

Влияние имплантации ионов Р на фотолюминесценцию нанокристаллов Si в слоях SiO₂

© Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, Д.И. Тетельбаум*, А.Н. Михайлов*

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

* Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета, 603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 11 ноября 2002 г. Принята к печати 20 ноября 2002 г.)

Изучено влияние имплантации 10^{13} – 10^{16} см⁻² ионов Р и последующего отжига при 600–1100°С на фотолюминесценцию нанокристаллов Si, заранее сформированных в слоях SiO₂. Сразу после имплантации дозы 10^{13} см⁻² наблюдается гашение полосы 780 нм, излучаемой нанокристаллами. Восстановление эмиссии частично нарушенных нанокристаллов заметно уже с 600°С, но после превышения дозы аморфизации необходимы отжиги 1000–1100°С. После отжигов обнаружены усиление люминесценции при имплантации малых доз Р и ее ускоренное восстановление, когда концентрация Р превышает ~0.1 ат%. Первый эффект объясняется ударной кристаллизацией нановыделений, второй — ускорением кристаллизации примесью. Последнее наряду с дозовой зависимостью послеотжиговой люминесценции рассматривается как свидетельство попадания атомов Р в нанокристаллы Si. Вопреки ряду оценок введение Р не приводит к гашению люминесценции из-за оже-рекомбинации. Расхождения объясняются взаимодействием носителей с ядрами доноров.

1. Введение

Размеры элементов микроэлектроники уже вступают в нанометровый диапазон, где классические представления о поведении носителей заряда перестают быть справедливыми. Решающую роль начинают играть волновые свойства электронов и квантовые размерные эффекты. В частности, для кремния, основного полупроводникового материала, квантово-размерные ограничения в нанокристаллах делают их источником сильной видимой люминесценции. Это позволяет надеяться на создание чисто кремниевой оптоэлектроники и создает дополнительный интерес к свойствам кремниевых нанокристаллов (*нк-Si*) и к методам их модификации. Легирование, а в настоящее время преимущественно ионное легирование, является ключевой операцией при изготовлении полупроводниковых приборов, поэтому исследование ее применительно к *нк-Si* становится актуальным. На данном этапе этот вопрос изучен еще слабо и имеющиеся результаты противоречивы. В работах [1–5] делалась попытка легировать бором и фосфором *нк-Si*, формируемые сораспылением Si и бoro- либо фосфорно-силикатных стекол с последующим отжигом 1100°С. Контроля за содержанием примеси в *нк-Si* не было, но по косвенным данным ее уровень был порядка 1 мол%. Согласно [2], введение В в концентрации 0.5–1.5 мол% ослабляло фотолюминесценцию (ФЛ). В работах [3,4] легирование фосфором до уровня 0.4–1.7 мол% усиливало ФЛ, однако, согласно [5], фосфор в концентрациях более 0.6 мол% снижал эмиссию. Об ослаблении ФЛ при случайном попадании в *нк-Si* атомов Ga сообщалось в [6]. С другой стороны, при имплантации в SiO₂ ионов Si и Р с последующим отжигом 1000°С формирующиеся *нк-Si* давали более интенсивную ФЛ, чем без Р [7]. Наиболее вероятным механизмом усиления ФЛ считалось устранение центров безызлучательной рекомби-

нации [3–5,7], а гашения — оже-рекомбинации из-за появления в *нк-Si* дополнительных носителей [2,5,6]. Общим для всех цитированных работ был очень высокий уровень легирования, причем примесь не вводилась в готовые *нк-Si*, а предполагалось ее попадание туда в процессе формирования наноструктур.

Цель данной работы — исследовать влияние имплантации ионов Р и последующего отжига на ФЛ *нк-Si*, заранее созданных в слоях SiO₂.

2. Эксперимент

нк-Si Создавались имплантацией 10^{17} см⁻² ионов Si с энергией 140 кэВ в термически выращенные на Si слои SiO₂ толщиной 0.6 мкм. Плотность ионного тока не превышала 2 мкА/см². После отжигов при 1100°С в течение 2 ч слои давали сильную ФЛ с максимумом вблизи 780 нм, характерную для квантово-размерных кристаллов Si. Затем в слои внедряли ионы Р дозами от $1 \cdot 10^{13}$ до $1 \cdot 10^{16}$ см⁻² при энергии 150 кэВ. Выбранное соотношение энергий ионов Si и Р обеспечивало примерное равенство их пробегов. Затем образцы отжигались в атмосфере N₂ по 30 мин при температурах 600, 800, 1000 и 1100°С. Контролировалось изменение спектров ФЛ при 20°С, возбуждаемой линией 488 нм аргонового лазера. Параллельно с рабочими образцами снимался постоянный калибровочный, и на всех последующих рисунках интенсивности ФЛ даны в одних и тех же единицах.

3. Результаты

Сразу после облучения интенсивность ФЛ резко падала даже для минимальных доз ионов Р (рис. 1). Этого можно было ожидать, поскольку каждый ион Р

производил при торможении около 1000 смещений. Вместе с тем, как видно из вставки на рис. 1, рост дозы ионов Р сопровождался последовательными изменениями спектров. Начиная с доз 10^{14} – $3 \cdot 10^{14}$ см⁻² падение интенсивности основной полосы 780 нм сопровождалось вначале ростом эмиссии в оранжевой области, а затем вновь доминировало свечение вблизи границы видимого и ИК диапазонов.

Отжиги при 600 и 800°C оказались недостаточны для восстановления исходной ФЛ (рис. 2), хотя ее интенсивность с повышением температуры постепенно увеличивалась. Интересно, что усиление ФЛ происходило не только в красной-ИК части спектра, где обычно излучают *нк*-Si, но и с более коротковолновой ($\lambda < 700$ нм), часто связываемой с некристаллическими нановыделениями Si в SiO₂. Это могло быть вызвано ростом их числа, либо устранением центров безызлучательной рекомбинации. Чем меньше была доза Р, тем быстрее восстанавливалась полоса 780 нм. Такая ситуация наблюдалась в диапазоне доз $1 \cdot 10^{13}$ – $1 \cdot 10^{15}$ см⁻². Однако увеличение дозы выше 10^{15} см⁻² ускоряло отжиг (рис. 2). В верхней части рис. 2, *a* спектры для больших доз показаны в более крупном масштабе. Видно, что увеличение концентрации Р способствует при низкотемпературных нагревах росту ФЛ.

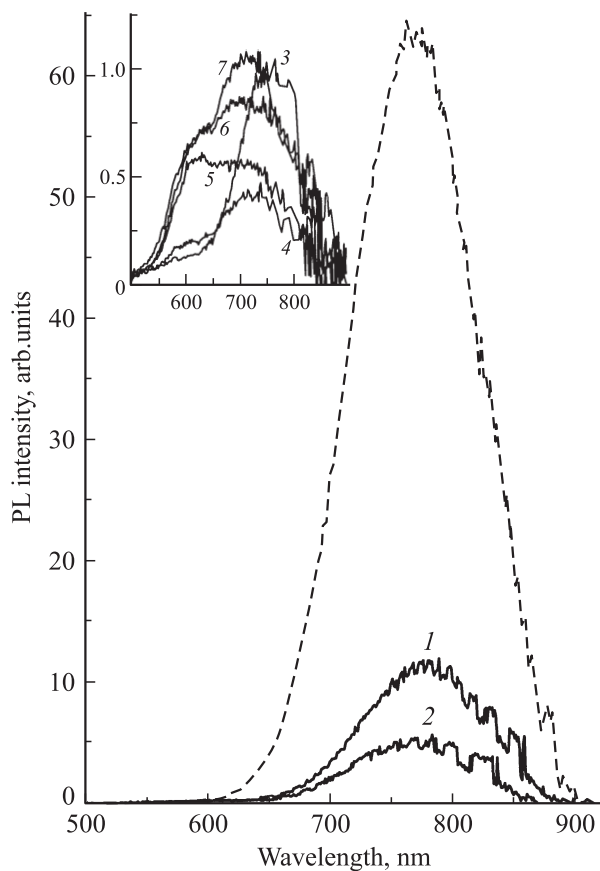


Рис. 1. Спектры ФЛ до (пунктир) и после имплантации ионов Р дозами, 10^{14} см⁻²: 1 — 0.1, 2 — 0.3, 3 — 1, 4 — 3, 5 — 10, 6 — 30, 7 — 100. Спектры 3–7 даны на вставке при увеличении.

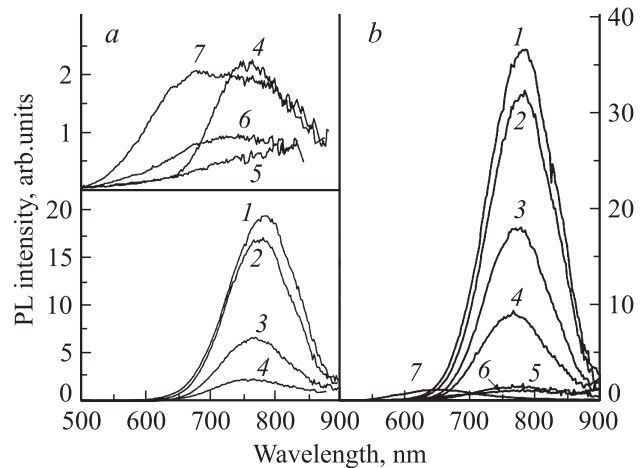


Рис. 2. Спектры ФЛ после имплантации ионов Р и отжигов по 30 мин при 600°C (*a*) и 800°C (*b*). Обозначения см. рис. 1. Спектры 4–7 даны вверху при увеличении.

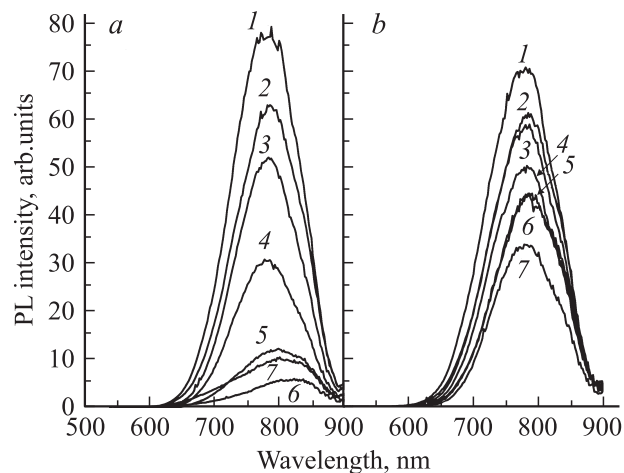


Рис. 3. Спектры ФЛ после имплантации ионов Р и отжигов по 30 мин при 1000°C (*a*) и 1100°C (*b*). Обозначения см. рис. 1.

Весьма существенный рост интенсивности ФЛ наблюдался после отжигов 1000 и 1100°C (рис. 3). После 1000°C обращают на себя внимание две особенности: полностью исчезает оранжевая полоса и после малой дозы интенсивность основной полосы ФЛ превышает исходную. С дальнейшим увеличением дозы Р интенсивность полосы вблизи 780 нм понижается, за исключением самой большой из доз (рис. 3, *a*). После нее эмиссия оказывается более сильной, чем после предыдущей $3 \cdot 10^{15}$ см⁻². Для больших доз заметно также, что при отжиге 1000°C максимум ФЛ несколько смещается в длинноволновую сторону. Увеличение температуры отжига до 1100°C приводит к четкой зависимости ФЛ от дозы Р. Для наименьшей дозы интенсивность свечения при 780 нм по-прежнему превышает исходную (рис. 3, *b*). По мере дальнейшего роста дозы Р свечение слабеет, но все же остается достаточно сильным. Увеличение дозы

ионов Р на 3 порядка с $1 \cdot 10^{13}$ до $1 \cdot 10^{16}$ см^{-2} понижает эмиссию всего в ~ 2 раза. Отметим также, что после 1100°C с ростом дозы Р существенного сдвига максимума полосы не происходит. Он располагается вблизи 780 нм, т.е. там же, где и у нелегированных исходных *нк*-Si. Лишь после максимальной дозы $3 \cdot 10^{16}$ см^{-2} появляется небольшое плечо в районе 820–830 нм.

4. Обсуждение результатов

Для анализа полученных данных необходимо прежде всего оценить, сколько атомов Р и сколько смещений приходилось на один *нк*-Si в условиях наших экспериментов. Соответствующие распределения концентраций примеси и смещений (вакансий) по глубине рассчитаны по программе TRIM-95 (рис. 4). Объем одного *нк*-Si равен примерно 10^{-19} см^{-3} , таким образом, при минимальной дозе 10^{13} см^{-2} на 1 *нк*-Si приходилось в среднем ~ 0.05 атомов Р и ~ 50 смещений, а при максимальной ~ 50 и $5 \cdot 10^4$ соответственно. Приведенные оценки помогают понять, какие из обнаруженных явлений обусловлены дефектами, а какие примесью.

Гашение ФЛ после облучения даже минимальной дозой (рис. 1) соответствует теоретическим оценкам [8] и экспериментальным данным [9], согласно которым даже одного дефекта на *нк*-Si достаточно для подавления излучательной рекомбинации. Объясняется это тем, что в *нк*-Si непрямая структура зон скорее всего сохраняется, что затрудняет излучательную рекомбинацию возбужденной пары, затягивая ее время жизни до ~ 10 – 100 мкс. Для сравнения, в прямозонных полупроводниках рекомбинация пары происходит за ~ 1 нс, когда ее компоненты еще не успевают разойтись. Большое время жизни пары в *нк*-Si делает весьма вероятным захват носителей на единственный дефект, поскольку скорость захвата оценивается в 10^{10} – 10^{11} с^{-1} [8]. Частичное сохранение ФЛ после внедрения малых доз ионов Р связано с неравномерностью распределений ионов и смещений по глубине и неполным их перекрытием (рис. 4).

Не связан с примесью и рост ФЛ после облучения малыми дозами Р и отжига 1000 и 1100°C (рис. 3). Ранее подобное наблюдалось в случае облучения ионами He [9]. Эффект был объяснен появлением дополнительных *нк*-Si в результате вызванной облучением кристаллизации кремниевых нановыделений. Рост числа *нк*-Si был установлен прямыми электронно-микроскопическими наблюдениями [9], а впоследствии подтвержден в работе [10] на примере *нк*-Ge. Предполагалось, что кристаллизация нановыделений носит ударный характер и инициируется единичными смещениями [9]. Такое возможно, если в результате первого отжига 1100°C часть фазовых нановыделений Si не кристаллизовалась и находилась в SiO₂ в напряженном состоянии. Согласно работам [11,12], кремниевые нановыделения действительно испытывают сжатие поверхностными слоями.

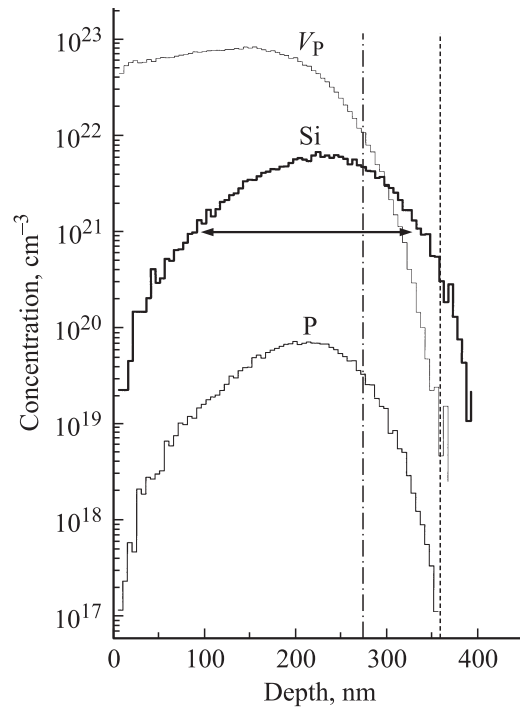


Рис. 4. Распределения по глубине ионов Si, 140 кэВ, 10^{17} см^{-2} и Р, 150 кэВ, 10^{15} см^{-2} , а также вакансий (V_p), созданных ионами Р, согласно расчету по программе TRIM-95 (пороговая энергия смещения 15 эВ). Стрелками обозначен интервал глубин, где могли формироваться *нк*-Si. Для дозы Р 10^{15} см^{-2} показаны глубины, где на объем 1 *нк*-Si приходилось в среднем не менее 1 смещения (штриховая), и до которой предполагалась полная аморфизация *нк*-Si (штрихпунктир).

То, что после доз выше $3 \cdot 10^{14}$ см^{-2} отжига менее 1000°C мало эффективно, есть, по-видимому, следствие аморфизации *нк*-Si. Действительно, при указанной дозе число смещений в *нк*-Si достигает ~ 1500 , что выше порога аморфизации, определенного в [9] как ~ 1000 смещений на *нк*-Si или ~ 0.2 смещения на атом. В работе [9] порог аморфизации был определен при облучении легкими ионами He, производившими лишь подвижные точечные дефекты. В данной работе использованы более тяжелые ионы Р, способные вводить в *нк*-Si дефектные комплексы — стоки для подвижных дефектов. Это, однако, не сильно повлияло на порог аморфизации, учитывая упоминавшееся неполное соответствие распределений *нк*-Si и упругих потерь. В обычном Si уменьшение массы ионов ниже 30 а.е. ведет к быстрому росту дозы аморфизации при 20°C , и для самих легких частиц аморфизация вообще становится невозможной. Примерное совпадение затрат упругих потерь ионов He и Р на аморфизацию *нк*-Si говорит о том, что поверхность *нк*-Si является весьма эффективным стоком для накопления дефектов. Резкое усиление полосы 780 нм после отжига 1000°C и выше с одновременным исчезновением оранжевого свечения согласуется с представлением о превращении некристаллических нановыделений Si в *нк*-Si. Отметим высокую температуру кристаллизации уже

созданных, но аморфизированных *нк*-Si, по сравнению с температурой кристаллизации объемного аморфного Si (~ 500–600°C). Отжига выше 1000°C нужны таким образом именно для фазового перехода, а не просто для диффузионно-лимитируемого роста частиц. Это, видимо, также обусловлено сильным влиянием поверхностного слоя на кристаллизацию нановыделений [13].

Мы полагаем, что действие примеси проявилось в ускорении отжига, отмечаемом после доз выше 10^{15} см⁻², когда расчетная концентрация Р превышает ~ 0.1 ат%. Известно, что хорошо растворимые примеси III и V групп в концентрациях порядка 0.1–1.0 ат% ускоряют кристаллизацию Si [14]. Рост ФЛ с ростом концентрации Р лучше заметен при относительно невысоких температурах отжига (600–1000°C) (рис. 2 и 3, *a*), что согласуется с данными [7,15,16]. Как видно из рис. 1–3, изменение дозы Р практически не вызывает смещений полосы 780 нм, что говорит в пользу изменения числа излучающих объектов, а не их свойств. Добавим, что, согласно электронно-микроскопическим наблюдениям [4], введение Р не влияет на размеры *нк*-Si. Высокий уровень легирования сказался, видимо, и при облучении, когда ФЛ возростала непосредственно после внедрения больших доз (рис. 1). Здесь надо заметить, что ионно-стимулированное формирование наблюдалось ранее и для нелегированных *нк*-Si, но при температурах облучения выше 500°C [17]. Высокие концентрации Р способны облегчить протекание процесса при более низких температурах. Температура мишени во времени имплантации к концу длительных облучений могла достигать примерно 100°C. Для ФЛ важна также возможность пассивации центров безызлучательной рекомбинации атомами Р.

Влияние Р на формирование *нк*-Si косвенно указывает на попадание в них высокой концентрации ($> 10^{20}$ см⁻²) примесных атомов. В какой-то степени о попадании Р в *нк*-Si говорит и явная зависимость интенсивности ФЛ от дозы Р. Однако она не соответствует расчетам [8], согласно которым присутствие в *нк*-Si даже одного дополнительного носителя должно полностью гасить ФЛ из-за оже-процесса, когда энергия рекомбинации возбужденной пары не выделяется в виде фотона, а уходит на разогрев третьего носителя. В наших опытах, однако, увеличение дозы на 3 порядка весьма слабо снижало интенсивность ФЛ. Даже когда расчетное количество атомов Р в *нк*-Si достигало 50, интенсивность падала лишь вдвое (рис. 3, *b*). Со столь же высокими уровнями легирования имели дело и в [2–7], тем не менее ФЛ легированных и нелегированных *нк*-Si была сопоставима. Расхождение между теоретическими оценками и данными экспериментов объясняются, по-видимому, следующим. В работе [8] рассматривалось взаимодействие свободных носителей, появляющихся в нелегированных *нк*-Si под действием света или электрического поля. В случае легирования носители оказываются в кулоновском поле примесных атомов. В *нк*-Si кулоновское взаимодействие между носителями и ядрами будет сильнее, чем в объемном материале, из-за снижения

диэлектрической постоянной [18]. Известно, например, что в пористом Si, приготовленном из сильно легированного материала, свободные носители при комнатной температуре не обнаруживаются [19,20]. Мы считаем, что в *нк*-Si, содержащих Р, волновые функции носителей претерпевают существенные изменения и применимость к данному случаю теоретических оценок [8] не очевидна. Небольшое снижение интенсивности ФЛ с ростом дозы Р связано скорее всего не с оже-рекомбинацией, а с постепенным накоплением в *нк*-Si различных несовершенств.

5. Заключение

Изучено влияние имплантации ионов Р и последующего отжига на ФЛ *нк*-Si, изначально сформированных в SiO₂. Наблюдающееся гашение основной полосы ФЛ сразу после имплантации дозы 10^{13} см⁻² соответствует оценкам о доминировании безызлучательной рекомбинации даже при введении в нанокристаллы единичных дефектов. Вместе с тем малые дозы приводят к усилению ФЛ в отожженных образцах, что объясняется ростом числа *нк*-Si вследствие инициированной атомными смещениями кристаллизации нанопреципитатов. Восстановление ФЛ после доз менее $3 \cdot 10^{14}$ см⁻² достаточно заметно уже при отжигах 600–800°C. Однако после больших доз требуются отжижки 1000–1100°C. Согласно оценкам, это обусловлено аморфизацией *нк*-Si. Столь высокие температуры восстановления ФЛ аморфизированных *нк*-Si говорят о том, что при формировании нанокристаллов высокотемпературные нагревы нужны не только для диффузионно-лимитированного роста их размеров, но и для самого фазового перехода. Высокие температуры кристаллизации при отжигах и рост числа *нк*-Si, инициированный единичными смещениями, есть следствие влияния поверхности на фазовые превращения наночастиц. Собственно примесные эффекты проявляются при расчетных концентрациях Р более 0.1 ат% в виде ускоренного отжига ФЛ *нк*-Si. Проявление примесного ускорения и наличие зависимости ФЛ от дозы Р указывают на попадание атомов Р внутрь *нк*-Si. Однако изменение ФЛ с дозой Р не соответствует делавшимся ранее выводам о неизбежном гашении ФЛ из-за оже-рекомбинации при появлении в *нк*-Si хотя бы одного дополнительного свободного носителя. Подобные расхождения объясняются тем, что в легированных *нк*-Si носители испытывают кулоновское взаимодействие с ядрами примесных атомов.

Авторы признательны А.В. Чаплику, М.В. Энтину и В.А. Бурдову за полезные обсуждения и В.А. Володину, С.Н. Василенко и В.К. Васильеву за помощь при проведении экспериментов.

Работа выполнена при поддержке грантами РФФИ № 00-02-17963 и INTAS № 00-0064.

Список литературы

- [1] Y. Kanzawa, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto. Sol St. Commun., **100**, 227 (1996).
- [2] M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto. J. Appl. Phys., **83**, 7953 (1998).
- [3] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, K. Yamamoto. Appl. Phys. Lett., **75**, 184 (1999).
- [4] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, K. Yamamoto, C. Urakawa, H. Ohta. J. Appl. Phys., **87**, 1855 (2000).
- [5] A. Mimura, M. Fujii, S. Hayashi, D. Kovalev, F. Koch. Phys. Rev. B, **62**, 12625 (2000).
- [6] L. Patrone, D. Nelson, V.I. Safarov, M. Sentis, W. Marine, S. Giorgio. J. Appl. Phys., **87**, 3829 (2000).
- [7] Д.И. Тетельбаум, И.А. Карпович, М.В. Степихова, В.Г. Шенгуров, К.А. Марков, О.Н. Горшков. Поверхность, № 5, 31 (1998).
- [8] M. Lannoo, C. Delerue, G. Allan. J. Luminesc., **70**, 170 (1996).
- [9] Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, М.-О. Ruault, А.К. Гутаковский, К.С. Журавлев, О. Kaitasov, Н. Bernas. ФТП, **34**, 1004 (2000).
- [10] M. Klimenkov, W. Matz, S.A. Nepijko, M. Lehman. Nucl. Instr. Meth. B, **179**, 209 (2001).
- [11] D.K. Yu, R.Q. Zhang, S.T. Lee. Phys. Rev. B, **65**, 245417 (2002).
- [12] H. Kohno, T. Iwasaki, Y. Mita, S. Takeda. J. Appl. Phys., **91**, 3232 (2002).
- [13] Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, В.А. Володин, В.Г. Кеслер, А.Ф. Лейер, М.-О. Ruault. ФТП, **36**, 685 (2002).
- [14] L. Czerregi, E.F. Kennedy, T.J. Gallaher, J.W. Mayer, T.W. Sigmon. J. Appl. Phys., **48**, 4234 (1977).
- [15] D.I. Tetelbaum, O.N. Gorshkov, S.A. Trushin, D.G. Revin, D.M. Gaponova, W. Eckstein. Nanotechnology, **11**, 295 (2000).
- [16] 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).
- [17] Г.А. Качурин, М.-О. Рюо, С.Г. Яновская, К.С. Журавлев, В.Г. Кеслер, А.Ф. Лейер, О. Кайтасов, Г. Бернас, Л.М. Логвинский. В сб.: *Взаимодействие ионов с поверхностью* (М., 1999) т. 2, с. 69.
- [18] R. Tsu. Appl. Phys. A, **71**, 391 (2000).
- [19] H.J. von Bardeleben, C. Ortega, A. Grosman, V. Morazzani, J. Siejka, D. Stievenard. L. Luminesc., **57**, 301 (1993).
- [20] G. Mauckner, W. Rebitzer, K. Thonke, R. Sauer. Sol. St. Commun., **91**, 717 (1994).

Редактор Л.В. Беляков

Effect of P ion implantation on photoluminescence from Si nanocrystals embedded in SiO₂ layer

G.A. Kachurin, S.G. Yanovskaya, D.I. Tetelbaum*, A.N. Mikhaylov*

Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

* Physico-Technical Research Institute
of Nizhnij Novgorod University
603950 Nizhnij Novgorod, Russia

Abstract The effect of 10^{13} – 10^{16} cm⁻² P ions implantation and of the subsequent annealing at 600–1100°C on the photoluminescence from Si nanocrystals, formed beforehand in SiO₂ layers, has been studied. The dose of 10^{13} cm⁻² is found to be sufficient to quench the 780 nm emission band, typical of Si nanocrystals. Restoration of the luminescence starts at the annealing temperature of 600°C if the nanocrystals are damaged only in part. However, the fully amorphized nanoinclusions need 1000–1100°C annealings to be re-crystallized. For the lowest P doses an enhancement of the emission has been found from the post-annealed layers. The highest doses provide the enhanced annealing of Si nanocrystals. The first feature is ascribed to the shock crystallization of the Si nanoinclusions, while the second one is due to the impurity enhanced crystallization. The latter along with the dependence of luminescence on P ion dose, are considered as an indication of P atoms hitting the nanocrystals. Nevertheless, contrary to some theoretical predictions, no luminescence suppression by Auger recombination has been observed. The discrepancy is explained by the interaction of the carriers with the donor nuclei.