

ЭВОЛЮЦИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ИОННОМ СИНТЕЗЕ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ КРЕМНИЯ

Д.С. Королев, А.А. Никольская, А.И. Белов, А.Н. Михайлов, Д.И. Тетельбаум
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина 23/3, 603950 Нижний Новгород, Россия,
dmkorolev@phys.unn.ru, alena.nikolskaya.1994@mail.ru, belov@nifti.unn.ru,
mian@nifti.unn.ru, tetelbaum@phys.unn.ru

Исследовано изменение фотолюминесцентных свойств в процессе формирования гексагональной фазы кремния при облучении ионами Kr^+ пленок SiO_2/Si и последующем отжиге. Отжиг облученных образцов при температуре 600 °C приводит к появлению интенсивных полос фотолюминесценции при ~ 1240 нм, связанной с образованием фазы 9R-Si, а также при ~ 1320 и 1400 нм, связанных с формированием кластеров из собственных междоузельных атомов. Вариация параметров термообработки, таких как температура и последовательность отжигов, приводит к изменению спектров фотолюминесценции. Последовательный отжиг образцов при температурах 600–900 °C приводит к гашению дефектной люминесценции и одновременному увеличению интенсивности полосы от 9R-Si. Последующий отжиг при 950 °C приводит к исчезновению рассматриваемых полос люминесценции, что связано с трансформацией структуры к стабильной алмазоподобной фазе. Однократный отжиг приводит к возникновению люминесценции только при температуре 600 °C, увеличение температуры приводит к полному гашению люминесценции. Сделан вывод об определяющем влиянии механических напряжений, возникающих при ионном облучении и последующем отжиге, на процессы формирования включений гексагональной фазы 9R-Si.

Ключевые слова: кремний; гексагональные модификации; фотолюминесценция; ионная имплантация.

EVOLUTION OF DEFECT STRUCTURE AT ION SYNTHESIS OF THE HEXAGONAL SILICON PHASE

D.S. Korolev, A.A. Nikolskaya, A.I. Belov, A.N. Mikhaylov, D.I. Tetelbaum
Lobachevsky state university of Nizhny Novgorod, 23/3 Gagarina Ave., 603950 Nizhny Novgorod, Russia,
dmkorolev@phys.unn.ru, alena.nikolskaya.1994@mail.ru, belov@nifti.unn.ru,
mian@nifti.unn.ru, tetelbaum@phys.unn.ru

The change of the photoluminescent properties during the formation of the hexagonal phase of silicon at irradiation of SiO_2/Si with Kr^+ ions and subsequent annealing is investigated. Annealing of irradiated samples at a temperature of 600 °C leads to the appearance of intense photoluminescence bands at ~ 1240 nm, associated with the formation of the 9R-Si phase, as well as at ~ 1320 and 1400 nm, associated with the formation of clusters of interstitial atoms. Variation of heat treatment parameters, such as temperature and annealing sequence, leads to a change in the photoluminescence spectra. Sequential annealing of samples in the temperature range of 600–900 °C leads to quenching of the defect luminescence bands and a simultaneous increase in the intensity of the 9R-Si band. Subsequent annealing at 950 °C leads to the disappearance of the considered luminescence bands, which is associated with the transformation of the structure to a stable diamond-like phase. A single annealing leads to the appearance of luminescence only at a temperature of 600 °C, an increase in temperature leads to the complete quenching of the luminescence. It is concluded that the mechanical stresses arising during ion irradiation and subsequent annealing have a decisive effect on the formation of inclusions of the hexagonal 9R-Si phase.

Keywords: silicon; hexagonal modifications; photoluminescence; ion implantation.

Введение

Создание светоизлучающих материалов на основе кремния является актуальной задачей в связи с продолжающимися исследованиями по реализации полностью кремний-совместимых оптоэлектронных интегральных схем. Ограничение на применение кремния в качестве источника света обусловлено непрямоzonностью его энергетической структуры, вследствие чего интенсивность его собственной люминесценции очень мала. Несмотря на активное изучение способов придания кремнию светоизлучательных свойств, к настоящему времени не создано источника излучения с достаточной для практического применения интенсивностью люминесценции.

Одним из возможных способов решения этой проблемы является использование неалмазоподобных фаз кремния, которые могут обладать люминесценцией в видимой и ближней-ИК областях спектра, обусловленной перестройкой энергетической структуры. В единичных работах, в которых

сообщается о формировании гексагональных фаз кремния, демонстрируются потенциальная возможность создания на их основе светоизлучающих структур [1]. Однако, известные способы формирования таких фаз не совместимы с кремниевой технологией, так как требуют наличия неравновесных условий (высокие давления, деформация и другие), а синтезированная фаза характеризуется низкой стабильностью. Применение ионно-лучевой технологии для синтеза гексагональных фаз позволит решить вопросы совместимости, а благодаря вариации параметров ионного синтеза в широких пределах возможно получение структур с заданными параметрами.

Ранее нами были получены результаты по формированию нановключений гексагонального кремния фазы 9R в кремнии на границе с облученными ионами пленками SiO_2 в результате термического отжига [2, 3]. Было показано, что при определенных условиях ионного синтеза формирование гексагональных включений сопровождается воз-

никновением полосы люминесценции при ~ 1240 нм, что, как показал теоретический расчет, соответствует межзонному переходу для фазы 9R-Si [3]. В настоящей работе исследованы закономерности образования и люминесцентные свойства гексагональной фазы 9R-Si при вариации параметров ионного облучения и отжига.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных образцов использовались пластины кремния КЭФ-4.5(100) с полученными термическим окислением пленками толщиной 160 нм. Образцы облучались ионами Kr^+ с энергией 80 кэВ и дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ с последующим отжигом при температуре 800 °C (30 мин) в инертной атмосфере. Средний проецированный пробег ионов криптона R_p составил ~ 50 нм. Для изучения процесса трансформации дефектной структуры при образовании включений гексагональной фазы кремния также производились отжижки в вакууме при температурах в диапазоне 600-1000 °C (по 30 мин), причем отжижки проводились как однократно, так и последовательно.

Исследование фотолюминесценции (ФЛ) проводилось при температуре 77 К с возбуждением светодиодом с длиной волны излучения 530 нм. Регистрация спектров ФЛ проводилась по стандартной методике с синхронным детектированием.

Результаты и их обсуждение

Дефектообразование при ионном облучении кремния подразумевает формирование точечных дефектов, основными из которых являются пары Френкеля. В процессе отжига происходит трансформация таких дефектов в более сложные образования, которые могут проявлять свойства, не присущие объемному материалу. Образование включений гексагональной фазы кремния, в свою очередь, может сопровождаться эволюцией дефектной структуры. Изучение процесса трансформации дефектной структуры проводилось нами при вариации параметров постимплантационных отжигов. На рисунке 1 приведены спектры ФЛ образцов $SiO_2(160 \text{ нм})/Si$, облученных ионами Kr^+ после последовательных отжигов при температурах 600-950 °C.

После отжига при 600 °C на спектрах ФЛ наблюдается три полосы при ~ 1240 , 1320 и 1400 нм. Полоса при 1240 нм по своему положению совпадает с обнаруженной нами ранее полосой ФЛ, отнесенной к излучению гексагональной фазы 9R-Si [3]. Две другие полосы, при 1320 и 1400 нм относятся, согласно литературным данным [4], к излучению, связанному с формированием комплексов из междоузельных атомов кремния. Отличие от этой работы заключается в том, что в нашем случае имплантация проводилась не непосредственно в кремниевую пластину, а в пленку термического оксида. Отметим, что при этом в подложке на границе раздела с пленкой концентрация создаваемых ионами Kr^+ пар Френкеля может достигать $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$, тогда как в работе [4] при имплантации ионов Si^+ непосредственно в кремний с энергией 145 кэВ и дозой $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ концентрация пар Френкеля не превышает величины $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

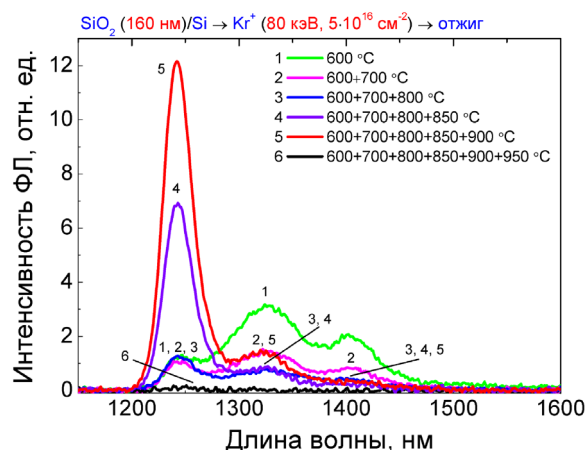


Рис. 1. Спектры ФЛ образцов кремния с термическим оксидом (160 нм), облученных ионами Kr^+ , с последующими последовательными отжигами

Fig. 1. PL spectra of the thermally oxidized silicon (160 nm) irradiated with Kr^+ ions with subsequent step-by-step annealing

Интенсивность ФЛ на длине волны 1240 нм, связываемая с люминесценцией фазы 9R-Si, при температуре отжига 600 °C значительно слабее интенсивностей полос от дефектов при 1320 и 1400 нм. Последующие отжижки с повышением температуры приводят к уменьшению интенсивности этих полос с одновременным увеличением интенсивности полосы 9R-Si. Максимальная интенсивность данной полосы достигается после отжига при температуре 900 °C, а после отжига при 950 °C эта полоса исчезает из спектра ФЛ.

Перейдем к рассмотрению результатов по ФЛ образцов, отожженных однократно при температурах, аналогичных использованным при последовательных отжигам. На рисунке 2 приведены спектры ФЛ для этих образцов.

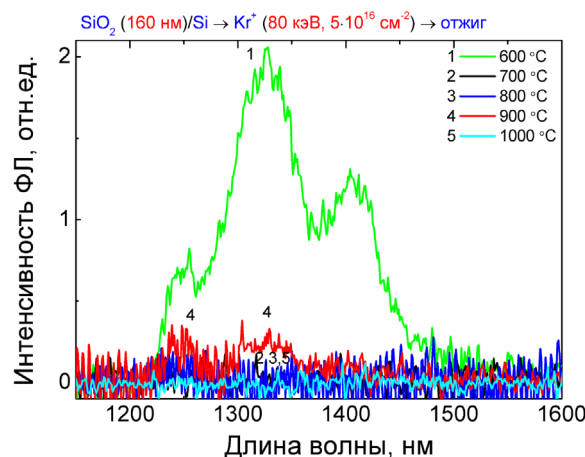


Рис. 2. Спектры ФЛ образцов кремния с термическим оксидом (160 нм), облученных ионами Kr^+ , с последующими однократными отжигами

Fig. 2. PL spectra of the thermally oxidized silicon (160 nm) irradiated with Kr^+ ions with subsequent one-step annealing

Для отожженного при 600 °C образца на спектре ФЛ, как было показано ранее, наблюдается три пика: один от фазы 9R-Si, а также два более длин-

новолновых – от дефектов. Однако, эволюция спектров ФЛ с увеличением температуры отжига существенно отличается от случая последовательных отжигов – наблюдается практически полное гашение линий люминесценции.

Рассмотрим возможные причины наблюдаемых закономерностей. Одним из наиболее вероятных механизмов образования гексагональной фазы 9R-Si является релаксация механических напряжений, локализованных на границе раздела оксидной пленки с кремниевой подложкой, которые образуются в пленке при имплантации ионов Kr^+ . Механические напряжения в имплантированном слое в пленке могут распространяться как в сторону поверхности, так и в сторону подложки, приводя к локализации напряжений на границе раздела.

С другой стороны, с повышением температуры отжига происходит релаксация напряжений и в пленке SiO_2 , следовательно, снижается движущая сила фазового перехода. Результирующая степень завершения фазового превращения определяется конкуренцией между этими двумя процессами, результат которой зависит от температуры. Отсутствие или слабо выраженная гексагонализация при высоких температурах однократного отжига, по видимому, свидетельствует о том, что в этом случае процесс релаксации напряжений в SiO_2 опережает процесс гексагонализации. Это предположение требует дополнительного подтверждения, например, при вариации условий нагрева и охлаждения образцов в процессе термического отжига.

В случае последовательных отжигов процессу гексагонализации при втором и следующих шагах способствует то, что для них уже не требуется прохождения стадии зарождения новой фазы: объемная доля ее увеличивается путем роста включений, образованных на предыдущих этапах отжига, поэтому ФЛ от 9R-Si наблюдается после заключительных отжигов при тех температурах, когда при разовых отжигах такая ФЛ отсутствует. Остается пока открытым вопрос о том, почему в случае однократного отжига при температурах выше $700\text{ }^{\circ}C$ не наблюдается люминесценции от фазы 9R-Si. Это может быть обусловлено тем, что формирование центров люминесценции, ответственных за излучение при 1240 нм , требует определенных термических условий.

Важным фактом является исчезновение ФЛ от фазы 9R-Si при высоких температурах отжига, поскольку эта фаза является метастабильной в отличие от алмазоподобной, в которую она переходит при повышении температуры выше $900\text{ }^{\circ}C$.

Не до конца остается выясненной роль дефектных комплексов, обладающих люминесценцией на длине волны ~ 1320 и 1400 нм , в формировании

фазы 9R-Si. Комплексы собственных междоузельных атомов могут облегчать формирование новой фазы, создавая собственные центры упругих напряжений. В настоящее время нельзя однозначно утверждать, что они образуются в результате проникновения в подложку части ионов Kr^+ , поскольку точечные дефекты могут формироваться и при пластической деформации, обусловленной действием облученной пленки SiO_2 . Это подлежит дальнейшему исследованию.

Заключение

Приведенные результаты подтверждают предложенную модель, согласно которой основной движущей силой образования фазы 9R-Si при имплантации ионов в пленку SiO_2 на Si являются механические напряжения. Дальнейшая оптимизация режимов имплантации и отжига позволит повысить интенсивность люминесценции при ионно-лучевом формировании светоизлучающей фазы 9R-Si и тем самым создать предпосылки для применения ионно-лучевого метода при изготовлении кремниевых оптоэлектронных схем. Превосходная совместимость данного метода с традиционной технологией делает его особенно привлекательным.

С практической точки зрения важен тот факт, что образование новой фазы, проявляющей люминесцентные свойства, происходит без непосредственного взаимодействия налетающих ионов с кремнием, что позволяет избежать образования неконтролируемых радиационных дефектов, ухудшающих параметры микросистемных схем.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания (№ 16.2737.2017/4.6), а также частично при поддержке РФФИ (№ 18-32-20168).

Библиографические ссылки / References

1. Fabbri F., Rotunno E., Lazzarini L., Fukata N., Salvati G. Visible and Infra-red Light Emission in Boron-Doped Wurtzite Silicon Nanowires. *Scientific Reports* 2014; 4: 3603.
2. Korolev D.S., Nikolskaya A.A., Krivulin N.O., Belov A.I., Mikhaylov A.N., Pavlov D.A. et al. Formation of Hexagonal 9R Silicon Polytype by Ion Implantation. *Technical Physics Letters* 2017; 43(8): 767-769.
3. Nikolskaya A.A., Korolev D.S., Mikhaylov A.N., Belov A.I., Sushkov A.A., Krivulin N.O. et al. Light-emitting 9R-Si phase formed by Kr^+ ion implantation into SiO_2/Si substrate. *Applied Physics Letters* 2018; 113(18): 182103.
4. Giri P.K. Photoluminescence signature of silicon interstitial cluster evolution from compact to extended structures in ion-implanted silicon. *Semiconductor Science and Technology* 2005; 20(6): 638-644.