

**Влияние облучения ионами различной природы на люминесцентные свойства оксидных структур с нанокристаллов кремния**

© 2012 г. Д.С. Королев, А.Н. Михайлов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
dmkorolev@mail.ru

В работе приводятся результаты исследований по формированию нанокристаллов кремния в оксидных матрицах и модификации их свойств путем дополнительного ионного облучения примесями, которые проявляют электронные свойства, образуют кластеры и проявляют эффекты сенсбилизации излучения.

*Ключевые слова:* ионная имплантация, нанокристаллы, кремний, диоксид кремния, эрбий, легирование, высокотемпературный отжиг.

В настоящее время перед современной наноэлектроникой стоит задача разработки технологии, которая позволит в едином производственном цикле создавать наноструктуры для различных применений. Одной из хорошо себя зарекомендовавших технологий современной электронной техники является ионная имплантация (ИИ) – метод контролируемого внедрения ионов химических веществ в твердые тела [1]. При взаимодействии с атомами твердого тела, ионы испытывают многократное рассеивание, теряют энергию и останавливаются на некоторой глубине (порядка 0.01 – 1 мкм). Эта технология наиболее воспроизводимая, «чистая» и совместимая с современной электроникой. Также одним из ее преимуществ является возможность изменения концентрации атомов в широких пределах (путем варьирования дозы имплантируемых ионов), и возможность регулировки глубины проникновения (путем выбора энергии ионов). На настоящий момент эта технология широко используется в полупроводниковой технике и металлургии для легирования материалов с целью придания им требуемых свойств. Однако, ее возможности гораздо шире. Уже сейчас ионно-лучевой синтез, включающий в себя непосредственно имплантацию и пострадиационный отжиг – один из наиболее распространенных способов формирования нанокристаллов (квантовых точек) полупроводников и металлов. Рассмотрим этот процесс подробнее на примере формирования нанокристаллов (НК) кремния в матрице диоксида кремния.

Имплантация ионов Si представляет собой первый этап ионно-лучевого синтеза (рис. 1). В результате формируется слой пересыщенного твердого раствора  $\text{SiO}_2:\text{Si}$  [2]. Последующий высокотемпературный отжиг (1000 °С и более) приводит к фазовому переходу I рода и выделению в растворе включений новой фазы – нанокристаллического кремния.

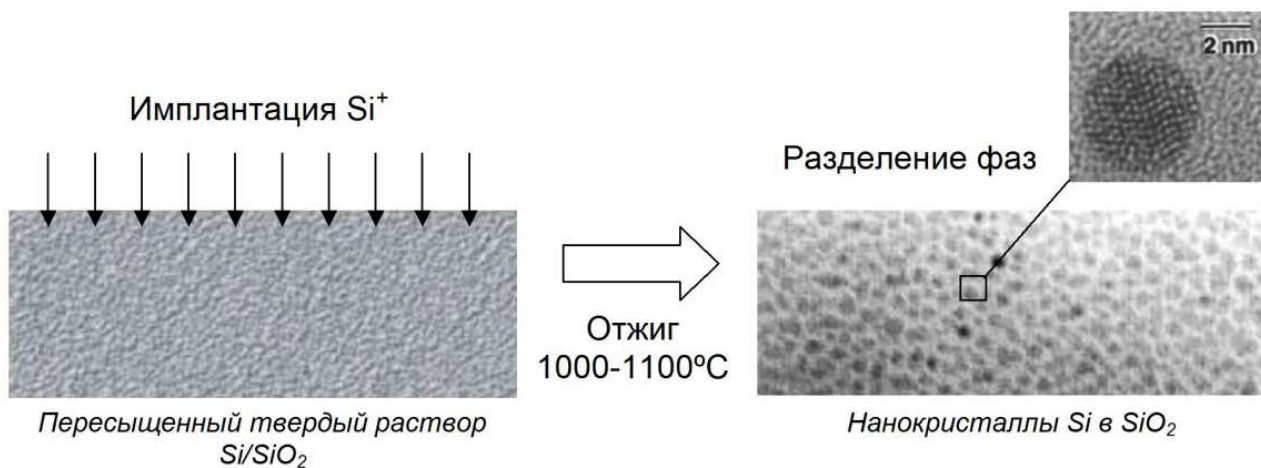


Рис. 1. Схема ионно-лучевого синтеза нанокристаллов кремния в SiO<sub>2</sub>.

Процесс формирования НК Si в общем случае включает стадии гомогенного зародышеобразования (зародышами служат комплексы из двух атомов кремния), роста зародышей за счет диффузионного стока атомов кремния из окружающего твердого раствора и коалесценции. Последняя стадия наиболее ярко проявляется в случае больших концентраций избыточного кремния (более 10 ат.%) и заключается в распаде малых и росте больших включений Si, который термодинамически более выгоден. При оптимальном режиме синтеза (концентрация внедренного Si ~ 10 ат.%, температура отжига – 1100 °C) на глубине среднепроецированного пробега ионов формируется массив НК Si сферической формы со средним диаметром 3-5 нм и поверхностной плотностью порядка  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Хотя рост НК практически завершается уже в течение первых минут отжига, используются времена термообработки в интервале 0,5-2 часа для отжига дефектов на границе раздела НК с матрицей, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации.

Результатом ионно-лучевого синтеза является массив НК Si со средним размером 2-5 нм, локализованных в приповерхностном слое оксидной матрицы. Создание НК Si позволяет снять важнейшее ограничение массивного кремния – его непрямозонность, которая сильно ограничивает его применение в оптоэлектронике. При уменьшении размеров до единиц нанометров энергетическая структура «спрямляется», и становятся возможными прямые излучательные переходы с длиной волны ~ 750 нм. Однако, после формирования светоизлучающих НК Si возможна модификация свойств полученных структур для конкретных применений. Технология ИИ позволяет контролируемо управлять свойствами НК Si путем дополнительного внедрения ионов с заданной массой и химической природой, которые определяют степень и характер радиационного повреждения [3], а также возможность легирования и дополнительного фазообразования в облученных слоях. Нашей целью было исследование влияния внедрения ионов относительно легких (P, Ar) и тяжелых (Zr, Er, Au) элементов на оптические свойства слоев SiO<sub>2</sub> с ионно-синтезированными НК Si.

В нашей работе исходные массивы НК Si были сформированы путем отжига при 900-1100 °С в нейтральной атмосфере слоев SiO<sub>2</sub>, имплантированных Si<sup>+</sup> с энергией 40 кэВ и дозой 4·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>. Затем они подвергались облучению ионами P<sup>+</sup> и Ar<sup>+</sup> с энергией 40 кэВ и ионами Au, Zr и Er при ускоряющем напряжении 80 кВ. Дозы ионов в интервале от 1·10<sup>12</sup> до 2·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> обеспечивали последовательное накопление радиационных дефектов и аморфизацию НК, а после отжига при 700-1100 °С – проявление электрической природы примеси (в случае P), формирование металлических НК (в случае Zr и Au), а также активацию светоизлучающих центров в оксидной матрице (в случае Er).

Начнем обсуждение с рассмотрения спектров фотолюминесценции (ФЛ) до и после отжига при температуре 1100 °С массива нанокристаллов Si в матрице SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>:nc-Si), облученного ионами Au с различными дозами (рис. 2).

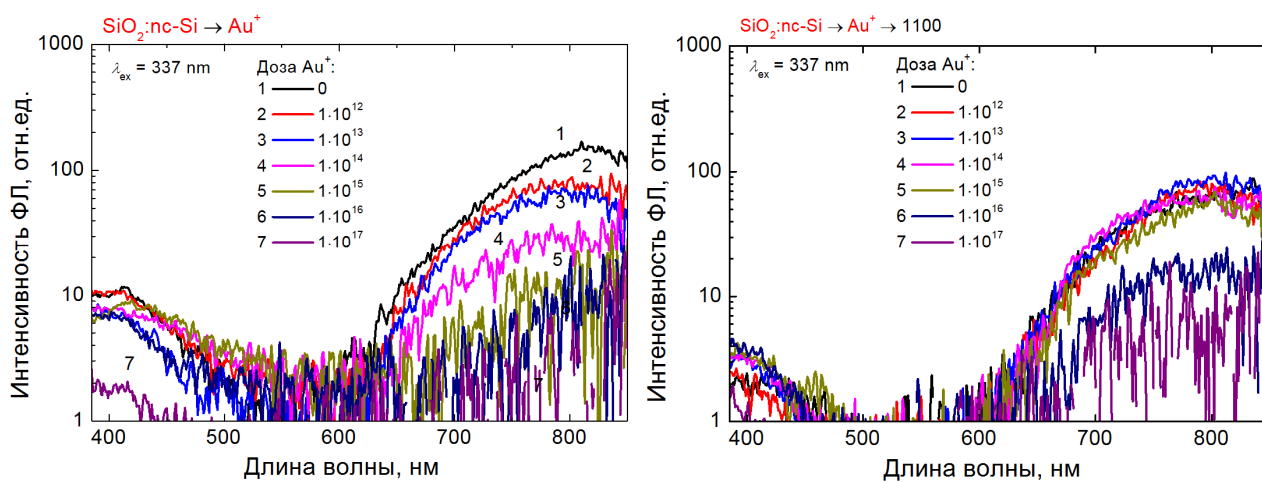


Рис. 2. Спектры ФЛ системы SiO<sub>2</sub>:nc-Si, облученной ионами Au с различными дозами до (слева) и после (справа) отжига при температуре 1100 °С.

Из спектров ФЛ видно, что без дополнительного облучения структуры проявляют типичную ФЛ от НК Si в области 750 нм. После облучения ионами Au наблюдается гашение ФЛ, причем оно выражено тем сильнее, чем выше доза имплантируемых ионов. Действительно, с увеличением дозы растет количество радиационных повреждений, а из литературы известно [3], что даже единичный ион, попавший в НК Si, способен полностью погасить излучение от этого НК. Однако, после высокотемпературного отжига наблюдается частичное восстановление интенсивности ФЛ от НК Si. Это связано с тем, что при высоких температурах происходит частичная рекристаллизация НК Si, аморфизованных в результате имплантации. В случае внедрения ионов Er и Zr картина качественно такая же, поэтому их спектры ФЛ не приведены. Из экспериментов по оптическому поглощению установлено, что металлические кластеры формируются уже непосредственно после имплантации, а после отжига их количество увеличивается. Таким образом, установлено, что в едином технологическом цикле можно формировать структуры, содержащие в одной матрице как

люминесцирующие НК Si, так и оптически активные кластеры металлов, которые можно использовать в многофункциональных приборах оптоэлектроники.

В случае имплантации ионов Er в массив НК Si ситуация несколько иная. Из данных оптического пропускания (не приведены) было выяснено, что формирование кластеров Er не происходит. Однако, из литературы известен эффект сенсibilизации излучения ионов Er [4], который связан с преимущественной передачей энергии от НК Si к ионам Er. Люминесценция, связанная с НК Si гаснет, но при этом появляется люминесценция на длине волны 1.54 мкм, связанная с излучением Er. Как видно из рис. 3, с увеличением концентрации ионов эрбия происходит усиление люминесценции в области 1.54 мкм, связанной с излучением ионов Er, и одновременное ослабление ФЛ от НК Si в области 750 нм, причем оптимальными являются дозы Er  $10^{15}$ - $10^{16}$   $\text{см}^{-2}$ . Это позволяет сделать вывод о сенсibilизации ионов Er при их имплантации в слой с НК Si

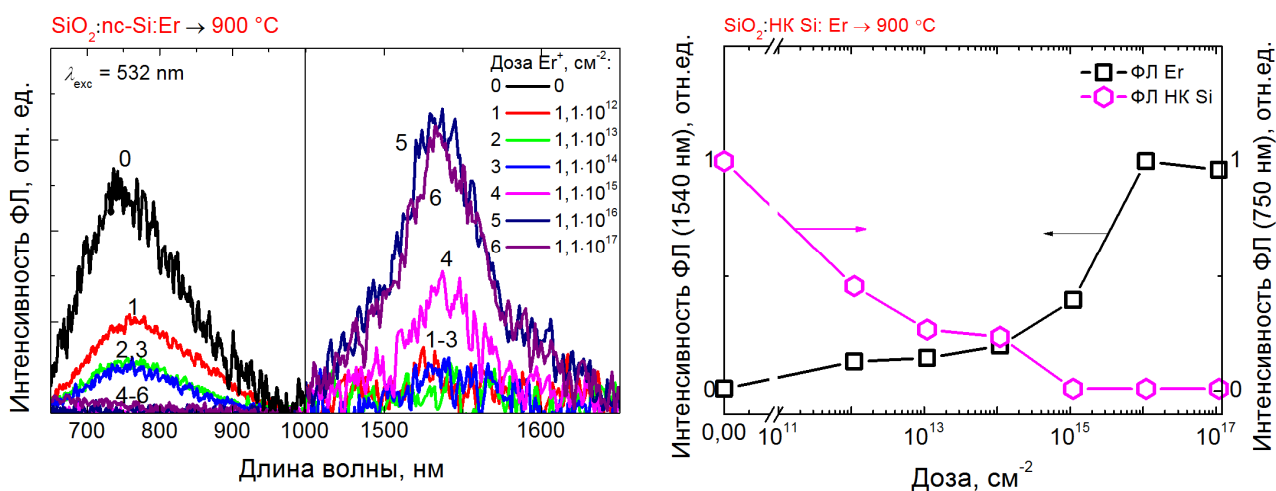


Рис. 3. Спектры ФЛ массивов НК Si, облученных ионами эрбия с различной дозой (слева) и дозовая зависимость интенсивности ФЛ (справа).

Рассмотрим, как дополнительная ионно-лучевая обработка (состоящая в облучении ионами электрически активных (P) и неактивных (Ar) примесей с последующим отжигом) влияет на процесс сенсibilизации Er нанокластерами Si. Люминесценция от НК Si практически полностью исчезает после имплантации ионов P<sup>+</sup> и Ar<sup>+</sup>, поэтому перейдем к рассмотрению влияния имплантированной примеси на излучение на длине волны 1540 нм, характерной для центров Er. Как видно из рис. 4, при отжиге слоев, сформированных при 900 °C и облученных ионами P<sup>+</sup>, дозовая зависимость интенсивности ФЛ при 1540 нм проявляет немонотонный характер. Наблюдается относительное увеличение интенсивности при дозах  $2 \cdot 10^{15}$   $\text{см}^{-2}$ , а при дальнейшем увеличении дозы примеси, в случае формирования кристаллических НК Si при 1000 °C и 1100 °C, тоже наблюдается, но лишь на фоне общего спада ФЛ с ростом дозы. Таким образом, в случае формирования преимущественно аморфных НК при 900 °C, легирование P при оптимальных дозах приводит к заметному

усилению интенсивности ФЛ эрбия. При облучении  $\text{Ag}^+$  наблюдается лишь ослабление ФЛ Er; колебания интенсивности в зависимости от дозы не носят регулярного характера

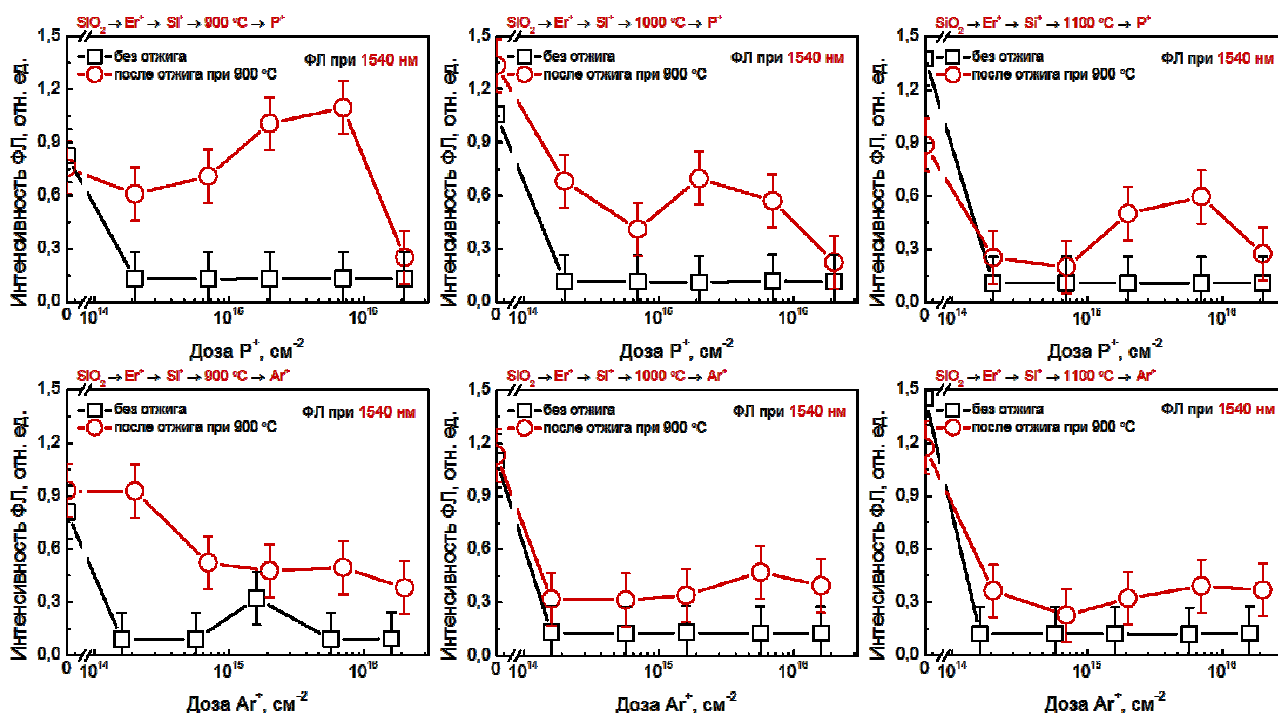


Рис.. 4. Интенсивность ФЛ при 1540 нм после имплантации  $\text{P}^+$  и  $\text{Ag}^+$  и отжига при температурах 900-1100 °С.

В результате показано, что при имплантации ионов Au и Zr в оксидные слои с нанокристаллами кремния образуются металлические кластеры, а при имплантации ионов Er получено излучение при 1,54 мкм за счет эффекта сенсibilизации. Достигнуто усиление интенсивности ФЛ, связанной с излучательными переходами в центрах эрбия в слоях  $\text{SiO}_2$  с нанокластерами Si при легировании фосфором, что обусловлено повышением эффективности передачи энергии от нанокластеров за счет проявления электронных / пассивирующих свойств легирующей примеси

#### Список литературы

1. Зорин Е. И., Павлов П. В., Тетельбаум Д. И. Ионное легирование полупроводников. М.: Энергия, 1975, 195 с.
2. Фотолюминесценция слоев диоксида кремния с ионно-синтезированными нанокристаллами кремния: описание лабораторной работы / Сост. А.Н. Михайлов, М.О. Марычев, Д.И. Тетельбаум. – Н. Новгород: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2010, 22 с.
3. Влияние интенсивности торможения ионов на дефектообразование при имплантации в нанокристаллы кремния / Г.А. Качурин, С.Г. Черкова, Д.В. Марин, А.К. Гутаковский, А.Г. Черков, В.А. Володин // ФТП. – 2008. – Т.42, №9. – С.1145-1149.
4. Role of the energy transfer in the optical properties of undoped and Er-doped interacting Si nanocrystals / F. Priolo, G. Franzo, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Iacona, A. Irrera // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol.89, №1. – P.264-272.