

ФОРМИРОВАНИЕ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ КРЕМНИЯ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

Д.С. Королев, А.А. Никольская, А.Н. Михайлов, А.И. Белов,
Н.О. Кривулин, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум

*Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина 23/3, 603950 Нижний Новгород, Россия, dmkorolev@phys.unn.ru,
alena.nikolskaya.1994@mail.ru, mian@nifti.unn.ru, belov@nifti.unn.ru, krno@yandex.ru,
pavlov@unn.ru, tetelbaum@phys.unn.ru*

Методом просвечивающей электронной микроскопии обнаружено формирование нановключений гексагональной фазы кремния. Анализ картин высокого разрешения в комбинации с Фурье-преобразованием показал, что формирующиеся включения относятся к фазе кремния 9R. Результаты интерпретируются с точки зрения влияния механических напряжений на фазовый переход алмазоподобного кремния в 9R-Si.

Введение

Поиск путей синтеза новых материалов для применения в устройствах нанoeлектроники нового поколения является одной из наиболее актуальных задач в свете бурного развития современной электронной техники. Кремний, который является одним из традиционных материалов микроэлектроники, обладает существенным недостатком, а именно – непрямозонной энергетической структурой и низкой вероятностью излучательных переходов, что ограничивает его применение в качестве источника излучения. В связи с этим ведутся активные поиски способов улучшения люминесцентных качеств кремния. Одним из перспективных способов повышения его излучательной эффективности является создание неалмазоподобных аллотропных модификаций кремния, в частности, гексагонального типа. Обнаружено, что структурный переход от кубической к гексагональной фазе сопровождается увеличением вероятности излучательных переходов [1] и появлением прямого излучательного перехода в ближней ИК-области спектра [2]. Такие свойства гексагональной модификации кремния потенциально могут быть использованы при производстве нового поколения приборов нано- и оптоэлектроники.

Существующие методы синтеза гексагональных модификаций кремния, такие как осаждение из паровой фазы, гетероэпитаксия, деформация пластин кремния, формирование напряженных нанокристаллов внутри аморфной матрицы, различные химические методы и т.д., плохо совместимы с существующей кремневой технологией и характеризуются низкой стабильностью и быстрой деградацией формируемой гексагональной фазы. Одним из решений этой проблемы мог бы стать ионно-лучевой синтез областей гексагонального кремния, поскольку этот метод совместим с технологией изготовления интегральных схем. В данной работе показана возможность формирования включений фазы 9R гексагонального кремния путем имплантации ионов средних энергий в кремний и оксид кремния с последующим отжигом.

Основная часть

В качестве объектов исследования использовались образцы кремния (100) марки КЭФ-4.5, а

также термические пленки SiO_2 толщиной 160 нм на Si (100). Образцы облучались ионами галлия и азота с энергиями 80 и 20 кэВ, соответственно, и дозами в интервале $5 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ с последующим отжигом при температуре 800°C . Исследование структуры проводилось на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100F.

Исследование структурных особенностей имплантированных образцов выявило следующее. Для образцов SiO_2/Si внутри кремниевой подложки на границе раздела с оксидной пленкой видны области, отличные по структуре от алмазоподобного кремния (рис. 1). Изображение одной из таких областей (выделена квадратом), снятое в режиме высокого разрешения, приведено на рисунке 1б. Полученную картину можно интерпретировать как изображение системы идущих непосредственно один за другим дефектов упаковки. Такая система фактически представляет собой фрагмент одной из гексагональных фаз кремния. Измерение периода чередования параллельных линий на картине высокого разрешения дало величину $0.95 \pm 0.03 \text{ нм}$, что с точностью до погрешности измерения совпадает с утроенным значением межплоскостного расстояния (111) в алмазоподобном кремнии (3C). Данный период характерен для поли типа 9R. Чтобы удостовериться в этом, было выполнено Фурье-преобразование для выделенной области, результаты которого приведены на рис. 1в. На картине, полученной путем указанного преобразования, присутствуют как рефлексы, которые находятся от центра на расстояниях, соответствующих отражениям типа {111} для фазы 3C, так и рефлексы, расположенные на расстояниях $1/3$ и $2/3$ от этой величины, характерные для фазы 9R. Измерение периода структуры путем определения расстояния между центральным (000) и ближайшим рефлексом, находящимся на $1/3$ расстояния от рефлекса 9R (009), дало значение $0.95 \pm 0.03 \text{ нм}$. Таким образом, значения, полученные как прямым измерением периода, так и путем анализа данных Фурье-преобразования, практически совпадают. Это позволяет уверенно судить о наличии включений фазы 9R, расположенных в кремниевой подложке на границе с пленкой SiO_2 . Как следует из рис. 1а, глубина, на которую распространяются указанные включения, составляет $\sim 20 \text{ нм}$.

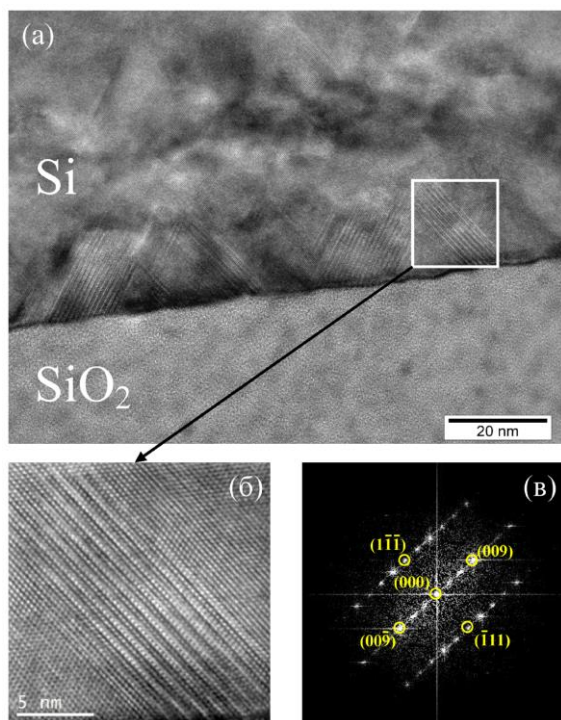


Рис. 1. Снимок просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения термически окисленного кремния, облученного ионами Ga^+ и N_2^+ , после отжига при 800°C (а), увеличенное изображение выделенной области (б) и картина Фурье-преобразования для этой области (в)

Отметим важную особенность полученных результатов, а именно – образование включений гексагональной фазы на границе оксида с подложкой. Средний проецированный пробег ионов галлия и азота (~ 60 нм) значительно меньше исходной толщины пленки (160 нм), что позволяет говорить о том, что аморфизация подложки кремния не происходила. Следовательно, динамическое влияние ионов не вносит значительного вклада в процесс трансформации кристаллической структуры. Контрольный эксперимент по анализу образца, не подвергавшегося имплантации и отжигу, показал отсутствие каких-либо структурных изменений в кремнии.

Движущей силой образования фазы 9R служат значительные механические напряжения, образующиеся в пленке SiO_2 при имплантации ионов галлия и азота. Основной вклад в образование напряжений, по-видимому, дает внедрение галлия, атомный радиус которого (0.139 нм) превышает таковые для кремния и кислорода (0.118 нм и 0.074 нм, соответственно), хотя некоторый вклад в образование механических напряжений может быть обусловлен различием термических коэффициентов расширения материалов пленки и подложки. Поскольку пленка выращена методом термического окисления, она имеет достаточно прочную связь с подложкой, вследствие чего напряжения локализованы не только в пленке SiO_2 , но и в тонком слое подложки, прилегающем к границе SiO_2/Si . При этом величина напряжений спадает с глубиной. Релаксация этих напряжений при отжиге приводит к перестройке атомной структуры тонкого слоя кремния, находящегося вблизи границы раздела с пленкой. Что касается случая облучения кремния, не покрытого окислом, то в этом случае включения гексагонального кремния обнаружены на глубинах, приблизительно соответствующих положению границы раздела аморфизованного слоя с подложкой. В этом случае роль источника механических напряжений играет аморфный слой, если предположить, что фазовый переход успевает происходить прежде, чем этот слой кристаллизуется и напряжения исчезнут.

Заключение

Впервые продемонстрировано формирование модификации гексагонального кремния 9R при внедрении ионов в аморфные слои, выращенные на кремниевой подложке. Это открывает новые возможности синтеза этого важного для оптоэлектроники материала.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания (№ 16.2737.2017/ПЧ).

Список литературы

1. Rödl C., Sander T., Bechstedt F. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 045207.
2. Bandet J., Despax B. and Caumont M. // Appl. Phys. 2002. V. 35 (3). P. 234-239.

FORMATION OF HEXAGONAL PHASE OF SILICON AT ION IRRADIATION

Dmitry Korolev, Alena Nikolskaya, Alexey Mikhaylov, Alexey Belov,
Nikolay Krivulin, Dmitry Pavlov, David Tetelbaum

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 23/3 Gagarin ave., 603950 Nizhny Novgorod, Russia,
dmkorolev@phys.unn.ru, alena.nikolskaya.1994@mail.ru, mian@nifti.unn.ru, belov@nifti.unn.ru,
krno@yandex.ru, pavlov@unn.ru, tetelbaum@phys.unn.ru

Formation of hexagonal silicon nanoinclusions is revealed by transmission electron microscopy. Analysis of high resolution images in combination with Fourier-transform method showed that such inclusion relate to 9R phase of silicon. The results are interpreted in terms of the influence of mechanical stress on the phase transition from cubic silicon to 9R-Si phase.