Fe}) в процессе реактивной эпитаксии. Однако начальные стадии роста ($d_{Fe} = 0.01–2.0$ нм) силицидов железа на подложках Si(111) в методе реактивной эпитаксии исследовались

лишь в нескольких работах [9–11]. Кристаллическую структуру и фазовый состав выращенных островков силицидов железа авторы исследовали *in situ* в ростовой камере. Насколько нам известно, начальные стадии роста островков силицидов железа в методе реактивной эпитаксии на поверхности Si(100) не изучались. Существует лишь несколько работ, посвященных выращиванию силицидов железа методом твердофазной эпитаксии [12–14]. Так, в работе [12] образец с островками β -FeSi₂, имеющими на поверхности сверхструктуру 2 × 2, был сформирован из слоя железа толщиной 1 нм отжигом при 570°C. В работе [13] изучен твердофазный отжиг (630°C) слоев железа (0.04–0.8 нм) на подложке Si(100). По данным, полученным методами сканирующей туннельной микроскопии и сканирующей туннельной спектроскопии, было установлено, что островки со сверхструктурой 2 × 2 характеризовались шириной запрещенной зоны 0.9 эВ, что соответствует формированию β -FeSi₂. В работе [14] система Si(100)/Fe также изучалась в процессе твердофазного отжига. Авторы получили фазовую диаграмму силицида железа в координатах ⟨толщина покрытия⟩–температура. Установлено, что островки силицида формируются в этой системе при слое железа меньше 0.28 нм и температуре выше 600°C. Формирование островков дисилицида железа с нанометровыми размерами на кремниевых подложках представляет большой интерес для создания гетероструктур со встроенными наноразмерными кристаллитами β -FeSi₂ (квантовыми точками). Однако рост кремния поверх наноразмерных островков β -FeSi₂

на подложках Si (100) не проводился, также не изучалась кристаллическая структура выращенных материалов и их электрические свойства.

2. Эксперимент

Рост кремния и железа, а также электрические измерения *in situ* проводились в сверхвысоковакуумной (СВВ) камере с базовым давлением $1 \cdot 10^{-9}$ Торр, оснащенной анализатором дифракции медленных электронов (ДМЭ), приставкой для холловских температурных измерений [15], двумя сублимационными источниками (Fe, Si), манипулятором с держателем образца и кварцевым датчиком толщины. Подложки вырезали из пластин кремния *p*-типа проводимости ($4.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) с ориентацией (100). Остаточные загрязнения удалялись с поверхности подложки в СВВ камере прогревом при $650\text{--}700^\circ\text{C}$ путем пропускания тока в течение 4–5 ч, а естественный окисел — после остывания последующим кратковременным отжигом при 1250°C . После подготовки поверхности кремния наблюдалась четкая картина ДМЭ 2×1 . Железо осаждалось из вольфрамовой спирали на атомарно-чистую поверхность. Картины ДМЭ регистрировались с помощью цифровой фотокамеры. Скорость осаждения железа составляла $0.0033\text{--}0.02 \text{ нм/с}$ (0.1 нм Fe соответствуют покрытию в 1.25 монослоя (МС) на поверхности кремния Si (111), или плотности атомов $9.75 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$). Слои кремния поверх островков дисилицида железа осаждались из сублимационного источника, который нагревался путем пропускания через него постоянного электрического тока. Источник представлял собой прямоугольную пластину кремния, легированную бором до концентрации $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Выращивание покрывающего слоя кремния *p*-типа проводимости осуществлялось методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) при температуре подложки от 600 до 800°C . Толщина слоя кремния во всех экспериментах составляла 100 нм . Контроль *in situ* структуры слоев кремния, выращенных поверх островков дисилицида железа, проводился по картинам ДМЭ, полученным после завершения процедуры роста и остывания образца. После осаждения фиксированной порции железа (0.4 нм , или 5 МС) на кремний, а также после выращивания кремния поверх островков силицида железа проводились температурные измерения холловского напряжения и проводимости с помощью автоматизированной СВВ холловской приставки [15]. Нагрев образца осуществлялся печью косвенного прогрева [16] с одновременным контролем температуры и автоматической регистрацией продольного и холловского напряжений. Образец нагревался до определенной максимальной температуры, а затем медленно остывал. Измерения проводились в процессе остывания. Поверхностная проводимость и подвижность основных носителей в кремниевых подложках с островками силицидов железа сверху и со встро-

енными НК силицидов железа вычислялись в рамках однослойной модели [17] в диапазоне температур $30\text{--}280^\circ\text{C}$.

Морфология кремния со встроенными кристаллитами силицидов железа исследовалась *ex situ* на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 в полуконтактном режиме. После выгрузки образцов из ростовой камеры и процедуры утончения изучалась кристаллическая структура верхнего слоя кремния со встроенными нанокристаллитами силицидов железа методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВР ПЭМ) и оптической микродифракции (ОМД) на микроскопе JEM 4000EX (JEOL).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Формирование островков дисилицида железа на Si (100)

По литературным данным [11] наноразмерные ($30\text{--}80 \text{ нм}$) островки дисилицида железа ($\beta\text{-FeSi}_2$) формируются на подложке Si (111) в процессе реактивной эпитаксии при толщинах слоя железа $0.2\text{--}0.5 \text{ нм}$ ($2.5\text{--}6.25 \text{ МС}$) и скорости осаждения $\sim 0.01 \text{ нм/с}$ (0.125 МС/с). Кристаллизация островков (квадратной или прямоугольной формы) с формированием $\beta\text{-FeSi}_2$ наблюдалась при большей толщине покрывающего слоя железа $0.5\text{--}0.9 \text{ нм}$ ($6.25\text{--}11.25 \text{ МС}$), но латеральные размеры островков также возрастали ($70\text{--}100 \text{ нм}$). В проведенных экспериментах железо осаждалось на поверхность кремния Si (100)-(2×1) при температуре 475°C . Толщина слоя железа составляла $\sim 0.4 \text{ нм}$ (5 МС), но были использованы две скорости осаждения — меньшая и большая, чем в работе [11]: 0.0033 нм/с (0.041 МС/с) и 0.02 нм/с (0.25 МС/с) соответственно. После роста островков силицида железа на поверхности Si (100)-(2×1) при обеих скоростях осаждения картина ДМЭ исчезала, был виден только фон, указывающий на неупорядоченную структуру поверхности островков и разупорядочение поверхности кремния в процессе формирования островков.

Морфология образцов была изучена после осаждения железа и выгрузки из СВВ камеры с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Когда скорость осаждения железа составляла 0.0033 нм/с (0.041 МС/с), на поверхности кремния при осаждении атомов железа наблюдалось формирование островков силицида железа с плотностью $1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и размерами $30\text{--}70 \text{ нм}$ (рис. 1). Достаточно широкое распределение островков по высоте (рис. 1, вставка) свидетельствует о зарождении островков в разные моменты времени и о существовании островков высотой в единицы нанометров. Латеральные размеры таких островков могут быть неразличимыми в методе АСМ, что связано с пределом обнаружения для кантилевера с радиусом закругления 10 нм . Средняя высота наблюдаемых островков составляет $\sim 5 \text{ нм}$ (рис. 1, вставка). Из рис. 1 видно, что большая часть силицидных

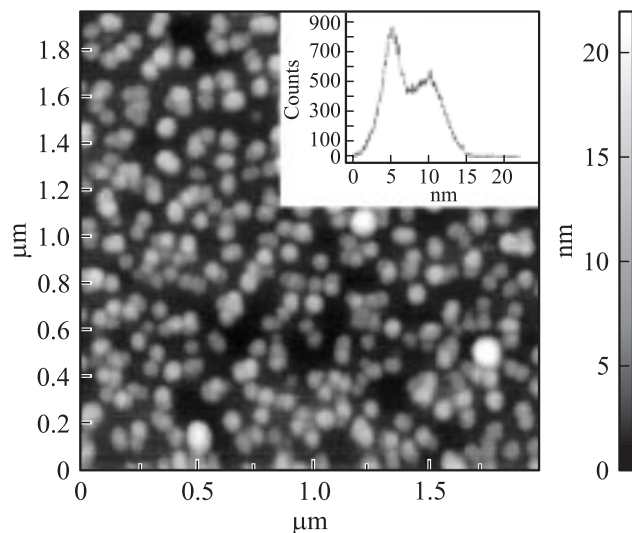


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности Si (100) с выращенными на ней островками силицида железа. Скорость осаждения 0.0033 нм/с (0.041 МС/с). На вставке — распределение высот поверхности; первый максимум соответствует 5 нм, второй 10 нм.

островков имеет округлую форму, но малые размеры. Небольшая часть подобных островков объединена в группы из 2–5 соприкасающихся островков. Лишь отдельные островки имеют вытянутую форму с заметной огранкой (коалесценция плюс кристаллизация). Так как кристаллизовалась только небольшая часть островков, существует некоторая критическая толщина покрытия, при которой процесс коагуляции островков переходит в процесс коалесценции с последующей кристаллизацией. Если островок дорастает до больших размеров, то он может иметь либо поликристаллическую структуру за счет коагуляции нескольких более мелких островков, либо релаксированную кристаллическую решетку после коалесценции и кристаллизации. В этом случае возможно введение дислокаций несоответствия в решетку кремния. Однако островки с латеральными размерами менее 10 нм могут находиться в напряженном состоянии, если для них выполняются условия псевдоморфного сопряжения с кремниевой решеткой. В случае роста напряженных островков малых размеров можно ожидать кристаллизацию островков при меньших размерах за счет энергии упругих напряжений.

Поскольку скорость осаждения железа в данном эксперименте была меньше, чем в случае роста железа на поверхности Si(111) в работе [11], влияние процесса поверхностной диффузии железа на встраивание атомов железа в сформированные островки силицидов железа увеличилось. Известно, что температура 475°C при больших толщинах слоя железа (50–70 МС) является достаточной для формирования на поверхности кремния Si(100) островков полупроводникового дисилицида железа (β -FeSi₂) [18]. Однако при меньших толщинах слоя железа (5–10 МС) на поверхности кремния мо-

гут формироваться наноразмерные островки различных дисилицидов железа (FeSi₂, α -, β - и γ -фаза) [19], что связано с условиями сопряжения их кристаллических решеток с решеткой кремния. Поэтому структура формирующихся островков дисилицида при данной скорости осаждения железа будет изменяться случайным образом по поверхности Si(100). Однако по данным характеристических потерь энергии электронов при близких толщинах слоя железа (6–8 МС) на Si(111) и температуре подложки 475°C [19] силицид на поверхности подложки по среднему сосаву был близок к дисилициду. Поэтому в данном эксперименте можно предполагать наличие полупроводниковой фазы β -FeSi₂ и некоторого количества металлической силицидной фазы. Однако после повышения температуры до температуры эпитаксии кремния (600–800°C) могла происходить коалесценция островков с последующим формированием полупроводникового дисилицида железа.

Увеличение скорости осаждения в 6 раз (0.02 нм/с, или 0.25 МС/с) привело при том же покрытии в 5 МС (рис. 2) к формированию „пьедестала“ в виде близкого к сплошному слоя силицида, на котором выросли трехмерные островки с плотностью $\sim 2 \cdot 10^{10}$ см⁻² и размерами 20–40 нм. Быстрое срастание двумерных островков силицида обусловлено, по-видимому, увеличением плотности их зародышей на начальной стадии роста. Несколько меньшие, чем в первом эксперименте, размеры островков, их большая плотность и узкое распределение островков по высотам (рис. 2, вставка) свидетельствуют об одновременном зарождении и росте островков поверх слоя силицида. Так как после срастания слоя силицида диффузионный поток атомов кремния в зону реакции с атомами железа осложняется, формирующиеся островки силицида должны быть обогащены

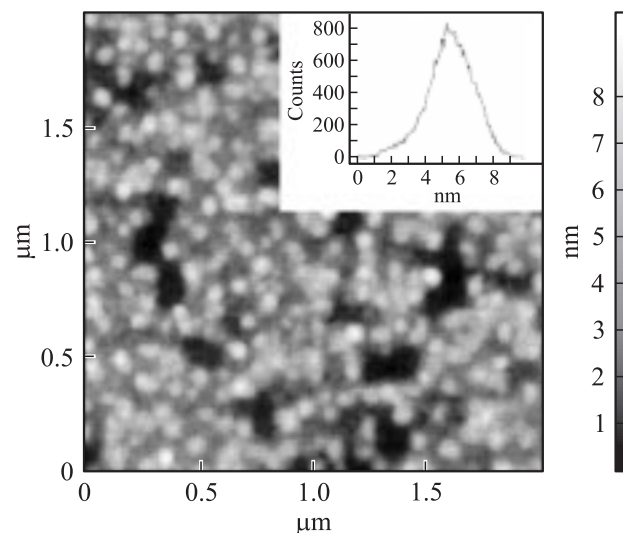


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности Si (100) с выращенными на ней островками силицида железа. Скорость осаждения 0.02 нм/с (0.25 МС/с). На вставке — распределение высот поверхности; максимум соответствует 7 нм.

железом и обладать металлической проводимостью. Следовательно, увеличение скорости осаждения железа при фиксированной температуре подложки ухудшает условия для формирования островков полупроводникового дисилицида железа с высокой плотностью.

3.2. Рост кремния поверх островков дисилицида железа на поверхности Si (100)-(2 × 1)

Для формирования островков дисилицида железа с высокой плотностью на поверхности Si (100)-(2 × 1) и для роста гетероструктур со встроенными нанокристаллитами β -FeSi₂ выбрана порция железа, соответствующая 0.4 нм (5 МС), и скорость осаждения 0.0033 нм/с (0.041 МС/с). Температура подложки при осаждении железа составляла 475 °С.

Так как после формирования островков дисилицида железа на кремнии и последующего роста кремния температура подложки повышалась до 600–800 °С, наиболее вероятным является процесс урупнения полученных при осаждении островков за счет коалесценции и кристаллизации. Для проверки был проведен дополнительный эксперимент по осаждению железа (5 МС) при 475 °С с последующим отжигом при температуре 700 °С в течение 2 мин. Исследования морфологии поверхности методом АСМ показали, что при этом происходит укрупнение островков за счет коалесценции. Однако за указанное время отжига срослось не более 5% общего количества островков. Значит, начальные стадии роста покрывающего кремния существенно не влияют на общую картину распределения нанокристаллитов по размерам в матрице кремния после заравнивания.

Рост кремния поверх островков дисилицида железа проводился при трех температурах подложки: 600, 700 и 800 °С. По завершении ростовой процедуры при 600 °С картина ДМЭ 2 × 1 вновь появлялась. Этот факт означает, что пленка, выращенная поверх островков методом МЛЭ, была эпитаксиальной. Однако наблюдаемые рефлексы были размытыми по сравнению с атомарно-чистой поверхностью, что указывало на присутствие неупорядоченных областей на поверхности выращенного кремния. Изображение этой поверхности приведено на рис. 3. Хорошо видно, что однородная поверхность не содержит террас, но есть проколы глубиной 10–15 нм (рис. 3, вставка). В данном случае их концентрация составляла $\sim 3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$. Пленка оказалась сплошной, и ее среднеквадратическая шероховатость достаточно мала (менее 0.5 нм); поверхность кремния между проколами — очень ровная. Таким образом, слой кремния толщиной 100 нм оказалось достаточным для полного закрытия островков дисилицидов железа, причем это покрытие существенно меньше по сравнению с требуемым в методе двухэтапного роста (МЛЭ при 500 °С и дополнительный отжиг при 850 °С в течение 12 ч, тол-

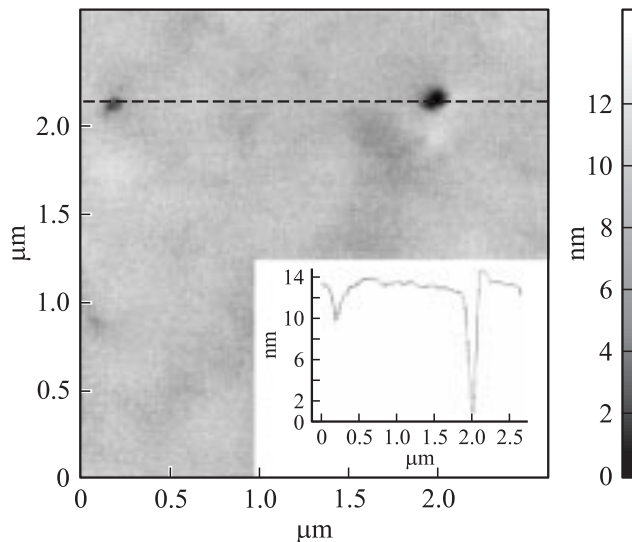


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности Si(100) с выращенным на ней при 600 °С эпитаксиальным слоем кремния толщиной 100 нм. На вставке — профиль поверхности по штриховой линии; глубина наибольшего прокола 12 нм.

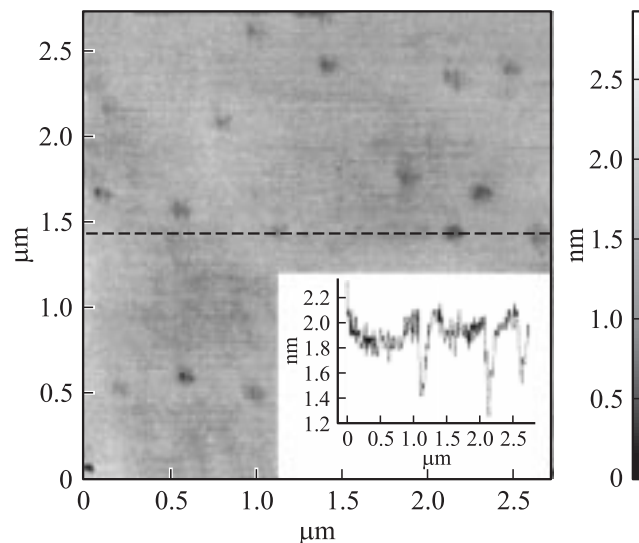


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности Si(100) с выращенным на ней при 700 °С эпитаксиальным слоем кремния толщиной 100 нм. На вставке — профиль поверхности по штриховой линии; глубина наибольшего прокола 0.8 нм.

щина 300–500 нм) для заравнивания островков β -FeSi₂ в работах группы Suemasu [6–8].

Картина ДМЭ, полученная от образца с пленкой кремния, выращенной поверх островков дисилицида железа при температуре 700 °С, отличалась наличием точечных рефлексов 2 × 1, что означает хорошее качество эпитаксиальной пленки и высокую упорядоченность поверхности. АСМ-изображение этого образца представлено на рис. 4. На поверхности можно заметить небольшие углубления с концентрацией $(3–4) \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. В осталь-

ном она очень гладкая и практически не имеет проколов значительной глубины. Среднеквадратическая шероховатость пленки — менее 0.1 нм. Таким образом, при данных условиях роста (700°C) нанокристаллиты дисилицида железа полностью встраиваются в кремниевую решетку, а поверхность выращенного кремния является практически атомарно-гладкой.

Картина ДМЭ от образца с пленкой кремния, выращенной поверх слоя островков дисилицида железа при температуре 800°C, характеризовалась размытыми рефлексами 2×1 и малой интенсивностью, указывающей на присутствие на поверхности областей с размерами, сравнимыми с длиной когерентности электронного пучка в анализаторе ДМЭ. На изображении АСМ были видны ступени, образовавшиеся в процессе роста кремния. Также присутствовали узкие и глубокие (20–25 нм) проколы, занимающие 3–4% поверхности и расположенные в центре почти каждой ступени. Разветвленные границы между ступенями и сами ступени (высотой 2–3 нм) занимают $\sim (10–15)\%$ поверхности кремния. Таким образом, основная причина уменьшения интенсивности картины ДМЭ и усиления фона — это рассеяние электронов на границах ступеней. По сравнению с пленками, выращенными при температурах 600 и 700°C, шероховатость поверхности возросла и составила 1.7 нм. Однако пленка является эпитаксиальной и сплошной.

Предлагается следующая модель роста кремния поверх подложки Si(100) с наноразмерными островками дисилицида железа при различных температурах подложки.

Послойный рост кремния на реконструированной кремниевой поверхности наблюдается на начальной стадии (1–20 МС) при температурах подложки 600 и 700°C. Качество выращенного кремниевое слоя при данных температурах определяется подвижностью атомов кремния и формированием межфазной границы нанокристалл силицида/кремний. Диффузионная подвижность кремниевых атомов при 700°C выше, поэтому выше и качество кремниевое эпитаксиального слоя. При увеличении температуры подложки до 800°C происходит укрупнение островков за счет коалесценции и кристаллизации. Так как при всех температурах после завершения роста кремния мы получали картины ДМЭ Si(100)- 2×1 , эпитаксиальное упорядочение начинается от восстановленной поверхности монокристаллической кремниевой подложки. Однако при 800°C происходит нарушение однородности ростового фронта кремния вследствие срастания кремния над островками дисилицида железа с большими размерами. По этой причине наблюдается формирование межзеренных границ, ступеней и глубоких проколов при росте толстой пленки кремния.

Минимальной величиной среднеквадратичной шероховатости характеризуется поверхность слоя кремния, выращенного при 700°C, поэтому данная температура роста близка к оптимальной для эпитаксии кремния поверх островков дисилицида железа, независимо от

их структуры при выбранной скорости осаждения на подложку Si(100). После встраивания в решетку кремния островки дисилицида железа трансформируются в нанокристаллы. При этом форма НК зависит от их структуры и размеров.

3.3. Кристаллическая структура кремния со встроенными нанокристаллитами дисилицида железа

Кристаллическая структура покрывающего слоя кремния и встроенных нанокристаллитов дисилицида железа были изучены методом ВР ПЭМ и ОМД для образца, выращенного при 700°C. Эпитаксиальный кремний наблюдался в виде сплошного монокристаллического слоя (рис. 5) без линейных дефектов между нанокристаллитами и на границах нанокристаллит–кремний. На планарных микрофотографиях ВР ПЭМ для подложек Si(100) со встроенными островками дисилицида железа видны почти круглые нанокристаллиты двух размеров: малого, 5–6 нм, и большого, 30–50 нм (рис. 5, вставки). Расстояние между большими и малыми нанокристаллитами изменяется в диапазоне 10–100 нм. Плотность нанокристаллитов обеих групп составляет $\sim 2.3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ($1.7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ для малых НК и $6 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ для боль-

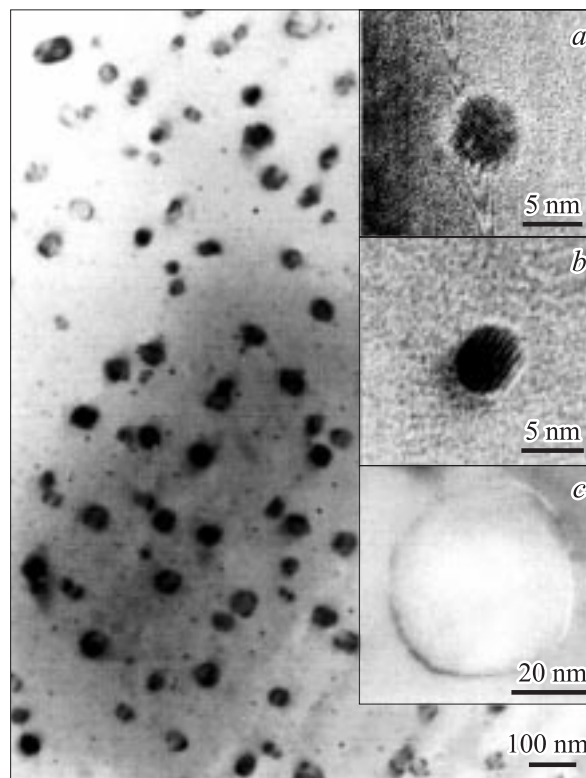


Рис. 5. Фотографии эпитаксиальной гетероструктуры Si(100)/(НК дисилицида железа)/Si, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. На вставках — фотографии, полученные методом ПЭМ с высоким разрешением, нанокристаллитов β -FeSi₂ (a, b) и γ -FeSi₂ (c).

ших НК). На кривой распределения по размерам наблюдались два максимума: резкий максимум при 5–6 нм и широкий максимум при 20–50 нм. Поскольку видимая плотность островков по данным АСМ (рис. 1) составила $\sim 1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, только островки с размерами 20–70 нм могли быть замечены на поверхности кремния. Поэтому данные о плотности островков и нанокристаллитов, полученные с помощью АСМ и ВР ПЭМ, сопоставимы друг с другом. На планарных изображениях ВР ПЭМ другая проекция выращенных нанокристаллитов не видна, поэтому мы не можем определить их форму. Однако известно [6–8], что кристаллиты сферической формы большего размера (100–200 нм) после зарастания кремнием наблюдались только на подложках Si(100). Можно предположить, что в нашем случае нанокристаллиты (особенно малых размеров) внутри кремниевой матрицы также имеют форму, близкую к сферической.

По данным ВР ПЭМ и ОМД, малые нанокристаллиты имели структуру $\beta\text{-FeSi}_2$, но с разной ориентацией относительно кремниевой подложки, а НК большего размера — структуру $\gamma\text{-FeSi}_2$. Решетка нанокристаллита $\beta\text{-FeSi}_2$ напряжена, поскольку постоянные решетки на 2.2–2.5% меньше, чем объемные [20]. Поэтому согласование решеток кремния и дисилицида железа происходит вследствие сжатия или растяжения решетки нанокристаллита. Поскольку в плоскости (100) кремния наблюдается формирование многоугольников (рис. 5, вставки 1 и 2), на каждой грани многоугольника наблюдается идеальная согласованность плоскостей кристаллической решетки дисилицида железа и кремния. В ходе встраивания в кремниевую кристаллическую решетку форма нанокристаллитов, вероятно, трансформируется в форму многогранников вследствие минимизации энергии межфазной границы нанокристаллит–кремний. Таким образом, в объеме кремния, предположительно, формируются нанометровые многогранники $\beta\text{-FeSi}_2$ с двумя ориентациями относительно решетки кремния.

Большие нанокристаллиты имели структуру $\gamma\text{-FeSi}_2$ (рис. 5, вставка 3) с А-типом эпитаксиальной ориентации. Все они имеют ненапряженную кристаллическую решетку, и межфазная граница нанокристаллит/кремний вдоль рядов [100] кремния является резкой. Однако перпендикулярно рядам [100] наблюдалась переходная область протяженностью от 10 до 20 рядов, в которой наблюдались точечные дефекты. Линейные дефекты в переходной области не обнаружены.

Таким образом, при покрытии кремнием островки силицидов, сформированные при температуре подложки 475°C, в основном сохраняют свою форму, а их плотность незначительно уменьшается за счет присоединения к крупным островкам. При температуре роста кремния 700°C нанокристаллиты $\beta\text{-FeSi}_2$ были полностью встроены в кристаллическую кремниевую матрицу, а поверхность покрывающего слоя кремния была близка к атомарно-гладкой.

3.4. Электрические свойства кремния с встроенными нанокристаллитами дисилицида железа

На основе анализа температурных холловских измерений *in situ* на кремнии, кремнии с островками силицидов железа и кремнии со встроенными нанокристаллитами дисилицида железа (700°C) рассмотрим влияние встроенных НК на процессы рассеяния и транспорта носителей заряда. Измерения показали, что холловское и продольное напряжения в диапазоне температур $T = 320\text{--}490 \text{ К}$ практически одинаковы для всех образцов. При температурах немного выше 460 К наблюдалось изменение знака подвижности, что соответствует смене основных носителей заряда с дырок на электроны. Заметное уменьшение подвижности было отмечено для образца с островками силицидов железа на Si(100) в температурном диапазоне 490–540 К (рис. 6). Такой температурный диапазон соответствует рассеянию электронов на новых рассеивающих центрах. Это могут быть точечные дефекты на поверхности (избыток атомов кремния и железа, разупорядочение поверхности) или рассеяние в области поля пространственного заряда, сформировавшегося под островками силицида железа, где образовался $p\text{--}p$ -гетеропереход (нелегированный островок $\beta\text{-FeSi}_2$, сформированный на кремнии p -типа проводимости, является полупроводником p -типа [21]). Эти дефекты заряжаются и рассеивают электроны, уменьшая их подвижность. Однако концентрация электронов в образце несколько увеличивается по сравнению с концентрацией электронов в чистой кремниевой подложке. Следовательно, происходит инжекция носителей из островков дисилицида железа. Внесение новых рассеивающих центров подтверждается изменением температурной зависимости подвижности (μ) носителей (рис. 6): для чистого кремния в области собственной проводимости наблюдалась зави-

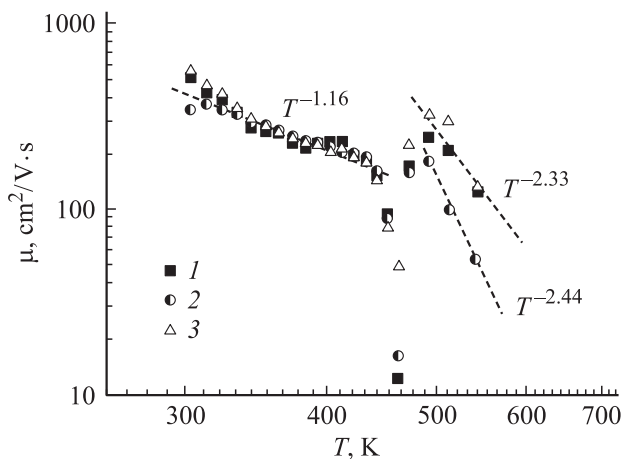


Рис. 6. Зависимость холловской подвижности от температуры для образца с атомарно-чистой поверхностью (1), с островками силицида железа на поверхности (2) и гетероструктурой Si(100)/(НК силицидов железа)/Si(100) (3).

симось $\mu \propto T^{-2.33}$, а для кремния с островками силицидов железа была установлена зависимость $\mu \propto T^{-2.44}$. После выращивания эпитаксиального кремния поверх островков дисилицида железа наблюдалось некоторое увеличение подвижности электронов и дырок, а также уменьшение их концентрации. Температурная зависимость подвижности для данного образца была такой же, как и для чистой кремниевой подложки; таким образом, рассеивающие центры исчезли или их концентрация сильно уменьшилась. Следовательно, в области собственной проводимости рассеяние носителей в образце с нанокристаллитами дисилицида железа в основном происходит на точечных дефектах на поверхности кремния. Вклад встроенных нанокристаллитов дисилицида железа в процесс рассеяния носителей, очевидно, может быть замечен при низких температурах, поскольку нанокристаллиты обладают межфазовой границей с кремниевой матрицей с малой плотностью дефектов и их влияние на проводимость при высоких температурах невелико.

4. Заключение

Для выращивания островков силицида железа на поверхности Si(100)- 2×1 с высокой плотностью были выбраны порция железа, эквивалентная слою 0,4 нм, скорость осаждения железа 0,0033 нм/с (0,041 МС/с) и температура подложки 475°C. Было исследовано формирование методом МЛЭ слоя кремния поверх островков силицида железа, выращенных на поверхности Si(100)- 2×1 . По данным ДМЭ и АСМ установлено, что лучшее кристаллическое качество и минимальная шероховатость наблюдались при температуре роста кремния 700°C. Показано, что толщина слоя кремния 0,1 мкм достаточна для полного встраивания нанокристаллитов дисилицида железа в кремний при использованной скорости осаждения кремния (0,035 нм/с, или 0,18 МС/с).

Кристаллическая структура объемного кремния и встроенных нанокристаллитов силицидов железа была изучена методами ВР ПЭМ и ОМД. Эпитаксиальная кремниевая пленка наблюдалась в виде сплошного монокристаллического слоя без линейных дефектов между нанокристаллитами и на границах нанокристаллит-кремний. Обнаружены два типа кристаллитов: малые (5–6 нм) и большие (30–50 нм). Малые НК характеризуются структурой β -FeSi₂ с разными эпитаксиальными ориентациями относительно решетки кремния, а большие — структурой γ -FeSi₂.

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. Влияние островков силицидов железа, находящихся на поверхности кремния, и встроенных в кремний нанокристаллитов дисилицида железа на проводимость, концентрацию носителей и их подвижность в кремнии бы-

ло исследовано с помощью холловских температурных измерений *in situ* в ростовой камере. Показано, что в области собственной проводимости рассеяние носителей в образце с островками дисилицидов железа в основном происходит на точечных дефектах на поверхности кремния. Совпадение электрических параметров кремния со встроенными нанокристаллитами дисилицида железа и атомарно-чистого кремния свидетельствует о минимальном рассеянии носителей на этих нанокристаллитах в температурном диапазоне 300–540 К и подтверждает их эпитаксиальное встраивание в кремниевую кристаллическую решетку.

Работа выполнена при финансовой поддержке Института передовых технологий компании SAMSUNG, гранта РФФИ № 06-02-96003, гранта президиума РАН № 06-П1-02-001, совместного гранта Дальневосточного отделения и Сибирского отделения РАН № 06-И1-02-006.

Список литературы

- [1] K. Radermacher, R. Carius, S. Mantl. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **84**, 163 (1994).
- [2] N.E. Christensen. Phys. Rev. B, **42**, 7148 (1990).
- [3] A.B. Filonov, D.B. Migas, V.L. Shaposhnikov, V.E. Borisenko, W. Henrion, M. Rebien, P. Stauss, H. Lange, G. Behr. J. Appl. Phys., **83**, 4410 (1998).
- [4] K.J. Reeson, J.S.M. Harry, D. Leong, C. McKinty, A. Kewell, M. Lourenco, Y.L. Chen, G. Shao, K.P. Homewood. Microelectron. Eng., **50**, 223 (2000).
- [5] B. Shuller, R. Carius, S. Lenk, S. Mantl. Microelectron. Eng., **60**, 205 (2000).
- [6] T. Suemasu, T. Fujii, K. Takakura, F. Hasegawa. Thin Sol. Films, **381**, 209 (2001).
- [7] T. Suemasu, Y. Negishi, K. Takakura, F. Hasegawa. Jap. J. Appl. Phys., pt 2, **39**, L1013 (2000).
- [8] T. Suemasu, Y. Negishi, K. Takakura, F. Hasegawa. Appl. Phys. Lett., **79**, 1801 (2001).
- [9] L. Wang, C. Lin, Q. Shen, X. Lin, R. Ni, S. Zou. Appl. Phys. Lett., **66**, 3453 (1995).
- [10] N. Minami, D. Makino, T. Matsumara, C. Egawa, T. Sato, K. Ota, S. Ino. Surf. Sci., **514**, 211 (2002).
- [11] N.G. Galkin, V.O. Polyarnyi, A.S. Goualnik. Thin Sol. Films, **464–465**, 199 (2004).
- [12] F. Shoji, H. Shimoji, Y. Makihara, M. Naitoh. Thin Sol. Films, **461**, 116 (2004).
- [13] W. Raunau, H. Niehus, G. Comsa. Surf. Sci. Lett., **284**, L375 (1993).
- [14] J. Chrost, J.J. Hinarejos, P. Segovia, E.G. Michel, R. Miranda. Surf. Sci., **371**, 297 (1997).
- [15] Н.Г. Галкин, В.А. Иванов, А.В. Конченко, Д.Л. Горошко. ПТЭ, № 2, 153 (1999) [N.G. Galkin, V.A. Ivanov, A.V. Konchenko, D.L. Goroshko. Instruments and Experimental Techniques, **42**, 284 (1999)].
- [16] N.G. Galkin, D.L. Goroshko. Phys. Low-Dim. Structur., **9/10**, 67 (2001).
- [17] R.A. Smith. *Semiconductors* (Cambridge University, Cambridge, 1978).
- [18] M. Tanaka, Y. Kumagai, T. Suemasu, F. Hasegawa. Appl. Surf. Sci., **117/118**, 303 (1997).

- [19] H. von Kanel, K.A. Mader, E. Muller, N. Onda, H. Siringhaus. Phys. Rev. B, **45**, 13 807 (1992).
- [20] *Semiconducting silicides*, ed. by V.E. Borisenko (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
- [21] T. Takada, H. Katsumata, Y. Makita, N. Kobayashi, M. Hasegawa, S. Uekusa. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **478**, 267 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

Formation, crystal structure and properties of silicon with buried iron disilicide nanocrystallites on Si (100) substrates

N.G. Galkin, D.L. Goroshko, V.O. Polyarnyi, E.A. Chusovitin, A.K. Gutakovskiy⁺, A.V. Latyshev⁺, Y. Khang*

Institute for Automation and Control Processes,
Russian Academy of Sciences, Far-Eastern Branch,
690041 Vladivostok, Russia

⁺ Institute of Semiconductor Physics,
Russian Academy of Sciences, Siberian Branch,
630090 Novosibirsk, Russia

* Samsung Advanced Institute of Technology,
Materials Laboratory,
San 14-1, Nongseo-Ri, Kihung-Eup, Yongin,
Kyungki-Do 449-712, Korea

Abstract Using low electron energy diffraction, *in situ* Hall effect measurements, *ex situ* atomic force microscopy and high resolution transmission electron microscopy we investigated iron silicide island formation on Si (100)-(2 × 1) and silicon overgrowth process. Electrical properties and structure of silicon with buried iron silicide nanocrystallites was established. The best crystalline quality of the silicon layer and minimal surface roughness were obtained at growth temperature 700°C. A model of silicon growth over iron silicide islands was proposed. Two types of buried nanocrystallites were discovered in silicon: small (5–6 nm) β -FeSi₂ and big (30–50 nm) γ -FeSi₂. Sufficient correlation between electrical properties of sample with buried iron silicide nanocrystallites and atomically clean silicon confirmed minimal carrier dissipation on nanocrystallites in the range 300–540 K.