

06

Формирование гексагональной фазы кремния 9R при ионной имплантации

© Д.С. Королев¹, А.А. Никольская¹, Н.О. Кривулин¹, А.И. Белов¹,
А.Н. Михайлов¹, Д.А. Павлов¹, Д.И. Тетельбаум^{1,¶},
Н.А. Соболев², М. Kumar³

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург,
Россия

³ Indian Institute of Technology Jodhpur, Jodhpur, India

¶ E-mail: tetelbaum@phys.unn.ru

Поступило в Редакцию 3 мая 2017 г.

С помощью метода просвечивающей электронной микроскопии в приграничном слое кремния структуры SiO₂/Si, подвергнутой ионной имплантации и термической обработке, обнаружено образование включений гексагонального кремния (политип 9R). Образование гексагональной фазы обусловлено механическими напряжениями, возникающими в гетерофазной системе в процессе ионной имплантации.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.16.44937.16852

Гексагональные модификации кремния привлекают внимание в связи с поисками путей повышения излучательных свойств кремния. Это позволило бы использовать кремний — основной материал современной микроэлектроники — в оптоэлектронных интегральных схемах нового поколения, так как обычный алмазоподобный кремний из-за своей непрямоугольной структуры обладает низкой излучательной способностью. Теоретические предсказания [1,2] и некоторые экспериментальные работы [3] дают основания предполагать, что по крайней мере некоторые гексагональные фазы Si, даже если они не обладают прямоугольной энергетической структурой, способны обеспечить более эффективное возбуждение люминесценции по сравнению с алмазоподобной кубической фазой.

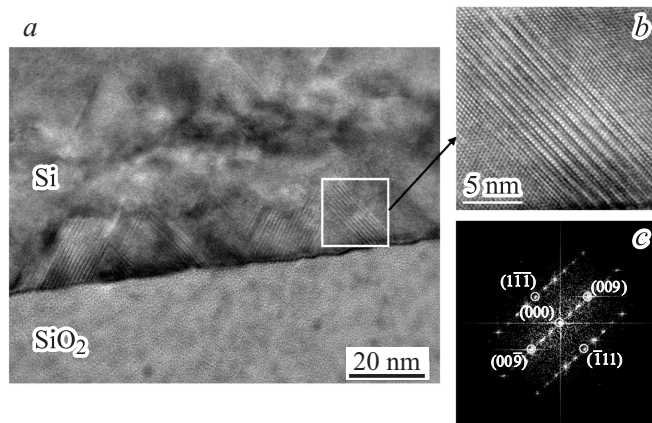
Существует несколько способов синтеза гексагонального кремния: синтез под высоким давлением [4], лазерная абляция [5], плазмохимическое осаждение [3], гетероэпитаксия [6,7], пластическая деформация при высокой температуре [8] и др. Среди них ионно-лучевые (имплантационные) методы являются наиболее привлекательными с точки зрения совместимости с традиционной технологией микроэлектроники. Поэтому, если бы удалось воспроизводимо синтезировать гексагональные фазы Si путем ионной имплантации, это было бы крупным достижением.

В литературе имеются отдельные сообщения о получении включений гексагонального кремния с помощью облучения кремния ионами средних энергий. Так, в [9] были обнаружены включения гексагонального кремния при облучении сверхвысокими дозами ионов фосфора. В [8] сообщается о формировании гексагональной фазы типа вюрцита (*w*-Si) при твердофазной эпитаксии аморфизованного ионным облучением слоя кремния. Эти работы носили спорадический характер и не получили дальнейшего развития.

Одной из важных особенностей ионно-лучевых методов является возможность контролируемого создания упругих напряжений в приповерхностном слое материала [10]. Предполагается, что механические напряжения способствуют превращению алмазоподобной фазы Si в гексагональную модификацию [8].

В настоящей работе сообщается о формировании гексагональной фазы типа *9R* при ионной имплантации в пленки SiO₂, выращенные на кремниевой подложке. Заметим, что первоначальной задачей работы являлось ионно-лучевое формирование включений GaN в матрице SiO₂ [11]. Однако исследования показали, что, наряду с включениями GaN внутри пленки SiO₂, в слое подложки, граничащем с оксидом, образуются включения фазы кремния *9R*. Это открывает возможность целенаправленного ионного синтеза данной фазы.

В качестве исходных образцов использовались термически окисленные образцы кремния КЭФ-4.5 (100) с толщиной пленки SiO₂ 160 nm. Ионная имплантация галлия и азота проводилась на имплантере ИЛУ-200. Предварительно с целью уменьшения выхода внедренного галлия из образца при отжиге [11] проводилась имплантация ионов N₂⁺ с энергией 20 keV и дозой $1.3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ с последующим отжигом при температуре 1100°C (30 min) (имплантация ионов молекулярного азота N₂⁺ вместо N₁⁺ проводилась для сокращения времени облучения). Затем образец облучался ионами N₂⁺ с энергией 40 keV, дозой



Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения поперечного сечения термически окисленного кремния, облученного ионами Ga^+ и N_2^+ , после отжига при 800°C (*a*), увеличенное изображение выделенной области (*b*) и картина Фурье-преобразования для этой области (*c*).

$2.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ и Ga^+ с энергией 80 keV , дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (при этом профили распределения имплантированных атомов галлия и азота, согласно расчетам по программе SRIM [12], приблизительно совпадают, а величина среднего проецированного пробега составляет $\sim 60 \text{ nm}$). Далее проводился заключительный отжиг в атмосфере азота при температуре 800°C в течение 30 min .

Исследование поперечного среза образцов проводилось на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100F (JEOL, Япония). Плоскость поперечного среза была ориентирована параллельно семейству плоскостей $\{110\}$ исходного кремния. Приготовление поперечного среза было реализовано при помощи специальной оснастки (Gatan, США) по стандартной технологии.

Электронно-микроскопическое изображение поперечного среза облученного образца после отжига показано на рисунке, *a*. Анализ изображений показывает, что внутри кремниевой подложки наблюдаются области, отличные по структуре от алмазоподобного кремния и примыкающие к границе раздела с оксидной пленкой. Увеличенное изображение одной из таких областей (выделена квадратом), снятое

в режиме высокого разрешения, приведено на рисунке, *b*. Полученное изображение представляет собой систему идущих непосредственно один за другим дефектов упаковки. Такая система фактически представляет собой фрагмент одной из гексагональных фаз кремния [13]. Измерение периода чередования параллельных линий на картине высокого разрешения дало величину 0.95 ± 0.03 nm, что с точностью до погрешности измерения совпадает с утроенным значением межплоскостного расстояния (111) в алмазоподобном кремнии (3С). Данный период характерен для политипа 9R [14]. Чтобы удостовериться в этом, было выполнено Фурье-преобразование для выделенной области, результаты которого приведены на рисунке, *c*. На картине, полученной путем указанного преобразования, присутствуют как рефлексы, которые находятся от центра на расстояниях, соответствующих отражениям типа {111} для фазы 3С, так и рефлексы, расположенные на расстояниях $1/3$ и $2/3$ от этой величины. Именно такую картину следует ожидать для фазы 9R, в которой последовательность атомных слоев вида ...ABCABCABC... кубического кремния заменена последовательностью ...ABACACBCB..., характерной для фазы кремния 9R, а расстояния между смежными слоями сохраняются [13]. В этом случае рефлекс, который в 3С-кремнии имеет индексы вида {111}, совпадает по положению с индексами вида {009} кремния 9R, и появляются дополнительные рефлексы этой фазы, в том числе с индексами, указанными на рисунке, *c*. Определение периода структуры путем измерения расстояния между центральным (000) и ближайшим рефлексом, находящимся на $1/3$ расстояния от рефлекса 9R (009), дало значение 0.95 ± 0.03 nm. 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 SiO₂. Как следует из рисунка, *a*, глубина, на которую распространяются указанные включения, составляет ~ 20 nm.

Отметим отличие нашего эксперимента от эксперимента, выполненного в работе [8], где гексагональный Si (политип *w*-Si) был получен при твердофазной эпитаксиальной рекристаллизации аморфного слоя, образовавшегося при имплантации ионов As⁺ непосредственно в кремний. В нашем случае имплантация проводилась в пленку SiO₂ на подложке кремния, причем толщина пленки существенно превышала средний проецированный пробег ионов, и аморфизации кремния не

происходило. Кроме того, ориентация поверхности кремния (100) была иной, чем в работе [8]. Следует ожидать, что механизм образования фазы 9R в нашем случае отличается от механизма, предложенного в [8].

Движущей силой образования фазы 9R служат значительные механические напряжения, образующиеся в пленке SiO₂ при имплантации ионов галлия и азота. Как уже отмечалось, на роль механических напряжений в превращении алмазоподобного Si в гексагональный указывалось и в работе [8]. В нашем случае основной вклад в образование напряжений, по-видимому, вносит внедрение галлия, атомный радиус которого (0.139 nm) превышает таковые для кремния и кислорода (0.118 и 0.074 nm соответственно) [15], 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 SiO₂, но и в тонком слое подложки, прилегающем к границе SiO₂/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. Если при высоких температурах релаксация напряжений происходит за счет образования и перемещения дислокаций, то при более низких температурах (т.е. в условиях недостаточно высокой пластичности кремния) избыток энтальпии, которым обладает напряженный слой, „сбрасывается“ путем фазового перехода 3C → 9R.

Анализ изображений, полученных для различных областей поперечного среза, показывает, что включения 9R имеют две (эквивалентные) ориентации относительно подложки Si. Это понятно, так как эквивалентные ориентации равноправны с энергетической точки зрения. Полное число таких ориентаций равно четырем, но для поперечного сечения *c*-Si (110) мы можем наблюдать только две из них — те, для которых базовые плоскости гексагонального кремния перпендикулярны плоскости этого сечения.

Таким образом, в работе впервые продемонстрировано формирование гексагонального кремния путем внедрения ионов в слои, выращенные на кремниевой подложке, что открывает новые возможности синтеза этого важного для оптоэлектроники материала.

Д.С. Королев, А.А. Никольская, Н.О. Кривулин, А.И. Белов, А.Н. Михайлов, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум отмечают поддержку Министерства образования и науки РФ 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] Raffy C., Furthüller J., Bechstedt F. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 075201.
- [3] Bandet J., Despax B., Caumont M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 234.
- [4] Wentorf R.H., Kasper J.S. // Science. 1963. V. 139. P. 338.
- [5] Zhang Y., Iqbal Z., Vijayalakshmi S., Grebel H. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 2758.
- [6] Павлов Д.А., Пирогов А.В., Кривулин Н.О., Бобров А.И. // ФТП. 2015. Т. 49. В. 1. С. 98.
- [7] Fissela A., Wanga C., Bugielb E., Osten H.J. // Microelectron. J. 2005. V. 36. P. 506.
- [8] Tan T.Y., Foll H., Hu S.M. // Phil. Mag. A. 1981. V. 44. P. 127.
- [9] Герасименко Н.Н., Двуреченский А.В., Романов С.И., Смирнов Л.С. // ФТП. 1973. Т. 7 В. 11. С. 2195.
- [10] Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И. Эффект дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах. Томск: Изд-во НТЛ, 2004. 328 с.
- [11] Korolev D.S., Mikhaylov A.N., Belov A.I. et al. // Int. J. Nanotechnology. 2017. V. 14. P. 637.
- [12] Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2010. V. 268. P. 1818.
- [13] Liu X., Wang D. // Nano Res. 2009. V. 2. P. 575.
- [14] Cervá H. // Mater. Res. 1991. V. 6. P. 2324.
- [15] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.