

УДК 621.315.592

©1995 г.

О РОЛИ НЕОНА В ОБРАЗОВАНИИ МАГНИТНО-УПОРЯДОЧЕННЫХ СЛОЕВ В КРЕМНИИ ПРИ СВЕРХБОЛЬШИХ ДОЗАХ ОБЛУЧЕНИЯ

А.Ф.Хозлов, А.А.Ежевский, А.И.Машин, Д.А.Хозлов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603600, Нижний Новгород, Россия

(Получена 15 августа 1994 г. Принята к печати 16 января 1995 г.)

Обсуждается образование кремний-неонового решетчатого клатратного соединения в процессе облучения монокристаллического кремния ионами Ne^+ при сверхбольших дозах. Из экспериментов по эффузии неона и оже-спектров была рассчитана концентрация неона, которая оказалась близкой к плотности кристаллического неона. Были сделаны выводы о том, что образование и накопление дефектов вакансионного типа при облучении приводит сначала к аморфизации кремния, а затем к образованию устойчивого решетчатого клатратного соединения Si_xNe_y при заполнении пустот атомами неона в аморфном кремнии. На основе этой модели обсужден переход в ферромагнитное состояние спинов оборванных связей кремния при сверхбольших дозах облучения ионами неона.

Явление магнитного упорядочения в аморфных полупроводниках впервые было обнаружено при исследовании температурных зависимостей электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в тонких слоях кремния, аморфизованного путем бомбардировки ионами инертных газов [1]. Наблюдался переход аморфного кремния в ферромагнитное состояние при температурах θ_c ниже 140 К. При этом роль электронов недостроенной d - или f -оболочки магнитных атомов играют неспаренные электроны оборванных связей в аморфном кремнии. Позднее явление магнитного упорядочения в аморфных полупроводниках наблюдали также другие исследователи. В работе [2] отмечается наличие антиферромагнитного упорядочения большинства спинов при температурах ниже 8 К в пленках a -Si и a -Ge с концентрацией оборванных связей (неспаренных спинов) $N_s \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$, полученных различными способами. Магнитное упорядочение ферромагнитного типа обнаружено в аморфных пленках $Si_{1-x}Ge_x$ при температурах ниже 135 К [3] и в аморфном германии при $T \leq 170 \text{ К}$ [4]. При этом магнитное упорядочение наблюдалось как при изучении температурных зависимостей ЭПР [1-5], так и при исследовании поведения магнитной восприимчивости [2].

Концентрация неспаренных спинов N_s в аморфном кремнии (a -Si) сильно зависит от способа его получения, и обычно находится в интервале $10^{19} \div 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [6]. Однако при облучении кристаллического кремния ионами инертных газов дозами, значительно превышающими дозу аморфизации, в тонком приповерхностном слое она достигает значения $N_s \approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [1-6]; а в слоях a -Si, полученных методом высокочастотного разложения силана, — $N_s \lesssim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [5]. В работе [6] мы проследили за изменением типа магнитного упорядочения по мере роста концентрации неспаренных спинов. При низких концентрациях в a -Si и a -Ge упорядочения нет при всех исследованных температурах. Исключения составляют пленки аморфного кремния, полученные разложением силана ($N_s = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) и содержащие значительную концентрацию водорода. По мере увеличения плотности неспаренных спинов наблюдается переход к антиферромагнитному, а затем к ферромагнитному упорядочению. При этом ферромагнитное упорядочение в a -Si наблюдается только в пленках, полученных методом имплантации ионов инертных газов в кристаллический кремний. При этом слой кремния, подвергнутый бомбардировке ионами инертного газа с дозами, значительно превышающими дозу аморфизации, неоднороден по глубине [7,8], что приводит к ряду особенностей в поведении температурной зависимости проводимости и сигнала ЭПР, обусловленного оборванными связями.

До недавнего времени не обращалось внимание на поведение внедренных атомов инертных газов в слоях, подвергнутых облучению. Более того, считалось [9], что в аморфном кремнии, полученном имплантацией ионов неона в кристаллический кремний, атомы инертного газа покидали разупорядоченную область сразу после облучения. Однако более поздние исследования [10] показали, что в слоях a -Si:H, полученных разложением SiH_4 , облученных ионами Ne^+ , Ar^+ с энергией (120–130) кэВ, дозой $D = 10^{17} \text{ см}^{-2}$, внедренные атомы Ne и Ar испаряются только при температуре (900–1000) К, т. е. до этих температур диффузия Ne и Ar незначительна. Кристаллические включения инертных газов Ag, Kt, Xe наблюдались в металлах при облучении ионами в интервале энергий (0.6 ÷ 100) кэВ [11]. В работе [12] мы сообщили об образовании нового клатратного соединения включений — Si_xNe_y — при сверхбольших дозах облучения кремния неоном.

В настоящей работе предпринята попытка изучения роли имплантированного неона в формировании слоев аморфного кремния с аномально высокой плотностью оборванных связей и возникновением в них магнитного упорядочения.

Методика эксперимента и образцы

Для исследований использовались образцы монокристаллического Si марки БКЛ-1000, которые облучались ионами Ne^+ с различными дозами при плотности тока ионов $j \leq 10 \text{ мкА/см}^2$ при температурах 300 и 77 К.

Распределение атомов неона в слоях кремния исследованы с помощью оже-спектрометра РНИ-545. Кроме того, общее содержание неона определялось методом эффузии с помощью прибора KFA-ISI/ST.

Структурные исследования проводились на электронографе типа ЭГ-100М. Снимались электронограммы на отражение после каждого последовательного стравливания слоев a -Si толщиной порядка 100 \AA . Для удаления слоев a -Si применялась следующая методика. Образец a -Si окислялся путем кипячения в азотной кислоте в течение 5 мин. Полученный слой окисла (SiO_2) стравливался в плавиковой кислоте. Толщина удаленного таким образом слоя a -Si определялась путем взвешивания образца на микроаналитических весах после нескольких циклов. Установлено, что за один цикл такой обработки удалялся слой толщиной $(25 \div 30) \text{ \AA}$.

Спектры ЭПР записывались на трехсантиметровом гомодинном спектрометре в диапазоне температур $(54 \div 300 \text{ K})$. Регистрировалась первая производная линии поглощения. Одновременно с сигналом от образца записывался сигнал калиброванного эталона Mn^{2+} в MgO .

Результаты и их обсуждения

Мы исследовали температурную зависимость эффузии неона из образца, облученного при комнатной температуре с дозой 1.85×10^{17} ион/см² и хранившегося при комнатной температуре более года (рис. 1). Наблюдаются три хорошо выраженных пика, один из которых с максимумом, соответствующим $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, имеет наибольшую интенсивность. По интегральным интенсивностям этих пиков определено общее количество атомов неона, испаренных из образца в пересчете на единицу площади. Оно оказалось равным порядку $1.7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, что достаточно хорошо совпадает с дозой ($1.85 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$). Такое совпадение количества внедренного неона с количеством находящегося в образце свидетельствует о том, что неон остается в образце после облучения. Распределение неона в слое по глубине, полученное методом оже-спектроскопии, показано на рис. 2. Если оценить плотность неона, находящегося в слое с учетом данных, полученных методом эффузии, то нетрудно видеть, что она близка к плотности неона

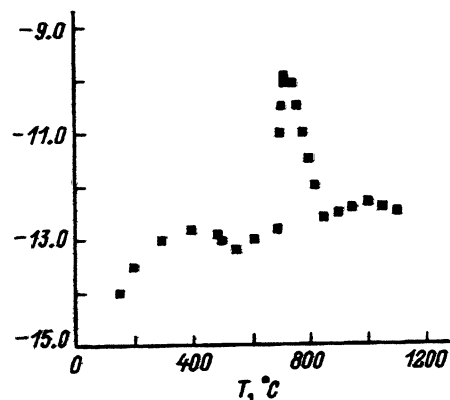


Рис. 1. Температурная зависимость эффузии неона из кремния, облученного ионами неона. Доза облучения — $1.85 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, энергия ионов — 40 кэВ, температура мишени — комнатная.

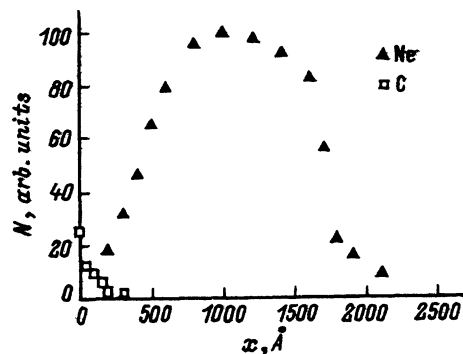


Рис. 2. Профили распределения примесных атомов в аморфном кремнии, полученном имплантацией неона. Энергия ионов — 70 кэВ, доза облучения — $1.85 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Результаты электронографических исследований кремния, облученного ионами неона дозой $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и энергией 40 кэВ, температура облучения 300 К

Толщина стравленного слоя d , Å	Характеристика рефлексов	Периоды структуры, Å
0	Диффузное гало	—
100	Точечные рефлексы, диффузное гало	—
200	”	—
300	”	5.16
400	Диффузное гало, слабые точечные рефлексы	5.16
500	Диффузное гало	—
600	Точечные рефлексы,	5.23
700	Четкие точечные рефлексы, диффузное гало	5.40
800	”	5.40
900	”	5.40
1100	”	5.40

в твердом состоянии $N_{\text{Ne}} = 2.2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, т.е. отличается лишь в 2 раза от плотности кристаллического неона. Если предположить, что неон замещает в микропорах аморфизованного кремния недостающие атомы Si, то плотность облученного кремния составит 0.86 плотности кристаллического Si, что согласуется с данными работы [13].

Слои кремния, полученные при дозах облучения, не очень сильно превышающих дозу аморфизации, были аморфизованы по всей глубине. При сверхбольших дозах имплантации более или порядка 10^{17} см^{-2} в глубине облученного слоя появились признаки кристалличности. Это иллюстрирует рис. 3, где приведена электронограмма, снятая с поверхности образца. В таблице приведены обобщенные результаты электронографических исследований образца, облученного неоном с дозой $D = 1.85 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Характер точечных рефлексов, расположенных периодически вдоль одной линии, дает возможность предположить, что наблюдаемая дифракция получается от плоскостей, расположенных параллельно друг другу с периодом, указанным в таблице. Как можно видеть из таблицы, структура слоя сильно неоднородна. Период, определенный из дифракционной картины, увеличивается по мере удаления от поверхности и приближается к значению, близкому к постоянной решетки кристаллического Si ($a = 5.43 \text{ Å}$).

Образование кристаллической структуры при сверхбольших дозах облучения, высокая плотность неона и оборванных связей кремния ($N_s \approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$) свидетельствуют о том, что атомы неона, заполняя пустоты в кремнии, наличие которых подтверждается высокой плотностью N_s , образуют с кремнием химическое соединение включения [12] — решетчатый клатрат Si_xNe_y . Между атомами неона («гостями»), а также неона и кремния («хозяевами») при высокой плотности



Рис. 3. Электронограмма, снятая на отражение с поверхности кремния, облученного ионами неона Ne^+ дозой $1.85 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, с энергией 40 кэВ после травливания слоя 900 Å.

неона возникает взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Между атомами кремния, по-видимому, в основном сохраняются ковалентные связи. Согласно литературным данным [14], решетчатые клатраты могут находиться только в кристаллическом состоянии, но решетка их будет термодинамически нестабильна, если она не заполнена строго определенным количеством атомов (молекул) «гостя». Из общих свойств таких соединений известно, что соотношение между атомами «гостя» и «хозяина» может быть нецелочисленным, т. е. не все полости «хозяина» заполнены атомами (молекулами) «гостя». В этом случае степень заполнения (ν) пустот определяется из следующего соотношения [15]:

$$\mu_\alpha - \mu_\beta = ZRT \ln \left[(1 - \nu) - \nu^2 U \right],$$

где $\mu_{\alpha, \beta}$ — химические потенциалы стабильной модификации (α) «хозяина» и метастабильной клатратной модификации (β); Z — число полостей на одного «гостя»; U — энергия взаимодействия «гость-гость». Из этого соотношения следует, что так как $0 < \nu < 1$, всегда существует разность химических потенциалов между модификациями α и β , и, следовательно, слой, подверженный ионной бомбардировке неоном, должен быть электрически сильно неоднородным. В работе [16] исследована послойная зависимость сопротивления R_β от толщины снятого слоя для эпитаксиальной пленки кремния, облученной ионами Ag^+ , дозой $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, с энергией $E = 50 \text{ кэВ}$. Действительно, облученный слой, как показано в работе [16], электрически неоднороден по глубине.

Мы уже отмечали выше, что характер рефлексов на электронограммах свидетельствует о возможном появлении слоистых структур. Поэтому нельзя исключить образование слоистых соединений Si_xNe_y . Это могут быть плоскостные структуры наподобие графитовых интеркалатов, в которых атомы инертного газа будут заполнять пустоты между плоскостями кремния. Но при этом должна существенно изменяться координация ближнего порядка решетки и электронной плотности от sp^3 - к sp^2 -типу гибридизации. Если же решетке кремния выгодней в основном сохранить тетраэдрическую координацию, то слоистая структура должна быть образована из слоев пространственно координированного кремния и плоскостей, образованных атомами инертного газа. По-видимому, кремний не может снова перекристаллизоваться в результате клатрации неона в структуру алмаза. Подтверждением этому могут быть данные о том, что ван-дер-ваальсовский радиус неона (1.66 \AA) значительно больше радиуса тетраэдрического междоузлия кремния (1.17 \AA). Поэтому такая пустота в кристаллической решетке кремния вряд ли может захватить атом инертного газа с образованием упорядоченного клатрата. По-видимому, интенсивное образование пор в решетке кремния через накопление дефектов вакансионного типа и заполнение их атомами инертного газа приводит при сверхбольших дозах облучения к образованию слоистых структур. На примере структуры графитового интеркалата можно попытаться оценить межплоскостное расстояние в структуре кремний-неонового клатрата. Как известно, межплоскостное расстояние в нормальной структуре графита составляет 3.35 \AA , постоянная решетки алмаза — 3.567 \AA .

Если считать, что отношение этих величин в кремнии будет приблизительно таким же, то межплоскостное расстояние в слоевой структуре кремния должно быть равным 5.10 \AA . Интеркаляция гостевых атомов, как известно, может несколько увеличить это расстояние. Таким образом, полученные электронографически периоды слоевых структур ($5.16 \div 5.40 \text{ \AA}$) могут быть расстояниями между плоскостями кремния в соединении Si_xNe_y .

Количество оборванных связей в кремнии при облучении определяется плотностью неспаренных спинов, измеряемых по сигналу ЭПР ($g = 2.0055$). Нами исследованы зависимости интенсивности сигнала ЭПР ($g = 2.0055$) от дозы облучения для слоев кремния, облученных при низких температурах подложки $T_{\text{sub}} = 77 \text{ K}$. Накопление дефектов при таком облучении происходит быстрее и доза аморфизации (D_a) уменьшается (рис. 4). Выше дозы аморфизации зависимость насыщения и число центров остается постоянным до дозы $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, а выше этой дозы вновь наблюдается увеличение N_{sl} и выход зависимости на более высокий уровень насыщения. В рамках предложенной выше модели образования соединения включения Si_xNe_y наличие двух разных уровней насыщения на зависимости $N_{sl}(D)$ обязано двум различным фазам: нижнее плато соответствует аморфной фазе кремния, а верхнее — соединению Si_xNe_y . Более высокая плотность оборванных связей в слое, насыщенном неоном, по сравнению с аморфным состоянием кремния является причиной наблюдаемого [1] перехода облученного слоя в ферромагнитное состояние. При этом переход в ферромагнитное состояние наблюдался нами как в образцах, облученных при комнатной температуре [1], так и при облучении при температуре 77 K .

Температурная зависимость обратной интенсивности сигнала ЭПР для образца, облученного дозой $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, показана на рис. 5. Как видно, переход в магнитно-упорядоченное состояние спинов ($\theta_C \approx 160 \text{ K}$) происходит при более высоких температурах по сравнению с наблюдаемыми нами в [1] для кремния, облученного при комнатной температуре ($\theta_C \approx 140 \text{ K}$).

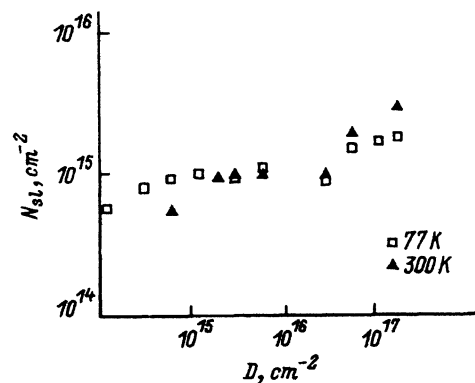


Рис. 4. Зависимость концентрации спинов в облученном слое N_{sl} от дозы облучения неоном D . Энергия ионов — 40 кэВ . Температура облучения — 70 и 300 K .

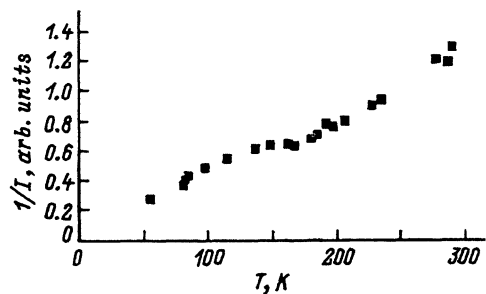


Рис. 5. Зависимость обратной интенсивности линии ЭПР от температуры.

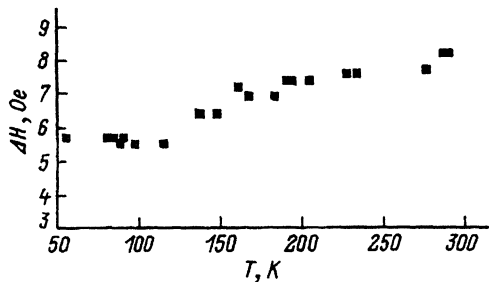


Рис. 6. Зависимость ширины линии ЭПР от температуры.

На рис. 6 представлена зависимость ширины линии ЭПР ΔH_{pp} от температуры. В области перехода в ферромагнитное состояние наблюдается излом кривой и ширина линии ΔH_{pp} для центров, не прошедших в ферромагнитное состояние, оказывается меньше, чем для центров выше точки упорядочения. Такая зависимость должна быть характерна для области перехода, так как роль диполь-дипольных взаимодействий, уширяющих линию, выше точки перехода должна возрастать по сравнению с обменным взаимодействием. Увеличение температуры перехода в ферромагнитное состояние с уменьшением температуры образца при облучении должно быть связано с увеличением локальной плотности спинов.

В интервале средних доз облучения ($D \simeq D_a$) из-за более быстрого оттока тепла из зоны упругих потерь энергии падающим ионом к термостату ($T_{th} = 77$ К) процессы накопления дефектов вакансионного типа происходят быстрее, чем при облучении образцов при комнатной температуре ($D_a^{77} < D_a^{300}$). В интервале сверхбольших доз, где существенными становятся процессы образования соединений включения, температура образца при облучении, вероятно, должна влиять на плотность спинов (оборванных связей кремния), а также на скорость образования решеточного клатрата. Однако процессы, происходящие в таких слоях при сверхвысоких дозах облучения до конца не понятны, по-видимому, необходимы дополнительные исследования их свойств, в частности более подробные структурные исследования. Очевидным является факт, что неон играет существенную роль в формировании слоев, претерпевающих переход в ферромагнитное состояние при температурах (140 ÷ 160) К.

Список литературы

- [1] А.Ф. Хохлов, П.В. Павлов. Письма в ЖЭТФ, **24**, 238 (1976).
- [2] S.J. Hadgens. Phys. Rev. B, **14**, 1547 (1976).
- [3] S. Hasegawa, S. Yazaki, T. Shimizu. Sol. St. Commun., **23**, 901 (1977).
- [4] Ф.Н. Буханько. ФТТ, **30**, 2854 (1988).
- [5] M.N. Brodsky, R.S. Title. AIP Conf. Proc., **31**, 97 (1976).
- [6] A.F. Khokhlov, A.I., A.I. Mashin, A.M. Satanin. Phys. St. Sol. (b), **105**, 129 (1981).
- [7] А.Ф. Хохлов, А.А. Ежовский, Е.С. Демидов, П.В. Павлов, Е.И. Зорин. В кн.: *Взаимодействие атомных частиц с твердым телом* (Харьков, Изд-во Харьк. ун-та, 1976) т. 2, с. 22.
- [8] Н.Н. Герасименко, А.В. Двуреченский, А.И. Машин, А.Ф. Хохлов. ФТП, **11**, 190 (1977).
- [9] О.Н. Горшков. Автореф. канд. дис. (Горький, 1980).
- [10] W. Beyer. In: *Tetrahedrally-Bonded Amorphous Semiconductors*, ed. by D. Adler, H. Fritzsche (N.Y., Plenum Press, 1985) p. 129.

- [11] А.М. Панеш. В сб.: *Конкурс научных работ памяти академика Г.А. Разумова* (Н. Новгород, 1994).
- [12] А.Ф. Хохлов, А.А. Ежевский, А.И. Машин, Д.А. Хохлов. ДАН, **339**, № 3 (1994).
- [13] М. Хаган. *Клапратные соединения включения* (М., Мир, 1966).
- [14] M.N. Brodsky, D. Kaplan, J.F. Zeigler. Appl. Phys. Lett., **21**, 305 (1972).
- [15] Г.М. Пауэлл. В кн.: *Нестехиометрические соединения* (М., Мир, 1971) с. 398.
- [16] А.И. Машин, Д.И. Тетельбаум, А.Ф. Хохлов. ФТП, **12**, 538 (1978).

Редактор Т.А. Полянская

On the role of neon in magnetic-ordered layer formation under superhigh irradiation doses in silicon

A.F. Khokhlov, A.A. Ezhevskii, A.I. Mashin, D.A. Khokhlov

State University, 603600 Nizhny Novgorod, Russia

Formation of a silicon-neon lattice clathrate compound during the ion irradiation of a silicon single crystal with Ne^+ ions has been discussed. Effusion of neon and Auger-electron spectra show that neon is retained by the sample. Concentration of neon atoms in the irradiated layer was calculated. The crystal phase was observed in the irradiated layer against the diffusion background from the amorphous silicon.
