

Тысченко Ида Евгеньевна

**ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ИОННО-ЛУЧЕВОМ СИНТЕЗЕ
СТРУКТУР НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ**

Специальность 01.04.10
(Физика полупроводников)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Новосибирск - 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук

Научный консультант: Двуреченский Анатолий Васильевич,
член-корреспондент Российской академии наук, доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук (ИФП СО РАН).

Официальные оппоненты: Мордкович Виктор Наумович,
доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (ИПТМ РАН)

Овчинников Владимир Владимирович
доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения РАН

Шаркеев Юрий Петрович,
доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией
Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН (ИФПМ СО РАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Казанский физико-технический институт им. Е.К.Завойского Казанского научного центра Российской академии наук (КФТИ КазНЦ РАН)

Защита состоится **6 октября 2015 г. в 15 часов** на заседании диссертационного совета Д.003.037.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук и на сайте www.isp.nsc.ru/comment.php?id_dissert=791

Автореферат разослан

Ученый секретарь диссертационного совета
Доктор физико-математических наук

Погосов Артур Григорьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Ионный синтез – это метод создания гетероструктур, при котором формирование новой фазы происходит в имплантированных ионами слоях. Формирование новой фазы при ионном синтезе может происходить либо как результат взаимодействия имплантированных атомов с атомами мишени, либо в результате их взаимодействия между собой. Использование ионно-лучевого синтеза для создания структур на основе кремния обладает неоспоримыми преимуществами по сравнению с другими методами, поскольку метод является совместимым с имеющейся кремниевой технологией. Метод обладает широкими возможностями создания систем разного типа. При этом свойства синтезированных структур определяются как параметрами ионной имплантации (сорт, доза, энергия ионов, плотность ионного тока, температура мишени во время имплантации), так и условиями последующих термических воздействий (температура, длительность, давление и атмосфера последующего отжига). Этот метод позволяет управлять в широких пределах структурными свойствами синтезируемых объектов, их размерами (от единиц нанометров до сплошных протяженных слоев) и пространственным распределением.

Впервые появление новых фаз и соединений в облученных ионами слоях наблюдалось при дозах ионов, обеспечивающих стехиометрический состав нового вещества [1]. Затем во многих работах была продемонстрирована возможность синтеза различных соединений в результате химического взаимодействия имплантированных атомов с атомами мишени: поверхностных слоев SiO_2 на кремниевой подложке [2]; слоев Si_3N_4 в монокристаллическом кремнии [3]; пленок CdTe на кремнии [4]; пленок SiC в кремнии [5]. Однако, вплоть до 1980-х годов, исследования ионного синтеза полупроводниковых соединений носили, скорее, эпизодический характер и были направлены на демонстрацию новых возможностей ионной имплантации. Новый всплеск интереса к ионно-лучевому синтезу был обусловлен проблемами радиационной стойкости сверхбольших интегральных схем. Решение этой проблемы виделось в использовании в качестве подложек не объемного кремния, а слоев кремния на изоляторе (КНИ). Ионно-лучевой синтез захороненных слоев диэлектриков рассматривался как один из возможных способов создания КНИ структур. Прогресс в технике ионной имплантации позволил совмещать набор больших доз ионов с разогревом мишени во время имплантации, предотвращая тем самым аморфизацию кремниевой подложки во время имплантации, и добиться первых успехов в создании поверхностных [6],

а затем и захороненных [7,8] слоев диоксида кремния, близких по свойствам к термически выращиваемым пленкам SiO_2 .

Вплоть до начала 1990-х годов метод ионного синтеза развивался по пути создания полупроводниковых соединений в кремнии. Исследования были в основном направлены на решение практических задач с целью создания протяженных диэлектрических и проводящих слоев, захороненных в объеме кремния. Считалось, что решение этой задачи может быть достигнуто путем внедрения доз ионов химически активных элементов, обеспечивающих концентрацию внедренных атомов в кремнии, соответствующую стехиометрическому составу синтезируемого соединения. Поэтому исследователей интересовали в основном процессы, связанные с особенностями внедрения стехиометрических и сверхстехиометрических доз ионов кислорода, азота и углерода в матрицу кремния. А именно, решались задачи, позволяющие корректно определить пространственное распределение энергетических потерь ионов в условиях изменяющегося состава анализируемого объекта по глубине слоя, учесть эффекты распыления поверхности при длительном облучении кремния ионами химически активных элементов, учесть эффект распухания имплантируемого слоя за счет формирования новой фазы при внедрении сверхстехиометрической дозы ионов в кремний [9-11]. Но в рамках рассматриваемых задач нельзя было объяснить целый ряд особенностей, возникающих при ионном синтезе соединений в кремнии, а также различий между теоретическими предсказаниями и экспериментом (например, различие в пространственном распределении формирующейся фазы и теоретически рассчитанным распределением внедренных атомов; ускоренную кристаллизацию синтезируемой фазы и др.). Это связано в первую очередь с тем, что не были изучены закономерности накопления имплантированных атомов, начальные стадии зарождения и последующего роста новой фазы, не был установлен механизм образования и роста зародышей новой фазы. Изучение этих процессов связано с имплантацией малых (на 2-3 порядка величины меньших стехиометрических) доз ионов и находилось вне области интересов исследователей. Установление механизма зарождения новой фазы при ионном синтезе в кремнии является важной фундаментальной задачей, а также имеет определяющее значение с точки зрения прогнозирования практических результатов. На решение этой задачи и были направлены исследования, представленные в данной диссертационной работе.

Второй этап в развитии метода ионно-лучевого синтеза следует отнести к первой половине 1990-х годов. Он был ознаменован проблемами создания наноразмерных кристаллов. В отличие от ионного синтеза соединений на основе кремния, зарождение новой

фазы в этом случае происходит, как правило, в результате распада пересыщенного твердого раствора имплантированных атомов без участия атомов мишени. Исследования в этой области начались одновременно несколькими научными коллективами, и большая часть исследований была направлена на установление взаимосвязи между структурными и оптическими свойствами синтезированных объектов. Исследования, относящиеся к результатам, представленным в данной диссертационной работе, были направлены на изучение начальной стадии кластеризации атомов кремния и германия в диэлектрических матрицах, выяснению условий и механизма зарождения и роста нанокристаллов соответствующих полупроводников.

Рост новой фазы при ионно-лучевом синтезе сопровождается физическими процессами, протекающими в твердом теле на фоне больших доз облучения. В первую очередь, это процессы, обусловленные генерацией точечных дефектов: радиационно-ускоренная диффузия имплантированных атомов, радиационно-стимулированное зародышеобразование, радиационно-ускоренный рост новой фазы [12,13] и другие. При ионно-лучевом синтезе большую роль играют химические и термодинамические свойства системы, а также наличие вторичных дефектов структуры и межфазных границ раздела как стоков для имплантированных атомов и генерированных облучением точечных дефектов. Следует подчеркнуть, что с точки зрения создания нанометровых промежуточных слоев полупроводников и диэлектриков большой интерес представляет ионный синтез на межфазных границах раздела. Однако, вплоть до недавнего времени такие исследования не проводились. Развитие технологии создания гетероструктур на основе сращивания и водородного переноса слоев полупроводников и диэлектриков в Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН позволило провести такие исследования впервые в мире и установить основные физические закономерности процессов ионно-лучевого синтеза вблизи и на границе раздела как элементарных полупроводников, так и полупроводниковых соединений.

Цель данной работы заключалась в установлении основных физических процессов, определяющих механизмы зарождения и роста новой фазы при ионно-лучевом синтезе в кристаллической матрице кремния, в аморфных диэлектрических матрицах на основе кремния и вблизи границы раздела Si/SiO₂.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие **задачи**: 1) исследовать закономерностей формирования пространственного распределения атомов азота, дефектообразования, механизма зарождения и роста фазы нитрида кремния в кремнии в

условиях высокотемпературного ионного синтеза структур кремний-на-изоляторе; 2) изучить основные физические процессы в тонких пленках кремния при имплантации больших доз ионов водорода; 3) установить основные закономерности роста нанокристаллов кремния и германия в объеме пленок оксида, нитрида и оксинитрида кремния; 4) исследовать закономерности накопления атомов германия, индия и сурьмы и установить механизм зарождения кристаллической фазы Ge и InSb на границе раздела Si/SiO₂ в структурах кремний-на-изоляторе.

В ходе проведения исследований необходимо было решить ряд технических и технологических задач: (1) разработать технологию изготовления структур кремни-на-изоляторе со встроенным слоем SiO₂, имплантированным ионами Ge⁺ вблизи границы раздела Si/SiO₂; (2) разработать технологию изготовления структур кремни-на-изоляторе со слоями кремния и оксида кремния, имплантированными ионами In⁺ и Sb⁺ вблизи границы раздела Si/SiO₂.

Объекты и методы решения. В качестве объектов исследования использовались пластины монокристаллического кремния, в том числе, покрытые термически выращенными пленками SiO₂ и осажденными пленками Si₃N₄ и SiO_xN_y, и пластины кремний-на-изоляторе. Структуры кремний-на-изоляторе были изготовлены в Институте физики полупроводников Сибирского отделения РАН (ИФП СО РАН) методом водородного переноса (DeleCut). Имплантация ионов проводилась на ионных ускорителях «Везувий-5», «Днепр», «High-voltage engineering» и на ионной пламенно-иммерсионной пушке Института Ядерной физики им. Г.И. Будкера Сибирского отделения РАН (ИЯФ СО РАН). Пространственное распределение имплантированных атомов исследовались методом резерфордского обратного рассеяния (ROR) и масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ); распределение электрически активных центров исследовалось с помощью измерений эффекта Холла и проводимости методом Ван-дер-Пау в сочетании послойного удаления анодно-окисленных слоев, методом спектроскопии глубоких уровней (DLTS), методом измерения вольт-фарадных (C-V) характеристик, методом измерения емкостной проводимости (G-V), спин-зависимой рекомбинации (СЗР); структурные свойства ионно-синтезированных структур изучались методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), в том числе и высокого разрешения (ВРЭМ) как в плане, так и на поперечном срезе, а также с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС); оптические и электрооптические свойства структур изучались методами фото- (ФЛ) и электролюминесценции (ЭЛ) и инфракрасной спектроскопии на отражение.

Научная новизна работы заключается в решении крупной проблемы физики и технологии полупроводников – разработке физических основ ионно-лучевого синтеза микро- и наноструктур на основе кремния, открывающего новые перспективы использования кремния как основного материала электроники. В диссертационной работе впервые решены следующие задачи:

1. Проведены комплексные исследования пространственного распределения атомов азота, процессов вторичного дефектообразования и начальной стадии зарождения фазы нитрида кремния в монокристаллическом кремнии в условиях высокотемпературной ионной имплантации. Установлен гетерогенный механизм зарождения фазы Si_3N_4 на вторичных дефектах структуры в монокристаллическом кремнии. Установлена природа несоответствия теоретически предсказываемых и экспериментально наблюдаемых пространственных распределений имплантированных атомов азота и синтезируемой фазы нитрида кремния в условиях ионно-лучевого синтеза. Реализован метод ионного синтеза сплошных слоев Si_3N_4 в кремнии при достехиометрических дозах ионов N^+ .
2. Изучены закономерности кристаллизации нитрида кремния в кремнии при высокотемпературном ионном синтезе. Установлены физические процессы, определяющие структуру нитрида кремния (α - или β - Si_3N_4) в условиях ионно-лучевого синтеза.
3. Изучены основные эффекты в тонких пленках кремния при имплантации больших доз ионов водорода, обеспечивающих концентрацию атомов >20 ат.%. Установлено формирование структуры, состоящей из нанокристаллов кремния и аморфного водородосодержащего кремния. Размеры и плотность нанокристаллов определяются содержанием водорода в пленке и условиями последующего отжига (температурой, длительностью и давлением).
4. Изучены оптические свойства пленок кремния, облученных большими дозами ионов водорода, и обнаружена фотолюминесценция нанокристаллических пленок кремния, пассивированных атомами водорода, при комнатной температуре в спектральном диапазоне 1.55-1.65 эВ. Анализ температурной зависимости фотолюминесценции показал, что ее механизм соответствует рекомбинации электронов и дырок, локализованных в объеме нанокристаллов кремния.
5. Изучена кристаллизация тонких пленок монокристаллического кремния, имплантированных большими дозами ионов водорода. Установлено, что энергия активации роста кристаллической фазы в пленках кремния, имплантированных большими

дозами ионов водорода, составляет 1.5 эВ и не зависит от длительности отжига и величины давления при гидростатическом сжатии во время отжига.

6. Проведены систематические исследования начальной стадии преципитации имплантированных атомов кремния и германия и зарождения и роста нанокристаллов в пленках оксида и нитрида кремния. Установлено, что зарождение нанокристаллов кремния и германия происходит по гомогенному механизму, а их последующий рост контролируется диффузией. Определен коэффициент диффузии германия в нитриде кремния как функция температуры.
7. Впервые изучен ионно-лучевой синтез Ge на границе раздела Si/SiO₂. Изучены закономерности накопления атомов германия на границе раздела Si/SiO₂ из имплантированного слоя оксида кремния и установлен механизм эпитаксиального роста германия на границе раздела структуры кремний-на-изоляторе.
8. Впервые изучен ионно-лучевой синтез InSb на границе раздела Si/SiO₂. Установлен гетерогенный механизм зарождения фазы InSb на преципитатах сурьмы, в матрице SiO₂ или на границе раздела Si/SiO₂.

Практическая значимость работы.

На основе проведенных исследований разработаны на уровне изобретений и испытаны в условиях производства структуры кремний-на-изоляторе с ионно-модифицированным встроенным диэлектриком.

- Предложен и реализован способ создания промежуточных эпитаксиальных слоев германия на границе Si/SiO₂, позволяющий создать структуры кремний-германий-на-изоляторе. На основе структур кремний-германий-на-изоляторе изготовлены МДП транзисторы. Показано, что холловская подвижность дырок в нанометровых слоях кремний-германий в 2-3 раза превышает подвижность в соответствующих слоях кремния.
- Предложен и реализован способ создания структур кремний-на-изоляторе с ионно-модифицированным диэлектриком, в котором величина встроенного положительного заряда на порядок величины ниже ее значения в немодифицированном диэлектрике. Структуры обладают повышенной стойкостью к ионизирующему облучению (до 10⁷ рад), по сравнению с немодифицированными структурами. На основе созданных структур изготовлены МДП-транзисторы, обладающие повышенной радиационной стойкостью.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. При ионном синтезе нитрида кремния в кремнии вторичные структурные нарушения кремния являются стоками для атомов азота и центрами гетерогенного зарождения фазы

Si_3N_4 . В условиях гетерогенного зарождения формирование Si_3N_4 происходит при достехиометрических дозах ионов N^+ . Скорость зародышеобразования, скорость роста включений нитрида кремния и их структура определяются температурой имплантации и скоростью генерации точечных дефектов.

2. Имплантация больших доз ионов водорода (>20 ат.%) в кремний сопровождается формированием двухфазной системы, состоящей из водородосодержащего аморфного кремния и нанокристаллов кремния. Увеличение гидростатического давления во время отжига кремния, имплантированного большими дозами ионов H^+ , приводит к подавлению образования газовых включений и уменьшению скорости роста нанокристаллов кремния. Кристаллизация пленок кремния, облученных большими дозами ионов, контролируется выходом водорода из связанного состояния.
3. В матрицах SiO_2 , SiO_xN_y и Si_3N_4 , имплантированных ионами Si^+ и Ge^+ , при температурах отжига, соответствующих структурной релаксации оборванных связей ($\sim 600^\circ\text{C}$), основной формой существования избыточных атомов являются молекулярно-подобные кластеры, обусловленные недостатком кислорода или азота (кислородные вакансии и силеленовые центры). Ионный синтез нанокристаллов кремния и германия в аморфных матрицах SiO_2 , SiO_xN_y и Si_3N_4 происходит в результате гомогенного образования зародышей новой фазы и последующего их роста за счет диффузии имплантированных атомов (при температурах $>900^\circ\text{C}$ в SiO_2 и $>1100^\circ\text{C}$ в Si_3N_4).
4. В условиях ионного синтеза на границе раздела Si/SiO_2 возможен ориентированный рост промежуточных слоев Ge. Эпитаксиальный слой германия растет при температуре около 1100°C из расплава твердого раствора SiGe , образованного в результате сегрегации атомов Ge, имплантированных в матрицу SiO_2 , к границе раздела Si/SiO_2 .
5. Ионный синтез бинарного соединения InSb в SiO_2 , облученном ионами In^+ и Sb^+ , и на границе раздела Si/SiO_2 происходит гетерогенно за счет формирования преципитатов Sb и последующей диффузии к ним атомов In.

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены на следующих научных форумах: International Conference on Ion Beam Modification of Materials (Germany, Heidelberg, 1992; USA, New-Mexico, Albuquerque, 1996; Netherlands, Amsterdam, 1998; Japan, Kobe, 2002; USA, California, Asilomar Conference Center, 2004; Germany, Dresden, 2008), European Meeting on Materials Research Society (Spring Meeting, France, Strasbourg 1994, 1995, 1998, 2000, 2002, 2009, 2011; Spring Meeting, France, Nice, 2006; Fall Meeting, Poland, Warsaw, 2011), Materials

Research Society Meetings (Fall Meeting, USA, Boston, 1998, 2002; Spring Meeting, San Francisco, USA, 2001), International Conference on Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology (Catania, Italy, 2001; Branderburg, Germany, 2003; Giens, France, 2005; Erice, Italy, 2007; Berlin, Germany, 2009; Loipersdorf, Austria, 2011), International Conference on Solid State Crystals (Zacopane, Poland, 2000, 2002), IV International School and Symposium on Physics in Materials Science (Jaszowiec by Ustron, Poland, 2001), International School on High Pressure (Warsaw, Poland, 2001), NATO-Advanced Study Institute, Synthesis, Functional Properties & Applications of Nanostructures (Heraklion, Greece, 2002), 26th International Conference on the Physics of Semiconductors (Edinburg, UK 2002), The 4th International Conference on Inorganic Materials (Antwerp, Belgium, 2004), NATO ARW Conference "Nanoscaled Semiconductor-on-Insulator Structures and Devices" (Sudak, Ukraine 2006), International Conference on Spectroscopic Ellipsometry (Stockholm, Sweden, 2007), International Conference Micro and Nano 2007 (Athens, Greece, 2007), The 18th International Conference on Ion Implantation Technology (Kyoto, Japan, 2010), 6th International SemOI Workshop "Nanoscaled Semiconductor-on-Insulator Materials, Sensors and Devices" (Kyiv, Ukraine, 2010), International Topical Workshop on Subsecond Thermal Processing of Advanced Materials (Dresden, Germany, 2011), 19th International Conference on Ion Implantation Technology (Valladolid, Spain, 2012), Третья Новгородская международная научно-техническая конференция "Технологические методы изготовления МЭМС и приборов на основе сложных полупроводников" (Великий Новгород, Россия, 2005 г.), X Международная научная конференция «Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники» (Дивногорское, Россия, 2006), Международная конференция по взаимодействию заряженных частиц с веществом (Москва, Россия, 1987, 2007, 2010, 2011, 2013), XXXII Российская Конференция по электронной микроскопии (Черноголовка, 2008 г), Международная научно-техническая конференция и молодежная школа-семинар Нанотехнологии-2010 (Геленджик, Россия, 2010), Международная конференция и Школа молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния (Иркутск, Россия, 2004; Красноярск, Россия, 2006; Нижний Новгород, Россия, 2010; Санкт-Петербург, Россия, 2012), IV и V Всероссийская конференция и школа молодых ученых и специалистов «Физические и физико-химические основы ионной имплантации» (Новосибирск, 2012, Нижний Новгород, Россия, 2014), 21-st International symposium on nanostructures: physics and technology (Russia, Sankt-Petersburg, 2013), XXI International conference on ion surface interaction (ISI-2013) (Russia, Jaroslavl, 2013).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 1 монография, 48 статей, получено 3 патента на изобретения, перечень которых приведен в конце автореферата и в списке цитируемой литературы в конце диссертации. Данный список не включает многочисленные публикации в трудах отечественных и международных конференций, а также статьи и авторские свидетельства автора, напрямую не связанные с темой диссертации.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения с общими выводами и содержит 349 страниц текста, включая 81 иллюстрацию, 4 таблицы, 294 наименования списка цитируемой литературы.

Научная обоснованность и достоверность полученных экспериментальных результатов, представленных в диссертационной работе, определяется использованием широкого набора современного исследовательского и экспериментального оборудования и воспроизведением обнаруженных эффектов в других отечественных и зарубежных научных коллективах, о чем свидетельствуют ссылки на опубликованные автором работы по теме диссертации.

Личный вклад автора заключается в выборе направления исследований, постановке задачи, концепции проведения экспериментов, разработке методов создания структур КНИ с ионно-модифицированным захороненным диэлектриком, качественном анализе экспериментальных результатов, проведении количественных оценок и расчетов. Автором лично проведены все электрофизические измерения и их анализ. В работах, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат результаты, которые вошли в сформулированные защищаемые положения.

Краткое содержание работы

Во введении сформулированы основы метода ионно-лучевого синтеза, изложены основные достижения и проблемы метода к началу выполнения исследований, представленных в диссертационной работе, обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены положения, выносимые на защиту, и дана краткая аннотация диссертационной работы.

Первая глава посвящена исследованию начальной стадии зарождения и механизма ионно-лучевого синтеза Si_3N_4 в кремнии при создании структур кремний-на-изоляторе [A1-A13]. В п.1.1 проанализированы особенности взаимодействия ионов химически активных атомов с кремниевой матрицей в условиях высокотемпературного ионного синтеза структур кремний-на-изоляторе. Проведенный анализ позволил выявить основные факторы, определяющие распределение атомов азота и синтезируемой диэлектрической фазы, и сформулировать условия, позволяющие определить механизм зарождения фазы Si_3N_4 в

кремнии. Имплантация малых (достехиометрических) доз ионов химически активных элементов позволяет минимизировать влияние эффектов, связанных с распылением поверхности кристалла, радиационным распуханием мишени, изменением тормозных потерь ионов, а также с термодинамическими свойствами реактивных атомов в кремнии, которые в основном проявляются при имплантации сверхстехиометрических доз. Это открывает возможности для выяснения первичного механизма зарождения нитрида кремния и роли в этом процессе неравновесных точечных дефектов и конкурирующих стоков.

Пространственное распределение атомов азота в кремнии в процессе высокотемпературного ионного синтеза нитрида кремния изучено в п.1.2. Данные представлены в работах [А3-А5]. Ионы азота были имплантированы с энергией 130-140 кэВ дозами 5×10^{16} - 5×10^{17} см⁻² в мишень монокристаллического кремния при температуре имплантации $T_i=700$ - 1100° С и плотности ионного тока 1-5 мкА/см². Использование независимого подогрева мишени во время имплантации и малых плотностей ионного тока позволило исключить нестационарный разогрев кремниевой мишени ионным пучком. В результате исследований пространственного распределения атомов азота в Si в зависимости от температуры имплантации обнаружено, что существует критическая температура, при которой азот перестает удерживаться в захороненном слое и полностью стекает к поверхности образца (рисунок 1А). Эта температура составляет $\sim 900^\circ$ С и совпадает с критической температурой имплантации, при которой происходит подавление формирования остаточных структурных нарушений (типа полных дислокационных петель и диполей) при имплантации ионов азота [А6]. Наблюдаемые эффекты позволили предположить, что формирование вторичных радиационных дефектов в кремнии является критерием накопления имплантированных атомов азота в захороненном слое. Эти предположения получили подтверждение при исследовании распределения азота в кремнии, предварительно имплантированном ионами Ag^+ . Имплантация ионов Ag^+ с энергией 145 кэВ дозой 10^{16} см⁻² проводилась при температуре $T_i = 800^\circ$ С. При этой температуре в плотных пиках смещений ионов Ag^+ формируются зародыши частичных дислокационных петель, распределение которых совпадает с пространственным распределением потерь энергии ионов на упругое рассеяние (пунктирная кривая рис. 1В). Имплантация ионов N^+ проводилась в режимах, описанных выше. Пространственные распределения атомов азота, имплантированных при температурах 900, 1000 и 1100^o С, полученные методом Оже-спектроскопии, представлено на рисунке 1В. Соответствие профилей азота распределению Гаусса и отсутствие его диффузионного расширения за время имплантации при температуре 900^o С указывает на

наличие в области имплантации центров захвата для атомов N, расстояние между которыми меньше длины диффузии азота. В отсутствие конкурирующих стоков для атомов азота в объеме кристалла, предпочтительным стоком для них становится реальная поверхность кремния. Методом численного моделирования были получены результаты, которые продемонстрировали эволюцию распределения азота, имплантированного в кремний, за счет взаимодействия с конкурирующими стоками [A7]. Расчеты показали, что увеличение радиуса дислокационных петель сформированных предварительно бомбардировкой ионов Ag^+ , при последующей имплантации ионов N^+ происходит на глубине максимума пространственного распределения ($R_p \sim 0.3$ мкм) атомов азота (рисунок 2). Исследования показали, что дефекты являются не только стоками для атомов азота, но и центрами зарождения фазы Si_3N_4 .

В разделе 1.3.2 представлены результаты по исследованию начальной стадии формирования фазы нитрида кремния в кремнии в условиях высокотемпературного ионного

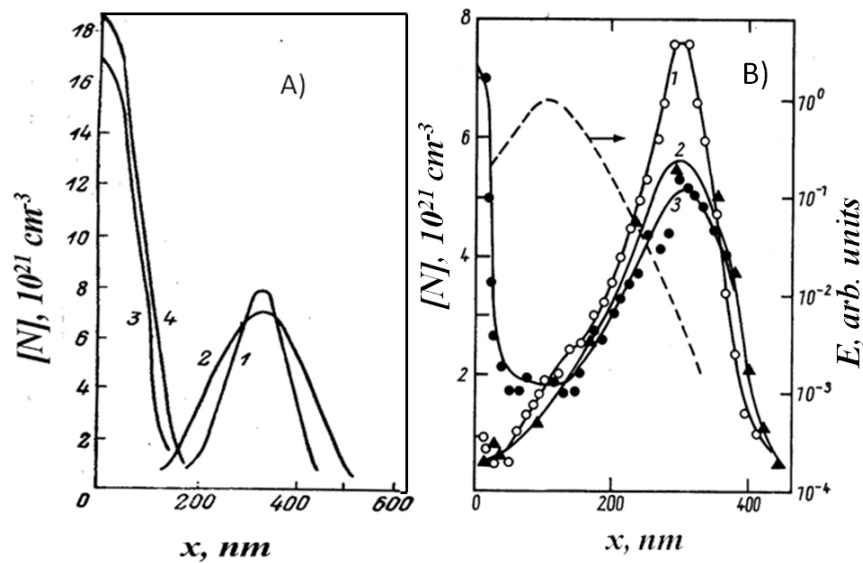


Рис.1. Распределение атомов азота в кремнии, имплантированном ионами N^+ дозой $\sim 1.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при (A) $T_i, ^\circ \text{C}$: 1 – 700; 2 – 900; 3 – 1000; 4 – 1100; (B) пространственное распределение азота, имплантированного в кремний, предварительно облученный ионами Ag^+ с энергией 145 кэВ дозой 10^{16} см^{-2} при $T_i = 800^\circ \text{C}$. Температура имплантации ионов N^+ $T_i, ^\circ \text{C}$: 1 – 900, 2 – 1000, 3 – 1100. Пунктирная кривая показывает распределение упругих потерь ионов аргона.

синтеза. В работе был впервые применен метод спин-зависимой рекомбинации для анализа формирования фазы нитрида кремния в пленках кремния, имплантированных ионами азота [A8,A9]. После имплантации ионов азота дозой $< 10^{16} \text{ см}^{-2}$ или при температуре имплантации $< 750^\circ \text{C}$ наблюдалась лишь одиночная изотропная линия с g -фактором, равным

2.0035 ± 0.0005 , которая связана с формированием дислокаций в кремнии или дефектами в аморфном нитриде кремния. В слоях кремния, имплантированных достехиометрическими дозами ионов азота ($\geq 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) при температурах выше 800° C , обнаружен анизотропный сигнал, отвечающий дефекту со спином $\frac{1}{2}$ с аксиально-симметричным относительно оси $\langle 111 \rangle$ g -тензором с главными значениями $g_{\parallel} = 2.0010 \pm 0.0005$ и $g_{\perp} = 2.0086 \pm 0.0005$, который совпадает с дефектами P_{bN} , проявляющимися на границе раздела Si/SiO_2 или $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$. Наблюдение центра P_{bN} в слоях, имплантированных большими дозами ионов азота при высоких температурах, показывает, что в слое аморфного нитрида кремния формируются включения стехиометрического нитрида кремния. Эти данные коррелируют с результатами емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS), которые демонстрируют формирование глубоких донорных центров при температурах выше 800° C и концентрациях, превышающих равновесных предел растворимости атомов азота в кремнии [A10]. Полученные данные

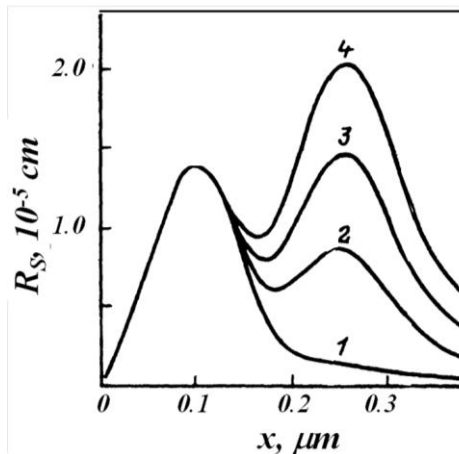


Рис. 2. Изменение радиусов дислокационных петель, сформированных в Si имплантацией ионов Ar^+ с энергией 135 кэВ дозой 10^{14} см^{-2} при температуре имплантации 800° C , в зависимости от глубины после имплантации ионов N^+ с энергией 135 кэВ дозой (1) 10^{16} , (2) 10^{17} , (3) 2×10^{17} и (4) $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при температуре имплантации 1000° C .

являются свидетельством того, что формирование стехиометрического нитрида кремния возможно при дозах, на 2 порядка величины меньших дозы, обеспечивающей стехиометрическую концентрацию атомов азота в Si_3N_4 .

Имплантация азота в кремний может приводить к уменьшению электрической активности бора в слоях кремния, предварительно имплантированных ионами азота [15]. Природа этого эффекта в литературе вызвала много споров и до недавнего времени оставалась неизвестной. В параграфе 1.3.4 изучены основные эффекты, возникающие при формировании электрически активных слоев в кремнии с высоким содержанием бора в результате имплантации больших доз ионов азота [A11]. Обнаружено, что имплантация ионов азота дозой $\geq 3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и температуре последующего отжига $\geq 700^\circ \text{ C}$ сопровождается 1) миграцией атомов бора из имплантированного слоя к поверхности с коэффициентом диффузии на 5 порядков величины, превышающим его равновесное значение; 2)

нейтрализацией бора даже при уровнях легирования $>10^{20} \text{ см}^{-3}$; 3) формированием донорных центров, распределение которых соответствует распределению атомов бора и потерь энергии ионов азота на упругое рассеяние; 4) последовательным изменением типа проводимости имплантированного слоя кремния с ростом дозы ионов азота, температуры и длительности отжига. Послойный анализ концентрации и подвижности носителей зарядов в n- и p-слоях позволил объяснить наблюдаемые эффекты образованием преципитатов азота за счет распада пересыщенного раствора азота в кремнии. Наряду с вторичными структурными нарушениями кристаллической решетки, атомы бора стимулируют зародышеобразование нитрида кремния. На основе полученных данных сделано заключение о том, что природа донорных центров обусловлена не растворимостью атомов азота, а формированием электрически активных преципитатов.

В разделе 1.4. представлены результаты структурных исследований кристаллизующегося нитрида кремния как функции температуры имплантации и плотности ионного тока, обеспечивающих локальную концентрацию атомов азота и концентрацию неравновесных точечных дефектов в матрице кремния. Основные результаты исследований опубликованы в работах [A12, A13]. При температурах имплантации $\leq 700^\circ \text{C}$ формируется аморфный нитрид кремния. При температурах имплантации выше 700°C происходит формирование включений кристаллического Si_3N_4 , структура которого определяется скоростью набора дозы ионов N^+ . Установлено, что в случае низкоинтенсивной (единицы мкА/см^2) ионной имплантации ионов N^+ в кремнии формируется $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, решетка которого когерентна с решеткой кремниевой подложки (рисунки 3А, 3В), а в условиях высокоинтенсивной имплантации ($j=100 \text{ мкА/см}^2$) формируется энергетически выгодная фаза $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (рисунок 3С). Структура формирующейся фазы определяется соотношением скоростей кристаллизации матрицы Si и роста зародыша Si_3N_4 . Эффект влияния плотности ионного тока объясняется снижением ориентирующей роли кристаллической решетки кремния при формировании новой фазы в условиях увеличивающейся скорости зародышеобразования и роста включений Si_3N_4 за счет больших скоростей генерации точечных дефектов и потока атомов азота к зародышам.

Полученные результаты позволили сформировать КНИ структуры со слоем Si_3N_4 толщиной около 0.2 мкм и слоем кремния толщиной ~ 0.1 мкм, не содержащем дислокаций, при достехиометрической дозе ионов N^+ (рисунок 4). Напряженность электрического поля пробоя составляла $\sim 10^6 \text{ В/см}$.

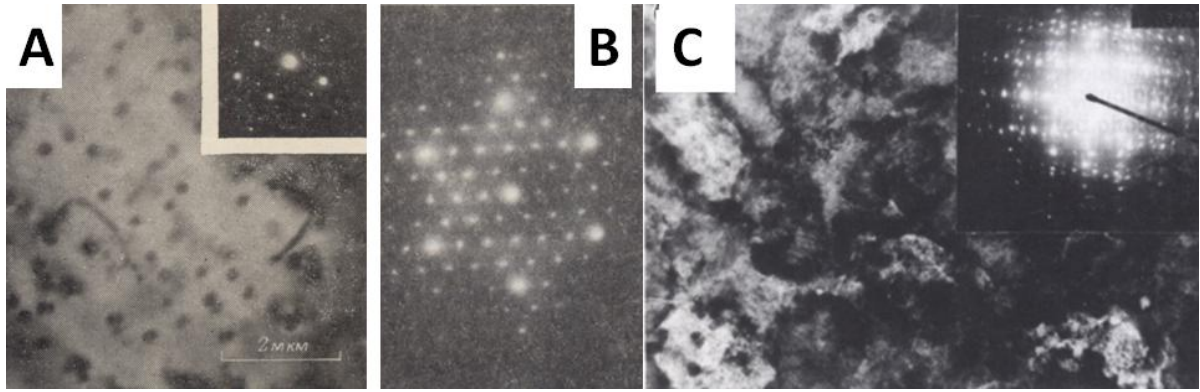


Рис. 3. ПЭМ изображение и электронная дифракция образцов кремния, имплантированных ионами N^+ с энергией 135 кэВ, дозой (А) $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при плотности тока 3-5 мкА/см² и $T_i = 900^\circ \text{ C}$ и дозой (В) $8 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ $T_i = 600^\circ \text{ C}$ с последующим отжигом при 1100° C в течение 6 часов; (С) с энергией ионов N^+ 150 кэВ при плотности тока 100 мкА/см² и $T_i = 900^\circ \text{ C}$ дозой $1.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

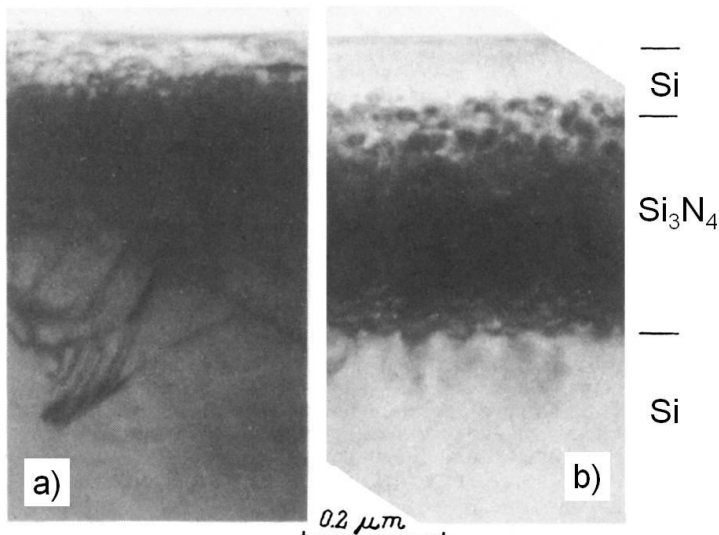


Рис.4. ПЭМ изображение поперечного среза КНИ структур, сформированных имплантацией в кремний ионов N^+ полной дозой $\sim 8 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$: (а) $T_i = 850^\circ \text{ C}$, (б) $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{см}^2$ при $T_i = 600^\circ \text{ C}$ и затем $7 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{см}^2$ при $T_i = 1000^\circ \text{ C}$.

В главе 2 изучены основные физические процессы в пленках кремния, имплантированных большими дозами ионов водорода. Особенности поведения атомов водорода в решетке Si обусловлены их химической природой и зависят от концентрации имплантированного водорода. В параграфе 2.1 проанализированы физические свойства водорода, имплантированного в кремний, в зависимости от дозы имплантации и условий последующих термических воздействий. Согласно имеющимся данным, имплантация в кремний малых доз атомов водорода стимулируют отжиг радиационных дефектов за счет пассивации оборванных связей. Однако, при больших дозах, наоборот, присутствие водорода может стабилизировать вакансионные микропоры и приводить к формированию водородных пузырей при отжиге [14]. Поведение водорода в кремнии изучалось как правило с точки

зрения формирования водородных пузырей и развития системы микротрещин. Большинство знаний о свойствах водорода в кремнии оставались на уровне теоретических представлений и не имели экспериментального подтверждения. Процесс кристаллизации пленок кремния, имплантированных большими дозами ионов водорода, до сих пор оставались практически не изученными. Этот эффект представляет интерес с точки зрения создания слоев гетерофазного кремния, состоящего из нанокристаллов Si и водородосодержащего аморфного кремния, обладающих целым рядом преимуществ по сравнению с аморфным кремнием (высокая стабильность к солнечному излучению, более широкий спектр поглощения).

В параграфе 2.2. изучена кристаллизация тонких пленок кремния, имплантированных большими дозами ионов водорода, под действием термических воздействий длительностью от 20 мс до 30 минут. Эти данные изложены в работах [A14-A17]. Имплантация пленок кремния-на-изоляторе толщиной 500 нм ионами H⁺ с энергией 24 кэВ, дозами 1×10^{17} и 3×10^{17} см⁻² за счет разницы коэффициентов диффузии водорода в кремнии и оксиде кремния приводит к формированию плоского распределения водорода с концентрацией атомов ~20 ат.%. Последующий отжиг при температуре выше 500° С сопровождается перераспределением внедренных атомов в сторону поверхности с последующим их испарением. Сравнительный анализ интегральных концентраций оставшегося в пленке Si водорода после импульсного (10 с) и обычного (30 мин) отжига показывает, что доля испарившегося водорода пропорциональна корневой функции времени отжига. В спектрах КРС уже после импульсного отжига при температуре 400° С наблюдался пик, соответствующий рассеянию на частоте поперечного оптического фонона, локализованного в нанометровом кремниевом объеме. С ростом температуры отжига положение этого пика смещается в высокочастотную область (от 514 см⁻¹ к 518 см⁻¹), а интенсивность растет. Это соответствует росту размеров нанокристаллических областей. ВРЭМ исследования также показали, что быстрый термический отжиг при $T_a \approx 400^\circ$ С приводят к формированию нанокристаллов Si, погруженных в аморфную матрицу. С ростом температуры отжига в интервале $T_a = 400 - 700^\circ$ С средние размеры нанокристаллов увеличивались от 4.6 до 7.4 нм, соответственно. Дальнейшее увеличение T_a до 900° С не приводило к существенным изменениям размеров нанокристаллов Si. Полученные результаты объяснены в рамках имеющихся теоретических представлений о свойствах водорода, имплантированного в матрицу Si. А именно, в тонких пленках при импульсных воздействиях происходит стабилизация микропор, наполненных водородом, между которыми расположены участки кристаллического кремния нанометровых размеров. Увеличение температуры отжига

приводит лишь к диффузии водорода из микропор к поверхности в виде комплекса H_2 , откуда он испаряется в окружающую атмосферу. Одновременно происходит рост кристаллических областей за счет релаксации Si-Si связей. Исходя из предположения о том, что плотность нанокристаллов напрямую зависит от плотности и размеров микропустот, были оценены размеры и плотность последних с использованием данных ВРЭМ о размерах и плотности наблюдаемых нанокристаллов. Было получено, что при температуре 900°C и максимальной из доз ионов водорода размеры пустот составляют около 9 нм.

Полученные данные нашли свое подтверждение последующими экспериментами по исследованию процессов кристаллизации пленок, имплантированных дозами ионов водорода, обеспечивающих концентрацию внедренных атомов около 50 ат.%, под действием миллисекундных термических импульсов. В этом случае объемная доля нанокристаллов с ростом температуры до 1000°C увеличивалась до 70%, а размеры нанокристаллов не превышали 5 нм. Анализ температурной зависимости роста доли кристаллической фазы показал, что процесс характеризуется энергией активации 1.5 эВ, которая совпадает с энергией освобождения водорода с глубоких ловушек в кремнии.

Присутствие водорода позволяет насытить оборванные связи и устранить рекомбинационные центры на поверхности нанокристалла. Это создает условия для прямой рекомбинации носителей заряда, локализованных внутри нанометрового объема кремния, и позволяет установить корреляции между наблюдаемыми свойствами и размерами нанокристаллов. В свою очередь, становится возможным выяснение природы эффектов, имеющих до сих пор неоднозначную интерпретацию (как, например, механизм излучательной рекомбинации в нанокристаллах кремния). Поэтому в разделе 2.2.3 мы исследовали квантово-размерные эффекты в пленках, содержащих неокисленные нанокристаллы кремния с поверхностью, пассивированной водородом [A18,A19]. Наличие нанокристаллов создает условия для ограничения волновой функции фононов. При этом порядок локализованной моды определяется числом полуволн, кратных размеру кристалла. В силу закона дисперсии оптических фононов, их частота уменьшается с уменьшением длины волны. Для слоев КНИ толщиной 280 нм, имплантированных ионами водорода с энергией 24 кэВ дозой $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, частота локализованной моды первого порядка относительно частоты длинноволновых оптических колебаний в объемном кремнии была получена как функция температуры отжига длительностью 1 час в диапазоне $200\text{-}1100^\circ\text{C}$. Сдвиг частоты поперечного оптического фонона от 513 см^{-1} в неотожженных пленках к 520.5 см^{-1} в пленках,

отожженных при температуре $\geq 700^\circ \text{C}$, соответствовал изменению кристаллического объема от 2 нм до размеров крупноблочного кремня.

В сформированных нанокристаллических пленках сразу после имплантации наблюдалась интенсивная ФЛ при комнатной температуре с максимумом около 750 нм, интенсивность и энергетическое положение которого практически не изменялись после отжига при температурах 200-300° С. Увеличение температуры отжига до 400° С сопровождалось 5-кратным уменьшением интенсивности ФЛ и красным смещением максимума полосы. Наблюдаемые изменения коррелировали с изменением интенсивности пиков КРС, обусловленных колебаниями Si-H и Si-H₂ связей в кремнии. Эти результаты являются свидетельством того, что пассивация оборванных связей на поверхности нанокристаллов является ключевым фактором при рекомбинации локализованных в нанокристалле носителей зарядов. В рамках приближения эффективной массы, по положению пика ФЛ были рассчитаны размеры нанокристаллов кремния, которые для температур 20-400° С находятся в соответствие с результатами, полученными из спектров КРС. Экспериментальные факты, свидетельствующие в пользу прямой рекомбинации носителей заряда в нанокристаллах кремния, были получены в результате исследования температурной зависимости ФЛ в диапазоне 88-300 К. Обнаружена немонотонная зависимость интенсивности ФЛ от температуры измерений, максимум которой достигался при 150 К. Характер зависимости указывает на наличие двух механизмов рекомбинации. Объяснение этой зависимости сделано в рамках представлений о водородо-подобной модели энергетического спектра электронов и дырок в нанокристаллах с размерами меньше боровского радиуса экситона. Из-за сильного трехмерного пространственного сжатия волновых функций электрона и дырки происходит усиление их обменного взаимодействия, которое приводит к увеличению расщепления уровней возбужденного состояния, по сравнению с их значениями в объемном полупроводнике. Оцененная величина энергии активации роста интенсивности ФЛ составляет 12.4 мэВ и соответствует энергетическому зазору между запрещенным триплетным и разрешенным синглетным уровнями возбужденного состояния электрона и дырки, локализованных в объеме нанокристалла [16]. Это указывает на то, что процесс активации фотолюминесценции в неокисленных пассивированных нанокристаллах кремния лимитирован переходами, обусловленными синглет-триплетным расщеплением возбужденного состояния квантово-ограниченного экситона.

В параграфе 2.3 изучены свойства пленок кремния-на-изоляторе, имплантированных большими дозами ионов водорода, при отжиге в условиях высокого гидростатического сжатия. Согласно теоретическим данным, рассмотренным в параграфе 2.1, критический радиус зарождения водородного пузыря определяется разницей между давлением внутри пластинчатого дефекта и во внешней атмосфере. За счет увеличения внешнего давления можно предотвратить формирование водородных пузырей в процессе отжига слоев кремния с большим содержанием водорода, то есть, варьируя давление в процессе отжига, можно управлять структурными свойствами слоев. Эти теоретические предположения были нами подтверждены экспериментально в работах [A20-A25]. Структурный анализ слоев КНИ, имплантированных ионами водорода с энергией 24 кэВ дозой $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, показал, что гидростатическое сжатие во время отжига под давлением выше 6 кбар предотвращает формирование водородных пузырей в имплантированных слоях и стабилизирует микропустоты и пластинчатые дефекты. При высоких температурах отжига водород диффундирует к поверхности слоя кремния и, накапливаясь там, формирует тонкий слой аморфного водородосодержащего кремния, коэффициент поглощения которого в 19.5 раза превышает коэффициент поглощения монокристаллического кремния. Этот слой формирует резкую границу на поверхности кремния и обеспечивает геометрические условия для селективно-волнового усиления фотолюминесценции в резонаторе, формирующимся КНИ между границами раздела КНИ структуры.

Кристаллизация пленок кремния на изоляторе, имплантированных сверхбольшими дозами ионов водорода (>50 ат.% Н), в условиях отжига при гидростатическом сжатии была исследована в разделе 2.3.2. [A25-A27]. Анализ температурной зависимости роста кристаллической фазы в условиях отжига под гидростатическим сжатием был сделан на основе данных КРС. Также как и в случае импульсного отжига, энергия активации этого процесса составила 1.5 эВ, которая совпадает с энергией освобождения водорода с глубоких ловушек в кремнии и активации диффузии атомарного водорода в аморфном водородосодержащем кремнии. При этом увеличение внешнего давления во время отжига приводило к уменьшению частотного фактора в выражении, описывающем рост кристаллической фазы. На основе полученных данных сделано заключение, что гидростатическое сжатие не приводит к увеличению высоты потенциального барьера для разрыва Si-H связи, а лишь снижает вероятность выхода атома водорода из связанного состояния.

Глава 3 посвящена изучению механизма зарождения и роста нанокристаллов кремния и германия в аморфных матрицах SiO_2 , Si_3N_4 и SiO_xN_y в условиях ионно-лучевого синтеза. Преципитация атомов кремния и германия исследовалась в зависимости от уровня пересыщения матрицы имплантированными атомами в диапазоне от 0.1 до 12 ат.%, а также от температуры (200-1350° С), времени (20 мс до 5 час) и давления (1 бар-12 кбар) последующего отжига. Исследования проводились с помощью методов резерфордского обратного рассеяния, высокоразрешающей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, фотолюминесценции, электролюминесценции.

Установлено наличие двух стадий кластеризации избыточных примесных атомов. Низкотемпературная стадия происходит в интервале температур отжига 400-600° С и соответствует отжигу дефектов и структурной релаксации связей имплантированной пленки [A28-A34]. Анализ спектров эмиссии и возбуждения фотолюминесценции (рисунок 4) при комнатной температуре показал, что при низких температурах отжига основным источником излучательной рекомбинации в кремнии являются молекулярно-подобные центры типа двух- (силиленовый центр) и трех-координированных (кислородная вакансия) атомов кремния. Их формирование обусловлено дефицитом кислорода или азота. Оптическая активность этих центров обусловлена излучательными переходами между энергетическими уровнями дефектов в SiO_2 , связанными с избытком атомов кремния или изовалентных примесей (например, Ge). Так, полосы ФЛ с максимумами 2.6-2.7 эВ и 4.3 эВ, наблюдаемые в пленках SiO_2 , содержащих избыточные атомы кремния (рисунок 5), могут быть отнесены к $S_1 \rightarrow S_0$ и $T_1 \rightarrow S_0$ переходам, а пики 5 и 3.8 эВ в спектре поглощения могут быть связаны с $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow T_1$ переходам, соответственно. С ростом уровня пересыщения матрицы атомами кремния происходит уменьшение интенсивности синей ФЛ, и наблюдается формирование широкой полосы ФЛ с максимумом вблизи 600 нм (2 эВ). В литературе часто эту полосу ФЛ наблюдают в условиях, предшествующих формированию нанокристаллов кремния и по аналогии связывают ее с процессами рекомбинации в преципитатах аморфного кремния [17]. Однако, в наших экспериментах было установлено, что термические условия формирования этой полосы ФЛ совпадают с условиями формирования Si-Si центров. Анализ спектров возбуждения полос ФЛ с максимумом 460 и 600 нм показал их идентичность. И в том, и в другом случае их максимуму возбуждения соответствует энергия ~5 эВ, которая соответствует энергии $S_0 \rightarrow S_1$ перехода молекулярно подобного центра. В спектре возбуждения красной полосы ФЛ четко проявляются пики вблизи 4.6 эВ и 3.8 эВ. Энергия

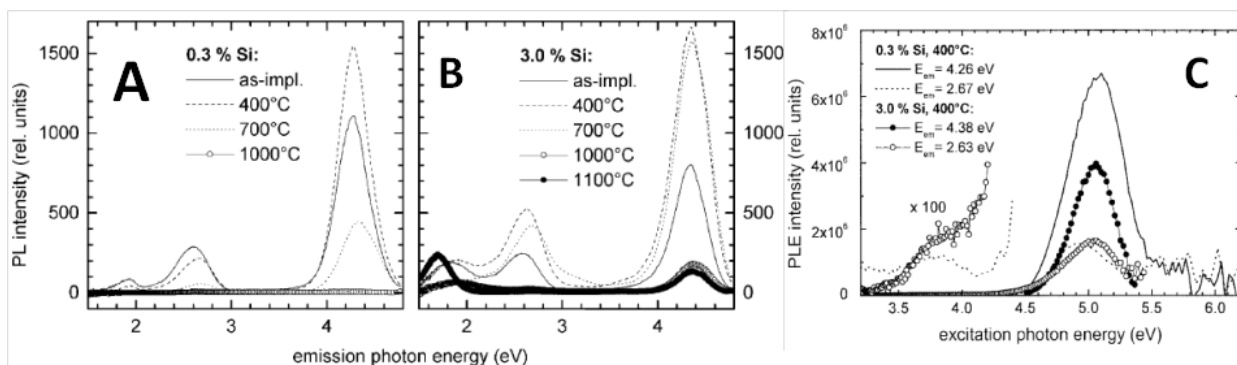


Рис. 5. Спектры эмиссии (А,В) и возбуждения (С) ФЛ пленок SiO_2 , имплантированных ионами Si^+ с параметрами, обеспечивающими содержание атомов кремния 0.3 ат. % (А,С) и 3.0 ат. % (В,С), зарегистрированные после различных температур отжига. Энергия возбуждения ФЛ 4.96 эВ (А,В).

пика 3.8 эВ соответствует энергии перехода $S_0 \rightarrow T_1$, запрещенному по спину в обычных условиях. Частичное снятие запрета обусловлено расщеплением уровней энергии за счет присутствия большого числа радиационных дефектов в имплантированной матрице с большим содержанием избыточных атомов кремния. Энергия 4.6 эВ близка к энергии переходов $S_0 \rightarrow S_1$ немостикового кислорода ($\equiv\text{Si-O}\bullet$) в матрице SiO_2 .

В параграфе 3.2. исследована высокотемпературная стадия преципитации атомов кремния и германия, имплантированных в пленки SiO_2 и Si_3N_4 [A33-A35]. Показано, что в матрице SiO_2 при температуре $\geq 900^\circ\text{C}$ и в Si_3N_4 при температуре $\geq 1100^\circ\text{C}$ происходит формирование аморфных нанокластеров, а при температурах $\sim 1100^\circ\text{C}$ и $\sim 1300^\circ\text{C}$ соответственно – формирование нанокластеров с кристаллической структурой (нанокристаллы). Указанные температурные интервалы совпадают с условиями активации диффузии примеси в соответствующей матрице. Анализ объемной плотности и радиуса нанокристаллов Si и Ge в SiO_2 и Si_3N_4 в зависимости от температуры (в диапазоне $700\text{-}1300^\circ\text{C}$) и длительности (20 мс – 5 час) отжига и от концентрации имплантированных атомов показал, что пространственное распределение нанокристаллов соответствует профилю имплантированных атомов. Скорость роста кластера при данной температуре зависит только от пересыщения пленки атомами кремния или германия, и средний радиус нанокластера определяется выражением: $r^2(t) = 2Dt[(C_o - C')/(C_p - C')]$. Объемная плотность нанокристаллов является обратной степенной функцией с показателем 3/2 от времени отжига, а плотность нанокристаллов пропорциональна концентрации имплантированных атомов кремния и германия. На основе полученных зависимостей сделан вывод о том, что формирование нанокристаллов кремния и германия в диэлектриках происходит в результате гомогенного образования зародышей и последующего их роста за счет диффузии к зародышам имплантированных атомов. По скорости

роста нанокристаллов Ge в матрице нитрида кремния определен коэффициент диффузии германия в Si_3N_4 в зависимости от температуры: $D_{\text{Ge}/\text{Si}_3\text{N}_4} = 0.3 \exp(-4.6 \pm 0.3 \text{ eV}/kT)$.

В разделе 3.3 впервые исследованы процессы кластеризации атомов Si и Ge в пленках оксида и нитрида кремния в условиях гидростатического сжатия [A2, A35-A42]. Обнаружено, что гидростатическое сжатие во время отжига приводит к ускорению кластеризации атомов кремния и германия не зависимо от температуры отжига. С ростом гидростатического сжатия в диапазоне от 1 до 1.2×10^4 бар во время постимплантационного отжига при температуре 450°C наблюдается логарифмический рост интенсивности пиков ФЛ, обусловленных излучательной рекомбинацией на молекулярно-подобных кластерах, от величины гидростатического давления. Энергетическое положение указанных пиков ФЛ от величины сжатия во время отжига не зависит. Аналогичные данные были получены и для центров возбуждения зеленой полосы ФЛ в пленках оксинитрида кремния, имплантированных ионами Ge^+ . Было установлено, что эффект гидростатического сжатия падает с ростом концентрации избыточных атомов. Анализ спектров возбуждения ФЛ, а также температурной зависимости и временной релаксации пиков эмиссии указывает на то, что гидростатическое сжатие во время низкотемпературного отжига способствует лишь увеличению концентрации центров, связанных с дефицитом кислорода, и не приводит к формированию новых структурных объектов в матрицах SiO_2 и SiO_xN_y .

Формирование кристаллической фазы в условиях гидростатического сжатия было изучено методами КРС и ВРЭМ в пленках SiO_2 , имплантированных ионами Ge^+ . В пленках с содержанием имплантированных атомов германия ~ 12 ат.% уже после отжига при температуре 800°C при давлении 1.2×10^4 бар наблюдалось формирование нанокристаллов Ge. Сравнительный анализ размеров нанокристаллов, полученных ВРЭМ и рассчитанных по смещению частоты оптического фонона, показал, что формирующиеся нанокристаллы гидростатически сжаты. Анализ размеров нанокристаллов от температуры отжига и уровня пересыщения атомами германия показал, что также как и в условиях отжига при атмосферном давлении, рост нанокристаллов имеет диффузионный характер. По скорости роста нанокристаллов германия был рассчитан коэффициент диффузии германия в зависимости от температуры отжига под давлением $\sim 10^4$ бар. Обнаружено, что увеличение давления во время отжига сопровождается уменьшением энергии активации диффузии германия в SiO_2 . При увеличении давления в 10^4 раз рост коэффициента диффузии может достигать 3 порядков величины по сравнению с соответствующими значениями при атмосферном давлении.

В разделе 3.4 исследованы электрооптические свойства пленок SiO_2 , имплантированных ионами Si^+ и Ge^+ [A43-A45]. Анализ инжекционных токов в зависимости от величины электрического поля, приложенного к МДП структуре с SiO_2 , имплантированным ионами Si^+ и Ge^+ , показал, что в области высоких полей проводимость обусловлена туннелированием носителей сквозь диэлектрик, что приводит к экспоненциальному росту тока, подчиняющемуся закону Фулера-Нордгейма. По сравнению с обычным SiO_2 , туннелирование через имплантированный ионами Si^+ и Ge^+ оксид кремния начинается при более низких значениях полей, а рост инжекционного тока описывается экспонентой с меньшим показателем. Имплантированные структуры характеризуются более высокими значениями пробивных полей. В условиях развивающегося пробоя диэлектрика обнаружена голубая электролюминесценция пленок SiO_2 , имплантированных ионами кремния и германия, спектры которой идентичны спектрам ФЛ. Для токов инжекции выше 250 нА ЭЛ видна невооруженным глазом. Показано, что ЭЛ обусловлена рекомбинацией инжектированных носителей через уровни состояний дефектов в матрице SiO_2 . На основе полученных результатов был сделан вывод о том, что центры фиолетовой ЭЛ возбуждаются под действием горячих электронов. Квантовая эффективность ЭЛ, определенная как отношение мощности излучения к приложенной электрической мощности, составила 5×10^{-4} в случае имплантации кремния и около 10^{-3} в случае имплантации германия.

В главе 4 впервые были изучены закономерности зарождения и роста новой фазы в условиях ионно-лучевого синтеза в области границы раздела Si/SiO_2 . При рассмотрении роста слоев на границе раздела двух фаз в процессе ионно-лучевого синтеза можно ожидать, что условия вращения кристаллографической плоскости эпитаксиального слоя относительно плоскости подложки могут быть облегчены за счет присутствия избыточных дефектов и оборванных связей, а также нескомпенсированных напряжений. Это означает, что в условиях ионно-лучевого синтеза становится возможным ориентированный рост промежуточных слоев, имеющих большое несоответствие с решеткой кремния. Процесс ионно-лучевого синтеза на границе раздела был изучен на примере роста промежуточных слоев Ge [A46,A47] и InSb [A48-A49] на границе сращивания структур кремний-на-изоляторе. С этой целью был разработан метод создания структур кремний-на-изоляторе с ионно-модифицированным захороненным диэлектриком [A50-A52].

В экспериментах проводилась имплантация ионов Ge^+ с энергией 40 кэВ дозой $\sim 8 \times 10^{15}$ см⁻² в термически выращенные пленки SiO_2 толщиной 220 нм. Используемые энергии ионов обеспечивали формирование профиля германия с максимумом распределения около 50

ниже поверхности SiO_2 . На имплантированную ионами Ge^+ пластину переносилась с другой пластины пленка кремния толщиной 0.5 мкм. В результате, были сформированы КНИ структуры, в которых захороненный слой SiO_2 содержал германий вблизи границы Si/SiO_2 . Изготовленные КНИ структуры отжигались при температурах $T_a = 500\text{-}1100^\circ \text{C}$ в течение 30 минут в атмосфере азота. Методом резерфордовского обратного рассеяния было обнаружено, что начиная с $T_a > 700^\circ \text{C}$, происходит перераспределение атомов Ge в сторону границы Si/SiO_2 . Сравнение разориентированного и ориентированного спектров POP показывает, что перераспределенные к границе раздела Si/SiO_2 атомы германия находятся в позициях, когерентных с решеткой отсеченного слоя кремния (рисунок 6). Анализ энергии активации процесса накопления атомов германия на границе сращивания дает величину 0.76 эВ, которая в несколько раз меньше энергии активации диффузии атомов Ge в матрице SiO_2 .

ВРЭМ анализ структур показал, что после $T_a = 1000^\circ \text{C}$ в имплантированном слое происходит формирование нанокристаллов Ge со средними размерами около 3-5 нм (рисунок 7а). Наряду с образованием нанокристаллов Ge наблюдалось некоторое ухудшение однородности и самой границы сращивания. После отжига при температуре 1100°C в течение 30 минут происходит формирование промежуточного слоя толщиной около 1.3 нм, когерентного с пленкой отсеченного кремния (рисунок 7б). Никаких нанокристаллов Ge внутри матрицы SiO_2 обнаружено не было. Увеличение длительности отжига сопровождалось ростом кристаллических куполов от границы раздела в область SiO_2 (рисунок 7с), решетка которых была также когерентна с решеткой пленки кремния.

Термодинамический анализ системы $\text{Si}/\text{Ge}/\text{SiO}_2$ показал, что процесс ориентированного твердофазного роста слоя Ge на границе сращивания термодинамически не выгоден, поскольку не выполняется условие Bauer-Van der Merwe для системы $\text{SiO}_2/\text{Ge}/\text{Si}$: $\gamma_{BC} > \gamma_{AB} + \gamma_{AC}$, где γ_{BC} – поверхностная энергия на границе раздела между SiO_2 и Si ; γ_{AB} – поверхностная энергия на границе раздела между Ge и SiO_2 и γ_{AC} – поверхностная энергия на границе раздела между Ge и Si . Накопление германия на границе раздела за счет разности диффузионных потоков Ge из SiO_2 и в Si приводит к образованию твердого раствора Si_xGe_y . Достижение определенного соотношения кремния и германия в растворе может привести к его плавлению. Образование расплавленного слоя Ge на границе Si/SiO_2 допустимо и с термодинамической точки зрения и удовлетворяет условию Bauer-Van der Merwe. Формирование промежуточного эпитаксиального слоя Ge можно рассматривать как результат остывания расплава. Увеличение длительности отжига при фиксированной температуре $T_a = 1100^\circ \text{C}$ сопровождается потерей германия на границе сращивания из-за его диффузии в Si и

приводит к нестабильности смачивающего слоя. Это сопровождается распадом сплошной пленки на отдельные островки и формирование куполов на границе сращивания (рис. 7с). Формирование слоя Ge подтверждают и данные КРС.

С целью исследования положения атомов Ge вблизи границы раздела Si/SiO₂ методом рассеяния ионов He⁺ средних энергий были изучены спектры выхода рассеяния ионов от пленок кремний-германий на изоляторе толщиной 1-30 нм. По изменению угла рассеяния, при котором наблюдается полное блокирование выхода рассеянных частиц, были обнаружены деформации, перпендикулярные к поверхности пленки кремния, величина которых составляет ~4-5%. Их природа объясняется тетрагональными искажениями решетки кремния за счет встраивания атомов германия в узловые позиции. Анализ подвижности в сформированных пленках кремний-германий нанометровой толщины методом Ван-дер-Пау показал, что холловская подвижность дырок в нанометровых слоях кремний-германий в 2-3 раза превышает подвижность в соответствующих слоях кремния.

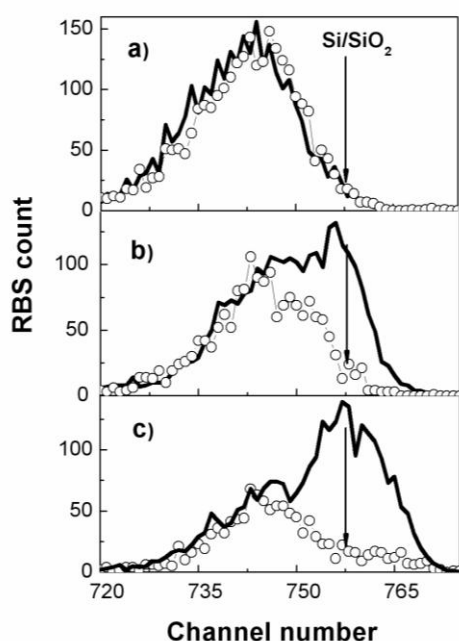


Рисунок 6. Разориентированные (сплошная линия) и ориентированные (кружки) относительно направления $\langle 100 \rangle$ кремния спектры ионов He⁺, обратно рассеянных от атомов Ge, имплантированных в слой SiO₂ КНИ структуры. Температура отжига T_a = 700 (a), 1000 (b) и 1100° C (c).

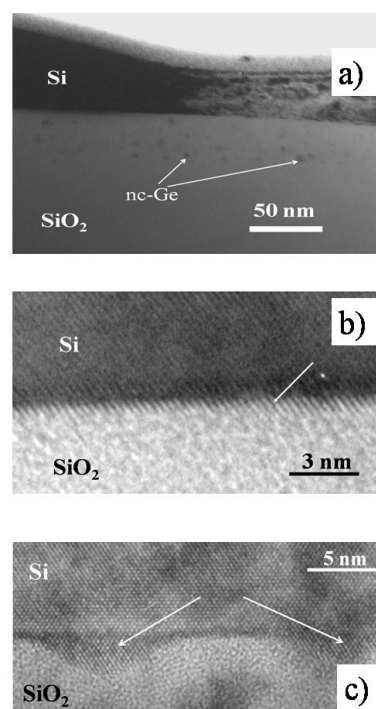


Рисунок 7. ВРЭМ изображение КНИ структур с захороненным слоем SiO₂, имплантированным ионами Ge⁺, после отжига при температуре (a) 1000 и (b, c) 1100° C в течение (a, b) 30 и (c) 120 минут.

При исследовании вольт-фарадных характеристик и емкостной проводимости структур, сформированных на основе слоев КНИ с включениями ионно-синтезированного германия вблизи границы раздела Si/SiO₂, обнаружено, что присутствие германия на границе раздела сопровождается уменьшением фиксированного встроенного заряда в слое SiO₂, но приводит к росту плотности поверхностных состояний. При воздействии ионизирующего облучения сдвиг в напряжении плоских зон для структур, содержащих германий вблизи границы сращивания, был в ~2 раза меньше по сравнению со структурами, не содержащими германий.

В параграфе 4.2 изучен рост фазы InSb на границе Si/SiO₂. В отличие от ионного синтеза объектов элементарных полупроводников особенность ионного синтеза нанокристаллов и слоев InSb заключается в том, что атомы Sb и In в матрицах SiO₂ и Si обладают сильно различающимися свойствами. Поэтому в пункте 4.2.1 были проанализированы диффузионные свойства атомов индия и сурьмы в кремнии, в оксиде кремния и вблизи границы Si/SiO₂.

В разделе 4.2.2 экспериментально изучен механизм зарождения фазы InSb в SiO₂ вблизи границы раздела Si/SiO₂ в условиях ионно-лучевого синтеза. С этой целью были изготовлены КНИ структуры со слоем захороненного SiO₂, имплантированным ионами In⁺ и Sb⁺, метод создания которых аналогичен описанному выше методу создания структур, имплантированных ионами германия. Анализ профилей имплантированных атомов методом РОР обнаружил немонотонную зависимость распределения имплантированных атомов от температуры отжига в интервале 300-1100° С. Заметное перераспределение атомов из имплантированного слоя происходило, лишь начиная с температуры отжига 800° С в сторону границы Si/SiO₂. Структурный анализ с помощью ПЭМ на поперечном срезе показал формирование нанокластеров сферической формы с размерами от 5 до 15 нм, часть из которых имела кристаллическую структуру, сосредоточенных преимущественно в области имплантации ионов индия и сурьмы. Анализ показал, что межплоскостное расстояние решетки нанокристаллов составляет 0.392 нм. Это значение на 4.8% превышает расстояние между плоскостями (111) в решетке InSb, которое составляет 0.374 нм. После отжига при температуре 900° С в распределении атомов обнаружено присутствие трех характерных максимумов: в области средних пробегов ионов, на границе сращивания КНИ структуры и на глубине в слое SiO₂, занимающей промежуточное положение между термической границей Si/SiO₂ и средним проективным пробегом ионов. Указанным концентрационным максимумам соответствовали три области распределения аморфных нанокластеров и нанокристаллов. В области, прилегающей к верхней границе Si/SiO₂, формировались нанокристаллы,

максимальная плотность которых $\sim 5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ при средних размерах $\sim 12 \text{ нм}$. В области, соответствующей среднему проективному пробегу R_p ионов In^+ и Sb^+ , плотность нанокристаллов была существенно меньше ($\sim 5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$), а средние размеры не превышали 10 нм . Кристаллическая решетка нанокристаллов имела межплоскостное расстояние 0.392 нм . Третья область распределения нанокластеров находилась на глубине залегания, соответствующей приблизительно $2R_p$. В этой области кристалличность структуры нанокластеров идентифицирована не была. Отжиг при $T_a=1100^\circ \text{ C}$ предотвращает проникновение имплантированных атомов вглубь образца. Пространственное распределение атомов оставалось в форме распределения Гаусса с небольшой асимметрией со стороны границы раздела Si/SiO_2 . В этом случае нанокристаллы в области имплантации имели четкий контраст и кристаллическую структуру с межплоскостным расстоянием, равным 0.374 нм и соответствующими ориентации (111) в решетке InSb . Анализ и объяснение полученных данных были сделаны с учетом особенностей диффузии атомов In и Sb в оксиде кремния, изложенных в разделе 4.2.1. Анализ показал, что формирование нанокристалло InSb в матрице SiO_2 лимитировано различием коэффициентов диффузии атомов индия и сурьмы. Рост нанокристаллов происходит гетерогенно, и центрами зарождения фазы InSb являются преципитаты менее подвижных атомов Sb . Экспериментальное подтверждение предсказанного механизма гетерогенного зарождения было получено в разделе 4.2.3 при исследовании формирования фазы InSb на границе Si/SiO_2 за счет сегрегации атомов Sb из слоя кремния и диффузии атомов In из слоя SiO_2 . Обнаружено, что с ростом температуры отжига концентрация атомов Sb вблизи границы Si/SiO_2 растет, а профили имплантированных атомов In в SiO_2 имеют немонотонную зависимость от температуры отжига. При температуре отжига 1100° C атомы индия также диффундируют из слоя SiO_2 к границе раздела. Это приводит к формированию нанокристаллов InSb на границе Si/SiO_2 , которые имеют четкую кристаллическую структуру и вытянутую эллипсоидальную форму $10\text{-}20 \text{ нм}$ шириной и $20\text{-}40 \text{ нм}$ длиной (рисунок 8). Фурье-анализ выявил наличие групп межплоскостных расстояний, которые соответствуют (111) и (220) плоскостям решетки кремния (111) и (220) плоскостям решетки InSb .

В заключении приведены основные результаты выводы, на основе которых сформулирована научная проблема, достоверность полученных результатов, личный вклад автора и благодарности.

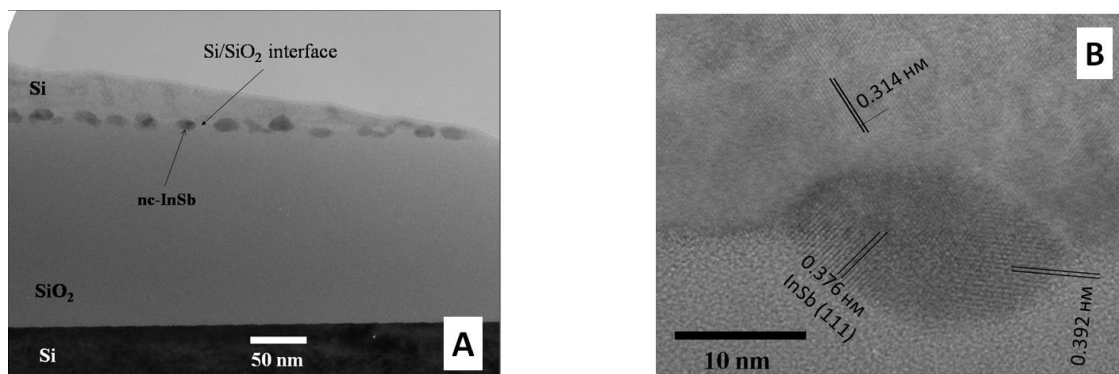


Рисунок 8. ПЭМ изображение поперечного среза КНИ структуры с областями Si и SiO₂, соответственно имплантированными вблизи границы сращивания Si/SiO₂ ионами In⁺ и Sb⁺ после отжига при 1100 (А) °С. На рисунке (В) – изображение индивидуального нанокристалла InSb на границе Si/SiO₂.

Основные результаты выводы:

1. Установлены закономерности формирования пространственного распределения азота и фазы Si₃N₄ в монокристаллическом кремнии при ионном синтезе.
 - Обнаружено, что существует критическая температура имплантации, при которой атомы азота локализуются не в области среднего пробега ионов, а на поверхности кремния. Эта температура совпадает с критической температурой для формирования вторичных структурных нарушений в кремнии ионами азота и составляет 900° С. Установлено, что формирование пространственного распределения азота в кремнии происходит как результат взаимодействия атомов N с конкурирующими стоками в области имплантации или на поверхности кремния.
 - Показано, что зарождение фазы нитрида кремния в кремнии происходит гетерогенно на дефектах в объеме Si или на его поверхности. Локальная концентрация атомов азота вблизи зародышей обеспечивается за счет диффузии в процессе высокотемпературной ионной имплантации при температуре выше 800° С или в процессе отжига при температуре выше 1000° С. Гетерогенный механизм зарождения обеспечивает условия для синтеза протяженных слоев Si₃N₄ при достехиометрических дозах ионов N⁺.
 - Установлено, что имплантация больших доз ионов азота в кремний, предварительно легированный ионами бора, приводит к формированию аномально высокой концентрации доноров, достигающей 10²⁰-10²¹ см⁻³ и превышающей на 3-4 порядка величины предел растворимости атомов азота в кремнии. Обнаружено, что пространственное распределение доноров имеет максимумы в области локализации бора и в области потерь энергии ионов N⁺ в Si на упругое рассеяние. Анализ зависимости концентрации и подвижности носителей заряда от температуры и длительности последующего отжига показал, что

природа доноров связана не с растворимостью атомов азота в узлах решетки, а с формированием электрически активных преципитатов азота, центрами зарождения которых могут быть атомы бора или структурные нарушения решетки кремния.

- Установлено, что структура синтезированного нитрида кремния определяется скоростью набора дозы ионов и температурой имплантации, обеспечивающих скорость генерации неравновесных точечных дефектов и необходимую локальную концентрацию атомов азота в кремнии. В случае низкоинтенсивной (единицы мкА/см^2) имплантации ионов N^+ формируется $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, решетка которого когерентна с решеткой кремния. При высокоинтенсивной имплантации ионов азота ($j=100 \text{ мкА/см}^2$) в кремний и температуре $\geq 900^\circ \text{C}$ формируется энергетически выгодная фаза $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Эффект скорости набора дозы объясняется снижением ориентирующей роли кремниевой матрицы в условиях увеличивающихся скоростей гетерогенного образования зародышей Si_3N_4 и их роста при большой скорости генерации точечных дефектов и возрастающем потоке атомов азота к зародышам.

2. Изучены основные эффекты в пленках кремния при внедрении больших доз ионов водорода.

- Установлено, что в результате имплантации пленок кремния ионами водорода дозами, обеспечивающими концентрацию атомов $>20 \text{ ат.}\%$, формируется структура, состоящая из нанокристаллов кремния и водородосодержащего аморфного кремния. Размеры и плотность нанокристаллов определяются содержанием водорода в пленке и условиями последующего отжига (температурой, длительностью и давлением).
- В пленках кремния, имплантированных большими дозами ионов водорода, обнаружена фотолюминесценция при комнатной температуре в области спектра 750-800 нм (1.55-1.65 эВ). Энергетическое положение максимума фотолюминесценции соответствует энергии рекомбинации электронов и дырок, локализованных в объеме нанокристаллов кремния.
- Обнаружено, что гидростатическое сжатие во время отжига пленок кремния, имплантированных большими дозами ионов водорода, приводит к стабилизации микропор и пластинчатых дефектов, сформированных под действием имплантации, и подавляет формирование водородных пузырей.
- Показано, что рост кристаллической фазы кремния в результате отжига пленок кремния, имплантированных большими дозами ионов водорода, происходит с энергией активации 1.5 эВ и определяется диффузией атомарного водорода в аморфном водородосодержащем кремнии.

3. Установлены физические закономерности формирования нанокристаллов кремния и германия в матрицах оксида, нитрида и оксинитрида кремния при ионно-лучевом синтезе.

- Обнаружены две стадии кластеризации атомов кремния и германия в пленках оксида и нитрида кремния. Низкотемпературная стадия происходит при температуре $\leq 600^\circ \text{C}$ в условиях структурной релаксации оборванных связей имплантированной диэлектрической матрицы. При этом имплантированные атомы кремния и германия формируют молекулярно-подобные центры (типа кислородных вакансий и силиленовых центров в диоксиде кремния), природа которых обусловлена дефицитом кислорода или азота. Эти центры оптически активны, их формированием обусловлена природа излучательной рекомбинации в синей и красной областях энергетического спектра.
- Обнаружена электролюминесценция в синей и фиолетовой областях энергетического спектра пленок SiO_2 , имплантированных ионами Si^+ и Ge^+ соответственно, природа которой обусловлена рекомбинацией инжектированных носителей через уровни состояний молекулярно-подобных центров в матрице SiO_2 . На основе анализа инжекционных токов в зависимости от величины электрического поля приложенного к МДП структуре со слоем SiO_2 , имплантированным ионами Si^+ и Ge^+ , сделан вывод о том, что оптические переходы в центрах синей и фиолетовой электролюминесценции возбуждаются под действием горячих электронов. Квантовая эффективность электролюминесценции составила около 10^{-3} .
- Показано, что в матрице SiO_2 при температуре $\sim 900^\circ \text{C}$ и в матрице Si_3N_4 при температуре $\geq 1100^\circ \text{C}$ происходит формирование аморфных нанокластеров с размерами больше 2 нм, а при температурах $\sim 1000^\circ \text{C}$ и $\sim 1300^\circ \text{C}$ соответственно – формирование нанокластеров с кристаллической структурой (нанокристаллов). Пространственное распределение нанокристаллов соответствует распределению пробегов имплантированных атомов. Получены функциональные зависимости объемной плотности и размеров нанокристаллов от времени отжига, температуры отжига и концентрации имплантированных атомов Si и Ge. На основании полученных зависимостей сделано заключение о том, что формирование нанокристаллов кремния и германия в диэлектриках происходит в результате гомогенного образования зародышей и последующего их роста за счет диффузии имплантированных атомов. По скорости роста нанокристаллов Ge в матрице нитрида кремния определено значение коэффициента диффузии атомов германия в Si_3N_4 как функция температуры:
$$D_{\text{Ge}/\text{Si}_3\text{N}_4} = 0.3 \exp(-4.6 \pm 0.3 \text{ eV}/kT).$$

- Экспериментально изучены основные эффекты в условиях ионно-лучевого синтеза нанокластеров и нанокристаллов при высоком давлении (10^4 бар). Обнаружено, что с ростом гидростатического сжатия во время низкотемпературного ($\leq 600^\circ$ C) отжига происходит рост интенсивности фотолюминесценции, обусловленной рекомбинацией электронов и дырок через молекулярно-подобные центры, связанные с дефицитом кислорода или азота в пленках SiO_2 , SiO_xN_y и Si_3N_4 .
 - Обнаружено, что увеличение гидростатического сжатия во время высокотемпературного отжига до 10^4 бар предотвращает сток германия из области имплантации на границу раздела Si/SiO_2 .
 - Установлено, что при гидростатическом давлении 10^4 бар формирование кристаллической фазы германия в SiO_2 при ионном синтезе происходит при температуре на $\sim 200^\circ$ C ниже, чем при атмосферном давлении. Зависимость объемной плотности и размеров нанокристаллов от времени отжига, температуры отжига и концентрации имплантированных атомов Si и Ge описывается функциями, характерными для диффузионных процессов. По скорости роста нанокристаллов германия в матрице оксида кремния в зависимости от температуры отжига оценен коэффициент диффузии Ge при давлении 15 кбар: $D_{\text{Ge}} = 1.1 \times 10^{-9} \exp(-1.73/kT)$. Обнаружено, что увеличение давления во время отжига сопровождается уменьшением энергии активации диффузии германия в SiO_2 . При увеличении давления в 10^4 раз эффект ускорения диффузии может достигать 3 порядков величины.
4. Установлены физические закономерности ионного синтеза Ge и InSb на границе раздела Si/SiO_2 .
- Обнаружен эффект сегрегации атомов германия к границе раздела Si/SiO_2 из слоя SiO_2 , имплантированного ионами Ge^+ , при высокотемпературном отжиге. Энергия активации сегрегации составляет 0.76 эВ, что в 5 раз меньше энергии активации диффузии атомов германия в оксиде кремния.
 - Экспериментально определен механизм ионно-лучевого синтеза эпитаксиального слоя германия на границе раздела Si/SiO_2 . Исследование кинетики накопления атомов германия на границе Si/SiO_2 и термодинамический анализ системы $\text{Si}/\text{Ge}/\text{SiO}_2$ показали, что формирование слоя Ge происходит в результате сегрегации атомов Ge из слоя SiO_2 к границе раздела Si/SiO_2 , формирования твердого раствора SiGe и последующего его плавления при температуре около 1100° C. Показано, что процесс роста слоя германия на границе Si/SiO_2 лимитирован диффузией атомов германия в кристаллическую матрицу Si.

- При ионном синтезе слоя германия на границе раздела Si/SiO₂ в пленках кремния нанометровой толщины обнаружены деформации, перпендикулярные к её поверхности, природа которых объясняется тетрагональными искажениями решетки кремния за счет встраивания атомов германия в узловые позиции.
- Установлено, что в синтезированных слоях SiGe нанометровой толщины холловская подвижность дырок в 2-3 раза выше ее значения в соответствующих слоях кремния.
- Установлено, что формирование нанокристаллов кремния и германия вблизи границы раздела Si/SiO₂ сопровождается уменьшением положительного встроенного заряда в диэлектрике. Экспериментально показано, что в структурах кремний-на-изоляторе, содержащих нанокристаллы Si и Ge вблизи границы раздела Si/SiO₂, величина генерированного ионизирующим облучением положительного встроенного заряда в 2-6 раз меньше, чем в структурах, не содержащих нанокристаллы.
- Показано, что зарождение InSb в результате имплантации ионов In⁺ и Sb⁺ и последующего отжига в пленках SiO₂ и на границе раздела Si/SiO₂ происходит гетерогенно и центрами зарождения фазы InSb являются преципитаты Sb.

На основе полученных результатов сформулировано и обосновано научное направление «Физические процессы при ионно-лучевом синтезе структур на основе кремния».

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

[A1] Гриценко, В.А. Диэлектрики в нанoeлектронике / В.А. Гриценко, И.Е. Тыщенко, В.П. Попов, Т.В. Перевалов // (СО РАН, Новосибирск). – 2010. – с 258.

[A2] Misiuk A. Optical active silicon nanostructures prepared from implanted Si by annealing at high hydrostatic pressure / A. Misiuk, I.E. Tyschenko // In: Nanostructures: Synthesis, Functional Properties, and Applications (T. Tsakalakos et. al. (eds.), Kluwer Academic Publishers) – 2003. – p. 619-638.

[A3] Качурин Г.А. Имплантация азота в кремний при 700-1100° С / Г.А. Качурин, И.Е. Тыщенко, В.П. Попов, С.А. Тийс, А. Е. Плотников // ФТП – 1989. – т. 23. – с. 434-438.

[A4] Kachurin G. A. Interaction of nitrogen implanted into silicon with defects in the buried layer / G.A. Kachurin, I.E. Tyschenko, V.P. Popov, S.A. Tijis // Phys. Stat. Sol. (a). – 1989. – Vol. 113. – p. K165- K169.

[A5] Качурин Г.А. Влияние конкурирующих центров преципитации на распределение имплантируемого азота в Si при формировании захороненных слоев / Г.А. Качурин, И.Е. Тыщенко, С.А. Тийс, А.Е. Плотников // ФТП – 1995. – т. 29. – с. 495-499.

- [A6] Kachurin G.A. High-temperature ion implantation in silicon / G.A. Kachurin, I.E. Tyschenko, L.I. Fedina // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. – 1992. – Vol. 68. – p. 323-330.
- [A7] Гадияк Г.В. Влияние конкурирующих стоков на эволюцию профилей распределения имплантируемого в кремний азота: численное моделирование / Г.В. Гадияк, Г.А. Качурин, И.Е. Тыщенко // ФТП – 1996. – т. 30. – с. 1960-1968.
- [A8] Каранович А.А. Центры спин-зависимой рекомбинации в структурах, формируемых имплантацией ионов азота в Si / А.А. Каранович, А.В. Двуреченский, И.Е. Тыщенко, Г.А. Качурин // ФТП – 1990. – т. 24. – с. 1101-1103.
- [A9] Karanovich A.A. Centers of spin-dependent recombination in structures formed by N⁺ ion implantation into Si / A.A. Karanovich, A.V. Dvurechenskii, I.E. Tyschenko, G.A. Kachurin // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. – 1991. – Vol. 55. – p. 630-632.
- [A10] Антонова И.В. Исследование методом DLTS дефектов, образующихся в кремнии при высокотемпературном облучении ионами N⁺ / И.В. Антонова, С.С. Шаймеев, И.Е. Тыщенко // ФТП – 1993. – т. 27. – с. 234-238.
- [A11] Качурин Г.А. Поведение бора и азота в приповерхностном слое кремния при синтезе захороненных слоев имплантацией ионов N⁺ / Г.А. Качурин, И.Е. Тыщенко // ФТП – 1993. – т. 27. – с. 1194-1201.
- [A12] Качурин Г.А. Рост монокристаллического α -Si₃N₄ в захороненных слоях, полученных низкоинтенсивной имплантацией ионов N⁺ в нагретый кремний / Г.А. Качурин, И.Е. Тыщенко, А.Е. Плотников, В.П. Попов // ФТП – 1992. – т. 26. – с. 1390-1393.
- [A13] Kachurin G.A. Roles of implantation temperature and ion dose rate in ion-beam synthesis of buried Si₃N₄ layers / G.A. Kachurin, V.D. Akhmetov, I.E. Tyschenko, A.E. Plotnikov // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. – 1993. – Vol. 74. – p. 399-404.
- [A14] Tyschenko I.E. Recrystallization of Silicon on Insulator Layers Implanted with High Doses of Hydrogen Ions / I.E. Tyschenko, A.B. Talochkin, A.K. Gutakovskii, V.P. Popov // Solid State Phenomena – 2004. – Vol. 95-96. – p. 23-28.
- [A15] Тыщенко И.Е. Формирование пленок нанокристаллического кремния имплантацией больших доз ионов H⁺ в слое кремния на изоляторе и последующим быстрым термическим отжигом / И.Е. Тыщенко, В.П. Попов, А.Б. Талочкин, А.К. Гутаковский, К.С. Журавлев // ФТП – 2004. – т. 38. – с. 111-116.
- [A16] Tyschenko I.E. Raman and photoluminescence investigations of the H⁺ ion implanted silicon-on-insulator structure formed by hydrogen ion cut / I. E. Tyschenko, A. B. Talochkin, B. A.

Kolesov, K. S. Zhuravlev, V.I. Obodnikov, V. P. Popov // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. – 2002 – Vol. 186. – p. 329-333.

[A17] Тыщенко И.Е. Кристаллизация пленок кремния на изоляторе, имплантированных большими дозами ионов водорода, под действием термических миллисекундных импульсов / И.Е. Тыщенко, В.А. Володин, М. Фёльсков, А.Г. Черков, В.П. Попов // ФТП – 2013. – т. 47. – с. 591-596.

[A18] Tyschenko I.E. Radiative recombination in silicon-on-insulator layers implanted with high dose of H^+ ions / I.E. Tyschenko, V.A. Volodin, V.P. Popov // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. – 2012. – Vol. 282. – p. 73-75.

[A19] Тыщенко И.Е. Квантово-размерный эффект в пленках кремния-на-изоляторе, имплантированных большими дозами ионов водорода/ И.Е. Тыщенко, В.А. Володин // – ФТП – 2012. – т. 46. – с. 1309-1313.

[A20] Tyschenko I.E. Cavity effect in hydrogen ion implanted silicon-on-insulator structures / I.E. Tyschenko, K.S. Zhuravlev, A.G. Cherkov, A. Misiuk, V.P. Popov // Solid State Phenomena – 2005. – Vol. 108-109. – p. 477-482.

[A21] Тыщенко И.Е. Особенности фотолюминесценции в структурах кремний-на-изоляторе, имплантированных ионами водорода / И.Е. Тыщенко, К.С. Журавлев, А.Б. Талочкин, В.П. Попов // ФТП – 2006. – т. 40. – с. 426-432.

[A22] Tyschenko I.E. Wavelength-selective enhancement of the intensity of visible photoluminescence in hydrogen-ion-implanted silicon-on-insulator structures annealed under high pressure / I.E. Tyschenko, K.S. Zhuravlev, A.G. Cherkov, V.P. Popov, A. Misiuk, R.A. Yankov // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 89. – p. 013106 (3 pages).

[A23] Tyschenko I.E. Formation of a resonant microcavity in hydrogen ion-implanted silicon-on-insulator structures/ I.E. Tyschenko, A.B. Talochkin, E.M. Bagaev, A.G. Cherkov, V.P. Popov, A. Misiuk, R.A. Yankov // J. Appl. Phys. – 2007. – Vol. 102. – p. 074312 (10 pages).

[A24] Tyschenko I. Crystallization of hydrogenated amorphous-nanocrystalline silicon films under high-pressure annealing / I. Tyschenko, V. Volodin, A. Misiuk // Phys. Stat Sol. – 2012. – Vol. 9 – p. 1487-1489.

[A25] Tyschenko I.E. Visible light-emitting hydrogenated nanocrystalline silicon-on-insulator films: formation and properties / I.E. Tyschenko, V.A. Volodin // Solid State Phenomena. – 2011. – Vol. 178-179. – p 453-458.

- [A26] Тыщенко И.Е. Эффект гидростатического давления в процессе отжига пленок кремния на изоляторе, имплантированных большими дозами ионов водорода / И. Е. Тыщенко, В.А. Володин, В.В. Козловский, В.П. Попов // ФТП – 2014. – т. 48. – с.1339-1343.
- [A27] Skorupa W. Room-temperature, short-wavelength (400–500 nm) photoluminescence from silicon-implanted silicon dioxide films / W. Skorupa, R. A. Yankov, I.E. Tyschenko, H. Fröb, T. Böhme, K. Leo // Appl. Phys. Lett. – 1996. – Vol. 68. – p. 2410-2412.
- [A28] Rebohle L. Strong blue and violet light emission from silicon- and germanium-implanted silicon-dioxide films / L. Rebohle, I.E. Tyschenko, J. von Borany, B. Schmidt, R. Grötzschel, A. Markwitz, R.A. Yankov, H. Fröb, W. Skorupa // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1998. – Vol. 486. – p. 175-181.
- [A29] Rebohle L. Blue and violet photoluminescence from high-dose Si^+ -and Ge^+ -implanted silicon dioxide layers / L. Rebohle, I.E. Tyschenko, H. Fröb, K. Leo, R.A.Yankov, J. von Borany, G.A.Kachurin, W.Skorupa // Microelectronic Engineering. – 1997. – Vol. 36. – p. 107-110.
- [A30] Skorupa W. A study of the blue photoluminescence emission from thermally-grown, Si^+ -implanted SiO_2 films after short-time annealing / W. Skorupa, R. A. Yankov, L. Rebohle, H. Fröb, T. Böhme, K. Leo I. E. Tyschenko, G. A. Kachurin // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. – 1996. – Vol. 120. – p. 106-109.
- [A31] Tyschenko I.E. The effect of annealing under hydrostatic pressure on the visible photoluminescence from Si^+ -ion implanted SiO_2 films / I.E. Tyschenko, L. Rebohle, R.A.Yankov, W. Skorupa, A. Misiuk, G.A. Kachurin // J. Luminescence. – 1999. – Vol. 80. – p. 229-233.
- [A32] Тыщенко И.Е. Фотолюминесценция пленок Si_3N_4 , имплантированных ионами Ge^+ и Ar^+ / И.Е. Тыщенко, В.А. Володин, Л. Реболе, М. Фельсков, В. Скорупа // ФТП. – 1999. – т. 33. – с. 559-566.
- [A33] Качурин Г.А. Фотолюминесценция слоев SiO_2 , имплантированных ионми Si^+ и отожженных в импульсном режиме / Г. А. Качурин, И. Е. Тыщенко, В. Скорупа, Р. А. Янков, К. С. Журавлев, Н. А. Паздников, В. А. Володин, А. К. Гутаковский, А. Ф. Лейер // ФТП. – 1997. – т. 31. – с. 730-734.
- [A34] Tyschenko I.E. Quantum-sized silicon precipitates in silicon-implanted pulse-annealed silicon dioxide films: photoluminescence and structural transformations / I.E. Tyschenko, G.A. Kachurin, K.S. Zhuravlev, N.A. Pazdnikov, V.A. Volodin, A.K. Gutakovsky, A.F. Leier, H. Fröb, K. Leo, T. Böhme, L. Rebohle, R.A. Yankov, W. Skorupa. // Mater.Res.Soc.Proc. – 1997. – Vol. 438. – p. 453-458.

- [A35] Zhuravlev K.S. Effect of hydrostatic pressure on photoluminescence spectra from structures with Si nanocrystals fabricated in SiO₂ matrix / K.S. Zhuravlev, I.E. Tyschenko, E.N. Vandyshev, N. V. Bulytova, A. Misiuk L. Rebohle, W. Skorupa // *Acta Phys. Polon A.* – 2002. Vol. 102. – p. 337-344.
- [A36] Tyschenko I.E. Blue-green photoluminescence from silicon dioxide films containing Ge nanocrystals formed under conditions of high hydrostatic pressure annealing / I. E. Tyschenko, L. Rebohle, A.B. Talochkin, B.A. Kolesov, M. Voelskow, A. Misiuk, W. Skorupa // *Solid State Phenomena* – 2002. – Vol. 82-84. – p. 607- 612.
- [A37] Tyschenko I.E. Visible Photoluminescence from Germanium-Implanted Silicon Oxynitride Films after Annealing under Hydrostatic Pressure / I.E. Tyschenko, K.S. Zhuravlev, E.N. Vandyshev, L. Rebohle, A. Misiuk, R.A. Yankov, W. Skorupa // *Defects and Diffusion in Ceramics* – 2000. – т. 186-187. – p. 71-78.
- [A38] Тыщенко И.Е. Исследование фотолюминесценции пленок SiO_xN_y, имплантированных ионами Ge⁺ и отожженных в условиях гидростатического давления / И.Е. Тыщенко, К.С. Журавлев, Е.Н. Вандышев, А. Мисюк, Р.А. Янков, Л. Реболе, В. Скорупа // *ФТП* – 2001. – т. 35. – с. 129 - 135.
- [A39] Tyschenko I.E. Enhancement of the intensity of violet and green photoluminescence from Ge⁺ ion-implanted SiO_xN_y films caused by hydrostatic pressure during annealing / I.E. Tyschenko, K.S. Zhuravlev, E.N. Vandyshev, A. Misiuk, L.Rebohle, W.Skorupa, R.A.Yankov, V.P. Popov // *Optical Materials* – 2001. – Vol.17. – p. 99- 102.
- [A40] Тыщенко И.Е. Свойства нанокристаллов Ge, сформированных имплантацией ионов Ge⁺ в пленки SiO₂ и последующим отжигом под гидростатическим давлением / И.Е. Тыщенко, А.Б. Талочкин, А.Г. Черков, К.С. Журавлев, А. Мисюк, М. Фельсков, В. Скорупа // *ФТП* – 2003. – т. 37. – с. 479-484.
- [A41] Tyschenko I.E. Optical transitions in Ge nanocrystals formed by high-pressure annealing of Ge ion implanted SiO₂ films / I. E. Tyschenko, A. B. Talochkin, A. G. Cherkov, K. S. Zhuravlev, A. Misiuk, R. Yankov // *Solid St. Commun.* – 2004. – Vol. 129. – p. 63-68.
- [A42] Rebohle L. Strong blue and violet photo- and electroluminescence from germanium-implanted and silicon-implanted silicon dioxide layers / L. Rebohle, J. von Borany, R. A. Yankov, W.Skorupa, I.E. Tyschenko, H. Fröb, K. Leo // *Appl.Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 71. – p. 2809-2811.
- [A43] Rebohle L. Strong blue and violet photo- and electroluminescence from Ge- and Si-implanted silicon dioxide / L. Rebohle, J. von Borany, R. Grotzschel, A. Markwitz, B. Schmidt, I. E. Tyschenko, W. Skorupa, H. Frob, K. Leo // *Phys. Stat.Sol. (a)* – 1998. – Vol.165. – p. 31-35.

[A44] Rebohle L. Photoluminescence and electroluminescence investigations at Ge-rich SiO₂ layers / L. Rebohle, J. von Borany; W. Skorupa, I.E. Tyschenko, H. Frob // Journal of Luminescence – 1999. – Vol. 80. – p. 275-279.

[A45] Тыщенко И.Е. Рост и электрофизические свойства гетероструктур Si/Ge-на-изоляторе, сформированных методом ионной имплантации и последующего водородного переноса / И.Е. Тыщенко, М. Фельсков, А.Г. Черков, В.П. Попов // ФТП – 2009. – т. 43. – с. 58-63.

[A46] Tyschenko I.E. Nanometer-thick SGOI structures produced by Ge⁺ ion implantation of SiO₂ film and subsequent hydrogen transfer of Si layer / I.E. Tyschenko, M. Voelskow, A.G. Cherkov, V.P. Popov // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. – 2009. – Vol. 267. – p. 1277-1280.

[A47] Tyschenko I.E. Crystallization of InSb phase near the bonding interface of silicon-on-insulator structure / I.E. Tyschenko, A.G. Cherkov, M. Voelskow, V.P. Popov // Solid State Phenomena – 2008. – Vol. 131-133. – p. 137-142.

[A48] Tyschenko I.E. Endotaxial growth of InSb nanocrystals at the bonding interface of the In⁺ and Sb⁺ ion implanted SOI structure / I.E. Tyschenko, M. Voelskow, A.G. Cherkov, V.P. Popov // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B – 2009. – Vol. 267. – p. 1360-1363.

[A49] Тыщенко И.Е. Ионный синтез нанокристаллов InSb в захороненном слое SiO₂ структуры кремний-на-изоляторе / И.Е. Тыщенко, М. Фельсков, А.Г. Черков, В.П. Попов // ФТП – 2014. – т. 48. – с. 1228-1233.

[A50] Попов В.П. Способ изготовления гетероструктуры / В.П. Попов, И.Е. Тыщенко // Бюллетень «Изобретения. Полезная модель» – 2007. – №17 (III ч.). – с. 691-693.

[A51] Попов В.П. Способ изготовления структуры кремний-на-изоляторе / В.П. Попов, И.Е. Тыщенко, Н.В. Дудченко // Бюллетень «Изобретения. Полезная модель» – 2010. – №5 (III ч.). – с. 812-813.

[A52] Тыщенко И.Е. Способ изготовления структур полупроводник-на-изоляторе / И.Е. Тыщенко // Изобретения (патенты) – 2013. – №31 (III ч.). – с. 627-628.

Цитированная литература

1. Гусева М.И. Влияние плотности ионного тока на структуру и концентрацию изотопных мишеней, приготовленных в электромагнитном сепараторе / М.И. Гусева, Б.Г. Александрия // ЖТФ – 1961. – т. 31. – с. 867-875.

2. Watanabe M. Formation of SiO₂ films by oxygen-ion bombardment / M. Watanabe, A. Tooi // Japan J. Appl. Phys. – 1966. – Vol. 5. – p. 737-738.

3. Kleinfelder W.J. Properties of ion-implanted boron, nitrogen, and phosphorus in single-crystal silicon / W.J. Kleinfelder // Technical Report – 1967. – № K701-1 on DARPA Contract SD-87.
4. Городецкий А.Е. О возможности получения тонких слоев полупроводниковых соединений методом ионной бомбардировки / А.Е. Городецкий, Г.А. Качурин, Н.Б. Придачин, Л.С. Смирнов // ФТП – 1968. – т. 2. – с. 136-137.
5. Баранова Е.К. Исследование монокристаллических пленок SiC, полученных при бомбардировке ионами C⁺ монокристаллов Si / Е.К. Баранова, К.Д. Демаков, К.В. Старинин, Л.Н. Стрельцов, И.Б. Хайбуллин // Доклады АН СССР – 1971 – т. 200. – с. 869-870.
6. Dylewski J. Thin SiO₂ films formed by oxygen ion implantation in silicon: electron microscope investigations of the Si-SiO₂ interface structure and their C-V characteristics / J. Dylewski, M.C. Joshi // Thin Solid Films – 1976. – Vol. 37. – p. 241-248.
7. Reeson K.J. Fabrication of buried layers of SiO₂ and Si₃N₄ a using ion beam synthesis / K.J. Reeson // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. – 1987. – Vol. 19/20. – p. 269-278.
8. Reeson K.J. Buried layers of silicon oxy-nitride fabricated using ion beam synthesis / K.J. Reeson, P.L.F. Hemment // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. – 1988. – Vol. 32. – p. 427-432.
9. Hayashi T. Formation of abrupt interfaces between surface silicon and buried SiO₂ layers by very high dose of oxygen-ion implantation / T. Hayashi, H. Okamoto and Y. Homma // Jpn. J. Appl. Phys. 1980. – Vol. 19. – p. 1005-1006.
10. Грибковский Р.В. Кинетика накопления азота в кремнии при создании скрытых изолирующих слоев высокоинтенсивным ионным облучением / Р.В. Грибковский, Ф.Ф. Комаров, Е.В. Котов, А.П. Новиков, Т.Т. Самойлюк // Микроэлектроника – 1989. – т. 18. – с. 247-251.
11. Maydell-Ondrusz E.A. A model for the evolution of implanted oxygen profiles in silicon / E. A. Maydell-Ondrusz, L. H. Wilson // Thin Solid Films – 1984. – Vol. 114. – p. 357-366.
12. Качурин Г.А. Восходящая диффузия примеси при ионном облучении нагретого кремния: численное моделирование / Г.А. Качурин, Г.В. Гадияк, В.И. Шатров, И.Е.Тысченко // ФТП – 1992. – т. 26. – с. 1977-1982.
13. Narayan J. Atomic structure of ion implantation damage and process of amorphization in semiconductors / J. Narayan, D. Fathy, O. S. Oen, O. W. Holland // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1984. – Vol. 2. – p. 1303-1308.
14. Mitani K. Formation of interface bubbles in bonded silicon wafers: a thermodynamic model / K. Mitani, U.M. Gösele // Appl. Phys. A. – 1992. – Vol. 54. – p. 543-552.

15. Gerasimenko N.N. Inactivation of implanted impurities during buried Si₃N₄ layer formation / N.N. Gerasimenko, V.F. Stas, J.W. Corbett // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. – 1991. – Vol. 59/60. – p. 647-650.
16. Takeoka S. Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime / S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62. – p. 16820-16825.
17. Лейер А.Ф. Моделирование формирования нанопреципитатов в SiO₂, содержащем избыточный кремний / А.Ф. Лейер, Л.Н. Сафронов, Г.А. Качурин // ФТП – 1999. – т. 33. – с. 389-394.