

Свойства наноструктур $\text{Al}_2\text{O}_3:nc\text{-Si}$, сформированных путем ионной имплантации кремния в сапфир и аморфные пленки оксида алюминия

© Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.В. Ершов, Е.А. Питиримова, С.М. Планкина, В.Н. Смирнов, А.И. Ковалев*, R. Turan**, S. Yerci**, T.G. Finstad***, S. Foss***

Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

* Научно-техническое внедренческое предприятие „Поверхность“,
Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина,
Москва, Россия

** Middle East Technical University,
Ankara, Turkey

*** University of Oslo,
Blindern, Norway

E-mail: tetelbaum@phys.unn.ru

(Поступила в Редакцию 6 марта 2008 г.
В окончательной редакции 9 июня 2008 г.)

Методами фотолюминесценции, инфракрасной Фурье-спектроскопии, рамановского рассеяния, просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов исследованы люминесцентные, оптические и структурные свойства слоев оксида алюминия (сапфира и нанесенных на кремний пленок Al_2O_3), подвергнутых ионной имплантации Si^+ с целью создания нанокристаллов кремния. Установлено, что при высокотемпературном отжиге имплантированных большими дозами образцов в обоих случаях формируются нанокристаллы кремния, однако их люминесцентные свойства существенным образом зависят от типа исходной матрицы — в пленках Al_2O_3 нанокристаллы излучают в типичной для квантовых точек Si области (700–850 nm), а в сапфире такая фотолюминесценция отсутствует. Выявленное различие интерпретируется как следствие локальных механических напряжений, возникающих в системе нанокристалл/сапфир и приводящих к разрыву химических связей на границе этих фаз, тогда как в пленках Al_2O_3 механические напряжения релаксируют.

Работа частично выполнена в рамках проектов FP6 SEMINANO (контракт NMP4-CT-2004-505285), Минобрнауки РФ (РНП 2.1.1.4022, 2.2.2.2.4737, 2.2.2.3.10002), CRDF (BRHE REC-001, Y4-P-01-05), РФФИ (05-02-16762) и поддержана грантом Президента РФ (МК-3877.2007.2).

PACS: 78.55.Qr, 61.82.Rx, 68.55.Ln, 85.40.Ry, 78.55.Ap, 78.55.Qr, 78.30.Am, 68.37.Lp

1. Введение

В последние годы все большее внимание уделяется исследованию наноматериалов на основе кремния, перспективных с точки зрения создания нового поколения опто- и наноэлектронных приборов, таких как светодиоды, лазеры и элементы памяти [1,2]. Интеграция электронных и оптических функций в рамках кремниевой планарной технологии позволила бы осуществить качественный скачок в развитии электронной техники.

Плохие люминесцентные свойства массивного кремния, связанные с его непрямозонностью, мешают созданию на его основе эффективных светоизлучателей, что ограничивает применение Si в оптоэлектронике, в отличие от традиционной микроэлектроники, в которой кремний занимает доминирующее положение. Один из наиболее удачных путей решения данной проблемы — формирование нанокристаллов (НК) Si в широкозонных диэлектрических матрицах. НК Si обладают интенсивной люминесценцией, причем не только в ИК- но и в

видимом (красном) диапазоне спектра. Это обусловлено квантово-размерным эффектом, позволяющим увеличивать эффективную ширину запрещенной зоны и повышать вероятность излучательной рекомбинации.

Наибольшее внимание исследователей привлекает система НК кремния в матрице диоксида кремния ($\text{SiO}_2:nc\text{-Si}$), формируемая при высокотемпературном распаде пересыщенного твердого раствора $\text{SiO}_2:\text{Si}$ [3–5]. Лидирующие позиции среди методов создания такой системы занимает ионная имплантация, которая хорошо совместима с современной планарной технологией микроэлектроники. Гораздо в меньшей степени изучены свойства других наноконпозиций, содержащих НК Si.

Важным фактором, определяющим свойства НК Si, является совокупность свойств диэлектрической матрицы, в которой эти НК синтезируются. С фундаментальной точки зрения важно проследить, как изменение состава или типа матрицы влияет на закономерности формирования и свойства НК. Кроме того, комбинируя специфические свойства матрицы и НК Si, можно

расширить функциональные возможности создаваемых наноматериалов.

Использование в качестве матрицы оксида алюминия Al_2O_3 в виде сапфира или аморфных пленок представляет в этом отношении особый интерес. Пластины монокристаллического сапфира успешно применяются при изготовлении структур типа кремний-на-сапфире, обладающих существенными преимуществами, например, радиационной стойкостью. Аморфные пленки Al_2O_3 благодаря высокой диэлектрической проницаемости рассматриваются в качестве одного из вариантов замены оксида кремния при формировании сверхтонких подзатворных диэлектрических слоев в технологии структур металл-окисел-полупроводник [6]. Вместе с тем зонная структура системы $Al_2O_3:nc-Si$ благоприятна для реализации квантово-размерного эффекта.

Работы, посвященные изучению системы $Al_2O_3:nc-Si$, немногочисленны. Для формирования НК Si в аморфных и кристаллических слоях Al_2O_3 использовались методы ионной имплантации [7–11], лазерной абляции [12,13], совместного осаждения [14,15] с последующим отжигом при температурах 300–1100°C. Установлено, что отжиг твердого раствора $Al_2O_3:Si$ приводит к его распаду и формированию наноразмерных кристаллитов Si, что было экспериментально зафиксировано методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции [7–10]. При отжигах до 900°C матрица Al_2O_3 остается аморфной, а при более высоких температурах в случае ионной имплантации Si в сапфир происходит рекристаллизация облученного слоя, при этом НК Si ориентируются относительно матрицы [7–10]. Однако в литературе отсутствуют сведения о сравнительном исследовании (в идентичных условиях) процесса ионного синтеза и свойств системы $Al_2O_3:nc-Si$ для разных форм оксида, что не позволяет судить о роли исходного состояния материала матрицы. Этот вопрос наиболее интересен с точки зрения возможности получения систем $Al_2O_3:nc-Si$, обладающих люминесценцией, свойственной НК Si.

В настоящей работе проведено комплексное исследование люминесцентных, оптических свойств и структуры слоев, полученных путем ионной имплантации кремния в пластины сапфира и нанесенные на кремний аморфные пленки Al_2O_3 . Доза ионов Si^+ и температура отжига варьировались в широких диапазонах. Прослежена эволюция спектров фотолюминесценции (ФЛ), связанных как с дефектами матрицы, так и с формированием НК Si.

2. Методика

В качестве исходного оксида алюминия использовались пластины монокристаллического сапфира $\alpha-Al_2O_3$ с ориентацией (0001) и аморфные пленки Al_2O_3 толщиной 300 nm на подложках кремния (110) марки БКЭФ-15. Пленки осаждались путем электронно-

лучевого испарения в вакууме холоднопрессованных таблеток Al_2O_3 (ТУ 6-09-426-75) на модернизированной серийной установке ВУ-1А. Имплантация ионов Si^+ с энергией 100 keV и дозами в интервале $5 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ проводилась на установке ИЛУ-200. Средний проецированный пробег ионов Si^+ в Al_2O_3 , согласно расчету по программе TRIM [16], составляет $\sim 95 \text{ nm}$. Температура образцов во время облучения при максимальной используемой плотности тока $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ не превышала 50°C. Последующий отжиг осуществлялся в потоке осушенного азота в течение 2 h при температурах от 500 до 1100°C.

ФЛ измерялась при комнатной температуре в диапазоне длин волн 350–900 nm с использованием монохроматора SP-150 (Stanford Research Systems) и фотомножителя R928 (Hamamatsu) при возбуждении импульсным азотным лазером на длине волны 337 nm. Исследования методом ИК Фурье-спектроскопии производились на спектрометре Varian DigiLab FTS-7000 со спектральным разрешением 4 cm^{-1} . Спектры рамановского рассеяния измерялись на комплексе LabRam Confocal micro-Raman (Jobin Yvon) при возбуждении гелий-неоновым лазером на длине волны 632.8 nm. Рассеянное излучение регистрировалось CCD-камерой в геометрии обратного рассеяния. Дифракция электронов на отражение осуществлялась на приборе ЭМР-102 при ускоряющем напряжении 50 kV. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии поперечного скола проводились на микроскопе TEM JEOL 2010F при энергии 200 kV. Для регистрации дифракции электронов в этом случае пучок фокусировался на область с диаметром $\sim 100 \text{ nm}$.

3. Результаты и их обсуждение

Измерения ФЛ в диапазоне 350–900 nm при комнатной температуре проводились на всех этапах имплантации и отжига. На рис. 1, *a, b* приведены спектры ФЛ образцов сапфира и аморфных пленок Al_2O_3 , подвергнутых имплантации Si^+ с дозой $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ и последующему отжигу при различных температурах. Рассмотрим сначала ФЛ в коротковолновой области 400–500 nm. Полоса ФЛ при $\sim 400 \text{ nm}$ связана с кислороддефицитными центрами (КДЦ), представляющими собой вакансию кислорода, захватившую два электрона (*F*-центр) [17]. Полоса при $\sim 500 \text{ nm}$ обусловлена агрегацией этих дефектов и формированием *F*₂-центров — кислородных дивакансий [17].

Из рис. 1 видно, что поведение указанных центров при имплантации Si^+ и отжиге для сапфира и пленок Al_2O_3 имеет как общие, так и различные черты. Во-первых, указанные полосы сильнее выражены в случае пленок. Это, по-видимому, связано с большим дефицитом кислорода по сравнению с сапфиром, что обусловлено спецификой метода их получения. Во-вторых, в пленках в отличие от сапфира имплантация не

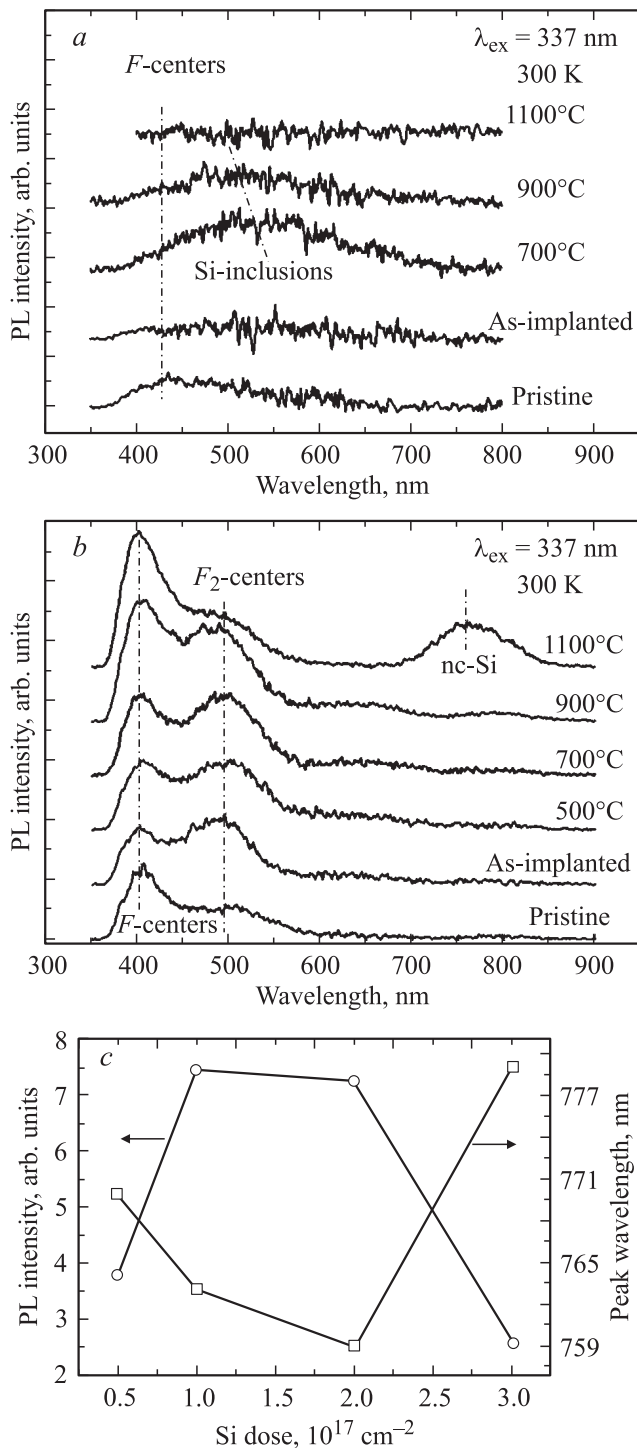


Рис. 1. Влияние имплантации Si^+ ($1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) и последующего отжига на спектр ФЛ сапфира (a) и аморфной пленки Al_2O_3 (b). c — дозовая зависимость интенсивности и положения максимума ФЛ в области 700–800 nm имплантированных пленок Al_2O_3 после отжига при 1100°C.

полностью гасит полосу от F -центров и, более того, усиливает полосу от F_2 -центров. Для облученных пленок дефектные центры F и F_2 сохраняются и после отжигов вплоть до 1100°C, а ФЛ от них растет с увеличением

дозы до $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Такая особенность (по сравнению с сапфиром) может быть обусловлена более рыхлой структурой (наличием микропор) пленок. Облучение приводит к частичной диссоциации оксида. В случае сапфира выделившийся кислород может выходить из образца только через поверхность, тогда как для пленки он, кроме того, может проникать внутрь пор, что препятствует обратному процессу — восстановлению стехиометрии, т.е. снижению концентрации КДЦ как в процессе облучения, так и при отжиге. Таким образом, ФЛ, связанная с КДЦ, в пленках выражена сильнее и ведет себя при облучении и отжиге по-другому по сравнению с сапфиром.

Из рис. 1, b следует, что облучение пленок вызывает изменение соотношения интенсивностей полос F - и F_2 -центров в пользу последней. Это можно объяснить радиационно стимулированной коагуляцией моновалентного кислорода в дивалентии, так как ионное облучение („радиационная тряска“) увеличивает подвижность точечных дефектов [18].

Широкая полоса ФЛ при 400–650 nm („зеленая полоса“) в имплантированном и затем отожженном при 700°C сапфире может быть связана либо с агрегатными F -центрами [11], либо с „нефазовыми“ включениями Si (цепочки, кольца, разветвленные фракталоподобные образования, не имеющие фазовых границ) [19]. Формирование таких включений отмечалось в случае распада твердого раствора Si в SiO_2 [19–22]. Поскольку эта полоса гораздо шире полосы, соответствующей F_2 -центрам (рис. 1, a, b), второе предположение представляется более верным. В пользу него свидетельствует и то, что полоса ведет себя с температурой отжига и дозой аналогично соответствующей полосе от „нефазовых“ включений в SiO_2 [19–22]: ее интенсивность зависит немонотонно от температуры отжига (максимальна при отжиге 700°C) и дозы Si^+ . Такое поведение может быть обусловлено постепенной трансформацией образующихся при отжиге нефазовых включений в „компактные“ включения Si [19,20].

Наиболее важным результатом следует считать появление в аморфных пленках Al_2O_3 после отжига при высоких температурах (1100°C) „красной“ ФЛ в области 700–850 nm, типичной для НК Si в SiO_2 [3,5]. В случае же сапфира такая ФЛ отсутствует. Рассмотрим поведение этой ФЛ в зависимости от режимов имплантации и отжига с целью более детального обсуждения ее природы. На рис. 1, c представлено изменение в зависимости от дозы интенсивности и положения максимума „красной“ ФЛ пленок Al_2O_3 , отожженных при 1100°C. Видно, что интенсивность зависит от дозы немонотонно, достигая максимального значения при $1 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Аналогичный характер изменения наблюдался для ФЛ, связанной с квантово-размерным эффектом в НК Si, ионно-синтезированных в термических пленках SiO_2 [3,5,23,24], что объяснялось ростом числа НК Si на первом участке дозовой зависимости и их коалесценцией, сопровождающейся увеличением

размеров, на участке спада интенсивности. Признаком того, что ФЛ связана с излучательными переходами между энергетическими уровнями носителей заряда в квантовых точках, является сдвиг положения пика ФЛ, обусловленный изменением размеров [25].

В нашем случае изменение положения пика „красной“ ФЛ с ростом дозы кремния (рис. 1, *c*) в основном коррелирует с изменением интенсивности ФЛ, как это и должно иметь место [3,23]. В отличие от системы $\text{SiO}_2 : nc\text{-Si}$ [3,23] на первом участке дозовой зависимости (в области роста интенсивности ФЛ) наблюдается некоторое уменьшение длины волны в максимуме, свидетельствующее об уменьшении среднего размера НК [25]. В качестве возможной причины этого различия можно отметить иную кинетику формирования включений Si в твердом растворе $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Si}$. С ростом дозы (концентрации Si в растворе) ввиду увеличения степени пересыщения возрастает скорость образования включений фазы Si и, как следствие, их количество. Скорость зародышеобразования зависит от концентрации квадратичным образом [5], а концентрация избыточного Si пропорциональна дозе. Тогда на каждый центр зародышеобразования (при одной и той же доле расходуемого на образование НК кремния) приходится меньше атомов Si, и размер НК уменьшается. Естественно, что доля внедренного кремния, входящего в состав НК, и ее изменение с дозой могут зависеть от типа матрицы. Поэтому не удивительно, что для Al_2O_3 ситуация отличается от SiO_2 . Причинами уменьшения размера НК могут являться процесс частичного окисления НК Si в присутствии большого количества слабо связанного кислорода в осажденной пленке Al_2O_3 , а также происходящая вместе с формированием НК Si кристаллизация оксидной матрицы (см. далее). Гетерогенное зародышеобразование НК на кристаллитах оксида и связанное с этим увеличение числа НК при неизменной концентрации Si тоже должно приводить к снижению их среднего размера. Спад интенсивности ФЛ и увеличение длины волны излучения от ~ 760 до ~ 780 nm при больших дозах Si согласуется с предположением об увеличении среднего размера НК вследствие коалесценции, как это наблюдалось в случае системы $\text{SiO}_2 : nc\text{-Si}$ [23,24].

Таким образом, люминесцентные свойства НК Si зависят от типа исходной матрицы Al_2O_3 — в пленках Al_2O_3 НК излучают в типичной для них области (так же как в случае матрицы SiO_2), тогда как при имплантации в сапфир такая ФЛ отсутствует. Можно было бы предположить, что при имплантации сапфира НК Si вообще не образуются. Однако это не так. Формирование НК Si обнаружено нами методом электронной микроскопии высокого разрешения поперечного среза и электронной дифракции (рис. 2). Облучение ионами Si приводит к формированию скрытого аморфного слоя (слой 2). Он начинает рекристаллизовываться при температуре отжига 900°C , причем рекристаллизация происходит эпитаксиально как от подложки (слой 3), так и от поверхностного кристаллического слоя (слой 1). В процес-

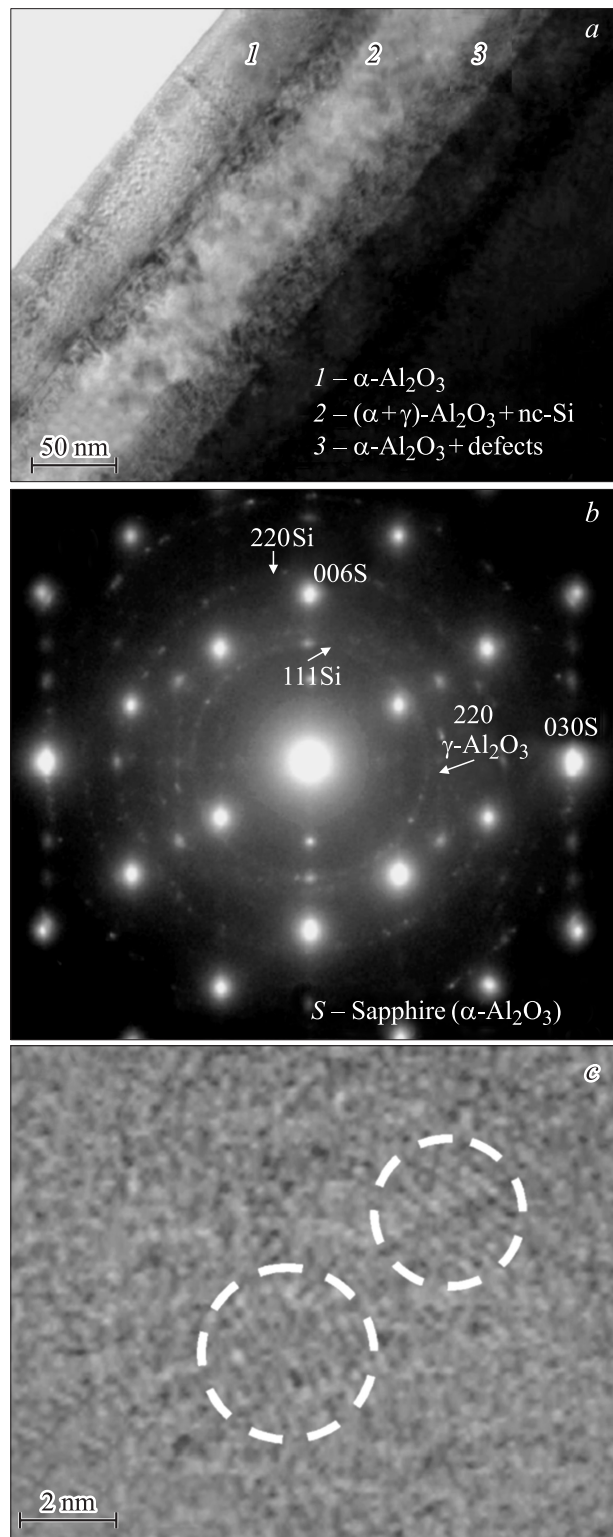


Рис. 2. Изображение просвечивающей электронной микроскопии (*a*), картина электронной дифракции слоя сапфира, имплантированного Si^+ ($1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) и отожженного при температуре 1050°C (*b*), а также изображение высокого разрешения НК Si в аморфизованном слое Al_2O_3 после отжига при 700°C (*c*).

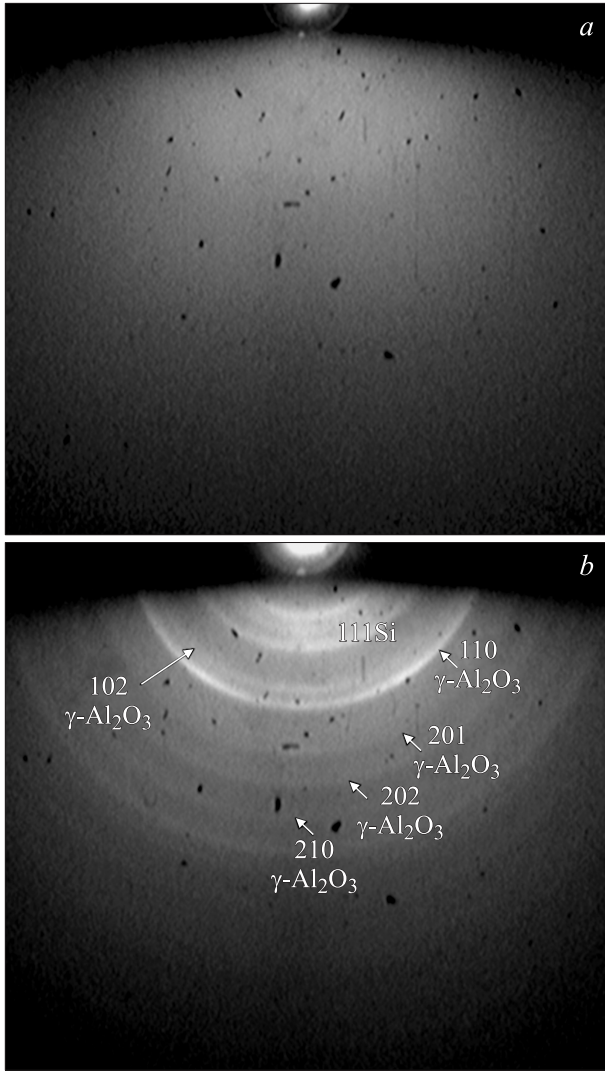


Рис. 3. Электронограммы исходной пленки Al_2O_3 (a) и пленки, облученной Si^+ ($3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) после отжига при 1100°C (b).

се отжига при 1050°C кристаллизация почти полностью завершается, при этом наряду с исходной фазой α - Al_2O_3 присутствуют кристаллы γ - Al_2O_3 . Во всех случаях после отжигов, по крайней мере при 900°C и выше, имплантированный слой содержит беспорядочно ориентированные кристаллиты Si с большим разбросом по размерам ($10 \pm 7 \text{ nm}$ при 1050°C и дозе $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$). При этом установлено, что кристаллиты γ - Al_2O_3 ориентационно сопряжены с НК Si, поэтому, скорее всего, их образование происходит преимущественно в результате твердофазного гетероэпитаксиального роста на гранях НК Si. Возможна и обратная ситуация — рост НК Si на ранее образованных частицах γ - Al_2O_3 . В переходной области между рекристаллизованным слоем и „подложкой“ (сапфир) обнаружены кристаллы Si, эпитаксиально ориентированные относительно исходного кристалла. Таким образом, есть основания полагать, что

нанокристаллы Si в отожженных слоях имплантированного сапфира испытывают структурно-деформационное воздействие со стороны кристаллической фазы Al_2O_3 . Деформация обусловлена различием равновесных параметров решеток сопрягающихся фаз (Si и Al_2O_3), что хорошо известно для случая газофазной или молекулярно-лучевой эпитаксии кремния на сапфире. В нашем случае мы имеем дело по существу с тем же явлением, но не в макро-, а в наномасштабе.

Формирование НК Si в случае ионной имплантации аморфных пленок Al_2O_3 подтверждается методом электронной дифракции на отражение. На рис. 3, a представлена электронограмма исходной пленки Al_2O_3 , которая, как и ожидалось, характеризуется диффузным гало, свойственным аморфной фазе. Картина электронной дифракции имплантированной пленки после отжига при 1100°C (рис. 3, b) содержит серию колец, свидетельствующих о наличии частичной кристаллизации пленки. Присутствуют кольца, соответствующие межплоскостному расстоянию $3.3 \pm 0.1 \text{ \AA}$, близкому к межплоскостному расстоянию (111) Si ($d = 3.12 \text{ \AA}$), а также кольца, соответствующие отражениям (102), (110), (201), (202), (210) γ -фазы Al_2O_3 [26].

Важную информацию о фазовом составе имплантированных кремнием слоев сапфира дало применение спектроскопии рамановского (комбинационного) рассеяния света. На рис. 4 приведены спектры рамановского рассеяния образцов сапфира, облученных ионами кремния с дозой $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ и затем отожженных при различных температурах. Так же как и в работе [11], эти данные позволяют сделать вывод, что формирование кристаллических включений Si происходит при температурах отжига выше 700°C . Об этом свидетельствуют узкие пики рассеяния, положения которых (520 cm^{-1} при 700°C , 522 cm^{-1} при 900°C и 525 cm^{-1} при 1050°C) близки к положению, свойственному массивному крем-

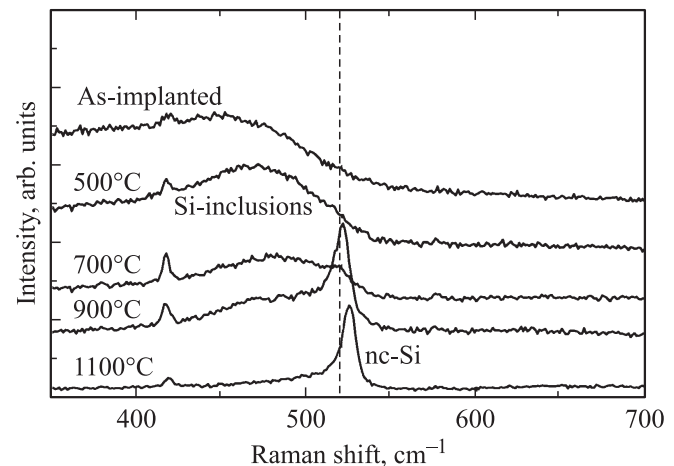


Рис. 4. Спектры рамановского рассеяния сапфира, подвергнутого имплантации Si^+ ($3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) с последующим отжигом при различных температурах. Штриховой линией показано положение пика рассеяния массивного кремния.

нию (521 cm^{-1}). Эти пики можно приписать НК Si. При температурах отжига 900°C и, особенно, 1050°C они сдвинуты по отношению к массивному кремнию в сторону больших волновых чисел. Уменьшение размеров кристаллов вызывает сдвиг частоты рассеянного фотона в сторону меньших волновых чисел. Сдвиг в противоположную сторону в нашем случае свидетельствует о наличии сжимающих напряжений, действующих на НК со стороны матрицы [11]. При температурах отжига $500\text{--}700^\circ\text{C}$ наблюдаются широкие полосы с максимумами в области $480\text{--}490 \text{ cm}^{-1}$, которые обусловлены включениями Si в аморфном состоянии [22] и, возможно, „неfazовыми“ включениями. Заметим, что „зеленая“ ФЛ (см. выше) наблюдается именно при тех режимах, когда по данным рамановской спектроскопии большая доля имплантированного кремния образует некристаллические включения Si. Это подтверждает сделанные выше предположения о природе данной полосы.

Итак, существование НК Si в имплантированных и отожженных при высоких температурах слоях сапфира подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции и рамановской спектроскопии. Однако эти НК не обладают присущими квантовым точкам Si люминесцентными свойствами, т. е. не излучают в области $700\text{--}850 \text{ nm}$. В чем причина этого, и почему при имплантации Si в аморфные пленки Al_2O_3 полоса ФЛ от НК Si отчетливо наблюдается? Исходя из приведенных данных, главной причиной отсутствия ФЛ НК Si в сапфире является наличие механических напряжений и обусловленный этим обстоятельством разрыв связей на границах раздела НК Si/ Al_2O_3 . Напряжения могут возникать по двум причинам: во-первых, при охлаждении образцов после отжига из-за различия коэффициентов термического расширения Si и сапфира [27], во-вторых, из-за „навязанного“ кристаллической фазой Al_2O_3 сопряжения (когерентности) решеток НК Si и эпитаксиально рекристаллизованного слоя сапфира (по данным просвечивающей электронной микроскопии). Рассмотрим отдельно первый механизм.

Оценим напряжения, действующие на НК в матрице сапфира. Для этого воспользуемся моделью „шар в полости“ [28]. Для простоты будем считать, что при температуре отжига (T_{ann}) включение кремния сферической формы формируется в бесконечной изотропной матрице сапфира.

Пусть сразу после отжига при температуре T_{ann} объем сферической полости в сапфире и объем включения Si равны V_0 . В этот момент напряжения, действующие на включение, равны нулю. При охлаждении от T_{ann} до комнатной температуры (T_r) происходит изменение объемов полости и включения. Из-за различия термических коэффициентов объемного расширения матрицы и включения возникают напряжения. Следуя описанной в [28] процедуре, мысленно извлечем включение Si из полости сапфира и найдем изменение их объемов при охлаждении в свободном состоянии ($\Delta V_{\text{free}}^{\text{Si}}$ и $\Delta V_{\text{free}}^{\text{S}}$), т. е.

независимо друг от друга,

$$\frac{\Delta V_{\text{free}}^{\text{Si}}}{V_0} = \left(\frac{V_1^{\text{Si}} - V_0}{V_0} \right) = \beta_V^{\text{Si}}(T_r - T_{\text{ann}}), \quad (1a)$$

$$\frac{\Delta V_{\text{free}}^{\text{S}}}{V_0} = \left(\frac{V_1^{\text{S}} - V_0}{V_0} \right) = \beta_V^{\text{S}}(T_r - T_{\text{ann}}), \quad (1b)$$

где V_1^{Si} и V_1^{S} — объемы включения кремния и полости сапфира после остывания до T_r , β_V^{Si} и β_V^{S} — объемные коэффициенты термического расширения кремния и сапфира соответственно. (В нашем случае $\beta_V^{\text{Si}} < \beta_V^{\text{S}}$). Затем вставим включение в полость. Обозначим разность между объемом включения V_1^{Si} и объемом полости V_1^{S} (перед тем, как включение вставляется в полость) через V_{dis} :

$$V_{\text{dis}} = V_1^{\text{Si}} - V_1^{\text{S}}. \quad (2)$$

Пусть ΔV_C^{S} и ΔV_C^{Si} — изменения объемов полости и включения соответственно при операции помещения последнего в полость.

Из соотношения $V_{\text{dis}} = \Delta V_C^{\text{S}} - \Delta V_C^{\text{Si}}$ следует [28]

$$\Delta V_C^{\text{S}} = \frac{V_{\text{dis}}}{\gamma'}, \quad \text{где } \gamma' = \frac{3K^{\text{Si}} + 4\mu^{\text{S}}}{3K^{\text{Si}}}, \quad (3)$$

K^{Si} — модуль объемного расширения Si, μ^{S} — модуль сдвига сапфира.

Зная V_{dis} и ΔV_C^{S} , находим „стесненное“ изменение объема включения Si ΔV_C^{Si} , т. е. объемную деформацию, которой подвергается включение при охлаждении,

$$\Delta V_C^{\text{Si}} = \Delta V_C^{\text{S}} - V_{\text{dis}}. \quad (4)$$

По закону Гука напряжение σ , действующее на включение, равно

$$\sigma = K^{\text{Si}} \frac{\Delta V_C^{\text{Si}}}{V_0}. \quad (5)$$

Средние значения температурных коэффициентов объемного расширения кремния и Al_2O_3 были взяты из [27] путем усреднения в интервале температур от T_{ann} до T_r . $K^{\text{Si}} = 100.75 \cdot 10^9 \text{ Pa}$ [27], $\mu^{\text{S}} = 1.57 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$.

Для температуры отжига 1050°C напряжение оказалось равным $\sigma \approx -8 \cdot 10^8 \text{ Pa}$. Отметим, что для аналогичных режимов имплантации и отжига в работе [11] из данных по рамановскому рассеянию были оценены величины напряжений также порядка 10^9 Pa . Таким образом, НК Si в матрице сапфира испытывают напряжения, близкие к пределу прочности кремния $\sigma_{\text{max}} = 7 \cdot 10^8 \text{ Pa}$ [27]. Столь большие напряжения могут приводить к возникновению оборванных связей (центров безызлучательной рекомбинации) на границах НК/матрица.

Другой возможный источник напряжения — указанное выше структурное несоответствие фаз. Однако корректный его расчет весьма сложен и неоднозначен, т. к. требует учета „демпфирования“ за счет точечных и протяженных дефектов в процессе формирования НК.

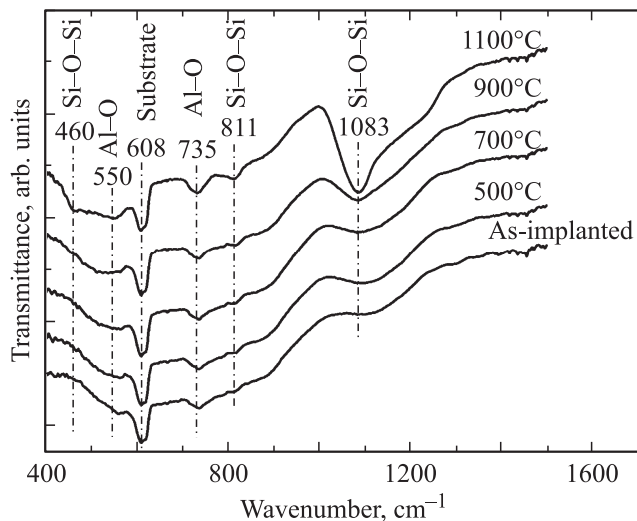


Рис. 5. Спектры ИК-пропускания пленок Al_2O_3 , облученных ионами Si^+ ($3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) и отожженных при различных температурах.

Как уже указывалось выше, ионная имплантация в аморфные пленки Al_2O_3 на подложке Si в отличие от имплантации в сапфир приводит к появлению полосы ФЛ при 700–850 nm, типичной для НК Si. По-видимому, в нанесенных на кремний пленках вследствие менее прочной адгезии с подложкой (по сравнению с облученным слоем сапфира) и более рыхлой структуры (наличия пор) облегчена релаксация механических напряжений.

Другим фактором, отличающим пленки Al_2O_3 от сапфира, является отмеченное выше присутствие избыточного кислорода, приводящего к окислению границ раздела НК Si с матрицей при отжиге. На рис. 5 приведены данные ИК Фурье-спектроскопии пленок Al_2O_3 , облученных ионами Si^+ с дозой $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ и отожженных при различных температурах. Присутствуют и усиливаются с ростом температуры отжига полосы поглощения на частотах вблизи 550 и 735 cm^{-1} , обусловленные колебаниями связей Al–O [15]. Усиление этих полос можно объяснить восстановлением стехиометрии и упорядочиванием фазы Al_2O_3 в процессе отжига. Отжиг при высоких температурах приводит к появлению дополнительных полос поглощения при 460, 810 и 1080 cm^{-1} . Согласно [29], они обусловлены различными модами колебаний связей Si–O–Si в оксиде кремния. Существенный рост этих полос с дозой Si указывает на формирование связей Si–O–Si внутри имплантированного кремнием слоя Al_2O_3 , а не на границе раздела Al_2O_3 с подложкой кремния. Близость положения полосы при 1080 cm^{-1} к частоте несимметричной моды растяжения в SiO_2 [29] свидетельствует о том, что связи Si–O–Si принадлежат фазе SiO_x , а не диспергированным в матрице Al_2O_3 комплексам кремния и кислорода, которые могут образоваться за счет соединения внедренных атомов Si и кислорода матрицы. Полученные данные можно объяснить тем,

что НК Si окружены оболочками SiO_2 или SiO_x [15]. Их образование способствует демпфированию механических напряжений. В конечном итоге все эти факторы обуславливают различие механических свойств НК в сапфире и пленках Al_2O_3 .

4. Заключение

Проведен сравнительный анализ ФЛ оксидных слоев Al_2O_3 (монокристаллического сапфира и аморфных пленок), имплантированных ионами Si^+ и отожженных при различных температурах. Выявлены особенности поведения ФЛ в видимой области спектра, связанной с излучением кислороддефицитных центров в оксидных слоях разной природы, и обнаружены существенные различия в проявлении ФЛ наноразмерных включений кремния, формирующихся в процессе разделения фаз в системе $Al_2O_3:Si$. Для интерпретации закономерностей ФЛ привлечены данные нескольких методов анализа структуры и фазового состава имплантированных слоев.

Имплантация ионов кремния в сапфир приводит к формированию скрытого аморфного слоя, который при высокотемпературном отжиге эпитаксиально рекристаллизуется с образованием внутри него кремниевых НК. На спектрах ФЛ наблюдается полоса при $\sim 550 \text{ nm}$, обусловленная излучением некристаллических преципитатов кремния, тогда как ФЛ в области 700–850 nm, типичная для НК Si, отсутствует. Отсутствие ФЛ, по-видимому, связано с большими ($\sim 1 \text{ GPa}$) напряжениями, которые приводят к разрыву связей (формированию центров безызлучательной рекомбинации) на границе раздела НК/матрица.

При имплантации Si в аморфные пленки Al_2O_3 в отличие от случая ионной имплантации в сапфир обнаружена ФЛ, характерная для НК Si. Ее интенсивность немонотонно зависит от дозы, что (по аналогии с системой $SiO_2:nc-Si$) объясняется возрастанием числа НК (на участке увеличения интенсивности ФЛ) и их коалесценцией (на участке спада ФЛ). Специфика оксидной матрицы оказывает влияние на формирование нановключений Si и, как следствие, на их люминесцентные свойства.

Таким образом, не только химическая природа матрицы, но и ее начальное состояние и способ приготовления оказывают существенное влияние на способность НК Si излучать свет в видимой и ИК-областях спектра.

Список литературы

- [1] P. Bettotti, M. Cazzanelli, L. Dal Negro, B. Danese, Z. Gaburro, C.J. Oton, G. Vijaya Prakash, L. Pavesi. *J. Phys.: Cond. Matter* **14** 8253 (2002).
- [2] L. Pavesi. *Materials Today* **1**, 18 (2005).
- [3] T. Shimizu-Iwayama, S. Nakao, K. Saitoh. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1814 (1994).

- [4] B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, C. Garcia, P. Pellegrino, R. Ferre, J.A. Moreno, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie, J. de la Torre, A. Souifi. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **216**, 213 (2004).
- [5] D.I. Tetelbaum, A.N. Mikhaylov, O.N. Gorshkov, A.P. Kasatkin, A.I. Belov, D.M. Gaponova, S.V. Morozov. Vacuum **78**, 519 (2005).
- [6] G.D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony. J. Appl. Phys. **89**, 5243 (2001).
- [7] C.J. Park, Y.H. Kwon, Y.H. Lee, T.W. Kang, H.Y. Cho, S. Kim, S.-H. Choi, R.G. Elliman. Appl. Phys. Lett. **84**, 2667 (2004).
- [8] D.I. Tetelbaum, O.N. Gorshkov, A.V. Ershov, A.P. Kasatkin, V.A. Kamin, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, D.M. Gaponova, L. Pavesi, L. Ferraioli, T.G. Finstad, S. Foss. Thin Solid Films **515**, 333 (2006).
- [9] C.W. White, J.D. Budai, S.P. Withrow, S.J. Pennycook, D.M. Hembree, D.S. Zhou, T. Vo-Dinh, R.H. Magruder. MRS Symp. Proc. **316**, 487 (1994).
- [10] S. Yanagiya, M. Ishida. J. Electron. Mat. **28**, 496 (1999).
- [11] S. Yerci, U. Serincan, I. Dogan, S. Tokay, M. Genisel, A. Aydinli, R. Turan. J. Appl. Phys. **100**, 074301 (2006).
- [12] Y. Zhu, P.P. Ong. Surf. Rew. Lett. **8**, 559 (2001).
- [13] P.P. Ong, Y. Zhu. Phys. E **15**, 118 (2002).
- [14] Q. Wan, C.L. Lin, W.L. Liu, T.H. Wang. Appl. Phys. Lett. **82**, 4708 (2003).
- [15] L. Bi, J.Y. Feng. J. Lumin. **121**, 95 (2006).
- [16] J.F. Ziegler. J. Appl. Phys. **85**, 1249 (1999).
- [17] B.D. Evans, G.J. Pogatshnik, Y. Chen. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **91**, 258 (1994).
- [18] В.Л. Инденбом. Письма ЖТФ **5**, 489 (1979).
- [19] Г.А. Качурин, А.Ф. Лейер, К.С. Журавлев, И.Е. Тысченко, А.К. Гутаковский, В.А. Володин, В. Скорупа, Р.А. Янков. ФТП **32**, 1371 (1998).
- [20] L.X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, M. Zacharias. Appl. Phys. Lett. **81**, 661 (2002).
- [21] P. Mutti, G. Ghislotti, S. Bertoni, L. Bonoldy, G.F. Cerofolini, L. Meda, E. Grilli, M. Guzzi. Appl. Phys. Lett. **66**, 851 (1995).
- [22] Г.А. Качурин, С.Г. Черкова, В.А. Володин, Д.В. Марин, М. Deutshmann. ФТП **42**, 181 (2008).
- [23] Д.И. Тетельбаум, О.Н. Горшков, А.П. Касаткин, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, Д.М. Гапонова, С.В. Морозов. ФТТ **47**, 17 (2005).
- [24] Y.Q. Wang, R. Smirani, G.G. Ross. Nano Lett. **4**, 203 (2004).
- [25] В.А. Бурдов. ФТП **36**, 1233 (2002).
- [26] Л.И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Изд-во физ.-мат. лит-ры, М. (1961). 863 с.
- [27] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлиховой. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [28] Дж. Эшелби. Континуальная теория дислокаций. ИЛ, М. (1963). 247 с.
- [29] C.T. Kirk. Phys. Rev. B **38**, 1255 (1988).