

О влиянии процесса коалесценции и характера исходного оксида на фотолюминесценцию ионно-синтезированных нанокристаллов Si в SiO₂

© Д.И. Тетельбаум, О.Н. Горшков, А.П. Касаткин, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, Д.М. Гапонова*, С.В. Морозов*

Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

* Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

E-mail: Tetelbaum@phys.unn.ru

Экспериментально и теоретически исследована зависимость интенсивности фотолюминесценции (ИФЛ), связанной с нанокристаллами Si, от дозы ионов Si⁺ при различных температурах отжига T_{ann} (1000–1200°С) для системы SiO₂:nc-Si, синтезированной методом ионной имплантации. Установлено, что доза, соответствующая максимальной ИФЛ, уменьшается с ростом T_{ann} . Эти данные объясняются на основе модели, учитывающей коалесценцию соседних нанокристаллов и зависимость вероятности излучательной рекомбинации квантовых точек от их размера. Обнаружено, что при использовании оксида кремния, выращенного во влажной атмосфере, в спектре фотолюминесценции присутствует дополнительная полоса (в районе 880 nm), наличие которой связывается с оболочкой, окружающей нанокристаллы. Данная полоса резко ослабляется при высокотемпературном отжиге в окисляющей атмосфере (на воздухе).

Работа выполнена при поддержке программы Минобрнауки РФ „Научные исследования высшей школы в приоритетных направлениях науки и техники“ (подпрограммы № 205), совместной программы Минобрнауки РФ и фонда CRDF BRHE NN-001-01, программы FP6 STREP N 505285-1, гранта INTAS N 00-0064.

1. Введение

Система нанокристаллов (НК) Si в матрице SiO₂ (SiO₂:nc-Si) широко исследуется в связи с ее перспективностью для создания нового поколения светоизлучающих приборов и устройств памяти на основе квантовых точек кремния. Ионная имплантация служит одним из наиболее употребительных способов создания такой системы. Несмотря на большое число посвященных ей работ, ряд вопросов, связанных с физикой ее формирования и функционирования, до сих пор остаются дискуссионными. Одним из таких вопросов является зависимость интенсивности фотолюминесценции (ИФЛ) от дозы Φ кремния и температуры постимплантационного отжига T_{ann} . В ряде работ [1,2] установлено, что при фиксированной T_{ann} ИФЛ зависит от Φ немонотонно: с увеличением дозы ИФЛ сначала растет, а затем падает. Для сравнительно низких T_{ann} (~1000°С) подобная зависимость объяснялась [1] тем, что с увеличением плотности избыточного кремния возрастает концентрация НК, но при большой концентрации происходит их частичное перекрытие, средний размер включений возрастает и, согласно теории, уменьшается вероятность излучательных переходов (сила осциллятора). Однако при тех T_{ann} , когда усиливается диффузия кремния в SiO₂, доминирует не механическое перекрытие включений, а их коалесценция — оствальдовское созревание (ОС) [3]. При этом малые включения распадаются, и за счет этого растут крупные.

ОС применительно к эволюции системы SiO₂:nc-Si при отжиге теоретически учитывалось в [4]. Однако в этой работе отсутствует количественный анализ влияния ОС на дозовые зависимости ИФЛ при различных T_{ann} . Кроме того, в расчетах были приняты некоторые допущения. Например, считалось, что уже до отжига весь избыточный Si находится в виде димеров Si–Si, а также предполагалась квазистационарность процессов присоединения атомов Si к нанокристаллам и их „испарения“ в матрицу. Справедливость этих допущений является дискуссионной.

Другой важный вопрос — влияние характера исходной матрицы SiO₂ на спектры фотолюминесценции (ФЛ). Обычно используются термические окисные пленки, выращенные в цикле „сухой–влажный–сухой“ или „влажный–сухой“. В этом случае после отжига при $T_{\text{ann}} \geq 1000^\circ\text{C}$ формируется полоса ФЛ с максимумом при 800 ± 50 nm. Однако тщательное рассмотрение спектров показывает, что эта полоса асимметрична (см., например, [5]); ее разложение позволяет выделить более длинноволновый пик в районе 900 ± 50 nm. В литературе появление дополнительного пика не обсуждается. Нами [1,6,7] при использовании пленок SiO₂, выращенных в цикле „сухой–влажный–сухой“, также наблюдались аналогичные полосы ФЛ. Но в случае использования SiO₂, выращенного во влажной атмосфере, была замечена четко выраженная двухмодовая структура ФЛ, причем длинноволновый пик (850–900 nm) по интенсивности был сравним или даже превосходил пик в районе 750–800 nm.

В настоящей работе исследовано влияние Φ и T_{ann} , а также вида термической пленки SiO_2 на спектры ФЛ. Данные по зависимости от Φ и T_{ann} анализируются на основе оригинальной модели, учитывающей ОС и влияние силы осциллятора. Предложена модель для объяснения двухмодовой структуры спектров ФЛ.

2. Методика эксперимента

Использовались окисленные образцы кремния двух типов. Образцы первого типа окислялись в цикле „сухой–влажный–сухой“ при температуре 1100°C , толщина SiO_2 составляла $0.3\ \mu\text{m}$. Образцы второго типа окислялись во влажной атмосфере также при 1100°C до толщин окисла $0.52\ \mu\text{m}$. При исследовании дозовой зависимости ФЛ использовались только образцы первого типа.

Ионная имплантация Si^+ проводилась на имплантере ИЛУ-200 при энергии $E = 150\ \text{keV}$ и плотности ионного тока $j \leq 5\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Постимплантационные отжиги осуществлялись в течение 2 h в потоке осушенного азота. Часть образцов отжигалась на воздухе либо после имплантации, либо до нее (см. далее). Спектры ФЛ регистрировались при комнатной температуре с использованием монохроматора МДР-23 при возбуждении Ag-лазером (длина волны $\lambda_{\text{ex}} = 488\ \text{nm}$).

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены ИФЛ в максимуме при различных Φ и T_{ann} . Видно, что при всех T_{ann} зависимости имеют колоколообразный вид. Чем выше T_{ann} , тем сильнее оптимальная доза смещена в сторону меньших значений. Ранее такая закономерность наблюдалась нами для $T_{\text{ann}} = 1100$ и 1000°C [1,8]. Для $T_{\text{ann}} = 1100^\circ\text{C}$ положение максимума на шкале Φ совпадает с данными [2], полученными в аналогичных условиях.

Для объяснения приведенных зависимостей рассмотрим процессы роста НК при фазовом переходе первого рода в пересыщенном твердом растворе Si/SiO_2 с учетом ОС [3]. Перечислим основные предположения нашей модели.

1) НК образуются при отжиге путем гомогенной нуклеации.

2) В качестве зародышей НК выступают двухатомные комплексы (образующиеся при случайной встрече диффундирующих атомов Si).

3) НК растут в виде сферических частиц с радиусом r за счет диффузии к ним одиночных атомов Si из пересыщенного твердого раствора.

4) Пространственное распределение НК подчиняется закону Пуассона.

5) Процесс ОС учитывается следующим образом: каждый раз, когда в некотором объеме оказываются два или более НК, расстояние между центрами которых меньше удвоенной диффузионной длины для данной

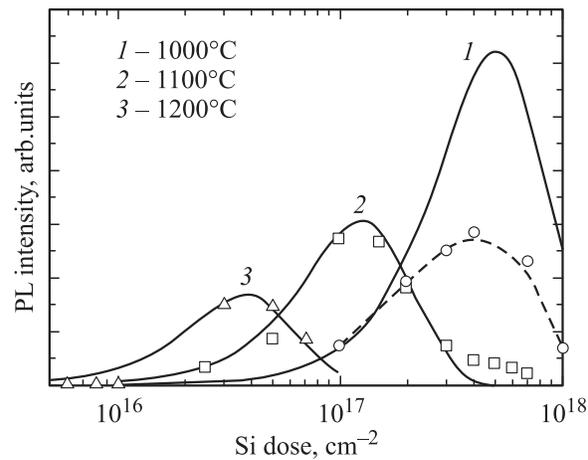


Рис. 1. Дозовые зависимости ИФЛ системы $\text{SiO}_2:\text{nc-Si}$ для различных температур отжига в N_2 . Точки — экспериментальные данные, кривые — теоретические (штриховая линия взята из [1]).

температуры и времени отжига, происходят термоэмиссионный распад включений меньшего размера ($r < r_0$, где r_0 — критический радиус) и рост за счет этого других, более крупных НК ($r > r_0$). Как и в теории Лифшица и Слезова [9], считается, что с самого начала в коалесценции участвуют включения со средним размером порядка r_0 .

6) Вклад в фотолюминесценцию НК вносят в соответствии с вероятностью излучательной рекомбинации, зависящей от результирующего размера НК.

На первой стадии процессы термоэмиссионного отрыва и присоединения к зародышу диффундирующих атомов происходят независимо от других зародышей в небольшой окружающей области (диффузионная сфера) с радиусом порядка длины диффузии $(Dt)^{1/2}$. Здесь D — коэффициент диффузии, t — время. Очевидно, для того, чтобы имел место переток атомов от одного включения к другому, необходимо, как минимум, перекрытие этих областей. Таким образом, среднее расстояние между центрами зародышеобразования является определяющим параметром коалесценции.

Скорость зародышеобразования прямо пропорциональна вероятности случайной встречи двух атомов кремния и экспоненциально зависит от температуры отжига T_{ann} . Тогда для концентрации центров нуклеации, образовавшихся к моменту времени $t = t_{\text{ann}}$ (где t_{ann} — время отжига), можно записать

$$\begin{aligned} N_c &= 8\pi r_c D n_s^2 t_{\text{ann}} \exp\left(-\frac{E_b}{kT_{\text{ann}}}\right) \\ &= 8\pi r_c D t_{\text{ann}} \exp\left(-\frac{E_b}{kT_{\text{ann}}}\right) \frac{\Phi^2}{d^2}, \end{aligned} \quad (1)$$

где r_c — радиус сферы захвата (в нашем случае примерно равный межатомному расстоянию в кремнии), E_b — энергетический барьер для объединения двух атомов,

n_s — средняя концентрация внедренного в матрицу избыточного кремния (для простоты полагаем ее не зависящей от глубины в пределах слоя), d — толщина слоя ($d \approx R_p + \Delta R_p$, R_p — средний просцированный пробег, ΔR_p — страгглинг ионов). Здесь N_c — концентрация центров, которая имела бы место к моменту окончания отжига (t_{ann}), если бы процесс коалесценции был несущественным. Однако, если среднее расстояние между зародышами окажется меньше чем $2(Dt_{\text{ann}})^{1/2}$, их диффузионные сферы в процессе отжига перекроются, и эффективность коалесценции резко возрастет. С ростом дозы среднее расстояние между центрами нуклеации уменьшается, число участвующих в коалесценции включений растет. При распаде этих включений образуются более крупные, вносящие меньший вклад в ФЛ из-за меньшей вероятности излучательной рекомбинации, что приводит к спаду интенсивности ФЛ при больших дозах. Таким образом, задача состоит в поиске при каждой дозе доли включений Si, находящихся в пределах сфер объемом $4/3\pi(Dt_{\text{ann}})^{3/2}$ (диффузионных ячеек). Разобьем весь объем на ячейки объемом $4/3\pi(Dt_{\text{ann}})^{3/2}$ каждая. Тогда концентрация ячеек N_{cell} будет равна

$$N_{\text{cell}} = \frac{1}{V_{\text{cell}}} = \frac{3}{4\pi(Dt_{\text{ann}})^{3/2}}, \quad (2)$$

а среднее число центров зародышеобразования N_c^{percell} , приходящихся на одну ячейку, составит

$$N_c^{\text{percell}} = N_c V_{\text{cell}}. \quad (3)$$

Применим формулу Пуассона для определения вероятности того, что в диффузионной ячейке окажутся m центров

$$W(m, N_c^{\text{percell}}) = \exp(-N_c^{\text{percell}}) \frac{(N_c^{\text{percell}})^m}{m!}. \quad (4)$$

Число диффузионных ячеек, в которых находятся и участвуют в коалесценции m центров, очевидно, равно

$$N_{\text{cell}}^{\text{coal}}(m) = N_{\text{cell}} W(m). \quad (5)$$

Предположим, что в результате ОС в каждой такой ячейке в конечном счете образуется одно включение, тогда парциальная концентрация включений, которые образовались при распаде m исходных частиц, равна $N_{\text{cell}}^{\text{coal}}(m)$. Результирующая концентрация включений есть суммарная концентрация ячеек с $m = 1, 2, 3, \dots$ взаимодействующими частицами.

Образующиеся в результате слияния мелких НК более крупные включения в общем случае участвуют в люминесценции, однако вклад их определяется вероятностью излучательного перехода, которая сильно зависит от размера НК. Для учета этого вклада воспользуемся следующим модельным представлением. Пусть ФЛ происходит в результате перехода электрона между основными уровнями НК. В [10] для этого случая получено выражение зависимости времени τ излучательной

рекомбинации в квантовой точке кремния с учетом поглощения или испускания фононов

$$\tau^{-1} = \frac{C}{\nu} \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 \text{cth}\left(\frac{\hbar\nu}{2k_B T}\right), \quad (6)$$

где $a_0 = 0.543 \text{ nm}$ — параметр решетки кремния, ν — частота поперечных оптических фононов (TO) с энергией порядка 57.5 meV , C — размерный параметр, не зависящий от T и r (принимаются во внимание только переходы между основными состояниями в квантовой точке). Размер результирующего НК, формирующегося при слиянии m включений радиуса r_0 в пределах диффузионной ячейки, определяется выражением $r(m) = r_0 m^{1/3}$. Отсюда легко найти зависимость вероятности переходов от числа m

$$\tau^{-1}(m) \sim \frac{1}{m}. \quad (7)$$

Итоговое выражение для интенсивности ФЛ примет следующий вид:

$$I_{\text{PL}}(\Phi, T_{\text{ann}}) \sim N_{\text{cell}}(T_{\text{ann}}) \sum_{m=0}^M W(\Phi, T_{\text{ann}}, m) \tau^{-1}(m). \quad (8)$$

В этом выражении два основных подгоночных параметра — энергия активации E_b и D . Подгоняя расчетные зависимости под имеющиеся экспериментальные точки для трех температур отжига (рис. 1), получаем $E_b = 2.31 \text{ eV}$ и $D = 1.9 \cdot 10^{-13} \exp\left(-\frac{0.68}{kT_{\text{ann}}}\right)$. Сумма энергий активации $E_b + E_d = 3.0 \text{ eV}$ близка к полученному в [4] значению 2.8 eV , которое там отождествляется с суммой энергии активации диффузии и энергии, необходимой для отрыва атома Si от НК.

Отклонение расчетной дозовой зависимости от экспериментальной при $T_{\text{ann}} = 1000^\circ\text{C}$ (рис. 1), по-видимому, связано с тем, что при этой T_{ann} доминирует не ОС, а механическое смыкание НК за счет их большой плотности (переходящее в формирование сплошного слоя Si), описанное нами в [1]. Расхождение в области больших доз для $T_{\text{ann}} = 1100^\circ\text{C}$ также неудивительно, так как в нашей модели не учитывается то обстоятельство, что при высоких концентрациях Si уже без отжига велика вероятность образования димеров [11].

Рассмотрим далее, как влияет на спектры ФЛ характер исходного диоксида кремния. Как уже отмечалось, спектр ФЛ системы $\text{SiO}_2:\text{nc-Si}$ в ряде случаев наряду с максимумом в районе $750\text{--}800 \text{ nm}$ обнаруживает признаки существования второй, более длинноволновой полосы в форме асимметрии основной полосы или слабо выраженного плеча. Однако авторы не упоминают о наличии этой особенности. Более того, поскольку спектральный диапазон чувствительности измерительной аппаратуры обычно не указывается, можно предположить, что в определенных случаях имело место „зарезание“ длинноволновой части спектра (в районе $\lambda \geq 800 \text{ nm}$). В [12] сообщается о наличии второго пика в

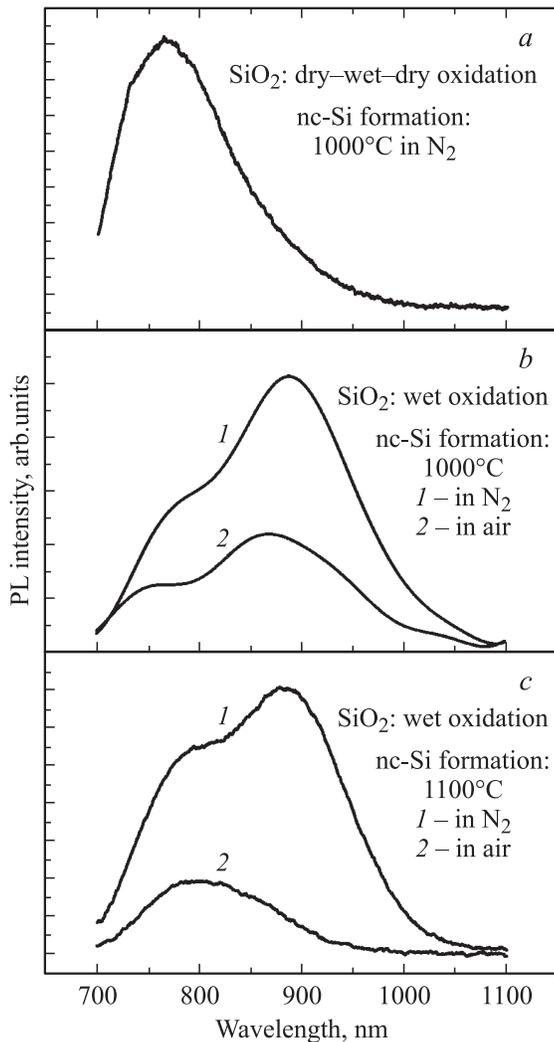


Рис. 2. Спектры ФЛ системы $\text{SiO}_2:\text{nc-Si}$ для различных вариантов термического роста SiO_2 и формирования НК Si ($\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$).

спектрах ФЛ при $\sim 900 \text{ nm}$ в пористом Si. Мы поставили целью выяснить, не связаны ли возникновение длинноволновой полосы и различная степень ее выраженности с характером (условиями выращивания) термического окисла кремния.

Действительно, для образцов первого типа, в которых SiO_2 был выращен в цикле „сухой–влажный–сухой“, дополнительный пик практически отсутствовал, спектр ФЛ имел традиционную форму (рис. 2, *a*). Для образцов второго типа (рост SiO_2 во влажной атмосфере) после отжига при 1000°C в N_2 или на воздухе четко выражена двухмодовая структура спектра (рис. 2, *b*): наличие двух полос, центрированных вблизи 770 и 880 nm соответственно. При этом отжиг на воздухе по сравнению с отжигом в N_2 уменьшает общую ИФЛ и несколько сдвигает спектр в синюю сторону. Отжиг при более высокой температуре (1100°C) в инертной атмосфере (рис. 2, *c*) лишь несколько изменил соотношение ИФЛ в пользу коротковолновой полосы, тогда как отжиг

на воздухе при той же температуре привел к почти полному гашению полосы при $\sim 880 \text{ nm}$ (и общему ослаблению ФЛ).

Эти результаты показывают, что двухмодовая структура спектра ФЛ не случайна и сильно зависит от условий отжига. При ее обсуждении необходимо учесть предложенные в литературе механизмы ФЛ системы $\text{SiO}_2:\text{nc-Si}$. По мнению ряда авторов [2,13], полоса при $\sim 750\text{--}800 \text{ nm}$ связана с межзонным переходом внутри НК — квантовой точки. Однако более распространена другая точка зрения (см., например, [5,14,15]), согласно которой экситоны рождаются в квантовой точке, а излучательная рекомбинация происходит с участием уровней, локализованных в прилегающей к НК интерфейсной области, хотя природа этих уровней остается неизвестной (обычно предполагают нестехиометричность переходной области). В настоящее время мы не можем с достоверностью сказать, какая из двух точек зрения относительно полосы при $\sim 750\text{--}800 \text{ nm}$ более правильная. Возможно, что в зависимости от условий эксперимента имеют место и первый, и второй механизмы. Наши эксперименты показывают, что полоса при $\sim 880 \text{ nm}$, скорее всего, обусловлена интерфейсными состояниями, связанными с наличием в окислительной атмосфере паров воды, но это не те центры, о которых идет речь при обсуждении происхождения „основной“ полосы (при $\sim 750\text{--}800 \text{ nm}$). Естественно предположить, что центры, ответственные за полосу $\sim 880 \text{ nm}$, содержат водород либо группы OH. В пользу такой интерпретации свидетельствует то, что при отжиге в окислительной атмосфере при достаточно высокой температуре указанная полоса исчезает, очевидно вследствие окисления интерфейсной области и (или) удаления водорода. Относительное ослабление данной полосы происходит и в том случае, когда образцы второго типа предварительно перед имплантацией Si

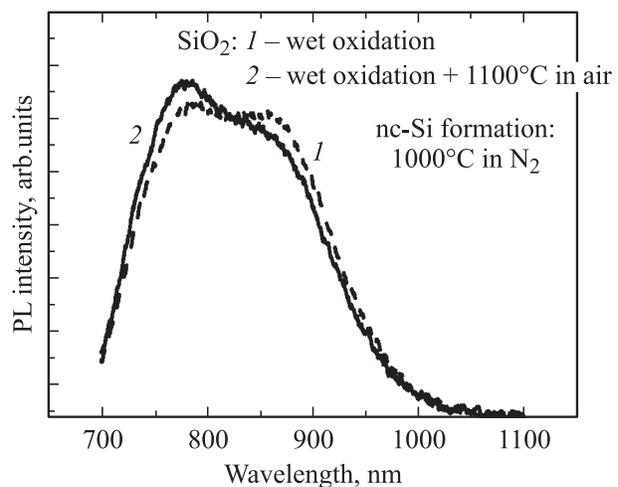


Рис. 3. Влияние предварительного отжига исходного окисла в воздушной атмосфере на спектр ФЛ системы $\text{SiO}_2:\text{nc-Si}$ ($\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$). Постимплантационный отжиг проводился в атмосфере N_2 .

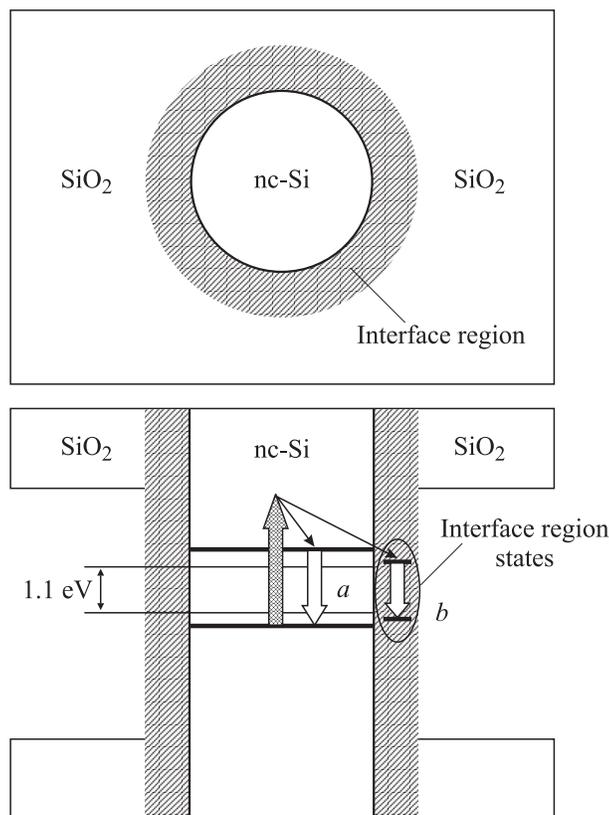


Рис. 4. Предполагаемая зонная структура системы $\text{SiO}_2:\text{nc-Si}$ и возможные варианты излучательных переходов. a — через состояния в квантовой точке (с длиной волны ~ 770 nm), b — через состояния на границе раздела (с длиной волны ~ 880 nm).

были подвергнуты отжигу на воздухе в течение 3 h (дегидрогенизация/дегидрирование SiO_2) (рис. 3).

На рис. 4 приведена возможная модель ФЛ при наличии упомянутой интерфейсной области вокруг НК. При возбуждении в НК рождается экситон, который может рекомбинировать непосредственно (межзонный переход) либо через обсуждаемые в литературе уровни в интерфейсной области (этот вариант не указан на рис. 4). В случае „влажного“ окисления в этой области присутствуют дополнительные центры, захватывающие электрон и дырку из НК. Излучательная рекомбинация последних дает полосу при 880 nm. Возбуждение уровней интерфейсной области возможно и вследствие Оже-процесса при межзонной рекомбинации НК.

4. Заключение

Таким образом, характер спектров ФЛ слоев $\text{SiO}_2:\text{nc-Si}$ зависит сложным образом от дозы, температуры отжига и характера используемого оксида кремния. Полученные закономерности можно объяснить процессом ОС, учитывая влияние размеров НК на вероятность излучательной рекомбинации, а также допуская

влияние водородосодержащих примесей на интерфейсные области НК и возможное участие этих областей наряду с самими НК в ФЛ. Следует отметить, что интерпретация спектров несколько отличается от традиционной [5,14,15], когда с интерфейсами связывают полосу ФЛ при $\sim 750\text{--}800$ nm. Окончательное выяснение природы двухмодовой структуры требует дальнейших исследований.

Список литературы

- [1] D.I. Tetelbaum, O.N. Gorshkov, S.A. Trushin, D.G. Revin, D.M. Gaponova, W. Eckstein. *Nanotechnology* **11**, 295 (2000).
- [2] B. Garrido Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie. *J. Appl. Phys.* **91**, 2, 798 (2002).
- [3] W. Ostwald. *Z. Phys. Chem.* **34**, 495 (1900).
- [4] C. Bonafos, B. Colombeau, A. Altibelli, M. Carrada, G. Ben Assayag, B. Carrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, A. Claverie. *Nucl. Instr. Meth. B* **178**, 17 (2001).
- [5] K.S. Zhuravlev, A.M. Gilinsky, A.Yu. Kobitsky. *Appl. Phys. Lett.* **37**, 20, 2962 (1998).
- [6] D.I. Tetelbaum, S.A. Trushin, V.A. Burdov, A.I. Golovanov, D.G. Revin, D.M. Gaponova. *Nucl. Instr. Meth. B* **174**, 123 (2001).
- [7] D.I. Tetelbaum, S.A. Trushin, A.N. Mikhaylov, V.K. Vasil'ev, G.A. Kachurin, S.G. Yanovskaya, D.M. Gaponova. *Physica E* **16**, 3–4, 410 (2003).
- [8] S.A. Trushin, A.N. Mikhaylov, D.I. Tetelbaum, O.N. Gorshkov, D.G. Revin, D.M. Gaponova. *Surf. Coat. Tech.* **158–159**, 717 (2002).
- [9] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. *ЖЭТФ* **35**, 2, 479 (1958).
- [10] В.А. Беляков, В.А. Бурдов, Д.М. Гапонова, А.Н. Михайлов, Д.И. Тетельбаум, С.А. Трушин. *ФТТ* **46**, 1, 31 (2004).
- [11] G.A. Kachurin, I.E. Tischenko, K.S. Zhuravlev, N.A. Pazdnikov, V.A. Volodin, A.K. Gutakovskiy, A.F. Leiser, W. Skorupa, R.A. Yankov. *Nucl. Instr. Meth. B* **122**, 571 (1997).
- [12] L.A. Balagurov, B.M. Leiferov, E.A. Petrova, A.F. Orlov, E.M. Panasenko. *J. Appl. Phys.* **79**, 7143 (1996).
- [13] K.S. Min, K.V. Scheglov, C.M. Yang, H.A. Atwater, M.L. Brongersma, A. Polman. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2033 (1996).
- [14] T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitoh, R. Fujita, N. Itoh. *J. Appl. Phys.* **75**, 7779 (1994).
- [15] Y. Kanemitsu, S. Okamoto. *Phys. Rev. B* **58**, 9652 (1998).