

Формирование кремниевых нанокристаллов в слоях SiO₂ при имплантации ионов Si с промежуточными отжигами

© Г.А. Качурин, В.А. Володин, Д.И. Тетельбаум*, Д.В. Марин, А.Ф. Лейер, А.К. Гутаковский, А.Г. Черков, А.Н. Михайлов*

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

* Нижегородский государственный университет, 603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 22 июня 2004 г. Принята к печати 6 октября 2004 г.)

Исследовано влияние отжигов при 1100°C на ионно-лучевой синтез нанокристаллов Si в слоях SiO₂. При сохранении общей дозы 10¹⁷ см⁻² и длительности термообработок ~ 2 ч отжиги проводились как однократно, так и после внедрения каждой половины или трети дозы. Обнаружено, что промежуточные отжиги приводят к длинноволновому сдвигу спектра рамановского рассеяния нанокристаллов и к коротковолновому смещению спектра фотолюминесценции. Электронная микроскопия выявила снижение размеров нанопреципитатов, сопровождающееся исчезновением признаков кристалличности, однако фотолюминесценция оставалась типичной для нанокристаллов. Результаты объяснены преимущественным стоком атомов Si на вновь образующиеся кластеры, что согласуется с проведенным численным моделированием. Считается, что в фотолюминесценции основной вклад вносят мелкие нанокристаллы, а рамановское рассеяние и электронная микроскопия регистрируют более крупные.

1. Введение

Исследования формирования и модификации свойств кремниевых наноструктур актуальны по трем причинам. Во-первых, кремний является и останется в обозримом будущем основным материалом микроэлектроники. Во-вторых, сохраняется главная тенденция микроэлектроники — неуклонное сокращение размеров приборных элементов с неизбежным вхождением в нанометровый диапазон. Наконец, обнаруженная способность кремниевых нанокристаллов излучать интенсивный видимый свет открывает перспективу создания кремниевых интегральных схем с электрической и оптической обработкой информации. В настоящее время, как правило, нанокристаллы Si формируют, используя их самоорганизацию при распаде пресыщенного твердого раствора Si в SiO₂. Наиболее перспективным методом подобного синтеза считается ионная имплантация [1–5]. Режим получения нанокристаллов оказался достаточно жестким — необходимы доза ионов Si ~ 10¹⁷ см⁻² и температура постимплантационного отжига ~ 1100°C. В последние годы стали разрабатываться методы, которые могли бы стимулировать формирование наноструктур или направленным образом модифицировать их свойства. К таким методам относятся легирование нанокристаллов [6,7], применение импульсных отжигов [4], введение дополнительных центров преципитации [8,9], „горячая“ имплантация [10], отжиги под давлением [11] и др. Возможным способом повлиять на свойства нанокристаллов является изменение условий их самоорганизации. Известно, что распад твердых растворов протекает в три стадии: образование устойчивых зародышей, диффузионно- (или реакционно-) лимитируемый рост их размеров и созревание преципитатов по Оствальду. В работах [12,13] для управления раз-

мерами нанокристаллов CdS в стекле и Ge в SiO₂ были использованы промежуточные отжиги, стимулировавшие зародышеобразование, но недостаточные для роста размеров наночастиц за счет диффузионного стока и оствальдовского созревания. Мы полагали, что при ионном синтезе промежуточные отжиги способны не только повлиять на формирование нанокристаллов, ни и позволят лучше понять сам механизм их формирования. Это и предопределило тему исследований.

2. Методика

Ионы Si с энергией 140 кэВ имплантировали в слои SiO₂ толщиной ~ 0.6 мкм, выращенные термически на кремниевых подложках. Плотность ионного тока не превышала 5 мкА/см². Ионный синтез проводился в трех вариантах так, чтобы во всех случаях сохранить одну и ту же дозу и сопоставимые термические бюджеты отжига. Таким образом, имелись образцы трех типов, полученные в следующих режимах:

1) доза 10¹⁷ см⁻² с последующим однократным отжигом при 1100°C в течение 2 ч;

2) доза 5 · 10¹⁶ см⁻² с последующим отжигом при 1100°C в течение 1 ч, и затем эта процедура повторялась еще раз;

3) доза 3.3 · 10¹⁶ см⁻² с последующим отжигом при 1100°C в течение 40 мин, и затем эта процедура повторялась дважды.

Все отжиги проводились в атмосфере азота. Согласно расчетам пробега ионов по программе TRIM-95 для дозы 10¹⁷ см⁻² в максимуме распределения концентрация избыточных атомов Si составляла ~ 10 ат%. Образцы исследовались методами фотолюминесценции (ФЛ), рамановского рассеяния и высокоразрешающей

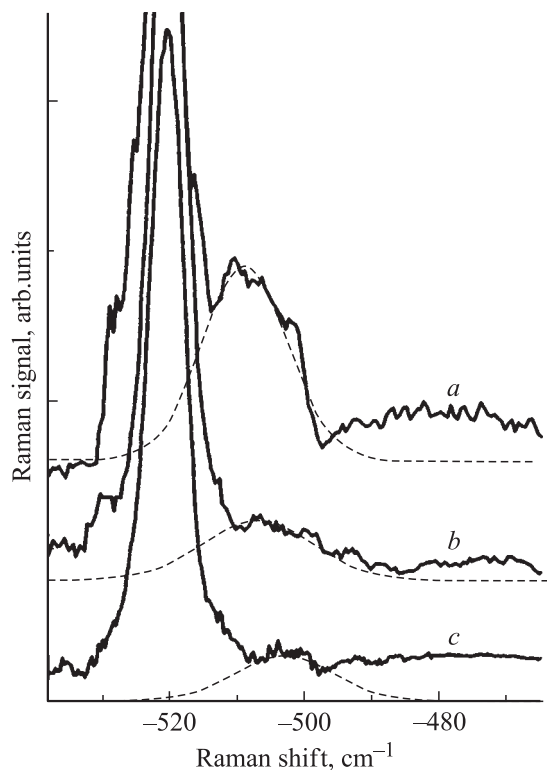


Рис. 1. Спектры рамановского рассеяния образцов, полученных в режимах 1 (*a*), 2 (*b*) и 3 (*c*).

электронной микроскопии на поперечных срезах. Для возбуждения ФЛ использовался азотный лазер с длиной волны излучения $\lambda = 337$ нм, а регистрация проводилась с помощью фотоумножителя ФЭУ-79. Все спектры нормировались на спектральную чувствительность аппаратуры. Рамановское рассеяние возбуждалось излучением аргонового лазера с $\lambda = 514$ нм. Для снижения

сигнала от кремниевой подложки была выбрана квази-обратная геометрия рассеяния $Z(XX)\bar{Z}$, где Z — направление $\langle 001 \rangle$, X — направление $\langle 100 \rangle$. Спектры как рамановского рассеяния, так и ФЛ снимались при комнатной температуре. Поперечные срезы готовили по стандартной методике, а электронно-микроскопические исследования были проведены на микроскопе JEM-4000EX фирмы JEOL.

3. Результаты

На рис. 1 показаны спектры рамановского рассеяния от образцов, полученных при трех режимах ионно-лучевого синтеза нанопреципитатов. После имплантации полной дозы ионов Si и отжига вблизи полосы 520 cm^{-1} , обусловленной рассеянием от кристаллической кремниевой подложки, появлялся четко выраженный дополнительный пик с максимумом около 510 cm^{-1} . Он свидетельствует об образовании нанокристаллов Si. Кроме того, просматривается слабая широкая полоса рассеяния в области с центром вблизи 480 cm^{-1} , где рассеивают связи Si-Si аморфного кремния. Переход на режим имплантации с одним промежуточным отжигом существенно меняет спектр. Интенсивность дополнительного пика сильно понижается, а его максимум смещается в длинноволновую область к $\sim 507 \text{ cm}^{-1}$. Отмеченные тенденции в еще большей степени проявились после ионного синтеза с двумя промежуточными отжигами. Как видно из рис. 1, дополнительное рассеяние, присущее кремниевым квантово-размерным кристаллам, практически полностью исчезает. Существует лишь некоторый намек на дополнительное рассеяние около 504 cm^{-1} , но его интенсивность сопоставима с шумами. Для наглядности изменения в спектрах проиллюстрированы нанесенными гауссианами.

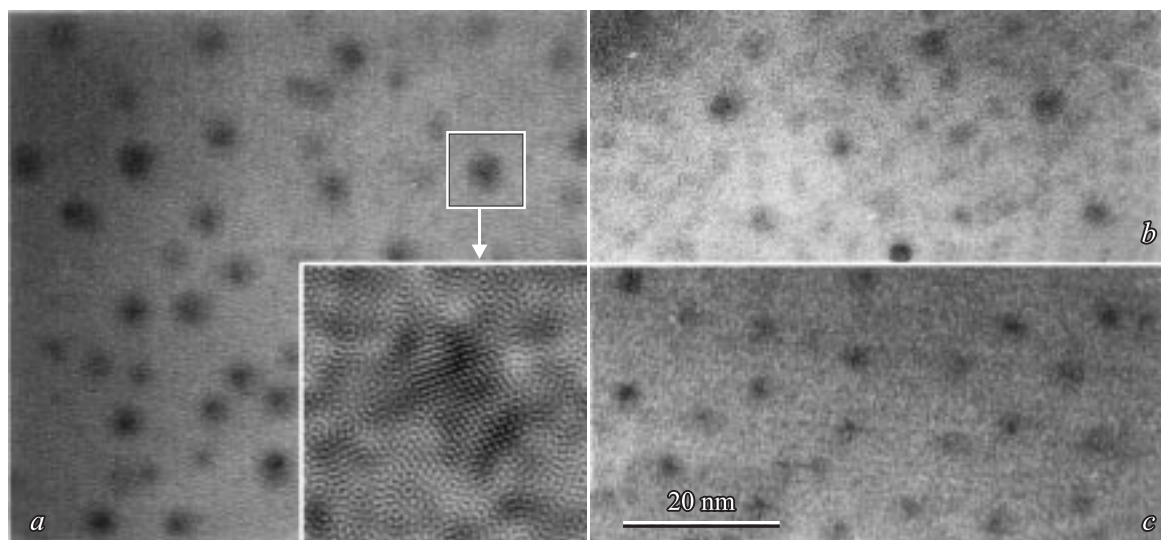


Рис. 2. Электронная микроскопия высокого разрешения на поперечных срезах образцов, полученных в режимах 1 (*a*), 2 (*b*) и 3 (*c*). *a*: после фурье-фильтрации на выделенном участке выявляется кристаллическость включений.

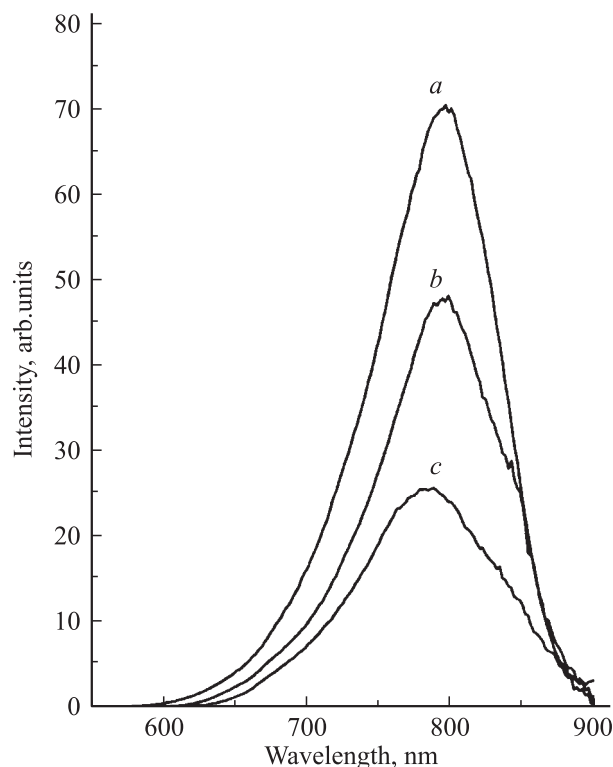


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции образцов, полученных в режимах 1 (*a*), 2 (*b*) и 3 (*c*).

По данным высокоразрешающей электронной микроскопии, на поперечном срезе однократное введение дозы 10^{17} см^{-2} приводит после отжига к образованию кремниевых нанопреципитатов, у которых выявляется кристаллическая структура (рис. 2, *a*). Размеры нанокристаллов составляют 4–5 нм, а плотность $\sim (10^{11} - 10^{12}) \text{ см}^{-2}$. Если доза набиралась с промежуточными отжигами, в SiO_2 были видны нанопреципитаты в виде темных пятен на изображении скола. Выявить в них признаки кристаллической структуры не удастся. Подобные пятна наблюдались ранее неоднократно разными исследователями, когда условия синтеза оказывались недостаточными для формирования различных нанокристаллов [5,14–16]. Промежуточные отжики приводят к уменьшению средних размеров преципитатов до $\sim (3-4)$ нм и к некоторому снижению их концентрации (рис. 2, *b, c*). Делать здесь какие-либо количественные сравнения затруднительно из-за малости площади обзора.

Спектры ФЛ после ионно-лучевого синтеза в каждом из трех режимов представлены на рис. 3. В отличие от данных по рамановскому рассеянию и электронной микроскопии, где при использовании промежуточных отжигов существенно ослаблялись признаки присутствия кремниевых нанокристаллов, их люминесценция оказалась затронута в меньшей степени. В случае имплантации полной дозы с последующим отжигом в спектре возникала интенсивная полоса с максимумом вблизи 795 нм. В настоящее время практически все исследо-

ватели связывают ее с излучательной рекомбинацией в образующихся квантово-размерных кристаллах кремния. Имплантация с одним промежуточным отжигом приводила к некоторому снижению интенсивности свечения, причем заметного смещения максимума не происходило. Набор дозы 10^{17} см^{-2} в три приема ведет к дальнейшему понижению интенсивности ФЛ, и здесь уже становится заметным коротковолновое смещение максимума полосы к ~ 785 нм. Таким образом, использование двух промежуточных отжигов снижало интенсивность ФЛ всего в 2 с небольшим раза, в то время как возможности обнаружения признаков нанокристаллов по рамановскому рассеянию или с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии практически исчерпывались.

4. Обсуждение результатов

Отличительной особенностью ионно-лучевого синтеза кремниевых квантовых точек с промежуточными отжигами является то, что предшествующая стадия создает потенциальные стоки для атомов Si, вводимых на последующем этапе. Для таких атомов при отжиге должны появиться две возможности — образовать новые устойчивые нанопреципитаты (стоки) либо диффундировать к ранее созданным и обеспечить рост их размеров. Рост размеров нанокристаллов должен смещать пик рамановского рассеяния к 520 см^{-1} , т.е. к длине волны рассеяния объемным кремнием. С уменьшением размеров пик будет смещаться в длинноволновую область к значениям, характерным для рассеяния на связях Si–Si в аморфном Si ($\sim 480 \text{ см}^{-1}$). С укрупнением нанокристаллов полоса ФЛ, обусловленная квантово-размерными ограничениями, должна смещаться в длинноволновую область. Проведенные оптические измерения указывают не на увеличение, а на уменьшение размеров нанокристаллов при использовании промежуточных отжигов. Об уменьшении размеров напрямую свидетельствуют и данные электронной микроскопии (рис. 2). По-видимому, при промежуточных отжиге атомы Si осаждаются преимущественно на вновь создаваемые стоки, каковыми являлись первичные кремниевые кластеры. В связи с этим интересно было оценить вероятности связывания атомов Si в подобные кластеры, их количество и размеры в зависимости от концентрации имплантируемого избыточного Si. Оценка проводилась методом численного моделирования. Схема расчетов методом Монте-Карло была аналогична изложенной в [17], однако на этот раз задача решалась не в двумерном пространстве, а для трехмерной тетраэдрической сетки, содержащей 10^6 узлов (соответствует объему $\sim 2 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3$). Использовались циклические граничные условия. Результаты моделирования представлены на рис. 4. Видно, что в интервале избыточных концентраций 0–20 ат% с ростом дозы вероятность связывания кремния быстро увеличивается, но даже при пересыщении 10 ат% около половины атомов Si остаются свободными. Преобладающим ти-

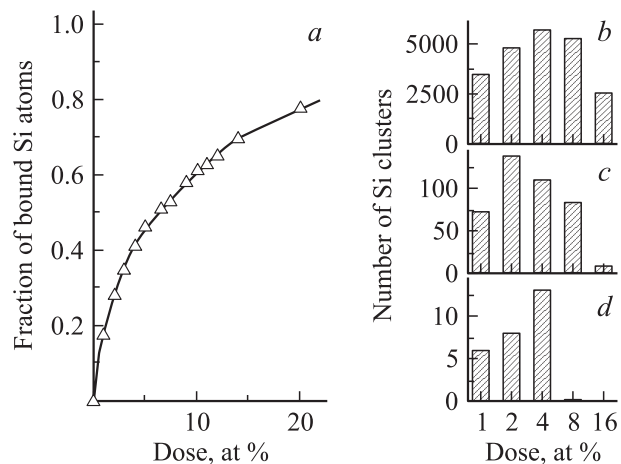


Рис. 4. Доля связанных атомов Si (a) и число кремниевых кластеров размерами до 10 атомов (b), 25–30 атомов (c) и 95–100 атомов (d) в зависимости от дозы Si по результатам численного моделирования.

пом выделений оказываются очень мелкие кластеры — до 10 атомов. Кластеров размером 25–30 атомов при пересыщении 4 ат% образуется ~ 100 (концентрация $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), а кластеров размером 95–100 атомов около 10 ($\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Наблюдающееся снижение числа кластеров при больших дозах вызвано их укрупнением, слиянием или превышением размеров расчетного пространства. Если сопоставить расчетные концентрации кластеров с экспериментально наблюдаемыми после отжига концентрациями нанокристаллов ($\sim (10^{16} - 10^{17}) \text{ см}^{-3}$), представляется вполне вероятным, что для вводимых атомов Si ближайшими стоками будут именно вновь образующиеся кластеры, а не ранее сформированные нанокристаллы. В результате использование промежуточных отжигов приводит к уменьшению средних размеров нанокристаллов с соответствующими изменениями их оптических характеристик.

Уменьшение нанокристаллов с введением промежуточных отжигов вызывает разную реакцию измерительных методик на изменения режимов ионного синтеза. Быстрое падение интенсивности рамановского рассеяния с сохранением достаточно интенсивной ФЛ при переходе от режима 1 к режиму 2 обусловлено, по-видимому, тем, что для этих двух методов преимущественные вклады в сигнал вносят нанокристаллы разных размеров. Для наблюдения рамановского рассеяния нужны относительно более крупные кристаллы. Свидетельства в пользу подобного вывода можно обнаружить в целом ряде работ [1,3,18]. Способность же интенсивно люминесцировать сохраняют и более мелкие нанокристаллы Si. Хотя при использовании режима 3 надежно выявить признаки кристалличности не удастся, мы полагаем, что за ФЛ ответственны именно нанокристаллы, а не дефекты или кластеры Si. Главным аргументом является как раз сохранение интенсивной четко выраженной полосы с максимумом вблизи 785 нм. В тех экспериментах,

где обеспечивались условия, необходимые для синтеза нанокристаллов Si, подобные полосы всегда наблюдались на длинах волн $\lambda > 700 \text{ нм}$ [1–9,19]. В противном случае возможна лишь регистрация широкой полосы ФЛ с $\lambda < 700 \text{ нм}$ и весьма малой интенсивностью [2]. Мы полагаем, что подобные изменения ФЛ связаны с потерей кристаллического совершенства Si в сверхмалых объемах. Согласно [20], для кремния минимально возможный размер нанокристаллов должен составлять 2–3 нм из-за деформирующего воздействия поверхностного слоя на решетку. О существовании в нанокристаллах переходного поверхностного слоя толщиной $\sim 1 \text{ нм}$ сообщалось в работах [18,21–23]. По расчетам [22] поверхностный слой оказывает сжатие, и для сохранения алмазной решетки диаметр кремниевого кластера должен быть не менее 2.3–2.8 нм (300–500 атомов). Понятно, что и в нанокристаллах большего размера решетка может быть возмущена. Например, в экспериментах [21] обнаружено, что в ионно-синтезированных нанокристаллах Ge размером до 14 нм длины связей и углы между ними немного отличаются от таковых в идеальном тетраэдре объемного материала. Все это затрудняет идентификацию мелких нанокристаллов методами рамановского рассеяния и электронной микроскопии.

5. Заключение

Эксперименты с введением промежуточных отжигов при наборе дозы 10^{17} см^{-2} , используемой для формирования кремниевых нанокристаллов, показали следующее. Промежуточные отжиги не приводят к росту размеров нанокристаллов за счет диффузионного стока на них вновь введенных избыточных атомов Si. Напротив, такие отжиги понижают средние размеры кремниевых нанокристаллов со сдвигом максимума рамановского рассеяния в длинноволновую область, а пика ФЛ — в коротковолновую. По данным электронной микроскопии средние размеры выделений уменьшаются от $\sim (4-5) \text{ нм}$ до $\sim (3-4) \text{ нм}$. Причиной является высокая вероятность зародышеобразования во всех исследованных режимах, что предопределяет преимущественный сток вновь вводимого кремния на формирующиеся центры и соответственно снижение средних размеров выделений. Высокая вероятность кластеризации атомов Si подтверждается результатами численного моделирования. Изменения спектров ФЛ при сокращении размеров наночастиц указывают на то, что ее источниками все же остаются именно квантово-размерные кристаллы кремния, а, например, не кремниевые кластеры. Вместе с тем возможности выявления признаков кристалличности методами рамановского рассеяния и электронной микроскопии с уменьшением средних размеров выделений практически полностью теряются. Среди возможных причин следует указать на возрастающую роль переходных поверхностных слоев и нарушения идеальности решетки в уменьшающихся

нанокристаллах. Из-за разной чувствительности методов к структурным деформациям данные ФЛ и данные рамановского рассеяния с электронной микроскопией могут относиться к частицам разного размера. Это следует учитывать при сопоставлении и анализе результатов указанных методик.

Авторы признательны О.С. Стремяковой за помощь при проведении экспериментов.

Работа выполнялась частично при поддержке гранта-ми РФФИ № 00-02-17963, № 04-02-16286, INTAS № 00-0064.

Список литературы

- [1] T. Shimizu-Iwaima, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitoh, R. Fujita, N. Itoh. *J. Appl. Phys.*, **75**, 7779 (1994).
- [2] P. Mutti, G. Ghisloti, S. Bertoni, L. Bonoldi, G.F. Cerofolini, L. Meda, E. Grilli, M. Guzzi. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 851 (1995).
- [3] E. Wendler, U. Herrmann, W. Wesh, H.H. Dunken. *Nucl. Instrum. Meth. B*, **116**, 332 (1996).
- [4] G.A. Kachurin, K.S. Zhuravlev, N.A. Pazdnikov, A.F. Leier, I.E. Tyschenko, V.A. Volodin, W. Skorupa, R.A. Yankov. *Nucl. Instrum. Meth. B*, **127/128**, 583 (1997).
- [5] Г.А. Качурин, А.Ф. Лейер, К.С. Журавлев, И.Е. Тыщенко, А.К. Гутаковский, В.А. Володин, В. Скорупа, Р.А. Янков. *ФТП*, **32**, 1371 (1998).
- [6] A. Mimura, M. Fujii, S. Hayashi, D. Kovalev, F. Koch. *Phys. Rev. B*, **62**, 12625 (2000).
- [7] Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов. *ФТП*, **37**, 738 (2003).
- [8] J. Zhao, D.S. Mao, Z.X. Lin, X.Z. Ding, B.Y. Jiang, Y.H. Yu, X.H. Liu. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1403 (1999).
- [9] Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, К.С. Журавлев, М.-О. Ruault. *ФТП*, **35**, 1235 (2001).
- [10] V.G. Kesler, S.G. Yanovskaya, G.A. Kachurin, A.F. Leier, L.M. Logvinsky. *Surf. Interface Analysis*, **33**, 914 (2002).
- [11] I.E. Tyschenko, L. Rebohle, R.A. Yankov, W. Skorupa, A. Misiuk, G.A. Kachurin. *J. Luminesc.*, **80**, 229 (1999).
- [12] B.G. Potters, J.H. Simmons. *Phys. Rev. B*, **37**, 10838 (1988).
- [13] Y. Maeda. *Phys. Rev. B*, **51**, 1658 (1995).
- [14] S.P. Withrow, C.W. White, A. Meldrum, J.D. Budai, D.M. Hembree, J.C. Barbour. *J. Appl. Phys.*, **86**, 396 (1999).
- [15] L. You, C.L. Heng, S.Y. Ma, Z.C. Ma, W.H. Zong, Z. Wu, G.G. Qin. *J. Cryst. Growth*, **212**, 109 (2000).
- [16] X. Du, M. Takeguchi, M. Tanaka, K. Furuya. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1108 (2003).
- [17] А.Ф. Лейер, Л.Н. Сафронов, Г.А. Качурин. *ФТП*, **33**, 389 (1999).
- [18] Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, В.А. Володин, В.Г. Кеслер, А.Ф. Лейер, М.-О. Ruault. *ФТП*, **36**, 685 (2002).
- [19] B. Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie. *J. Appl. Phys.*, **91**, 798 (2002).
- [20] S. Veprek, Z. Iqbal, F.-A. Sarott. *Phil. Mag.*, **B45**, 137 (1982).
- [21] A. Cheung, G. de M. Azevedo, C.J. Glover, D.J. Llewellyn, R.G. Elliman, G.J. Foran, M.C. Ridgway. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 278 (2004).

- [22] D.K. Yu, R.Q. Zhang, S.T. Lee. *Phys. Rev. B*, **65**, 245417 (2002).
- [23] F. Iacona, C. Bongiorno, C. Spinella, S. Boninelli, F. Priolo. *J. Appl. Phys.*, **95**, 3723 (2004).

Редактор Л.В. Шаронова

Formation of silicon nanocrystals in SiO₂ layers by implantation of Si ions with intermediate anneals

G.A. Kachurin, V.A. Volodin, D.I. Tetelbaum*,
D.V. Marin, A.F. Leier, A.K. Gutakovsky, A.G. Cherkov,
A.N. Mikhailov*

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

* Nizhegorodsky State University,
603950 Nizhnij Novgorod, Russia

Abstract The effect of 1100°C anneals on the ion-beam synthesis of Si nanocrystals in SiO₂ layers is studied. While maintaining the same total dose of 10¹⁷ cm⁻² and the same thermal budget, the anneals were performed after implantation either of a full dose, or of its each halves or thirds. The intermediate anneals are found to redshift the Raman scattering and to blueshift the photoluminescence of nanocrystals. Electron microscopy revealed shrinkage of the nanoprecipitates with loss of their lattice pattern, however the photoluminescence remained to be characteristic of Si nanocrystals. The effects are explained by the preferential condensation of Si atoms on the newly formed clusters. That is in good agreement with the computer modeling carried out. It is suggested, that to the photoluminescence contribute mainly the smaller nanocrystals, while Raman scattering and electron microscopy are more sensitive to the larger ones.