

САМООРГАНИЗАЦИЯ НАНО-ПУСТОТ В СЛОЯХ SiSn ПРИ «ГОРЯЧЕЙ» ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

П.И. Гайдук

Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, gaiduk@bsu.by

«Горячая» имплантация ионов He⁺ в гетероэпитаксиальные структуры Si/SiSn приводит к самоорганизованному формированию пустот нанометровых размеров. Установлено, что ионное облучение индуцирует вакансии, которые собираются упруго-сжатыми слоями SiSn и преципитатами Sn, предварительно сформированными в слоях кремния. Образование нанопустот сопровождается фазовыми превращениями в преципитатах Sn. Повторная высокотемпературная обработка приводит к удалению нано-пустот и обратному преобразованию фазы Sn. Установлено, что доза имплантированных ионов, а также исходный размер преципитатов существенно влияет на пустоты в преципитатах Sn. Обсуждается влияние упругих деформаций на пространственное разделение точечных дефектов, а также на диффузионное перераспределение вакансий и атомов Sn в области локализации преципитатов олова.

Ключевые слова: нанопустоты; сплавы SiSn; горячая имплантация; структурные изменения; ПЭМ.

SELF-ASSEMBLING OF NANO-VOIDS IN SiSn LAYERS AFTER “HOT” ION IMPLANTATION

Peter Gaiduk

Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, gaiduk@bsu.by

Nanometer-size voids are registered in Si/SiGe(Sn) heteroepitaxial structures after He⁺ ions implantation in hot conditions. The layers of Si_{0.98}Sn_{0.02} are grown at 220 °C by molecular beam epitaxy (MBE) on (001)-Si substrates. Decomposition of supersaturated continuous SiSn layers to Sn-precipitates of different size is performed during furnace thermal treatment at 600–900 °C for 20 min. Samples are then implanted with 27 keV He⁺ ions with a dose of 6×10¹⁴ - 2×10¹⁵ cm⁻² at 250°C. Implantation induces nanovoids that are collected by elastically compressed SiGe(Sn) layers and by Sn precipitates previously formed in silicon layers. The melting of Sn precipitates in a solid Si matrix strongly increases elastic compressive strain, which causes an influx of vacancies to precipitates and out-diffusion of Sn atoms into the layer. The dose dependence and effect of size on the out-diffusion of Sn atoms and the formation of nanovoids in Sn precipitates are investigated. It has been found by TEM that the final stage of the evolution of nanovoids is the formation of cavities with a tin shell of atomic thicknesses on the inner surface. The diffusion of Sn atoms from precipitates into the Si matrix, as well as the formation of voids in Sn precipitates, contributes to the β-α-Sn phase transformation. Strain-enhanced separation of point defects along with vacancy-assisted Sn out-diffusion and precipitate dissolution are discussed.

Keywords: Nanovoids; SiSn alloys; hot ion implantation; structural changes; TEM.

Введение

Нанопустоты и полые наночастицы (типичный размер <100 нм) используются для геттерирования нежелательных примесей и точечных дефектов в СБИС, построении аккумуляторов большой емкости, катализаторов, адсорбентов и фильтров тонкой очистки в химической промышленности, наноконтейнеров для прецизионной доставки лекарств в медицине [1]. Для микро- и опто-электронных применений особый интерес представляют нанопустоты, самоорганизованные в одномерные, двумерные или трехмерные массивы. Особый интерес представляет подход, основанный на пространственном разделении точечных дефектов вблизи упругодеформированных слоев с последующим накоплением вакансий и их трансформацией в нанопустоты [2-4]. В этих работах было продемонстрировано формирование пустот нанометровых размеров, локализованных исключительно в пределах напряженных слоев SiGe в Si-матрице.

В настоящей работе в качестве источника упругих деформаций и контейнера для вакансий использованы преципитаты олова, встроенные в подложку кремния. Для генерации вакансий и увеличения их диффузионной подвижности применялась имплантация ионов He⁺ при повышенной температуре.

Методика эксперимента

Слои Si/Si_{0.98}Sn_{0.02} выращивали методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках (001)-Si на установке VG Semicon V80. После десорбции SiO₂ с поверхности при 850°C последовательно выращивали скрытый 30 нм слой Si_{0.98}Sn_{0.02} при T = 220°C и поверхностный 300 нм слой Si при T = 500°C. После этого пластины подвергали термической обработке при 600-900°C в течение 20 мин в атмосфере сухого азота для распада пересыщенного твердого раствора Si_{0.98}Sn_{0.02} и формирования преципитатов Sn различного размера и плотности. Образцы структур имплантировали ионами He⁺ с энергией 27 кэВ дозой 6×10¹⁴ - 2×10¹⁵ см⁻² при температуре 250°C. Для сравнения часть образцов была имплантирована при комнатной температуре (RT) или при T = 100, 150 или 400°C. Часть имплантированных образцов дополнительно отжигали при T = 900°C в течение 30 мин.

Полученные структуры исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в планарном (PV-ПЭМ) и поперечном (Х-ПЭМ) сечениях с использованием микроскопа Philips CM20 при действующем напряжении 200 кВ. Элементарный состав слоев и профили распределения атомов Sn по глубине измеряли с помощью спектроскопии EDS.

Результаты и их обсуждение

Типичные X-ПЭМ-изображения слоев Si/SiSn после их выращивания, термообработки и ионной имплантации показаны на рис. 1. Видно, что после выращивания (рис. 1а) не формируются дислокации или выделения примеси. Вместе с тем обнаружен столбчатый контраст внутри слоя $\text{Si}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}$ на глубине 300-330 нм, который обусловлен латеральной наносегрегацией атомов Sn. Поскольку концентрация Sn в слое сплава $\text{Si}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}$ значительно выше, чем равновесный предел растворимости Sn в Si ($\sim 5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$), термообработка выращенных структур при температуре 900 °C приводит к распаду пересыщенного раствора SiSn и образованию выделений второй фазы – наноразмерных преципитатов Sn (рис. 1 (б)). ПЭМ-исследования в режимах высокого разрешения позволили установить, что преципитаты имеют форму тетракайдекаэдров, которые ограничены плоскостями $\{111\}$ и $\{100\}$. Дифракционные исследования показывают, что преципитаты β -фазы Sn ориентированы относительно кремния как: $(220) \text{ Si} \parallel (200) \beta\text{-Sn}$ и $(200) \text{ Si} \parallel (101) \beta\text{-Sn}$, что хорошо согласуется с литературными данными [5].

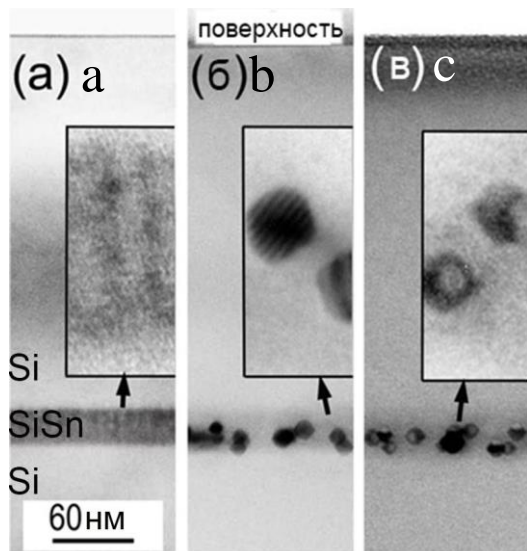


Рис. 1. X-ПЭМ-изображения слоев Si/SiSn/Si после выращивания (а), ТО при 900 °C (б) и имплантации $6 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ионов He^+ при $T=250 \text{ °C}$ (в). На вставках – увеличенные изображения преципитатов Sn

Fig. 1. X-TEM images of Si/SiSn/Si layers after MBE growth (a), thermal treatment at 900 °C (b) and implantation $6 \times 10^{14} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ at 250 °C (c). The insets are enlarged images of Sn precipitates

Имплантация ионов He^+ (30 кэВ, $6 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$) при повышенной температуре (250 °C) приводит к сильной модификации микроструктуры преципитатов Sn. В частности, ПЭМ-исследования (рис. 1 (в)) показали, что имплантация ионов He^+ сопровождается формированием пустот размером 2-3 нм в преципитатах Sn. Пустоты локализованы внутри преципитатов Sn (рис. 1 (в) и рис. 2). Дифракционные исследования демонстрируют исчезновение рефлексов, связанных с фазой β -Sn в образцах после ионной имплантации; одновременно появляются рефлексы, которые связаны с дифракцией

на границе раздела Si/ α -Sn, что свидетельствует о фазовом превращении $\beta\text{-Sn} \rightarrow \alpha\text{-Sn}$.

Из сопоставления данных ПЭМ (рис. 1 б и в) можно сделать вывод, что имплантация $6 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ионов He^+ не увеличивает средний размер преципитатов Sn, но уменьшает их количество, в основном из-за растворения преципитатов малого размера. Количество атомов Sn, которые отделяются и покидают преципитаты (растворение малых преципитатов и образование пустот в больших), можно приблизительно оценить как $0.3 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. При этом результаты POP измерений интегрального количества атомов Sn в слое $\text{Si}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}$ не показывают какого-либо заметного перераспределения атомов Sn из слоя сплава SiSn в матрицу. В дополнение поперечные ПЭМ изображения в режиме Z-контраста демонстрируют сохранение толщины слоя сплава SiSn; таким образом, после имплантации и формирования нано-пустот в преципитатах Sn большинство атомов Sn сохраняется внутри исходного слоя SiSn. Таким образом, из анализа данных ПЭМ следует, что образование пустот в преципитатах Sn сопровождается перераспределением атомов Sn из преципитатов в слой SiSn.

Установлено, что размер пустот и морфология наночастиц Sn зависят от дозы имплантированных ионов. Пустоты имеют малый размер (около 1-3 нм) после имплантации $6 \times 10^{14} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ (рис. 2 а, б), они увеличиваются до 2-5 нм после дозы $2 \times 10^{15} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ (рис. 2 в, г), и, наконец, преобразуются в полости, стенки которых покрыты тонким слоем олова после имплантации $6 \times 10^{15} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ (рис. 2 д, е). ПЭМ-изображения атомного разрешения (рис. 2 б, г, е) свидетельствуют об алмазоподобной структуре α -Sn – фазы в преципитатах с порами.

При прохождении через слои Si/SiSn/Si ионы He^+ теряют свою энергию, что приводит к формированию точечных дефектов – междоузлий (I) и вакансий (V). Согласно расчетам SRIM, во всем слое генерируется около 10 вакансий на один ион He^+ с энергией 27 кэВ. Помимо кластеризации и рекомбинации с междоузлиями, значительное количество вакансий взаимодействуют с упруго-деформированными слоями SiSn и преципитатами Sn. Естественно предположить, что деформационные градиенты приводят к эффективному перемещению вакансий в места с более высокой степенью сжатия кристаллической решетки. В настоящей работе температура имплантации была достаточно высокой (250 °C), чтобы расплавить преципитаты олова как в объемном (232 °C), так и в пространственно-ограниченном их состоянии (200-210 °C); при этом окружающая матрица Si остается твердой ($T_{\text{пл}} = 1420 \text{ °C}$). Поскольку коэффициенты теплового расширения твердого Sn ($22 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$), расплавленного Sn ($113 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$) и твердого Si ($9 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$) существенно различаются, нагрев и плавление преципитатов Sn приводит к появлению больших деформаций сжатия в преципитатах Sn, а также в областях их ближайшего окружения. В то же время высокая температура облучения стимулирует диффузионную подвижность вакансий на расстояние, достаточное для их перемещения из объема и присоединения к упруго-сжатым преципитатам Sn. С другой стороны, пересыщение слоев вакансиями приводит к ускоренной диффузии ато-

мов Sn, так как хорошо известно, что атомы Sn диффундируют в кремнии преимущественно по вакансионному механизму [6, 7]. Ввиду незначительного значения энергии связи атомов Sn в расплавленных преципитатах и учитывая радиационное ускорение диффузии можно предположить, что этот механизм является наиболее правдоподобным для объяснения быстрой диффузии Sn из преципитатов при горячей ионной имплантации.

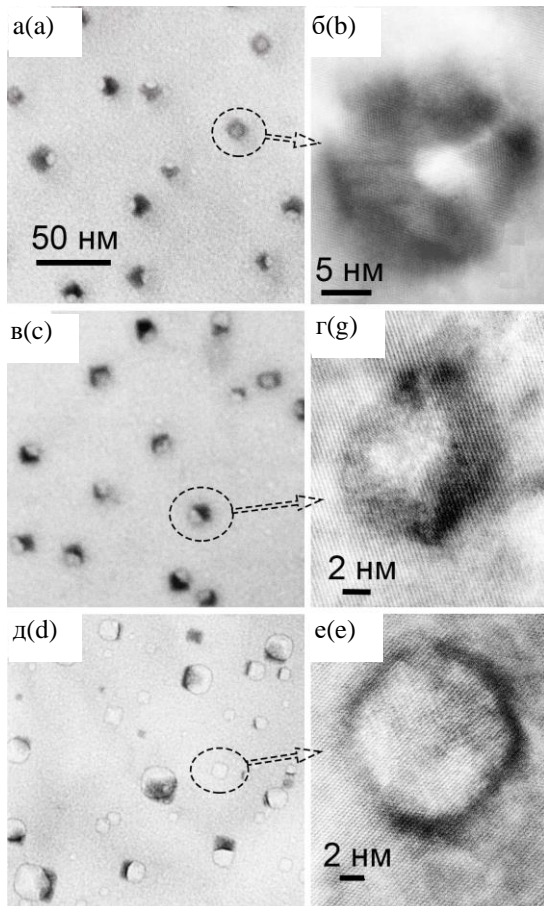


Рис. 2. ПЭМ-изображения преципитатов Sn в слоях Si/SiSn/Si после имплантации He⁺ при T=250°C в зависимости от дозы облучения: а, б - $6 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$; в, г - $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$; д, е - $6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$; б, г, е – снимки атомного разрешения

Fig. 2. TEM images of Sn precipitates in Si/SiSn/Si layers after He⁺ implantation at 250°C depending on the implantation dose: (a, b) $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$; (c, g) $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ and (d, e) $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (b, d, e) - atomic resolution images

Накопление вакансий внутри преципитатов Sn и диффузия атомов Sn в окружающую Si-матрицу являются благоприятными факторами для β-α-фазового превращения олова. Механизм формирования α-Sn в Si обсуждался также в работах [5, 8], в которых было установлено, что нанопустоты в слоях Si/SiSn заполнены эндотаксиально выращенной α-фазой олова. Сформированные в [5, 8] наночастицы Sn имели структуру типа алмаза и форму тетракайдекаэдра. В настоящем исследова-

нии, в дополнение к эндотаксиальному механизму формирования преципитатов в условиях избыточной концентрации вакансий (избыточного объема) образование α-Sn благоприятствует градиенту состава сплава SiSn, который образуется за счет диффузии атомов Sn из преципитатов. Преципитаты α-Sn в матрице Si обладают потенциально высокой энергией упругого рассогласования кристаллических решеток, поэтому уменьшение энергии может происходить за счет формирования композиционно-переменного слоя SiSn, вокруг преципитатов с одной стороны, а также за счет перенасыщения вакансиями преципитатов - с другой.

Заключение

Таким образом, можно резюмировать, что после облучения слоев Si/SiSn/Si ионами He⁺ в горячих (250 °C) условиях происходит формирование наноразмерных пустот в преципитатах олова. Плавление преципитатов Sn в твердой Si матрице приводит к возникновению упругих сжимающих деформаций, которые обуславливают приток вакансий к преципитатам и диффузионный отток атомов Sn в матрицу. Исследована дозовая зависимость и эффект размера на отток атомов Sn и формирование нанопустот в преципитатах Sn. Установлено, что конечной стадией эволюции нанопустот является формирование полостей с оболочкой олова атомарных толщин на внутренней поверхности. Диффузия атомов Sn из преципитатов в Si-матрицу, а также образование пустот в преципитатах Sn способствует фазовому превращению β-α-Sn.

Благодарности

Автор признателен Дж.Л. Хансену за выращивание Si/SiSn структур и А.Н. Ларсену за полезные дискуссии. Исследования проводились при финансовой поддержке БРФФИ (проект T18P-190, № ГР 20181511) и ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (№ ГР 20190644).

Библиографические ссылки / References

1. Dement'ev V., Haghgi A., Kodolov V. Nanoscience and Nanoengineering. N.Y.: Apple Acad. Press; 2019. 384 p.
2. Gaiduk P.I., Hansen J.L., Larsen A.N., Steinman E.A. Nanovoids in MBE grown SiGe alloys in-situ implanted with Ge⁺ ions. *Physical Review* 2003; B67: 235310 (7p).
3. Gaiduk P., Larsen A., Wesch W. Strain-driven defect evolution in Sn⁺ implanted Si/SiGe multilayer structure. *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res.* 2009; B267: 1239-1242.
4. Gaiduk P.I., Larsen A.N. Self-assembled Au dots in SiGe/Si layers for plasmonic application. *Phys. Status Solidi*. 2014; A211(11): 2455-2460.
5. Fyhn M.F., Chevallier J., Larsen A.N., Feidenhans R.K., Seibt M. α-Sn and β-Sn precipitates in annealed epitaxial SiSn. *Phys. Rev.* 1999; B60: 5770-5782.
6. Girifalco L.A., Welch D.O. Point Defects and Diffusion in Strained Metals. N.Y., Gordon and Breach; 1967. 187 p.
7. Kringhøj P., Larsen A.N. Anomalous diffusion of tin in silicon. *Phys. Rev.* 1997; B56: 6396-6405.
8. Lei Y., Mock P., Topuria T., Browning N.D., Ragan R., Min K. S., Atwater H.A. Void-mediated formation of Sn quantum dots in a Si matrix. *Appl. Phys. Lett.* 2003; 82: 4262-4266.