

Фотолюминесценции слоев SiO₂, имплантированных ионами 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

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

*Исследовательский центр Россендорф, Дрезден, Германия

(Получена 25 мая 1996 г. Принята к печати 25 октября 1996 г.)

В термически выращенные на Si слои SiO₂ имплантированы ионы Si⁺ дозой $\sim 10^{17}$ см⁻² с энергиями 100 и 200 кэВ. Использовались два вида импульсных отжига: при 900 ÷ 1200°C в течение 1 с и при 1050 ÷ 1350°C в течение 20 мс. После имплантации наблюдалась фотолюминесценция в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. На начальных этапах отжига интенсивность фотолюминесценции падала, однако после отжига при 1200°C, 1 с или при 1350°C, 20 мс она резко возрастала в десятки раз. Согласно данным комбинационного рассеяния и высокоразрешающей электронной микроскопии, этому соответствовало формирование в SiO₂ нанокристаллов Si. Используемые длительности отжига исключали диффузионно-контролируемый рост нанокристаллов Si, но их формирование могло происходить за счет твердофазной кристаллизации аморфных включений. Корреляция между резким усилением люминесценции и формированием нанокристаллов Si свидетельствует в пользу квантово-размерного механизма ее возникновения.

Кремний — основной материал микроэлектроники настоящего и обозримого будущего — в оптоэлектронике используется ограниченно. Причина заключается в низкой вероятности излучательной рекомбинации из-за несовпадения абсолютных экстремумов зонной структуры в *k*-пространстве. Обнаружение интенсивной видимой люминесценции в пористом Si, объяснявшейся квантово-размерными эффектами в кремниевых нанокристаллах, открывало путь для возможной интеграции электрических и оптических кремниевых приборов в схемы с оптической обработкой информации. Практический и научный интерес к нанокристаллам Si породил большой поток исследований, направленных как на разработку методов формирования нанокристаллов, так и на изучение их свойств. Видимая фотолюминесценция наблюдалась в образцах полученных окислением микрокристаллического или аморфного Si [1–3], частичной кристаллизацией аморфного Si [4], преципитацией избыточного кремния в окислах [5–7], напылением слоев Si в различных средах [8], электроискровой обработкой [9]. Особые усилия были сосредоточены на получении нанокристаллов Si с помощью ионной имплантации как наиболее чистого и контролируемого метода [10–15].

Несмотря на столь большой объем работ, природа появления видимой люминесценции остается не вполне ясной даже для давно изучаемого пористого кремния [16]. Наряду с трактовкой в рамках квантово-размерных ограничений выдвигаются объяснения, опирающиеся на возможное образование химических соединений, структурных несовершенств, межфазных границ и пр. [16]. Трудности в интерпретации связаны с тем, что у разных авторов в зависимости от условий эксперимента пики люминесценции появлялись в самых разных участках спектра от ультрафиолетовой области до инфракрасной (ИК). Отличались они друг от друга

и по интенсивности, временам релаксации, условиям возбуждения. Все это говорит о том, что в кремниевых наноструктурах природа центров и механизмы видимой люминесценции могут быть различными. Для их установления необходимо выявить связи между атомарными процессами в исследуемых слоях и параметрами излучения. Импульсные отжики позволяют с большей определенностью контролировать такие процессы, поэтому они были применены в данной работе для достижения лучшего понимания причин возникновения люминесценции в кремниевых наноструктурах.

Методика экспериментов

Слои SiO₂ толщиной 500 нм были выращены термически на Si(100). В слои были имплантированы ионы Si⁺ с двумя энергиями — 200 кэВ, дозой $1 \cdot 10^{17}$ см⁻² и затем 100 кэВ, дозой $6 \cdot 10^{16}$ см⁻² при температурах мишени от –60 до –20°C. Это обеспечивало на глубинах 100 ÷ 300 нм результирующую концентрацию избыточного Si около $7 \cdot 10^{21}$ см⁻³. Использовались также контрольные образцы, где при тех же энергиях дозы были уменьшены в 2.5 и 10 раз. Были применены два типа импульсных отжига: длительностью 1 с при температурах 900 ÷ 1200°C в атмосфере Ag и длительностью 20 мс при температурах 1050 ÷ 1350°C (постоянная составляющая 600°C) в атмосфере N₂. После обработки образцы выдерживались 30 мин в форминг-газе при 400°C.

Фотолюминесценция при 300 и 78 К возбуждалась излучением Ag-лазера с длиной волны $\lambda = 488$ нм мощностью около 20 мВт и регистрировалась охлаждаемым фотоэлектронным умножителем в режиме счета фотонов. Проводимые в работе спектры нормированы на чувствительность аппаратуры. Комбинационное рас-

сеяние при 300 К изучалось с применением квазиобратной геометрии регистрации, с использованием линии λ = 488 нм Ar-лазера, двойного спектрометра и охлаждаемого приемника в режиме счета фотонов. Электронно-микроскопические исследования были проведены с помощью высокоразрешающего микроскопа JEM-4000 EX. Для выхода на интересующую нас глубину верхние 100 нм SiO₂ удалялись в растворе HF:H₂O = 1:8, а затем на образцах с тыльной стороны осуществлялось химическое струйное травление.

Результаты экспериментов

В необлученных пленках SiO₂ фотолюминесценции в интервале длин волн λ = 550 ÷ 1000 нм замечено не было. После имплантации ионов Si⁺ уже до импульсных отжигов во всем исследованном интервале при комнатной температуре появлялась люминесценция (рис. 1). Слабо выраженные максимумы наблюдались вблизи 650 и 850 нм. Доотжиговая люминесценция исчезала почти полностью при снижении дозы ионов Si⁺ на порядок (рис. 1). Импульсные отжижки до определенных температур приводили к ослаблению фотолюминесценции на всех длинах волн (рис. 1 и 2). Эти пороговые темпе-

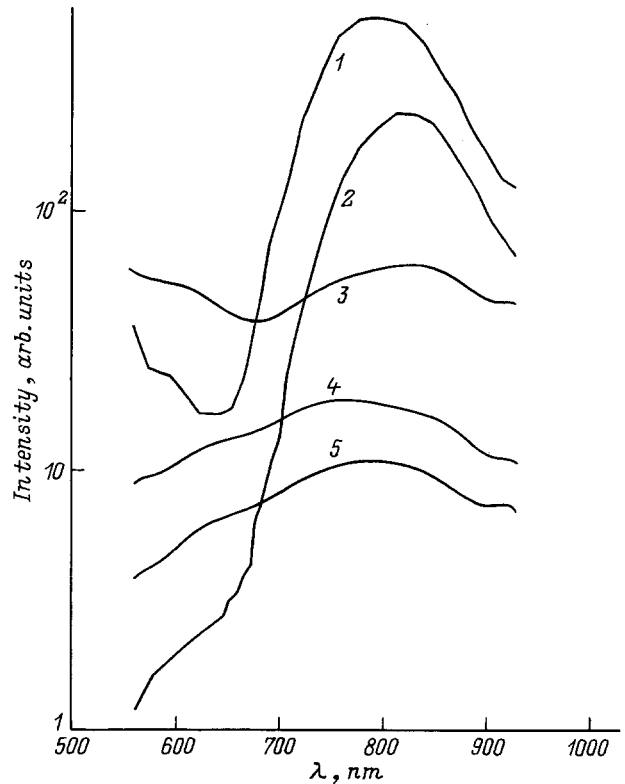


Рис. 2. Фотолюминесценция при комнатной (2, 4, 5) и азотной (1, 3) температурах образцов после отжигов длительностью 1 с. Температура отжига, °С: 3, 4 — 900; 5 — 1050; 1, 2 — 1200.

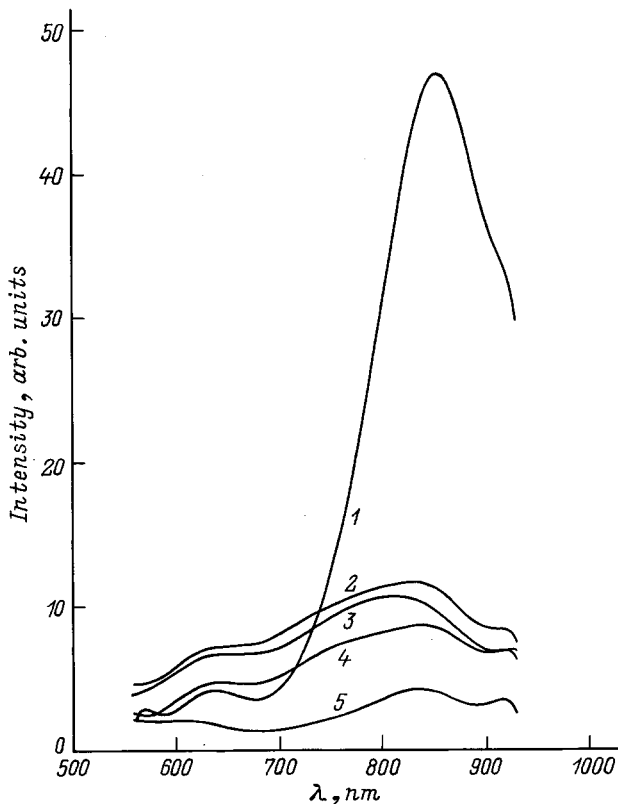


Рис. 1. Фотолюминесценция при комнатной температуре образцов до (2, 5) и после (1, 3, 4) импульсных отжигов. Время отжига 20 мс, температура отжига, °С: 3 — 1050, 4 — 1200, 1 — 1350. 5 — доза имплантации ионов Si⁺ снижена на порядок.

ратуры составляли 1200 и 1050°С для длительностей отжига 20 мс и 1 с соответственно. Их превышение всего на 150°С приводило к чрезвычайно резкому возрастанию интенсивности люминесценции (рис. 1 и 2). Доминировал максимум в области 830 ÷ 850 нм. Более коротковолновое видимое излучение сохранялось, однако его интенсивность продолжала снижаться с ростом температуры отжига и после преодоления указанного выше порога. На рис. 2 в дополнение к спектрам люминесценции при комнатной температуре приведены спектры, снятые при 78 К. Охлаждение образцов усиливает свечение еще в несколько раз во всем исследованном спектральном интервале. Видимое на рис. 2 дополнительное возрастание интенсивности люминесценции в области 600 нм связано, вероятно, с рассеянием в криостате возбуждающего лазерного излучения.

Данные по комбинационному рассеянию представлены на рис. 3. Сильный пик 520 см⁻¹ соответствует рассеянию на длинноволновых продольных оптических фоновых в монокристаллическом кремнии и обусловлен подложкой. В неимплантированных слоях SiO₂ кроме пика 520 см⁻¹ была видна только полоса 430 см⁻¹, обусловленная связями Si-O. После имплантации ионов Si⁺ появлялось четко выраженное рассеяние вблизи 480 см⁻¹, соответствующее связям Si-Si в аморфном кремнии (рис. 3, кривая 3). В контрольном образце,

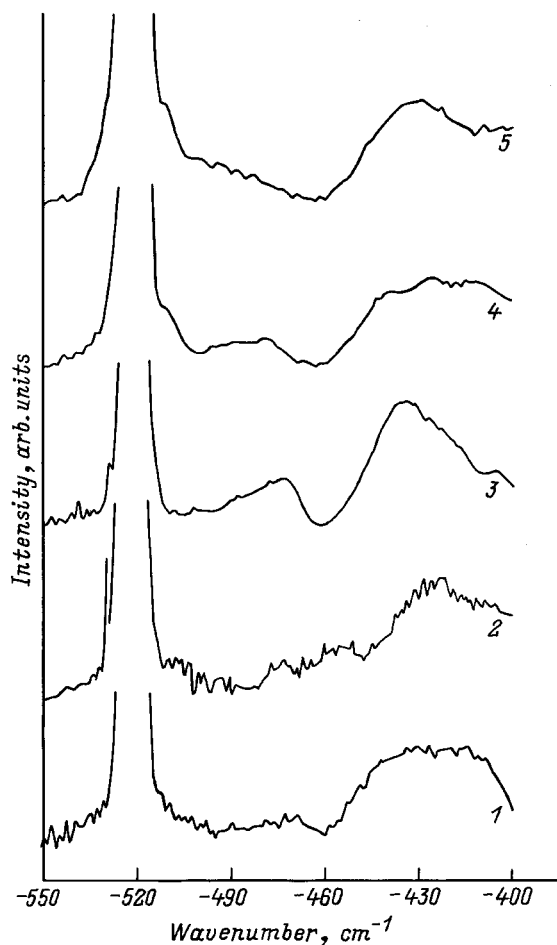


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния от образцов: 1 — неимплантированный слой SiO_2 , 2 — доза имплантации 40% от полной дозы Si^+ , 3 — имплантация полной дозы Si^+ , 4 — после отжига при 1200°C в течение 1 с, 5 — после отжига при 1350°C в течение 20 мс.

где доза имплантации была снижена в 2,5 раза, такого выраженного пика нет, но заметно дополнительное рассеяние в интервале $450 \div 490 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 3, кривая 2). Импульсные отжики в режимах 1200°C , 1 с и 1350°C , 20 мс приводили к ослаблению рассеяния в области 480 cm^{-1} и к одновременному появлению полосы вблизи $500 \div 520 \text{ cm}^{-1}$, что могло быть вызвано формированием нанокристаллов кремния.

На рис. 4 приведено электронно-микроскопическое высококого разрешения изображение участка образца после отжига при 1350°C , в течение 20 см и микродифракционная картина того же участка. Дифракционная картина характерна для поликристалла и свидетельствует о наличии большого количества разориентированных друг относительно друга кристаллитов кремния (точечные рефлексы — от подложки). Из электронно-микроскопического изображения видно, что присутствуют по крайней мере две фазы — аморфная среда и погруженные в нее кристаллические включения разме-

рами $2 \div 6 \text{ nm}$. Межплоскостные расстояния кристаллов в большинстве случаев близки к 0.314 nm — расстоянию между плоскостями $\{111\}$ в Si. По площади кристаллиты занимают около 30% поля наблюдения, хотя имеются участки, где их меньше. Микроскопия поперечного среза дает примерно такие же результаты, из чего можно заключить, что нанокристаллы имеют сопоставимые размеры во всех направлениях. Даже после импульсного отжига при самой высокой из использованных температур в нанокристаллах видны структурные нарушения. Если кристаллизации не было, то микроскопия выявляла только отличающиеся по контрасту от аморфной матрицы более темные области с размером $2 \div 10 \text{ nm}$. При этом дифракционная картина была типичной для аморфного вещества.

Обсуждение результатов

Кратко наиболее важные экспериментальные результаты можно сформулировать следующим образом. При достижении определенной дозы имплантации ионов Si^+ в SiO_2 уже до импульсных отжигов возникает фотолюминесценция в видимой и инфракрасной областях спектра с двумя слабо выраженными пиками. С ростом температуры последующих импульсных отжигов интенсивность люминесценции вначале постепенно снижается, но затем в узком температурном интервале резко возрастает, приобретая выраженный максимум вблизи $830 \div 850 \text{ nm}$.

Мы полагаем, что люминесценция до импульсных отжигов связана с формированием областей с избытком Si вплоть до включений аморфного кремния. Из наших результатов следует, что для ее появления скорее нужны высокие концентрации избыточного Si, чем дефектов SiO_2 . Снижение дозы ионов Si^+ на порядок приводило к почти полному исчезновению люминесценции (рис. 1), однако даже таких уменьшенных доз достаточно для многократного смещения каждого атома в исследуемом слое. Кроме того, появление люминесценции коррелирует с формированием в спектрах комбинационного рассеяния полосы 480 cm^{-1} , характерной для аморфного кремния (рис. 3). Эта полоса практически исчезает при относительно небольшом снижении дозы (рис. 3). Наконец, доотжиговую люминесценцию в SiO_2 , подвергнутом имплантации больших доз Si^+ , отмечали и ранее [13,14]. В частности, в работе [11] указывалось, что замена ионов Si^+ на Ag^+ , V^+ или Al^+ ведет к исчезновению люминесценции в SiO_2 .

Резкое возрастание интенсивности фотолюминесценции при достижении определенной температуры импульсного отжига естественно связать с формированием нанокристаллов Si. Об этом говорит гашение в спектрах комбинационного рассеяния характерной для аморфного Si полосы 480 cm^{-1} и появление дополнительного рассеяния вблизи пика 520 cm^{-1} , присущего монокристаллическому Si (рис. 3). Наблюдающийся длинноволновый сдвиг относительно 520 cm^{-1} есть следствие размер-

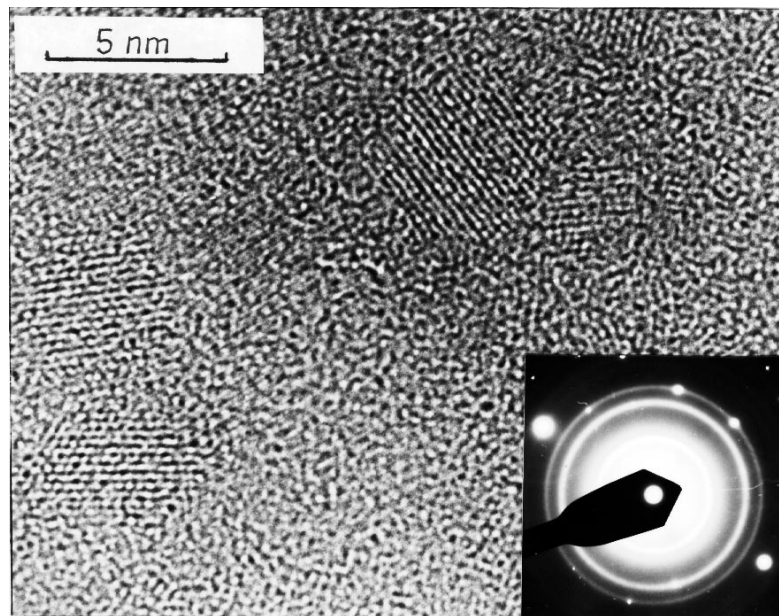


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения и картина микродифракции после отжига имплантированных слоев SiO_2 при 1350°C в течение 20 мс.

ного эффекта и может быть использован для оценки размеров кристаллитов. Такие оценки дают среднюю величину около 3 нм, что хорошо согласуется с данными высокоразрешающей электронной микроскопии, напрямую подтверждающими образование кремниевых нанокристаллов (рис. 4).

Нанокристаллы кремния могут образоваться как за счет диффузионного стока атомов Si на зародыши при распаде пересыщенного твердого раствора, так и путем кристаллизации имевшихся аморфных включений. Используемые нами импульсные отжиги длительностью 1 с и 20 мс ограничивали возможности диффузионно-контролируемого роста кристаллов Si. Согласно [17], в интересующем нас интервале температур $1100 \div 1300^\circ\text{C}$ коэффициент диффузии Si в SiO_2 составляет $10^{-16} \div 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$. При 20 мс диффузионная длина оказывается менее 0.05 нм, что совершенно недостаточно для формирования экспериментально наблюдавшихся кристаллов Si. С другой стороны, при тех же 20 мс твердофазная кристаллизация аморфных нановключений требует скоростей $\sim 150 \text{ нм/с}$, которые в чистом кремнии достигаются уже при $\sim 700^\circ\text{C}$, а за 1 с кристалл Si вырастает на 3 нм при $\sim 550^\circ\text{C}$ [18]. Таким образом, скоростей твердофазного роста вполне хватает для формирования нанокристаллов из аморфных включений, и возникает вопрос, почему кристаллизация наблюдалась все же при гораздо более высоких температурах. По данным [17,19], в пленках SiO_x с избытком кремния $10 \div 20\%$ над составом SiO_2 кристаллизация Si существенно замедляется, хотя заметное разделение на окисел и включения аморфного кремния происходило еще до отжига. Так, отжиг при 700°C в течение 72 ч или при 800°C в течение 18 ч оказалось недостаточно

для кристаллизации [17]. После отжига при 900°C , 30 мин комбинационное рассеяние выявило как аморфный Si (480 см^{-1}), так и кристаллический (520 см^{-1}) [19]. Лишь отжики при 1100°C и выше в течение $15 \div 30$ мин приводили к полной кристаллизации выделений Si [17,19]. Причина, по-видимому, заключается в высоком содержании кислорода, что, как известно, замедляет твердофазную кристаллизацию кремния [20]. Микроскопия показывает, что сформировавшиеся нанокристаллы содержат двойниковые границы и другие несовершенства (рис. 4), а почти равномерное по всему спектру значительное усиление люминесценции при охлаждении образцов до 78 К указывает на присутствие каналов безызлучательной рекомбинации и после высокотемпературных отжигов.

Корреляция между формированием кремниевых нанокристаллов и резким (в десятки раз) увеличением интенсивности люминесценции представляется весомым аргументом в пользу квантово-размерного механизма возникновения видимого и ИК излучения в данном случае. Это не означает обязательно прямую электронно-дырочную рекомбинацию, многие исследователи указывают на важную роль центров вблизи границы Si-SiO₂ [2,11–13,16]. Что касается люминесценции до формирования нанокристаллов, то предполагаемое квантово-размерное ее происхождение нуждается в проверке. Интенсивность ее мала и быстро убывает при умеренных нагревах. Учитывая, что ширина зоны в SiO_x может изменяться от $\sim 9 \text{ эВ}$ при $x = 2$ до 1.1 эВ при $x = 0$, в принципе можно себе представить наличие центров, обеспечивающих рекомбинацию с излучением в видимой и ближней ИК областях. Тем не менее люминесценция явно связана с выделениями избыточного кремния.

Заключение

Имплантация в пленки SiO₂ ионов Si с энергией 100 ÷ 200 кэВ дозами на уровне 10¹⁷ см⁻² приводит к появлению видимой и ИК фотолюминесценции. Одновременно в спектрах комбинационного рассеяния возникает полоса 480 см⁻¹, характерная для связей Si-Si в аморфном кремнии. Последующие импульсные отжиги длительностью 1 с и 20 мс с ростом температуры соответственно до 1050 и 1200°C снижают интенсивность люминесценции. Однако превышение указанных температур приводит к резкому многократному усилению свечения, причем данные электронной микроскопии и комбинационного рассеяния свидетельствуют об образовании нанокристаллов Si. Кратковременность отжигов исключала возможность роста нанокристаллов по механизму диффузионного стока атомов Si на зародыш, но вполне допускала твердофазную кристаллизацию образовавшихся в результате имплантации аморфных кремниевых нановключений. Резкое многократное усиление люминесценции, коррелированное с формированием нанокристаллов Si, свидетельствует в пользу квантового размерного механизма ее возникновения.

Список литературы

- [1] T. Kawaguchi, S. Miyazima. Japan. J. Appl. Phys., **32**, J215 (1993).
- [2] M. Ruckschloss, B. Landkammer, S. Veprek. Appl. Phys. Lett., **63**, 1474 (1993).
- [3] H. Tamura, M. Ruckschloss, T. Wirschem, S. Veprek. Appl. Phys. Lett., **65**, 1537 (1994).
- [4] X. Zhao, O. Schoenfeld, S. Komuro, J. Aoyagi, T. Sugano. Phys. Rev. B, **50**, 18 654 (1994).
- [5] Q. Zhang, S.C. Bayliss, D.A. Hutt. Appl. Phys. Lett., **66**, 1977 (1995).
- [6] Q. Zhang, S.C. Bayliss, A. Al-Ajili, D.A. Hutt, P. Harris. Nucl. Instrum. Meth. B, **97**, 329 (1995).
- [7] B.H. Augustine, E.A. Irene, J.J. He, K.J. Price, Z.E. McNeil, K.N. Christensen, D.M. Maher. J. Appl. Phys., **78**, 4020 (1995).
- [8] P. Wickboldt, H.M. Cheong, D. Pang, J.H. Chen, W. Paul. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **368**, 127 (1995).
- [9] M.H. Ludwig, J. Menniger, R.E. Hummel. J. Phys.: Condens. Matter., **7**, 9081 (1995).
- [10] H.A. Awater, K.V. Shcheglov, S.S. Wong, K.J. Vahala, R.C. Flagan, M.I. Brongersma, A. Polman. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **316**, 409 (1994).
- [11] T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitoh, T. Fujita, N. Itoh. J. Appl. Phys., **75**, 7779 (1994).
- [12] T. Shimizu-Iwayama, S. Nakao, K. Saitoh. Appl. Phys. Lett., **65**, 1814 (1994).
- [13] T. Komoda, J.P. Kelly, A. Nejim, K.P. Homewood, P.L.F. Hemment, B.J. Sealy. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **368**, 163 (1995).
- [14] J.G. Zhu, C.W. White, J.D. Budai, S.P. Withrow, Y. Chen. J. Appl. Phys., **78**, 4386 (1995).
- [15] P. Mutti, G. Ghislotti, S. Bertori, Z. Bonolde, G.F. Cerafolini, L. Meda, E. Grilli, M. Guzzi. Appl. Phys. Lett., **66**, 851 (1995).
- [16] B. Hamilton. Semicond. Sci. Technol., **10**, 1187 (1995).
- [17] L.A. Nesbit. Appl. Phys. Lett., **46**, 38 (1985).
- [18] А.В. Двуреченский, Г.А. Качурин, Е.Н. Нидаев, Л.С. Смирнов. *Импульсный отжиг полупроводниковых материалов* (М., Наука, 1982).
- [19] A. Harstein, J.C. Tsang, D.J. Di Maria, D.W. Dong. Appl. Phys. Lett., **36**, 836 (1980).
- [20] Г.А. Качурин. Микроэлектроника, **23**, 83 (1994).

Редактор Л.В. Шаронова

Photoluminescence from SiO₂ layers implanted with Si⁺ ions and pulse annealed

G.A. Kachurin, I.E. Tyschenko, W. Skorupa*, R.A. Yankov*, K.S. Zhuravlev, N.A. Pasdnikov, V.A. Volodin, A.K. Gutakovsky, A.F. Leier

Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia
*Research Center Rossendorf,
D-01314, Dresden, Germany

Abstract Thermally grown SiO₂ layers were implanted with 10¹⁷ cm⁻² Si⁺ ions of 100 and 200 keV. The samples were annealed then by 1 s pulses to 900–1200°C or 20 ms pulses to 1050–1350°C. Visible and infrared photoluminescence have been observed in as-implanted samples. During pulse its intensity initially decreased but after 1200°C × 1 s or 1350°C × 20 ms treatment the emission rose more than an order. For that samples Raman spectroscopy and HREM revealed the formation of Si nanocrystals. Pulse durations excluded their diffusion-limited grown but solid state crystallization rates were sufficient to crystallize the amorphous Si inclusion. Correlation between sharp enhancement of emission and formation of Si nanocrystals is in favour of quantum-size origin of the luminescence observed.