

Эпитаксиальный рост гексагональных политипов кремния на сапфире

© Д.А. Павлов, А.В. Пирогов[†], Н.О. Кривулин, А.И. Бобров

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 23 мая 2014 г. Принята к печати 15 июня 2014 г.)

В структурах кремний на сапфире методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии обнаружено формирование монокристаллического гексагонального политипа кремния. Возникновение включений со структурой, отличной от структуры алмаза, связывается с образованием в кристаллической решетке кремния областей интенсивного двойникования и скоплений дефектов упаковки, формирующих собственную кристаллическую структуру. Проведенные исследования указывают на принадлежность данной модификации к политипу кремния 9R.

1. Введение

Наряду с алмазоподобным кремнием существует ряд его аллотропных форм. Особый интерес среди них, как наименее изученные, представляют вюрцитные или гексагональные модификации. Остается открытым вопрос об их физических свойствах, способах формирования и перспективах применения. Исследования фотолюминесценции указывают на возможность использования этих материалов в оптоэлектронике и создания светоизлучающих приборов, интегрированных в стандартную кремниевую технологию [1]. Одним из возможных путей получения вюрцитного кремния является применение ориентированных механических напряжений, воздействующих на атомную кристаллическую структуру классического алмазоподобного монокристалла [2]. Необходимо особо отметить, что до настоящего времени не существует технологического процесса контролируемого получения объемных монокристаллических объектов данного структурного типа.

В данной статье обсуждается возможность гетероэпитаксиального наращивания ультратонких слоев кремния с большой объемной долей гексагональной фазы на R-срезе сапфира. Из-за различий в кристаллической структуре кремния и сапфира такие полупроводниковые слои, как правило, содержат большое количество микродвойников и дефектов упаковки [3]. Их плотность зависит от ростовой технологии, и в большинстве случаев число дефектов стремятся свести к минимуму. Однако возможна и такая ситуация, когда при довольно большой плотности дефектов двойникования в эпитаксиально осажденном слое кремния они будут следовать непосредственно один за другим. В этом случае кремниевая кристаллическая решетка уже не может быть описана в терминах трехслойной плотнейшей упаковки. Из кубической она частично или полностью может превратиться в гексагональную. При этом строение энергетических зон такого материала, а также многие его свойства (в том числе электрофизические и оптические) будут значительно отличаться от свойств обычного алмазоподобного кремния. Таким образом, для достижения со-

ответствующего результата необходимо создать условия роста, при которых возможно формирование достаточно большой объемной доли этой гексагональной фазы кремния.

2. Методика эксперимента

Для получения слоев кремния на сапфире (КНС) использовался метод сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии. Создание структур КНС было реализовано на базе УВН-83П-I. Методика эксперимента подробно описана в работе [4].

Давление в ростовой камере во время эпитаксии не превышало $3 \cdot 10^{-7}$ Торр. Источником служил брусок кремния, который разогревался до температуры 1270–1350°C путем пропускания через него постоянного тока. Температура источника измерялась оптическим пирометром. Использовался источник кремния марки КДБ-0.02 размерами 0.5 мм × 2 мм × 90 мм. Пластина сапфира помещалась на танталовый нагреватель, который нагревался путем пропускания тока. Температура подложки контролировалась с помощью термопары Pt-Pt Ro.

В качестве подложки использовался сапфир с ориентацией (1102) (R-срез) производства ООО „Монокристалл“, г. Ставрополь.

Перед осаждением сапфировая подложка подвергалась термическому отжигу при температуре 1400°C в течение 30 мин. Температура роста варьировалась в пределах 550–650°C. Скорость осаждения составляла от 1.5 до 5 Å/с. Остановка процесса наращивания осуществлялась при помощи заслонки, находящейся между источником и подложкой.

Исследование выращенных таким образом КНС-слоев производилось на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100F (JEOL, Япония).

Приготовление поперечного среза структуры КНС было реализовано при помощи специальной оснастки (Gatan, США) по стандартной технологии, подробнее процесс препарирования образцов КНС описан в работах [6,7].

[†] E-mail: pirogov@phys.unn.ru

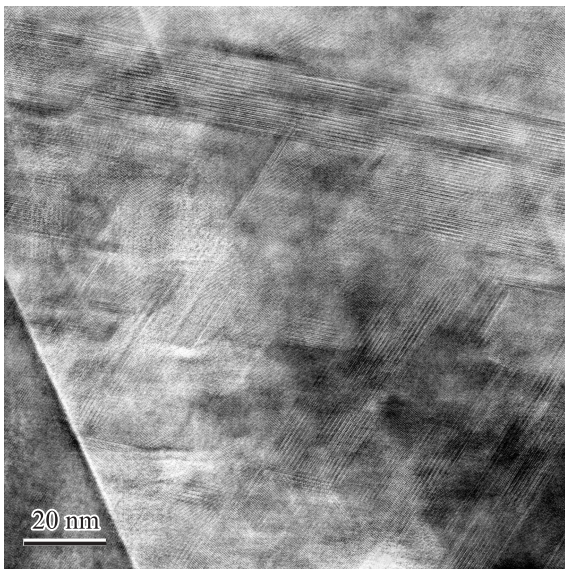


Рис. 1. Структура КНС с массивами дефектов двойникования.

3. Результаты и их обсуждение

Из данных электронографии следует, что наибольшая плотность дефектов двойникования в слоях кремния на сапфире наблюдается при температуре роста 600°C [8]. При понижении температуры роста до 500°C и ниже слои, как правило, получаются поликристаллическими и менее интересны с точки зрения поиска новой монокристаллической структурной модификации кремния. Повышение же температуры до $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$ ведет к резкому уменьшению плотности двойникования и соответственно улучшению алмазной структуры [7]. Таким образом, наибольший интерес с точки зрения поиска гексагональной фазы представляют слои КНС, выращенные при температурах в районе 600°C .

На рис. 1 приведен обзорный снимок поперечного сечения структуры, выращенной при соответствующих условиях. На снимке отчетливо видны массивы дефектов двойникования, формирующих гексагональную кристаллическую структуру.

Как было отмечено в работе [8], кристаллическая структура, состоящая из массивов дефектов двойникования, существенно отличается от структуры объемного монокристаллического материала.

В терминах плотнейших упаковок кремниевая гранцентрированная кубическая (ГЦК) кристаллическая решетка представляет собой трехслойную плотнейшую упаковку (в которой заполнена половина тетраэдрических пустот). Чередование слоев в такой структуре может быть символически записано в виде $\dots\text{ABCABCABCABC}\dots$. При наличии двойникового дефекта структура чередования слоев будет выглядеть как $\dots\text{ABCABC}\downarrow\text{BACBAC}\dots$, где стрелка отмечает положение двойниковой границы. В случае, если через некоторое количество слоев снова возникает еще один

двойниковый дефект, то порядок чередования плотноупакованных слоев опять станет первоначальным, и можно говорить о двойниковой прослойке.

На рис. 2 представлены области с прослойками алмазоподобного кремния, которые находятся между массивами дефектов двойникования, образующих один из политипов кремния.

Соответственно, если дефекты упаковки идут один за другим, образуя массив, то возникает ситуация, способствующая формированию одного из политипов кремния, содержащих как кубическую, так и гексагональную кристаллическую решетку (рис. 3).

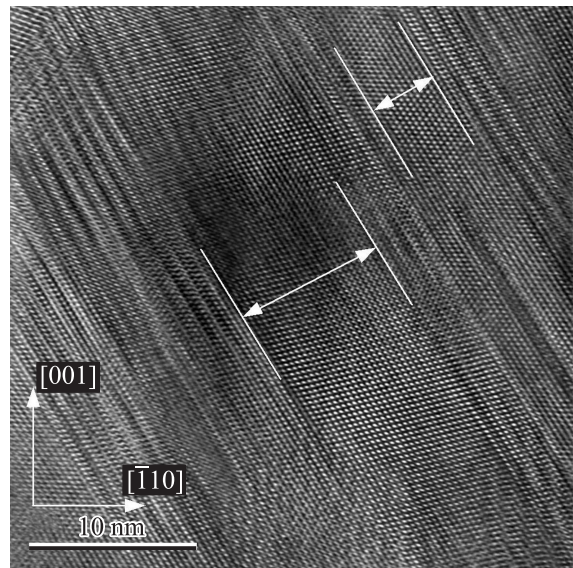


Рис. 2. Прослойки обычного алмазоподобного кремния в структуре КНС.

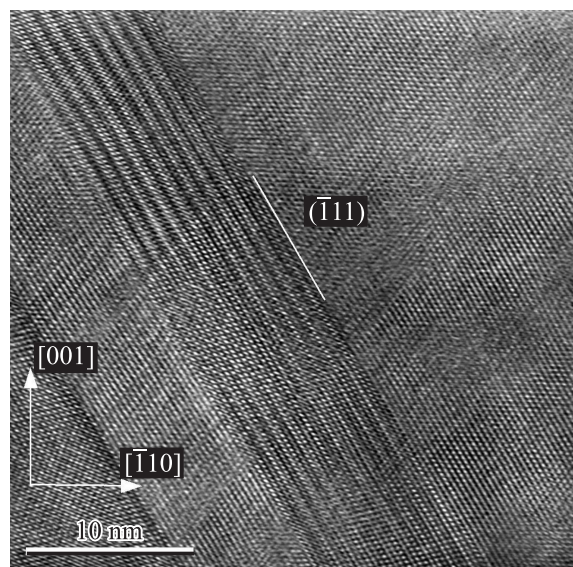


Рис. 3. Массив дефектов двойникования, образующий политип кремния.

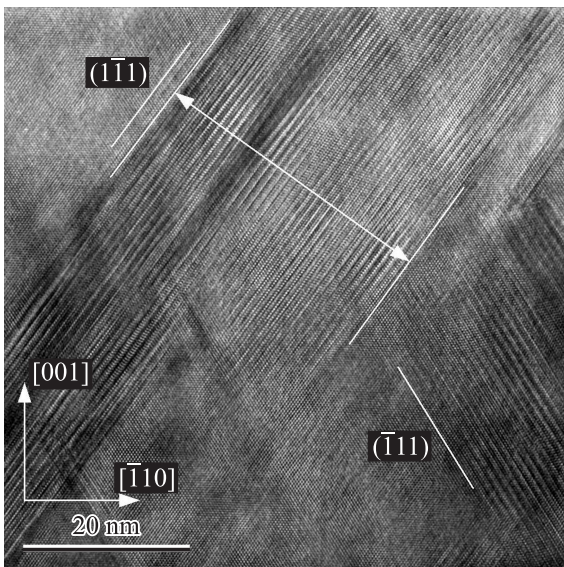


Рис. 4. Обширные области образования политипа кремния 9R по плотноупакованным направлениям типа $[111]$.

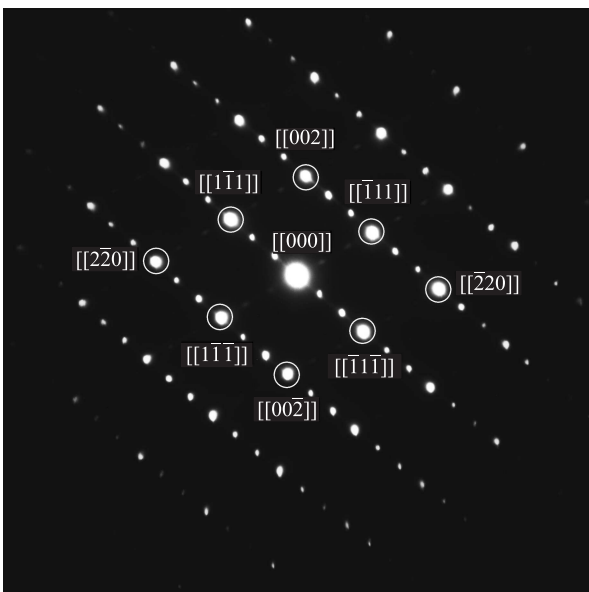


Рис. 5. Дифракционная картина в области скопления дефектов двойникования, образующих политип кремния 9R.

В работе [9] описано несколько политипов алмаза, содержащих одновременно гексагональную и кубическую упаковки. Элементарная ячейка одного из таких политипов кремния 9R состоит из 3 чередующихся периодов, каждый из которых состоит из одного фрагмента кубической упаковки и двух фрагментов гексагональной упаковки: $(hkh)_3$. Последовательность упаковки может быть описана так же как ...АВАСАСВСВ... Доля гексагональности данного политипа равна 66.66%.

Согласно микроскопическим исследованиям и сопоставлению снимков высокого разрешения и дифракцион-

ных картин, представленных в работе [10], есть основания утверждать, что именно политип 9R наблюдается в системе КНС. На рис. 4 показана обширная область массивов дефектов двойникования, формирующих политип кремния 9R.

Данные массивы возникают строго вдоль направлений типа $[111]$, что говорит об ориентированном росте данного политипа кремния.

На рис. 5 изображена дифракционная картина области, содержащей политип кремния 9R. На данном рисунке проиндексированы рефлексы обычного алмазоподобного кремния и между ними отчетливо видны рефлексы, соответствующие макропериоду структуры. Данный период в 3 раза больше межплоскостного расстояния кремния в том же направлении и составляет 0.94 ± 0.02 нм. Симметрия дифракционной картины также указывает на принадлежность структуры к политипу кремния 9R [10].

Анализ снимков высокого разрешения позволяет оценить объемную долю политипа кремния 9R исходя из определения соотношения областей, соответствующих обычному алмазоподобному кремнию и гексагональному политипу. Наибольшая плотность политипа кремния 9R наблюдается вблизи гетерограницы в толщине слоя порядка 100–150 нм, затем происходит его спад. Оценка объемной доли указывает на то, что более 50% объема материала вблизи гетерограницы оказывается занято гексагональной модификацией.

Повторные исследования одного из таких образцов, пролежавшего в течение года в атмосфере (на воздухе), показали, что области, содержавшие гексагональный политип кремния, в значительно меньшей степени подвержены окислению. Этот факт может быть объяснен тем, что в алмазоподобном кремнии, характеризующемся трехслойной плотнейшей упаковкой, присутствуют как октаэдрические, так и тетраэдрические пустоты, что упрощает диффузию кислорода и окисление структуры. В случае же образования гексагонального политипа кремния более крупных по размеру октаэдрических пустот в нем становится существенно меньше. В результате диффузия кислорода в гексагональном политипе кремния оказывается ниже, нежели в его кубической аллотропной форме.

4. Заключение

В гетероэпитаксиальных слоях кремния на сапфире, осажденных при пониженной температуре (600°C), более чем 50% объема материала в толщине слоя порядка 100–150 нм вблизи гетерограницы оказывается занято гексагональной модификацией. Проведенные исследования указывают на принадлежность данной модификации к политипу кремния 9R. Это обстоятельство можно использовать как некий технологический прием, позволяющий существенным образом изменять свойства кремния. По существу здесь мы имеем дело с совершенно иной анизотропной атомной структурой и с совершенно новым, малоизученным полупроводниковым материалом.

Список литературы

- [1] J. Bandet, B. Despax, M. Caumont. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35** (3), 239 (2002).
- [2] И.М. Шмытько, А.Н. Изотов, Н.С. Афоникова, С. Виейра, Г. Рубио. *ФТТ*, **40** (4), 746 (1998).
- [3] M.E. Twig, E.D. Richmond, J.G. Pellegrino. *Appl. Phys. Lett.*, **54** (18), 1766 (1989).
- [4] П.А. Шиляев, Д.А. Павлов, Е.В. Коротков, М.В. Треушников. *Матер. электрон. техн.*, № 2, 62 (2008).
- [5] Н.О. Кривулин, Д.А. Павлов, П.А. Шиляев, Е.В. Коротков, В.А. Гладышева, А.И. Бобров. *Вестн. ННГУ*, № 3, 30 (2012).
- [6] Д.А. Павлов, П.А. Шиляев, Е.В. Коротков, Н.О. Кривулин, А.И. Бобров. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **76** (9), 1115 (2012).
- [7] Д.А. Павлов, П.А. Шиляев, Е.В. Коротков, Н.О. Кривулин, А.В. Нежданов, С.М. Планкина, Е.А. Питиримова, М.В. Ромашова. *Матер. электрон. техн.*, № 4, 44 (2010).
- [8] Д.А. Павлов, П.А. Шиляев, Н.О. Кривулин, А.И. Бобров, А.В. Пирогов. *Вестн. ННГУ*, № 4 (1), 38 (2013).
- [9] B. Wen, J. Zhao, M.J. Bucknum, P. Yao, T. Li. *Diamond Relat. Mater.*, **17**, 356 (2008).
- [10] H. Cerva. *J. Mater. Res.*, **6** (11), 2324 (1991).

Редактор Т.А. Полянская

The epitaxial growth of hexagonal polytypes of silicon on sapphire

D.A. Pavlov, A.V. Pirogov, N.O. Krivulin, A.I. Bobrov

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,
603950 Nizhni Novgorod, Russia

Abstract In the structures of silicon-on-sapphire single-crystal silicon hexagonal polytype was founded by the high-resolution transmission electron microscopy. Inclusions of non-diamond-silicon are formed due to the accumulation of twinning defects, which form their own crystalline lattice. This structure modification of silicon was defined like polytype 9R.