

06;07

## Фотолюминесценция в пленках $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_2$ и $\text{GeO}_2$ , облученных ионами кремния

© О.Н. Горшков, Ю.А. Дудин, В.А. Камин, А.П. Касаткин,  
А.Н. Михайлов, В.А. Новиков, Д.И. Тетельбаум

Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород  
E-mail: gorshkov@nifti.unn.ru

В окончательной редакции 25 января 2005 г.

Исследованы фотолюминесцентные свойства пленок 90 mol.%  $\text{SiO}_2$ –10 mol.%  $\text{GeO}_2$  и  $\text{GeO}_2$ , сформированных методом ВЧ-магнетронного распыления, подвергнутых облучению ионами кремния и последующему отжигу. В слоях  $\text{GeO}_2$  впервые обнаружена фотолюминесценция, связанная с нанокристаллами кремния. Показано, что в пленках трансформация дефектных центров, люминесцирующих в области 350–600 nm, и формирование нанокристаллов кремния, излучающих в области 700–800 nm, существенно зависят от типа матрицы. В частности, в слоях 90 mol.%  $\text{SiO}_2$ –10 mol.%  $\text{GeO}_2$  полоса при 700–800 nm выражена слабо. Обсуждается роль изовалентного замещения атомов Si и Ge в процессах перестройки дефектных центров и формирования нанокристаллов кремния.

Формирование и свойства нанокристаллов (НК) кремния в матрице  $\text{SiO}_2$  широко исследуются в связи с разработкой новых многофункциональных материалов для создания устройств и приборов нано- и оптоэлектроники. К числу перспективных материалов относятся матрицы  $\text{SiO}_2$ – $\text{GeO}_2$  и  $\text{GeO}_2$ . В отличие от диоксида кремния, они обладают свойством изменять свой показатель преломления при ультрафиолетовом облучении (фоточувствительность), что позволяет записывать в них волноводные области и дифракционные решетки. Формирование в этих материалах светоизлучающих НК расширило бы их функциональные возможности для многих перспективных применений.

В работах [1–6] были получены светоизлучающие слои  $\text{SiO}_2$  с примесью Ge. Вместе с тем в настоящее время отсутствует единое понимание природы люминесценции, наблюдаемой в этих слоях: оста-

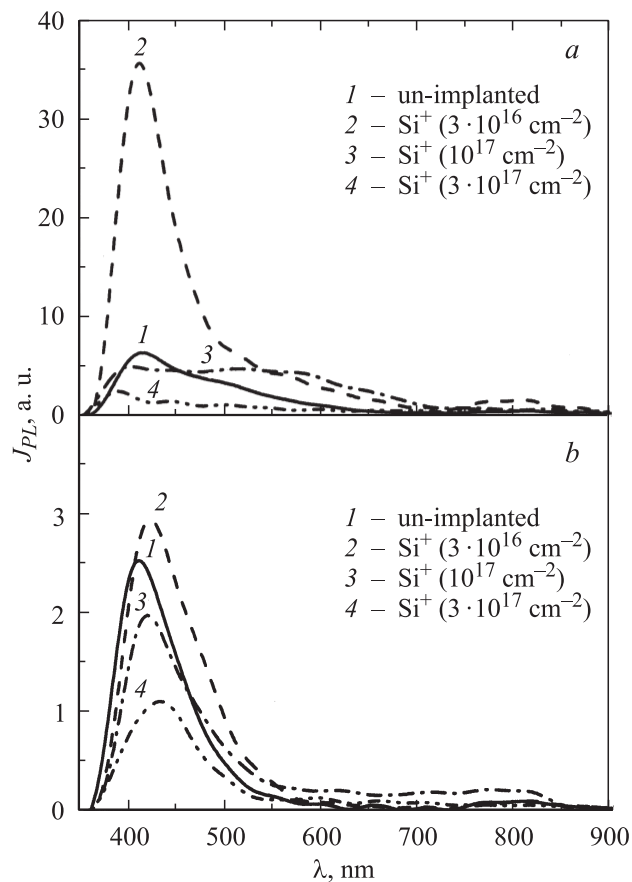
ется неясным, связана ли указанная люминесценция с формированием НК Ge, германиевыми преципитатами других типов или дефектами. Что касается слоев GeO<sub>2</sub>, то вопросы формирования в них НК и люминесценция последних являются не изученными.

В настоящей работе изучена фотолюминесценция (ФЛ) в подвергнутых облучению ионами кремния пленках 90 mol.% SiO<sub>2</sub>–10 mol.% GeO<sub>2</sub> и GeO<sub>2</sub>. Исследовано влияние дозы облучения и последующего термического отжига на спектры ФЛ. В слоях GeO<sub>2</sub> впервые обнаружена ФЛ в области спектра, характерной для НК кремния.

Германосиликатные (ГС) пленки с толщиной  $d = 0.25 \mu\text{m}$  и германатные пленки ( $d = 0.3 \mu\text{m}$ ) осаждались на подложки из кремния и плавленного кварца методом магнетронного ВЧ-распыления холоднопрессованных мишеней. Имплантация ионов Si<sup>+</sup> с энергией  $E = 100 \text{ keV}$  осуществлялась при комнатной температуре с дозами в интервале  $\Phi = 3 \cdot 10^{16} \div 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . Средний проецированный пробег ионов  $R_p$ , согласно расчетам по программе TRIM-95, составлял  $0.12 \mu\text{m}$  для ГС пленок и  $0.080 \mu\text{m}$  для германатных пленок. Постимплантационный отжиг образцов производился в атмосфере осушенного азота при 1000°C (2 h). ФЛ возбуждалась при комнатной температуре импульсным азотным лазером на длине волны 337 nm с плотностью мощности  $\sim 100 \text{ mW/cm}^2$ .

На рис. 1 приведены спектры ФЛ для германосиликатных пленок. Видно, что в исходных пленках наблюдается полоса ФЛ с максимумом при  $\sim 400 \text{ nm}$ . В литературе полосы в диапазоне 300–500 nm в спектре ФЛ таких пленок приписываются излучению сложных германиевых кислороддефицитных центров (обозначаемых далее КДЦ) [7,8], которые, по мнению авторов работ [1,9–14], могут представлять собой нейтральные кислородные вакансии или Ge<sup>2+</sup>-центры (двухкоординированные кислородом атомы Ge). Для возбуждения ФЛ этих центров (КДЦ) используются, как правило, кванты с энергией  $\sim 5 \text{ eV}$ . Однако ФЛ в области  $\sim 400 \text{ nm}$  в ГС слоях также наблюдается и при возбуждении азотным лазером [15]. Такая ФЛ, как и в нашем случае, может быть отнесена к излучению КДЦ и связана как с поглощением этими центрами лазерного излучения на длине волны 337 nm [7], так и с двухфотонными процессами поглощения [11].

После облучения ГС пленок ионами Si<sup>+</sup> с малой дозой  $\Phi = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  интенсивность полосы ФЛ в области  $\sim 400 \text{ nm}$  резко усилилась, что обусловлено разрывом кислородных связей и увеличением концентрации КДЦ [16]. Однако с ростом дозы облучения до



**Рис. 1.** Спектры ФЛ германосиликатных пленок 90 mol.% SiO<sub>2</sub>–10 mol.% GeO<sub>2</sub>: *a* — для исходной пленки (1) и пленок, облученных ионами Si<sup>+</sup> с энергией  $E = 100$  keV дозами  $\Phi = 3 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> (2);  $1 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-2</sup> (3) и  $3 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-2</sup> (4) (верхняя часть); *b* — для пленок, прошедших постимплантационный отжиг при  $T = 1000^\circ\text{C}$  в течение 2 h (нижняя часть). Интенсивности ФЛ для всех кривых приведены к единой шкале.

$\Phi = 1 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-2</sup> интенсивность ФЛ понижается и полоса уширяется. Снижение интенсивности можно связать с тем, что при больших дозах имплантации внедренные атомы кремния могут частично за-

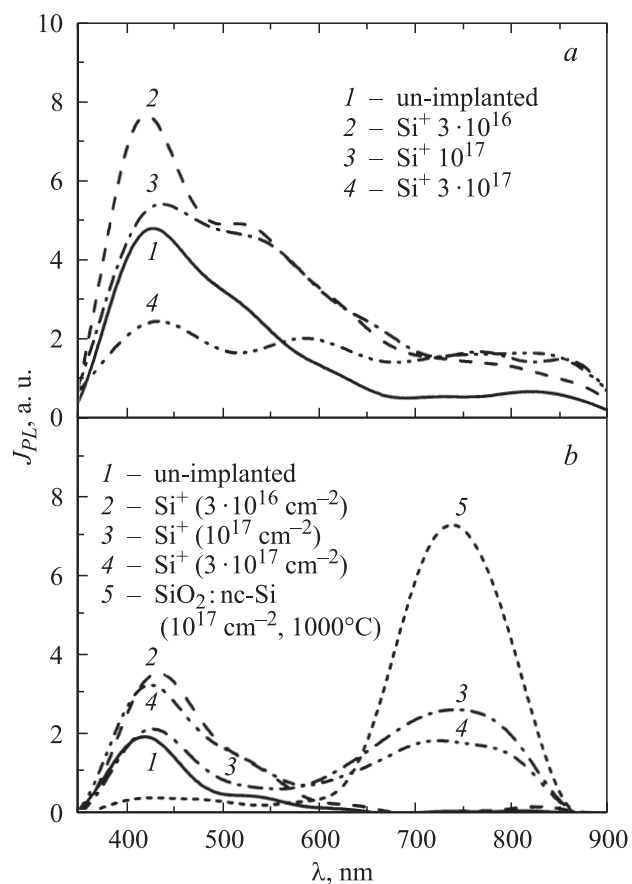
мещать кислородные вакансии, соседние с атомами Si и (или) Ge. При этом образуются цепочки из атомов типа Si–Si–Si, Ge–Si–Si, Ge–Si–Ge, которые уже не обладают свойствами указанных выше КДЦ. Такие цепочки, согласно [2], излучают в диапазоне 500–600 nm, чем и объясняется в нашем случае появление „плеча“ в этой области спектра. Дальнейшее снижение интенсивности ФЛ при увеличении дозы до  $\Phi = 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  связано, по-видимому, с накоплением дефектов, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации.

Спектры ФЛ имплантированных ГС пленок после отжига при 1000°C также приведены на рис. 1. Полоса ФЛ в районе 400 nm по-прежнему присутствует, но интенсивность ее снижается (в разной степени для разных доз облучения). Очевидно, что кислородные связи восстанавливаются при отжиге и концентрация КДЦ снижается. Отметим, что в результате отжига уменьшается интенсивность ФЛ и для исходных пленок. Это также свидетельствует о „залечивании“ части кислородных вакансий. „Плечо“ ФЛ в области 500–600 nm после отжига практически исчезает, что в рамках нашей интерпретации означает распад цепочек типа Si–Si–Si, Ge–Si–Si, Ge–Si–Ge. Подобное явление наблюдалось для пленок SiO<sub>2</sub>, имплантированных Ge<sup>+</sup>, и объяснялось распадом „нефазовых“ включений Ge [2].

В области 700–800 nm для ГС пленок, прошедших постимплантационный отжиг, наблюдается очень слабая полоса ФЛ, которую обычно относят к излучению НК Si [17–20]. Подробное обсуждение этой полосы см. ниже.

Мы обнаружили ряд особенностей в спектрах ФЛ пленок GeO<sub>2</sub>. Из рис. 2 видно, что исходные германатные пленки аналогично ГС пленкам излучают в фиолетовой и синей областях, но характеризуются более широкой полосой ФЛ, достигающей до  $\sim 700 \text{ nm}$ . По-видимому, эта полоса связана с присутствием центров, аналогичных КДЦ в SiO<sub>2</sub>–GeO<sub>2</sub> матрице, а также кластеров типа нефазовых включений Ge [2]. Как и в случае ГС пленок, имплантация ионов Si<sup>+</sup> в пленки GeO<sub>2</sub> при относительно малых дозах приводит к усилению ФЛ в этой области спектра, а при больших — к ослаблению ФЛ, особенно в коротковолновой части. Однако с ростом длины волны тенденция к падению интенсивности ФЛ становится все менее выраженной по сравнению с таковой для ГС пленок.

Наиболее интересным фактом является то, что в спектрах ФЛ пленок GeO<sub>2</sub> при больших дозах ионов Si<sup>+</sup> даже без проведения



**Рис. 2.** Спектры ФЛ пленок  $\text{GeO}_2$ : *a* — для исходной пленки (1) и пленок, облученных ионами  $\text{Si}^+$  с энергией  $E = 100 \text{ keV}$ , дозами  $\Phi = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (2);  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  (3) и  $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  (4) (верхняя часть); *b* — для пленок, прошедших постимплантационный отжиг при  $T = 1000^\circ\text{C}$  в течение 2 h; 5 — спектр ФЛ пленки  $\text{SiO}_2$  с нанокристаллами Si, сформированными путем облучения ионами  $\text{Si}^+$  ( $E = 100 \text{ keV}$ ,  $\Phi = 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) с последующим отжигом при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 2 h [18]. Интенсивности ФЛ для всех кривых приведены к единой шкале.

постимплантационного отжига возникает полоса излучения в районе 700–800 nm, характерная для НК Si. Маловероятно, что это излучение обусловлено НК Ge. Действительно, НК Ge, если и формируются в оксидной матрице, то не обладают ФЛ в этом диапазоне [2,21,22]. Более того, НК Ge, получаемые методами эпитаксии на кремнии [23], дают пики ФЛ в других областях спектра. Как видно из рис. 2, после отжига коротковолновая ФЛ ослабляется (дефекты и нефазовые включения распадаются), а полоса при 700–800 nm усиливается и сужается, становясь лишь в 2–3 раза слабее пика ФЛ пленок SiO<sub>2</sub> с нанокристаллами Si, сформированными облучением ионами Si<sup>+</sup> ( $E = 100 \text{ keV}$ ,  $\Phi = 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) с последующим отжигом при 1000°C в течение 2 h [18]. Интенсивность этого пика ФЛ в пленках GeO<sub>2</sub> снижается при увеличении дозы до  $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  так же, как и для матрицы SiO<sub>2</sub> с НК Si [18,20]. Таким образом, полосу ФЛ при 700–800 nm естественно приписать излучению НК Si. При этом предполагается, что положение этой полосы, несмотря на другую матрицу, такое же, как и в случае НК Si, полученных иными способами (ионная имплантация Si<sup>+</sup> в SiO<sub>2</sub>, различные методы осаждения, формирование пористого кремния и др.). Основанием для такого предположения служит то, что независимо от способа получения полоса ФЛ при 700–800 nm для слоев с НК Si почти всегда присутствует. Обычно ее связывают либо с межзонными переходами внутри НК [17,18,24], либо с переходами, в которых участвуют энергетические уровни или колебательные состояния, локализованные в оболочке SiO<sub>x</sub> на границе раздела НК с матрицей [20,25,26]. (Такая оболочка имеет место для всех указанных способов получения слоев). Для первого механизма положение полосы излучения НК слабо зависит от вида матрицы и определяется лишь размером НК (квантовой точки), если только высоты энергетических барьеров между НК (с размерами более 3 nm) и матрицей достаточно велики [27]. Во втором случае существенного различия в положении полосы ФЛ не должно быть, если НК Si в матрице GeO<sub>2</sub> окружены оболочкой SiO<sub>x</sub>. Формирование ее вполне возможно из-за более сильного сродства кремния к кислороду по сравнению с Ge и наличия большого количества дефектов вокруг НК Si, в том числе несвязанного кислорода. Таким образом, независимо от конкретного механизма ФЛ, полосу в районе 700–800 nm можно с большой степенью вероятности приписать НК Si. Конечно, для надежного доказательства данного предположения требуется применение более прямых методов исследования, таких, например, как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и рентгеноструктурный анализ.

Если допустить, что полоса ФЛ при 700–800 nm действительно обусловлена НК Si, возникает вопрос, почему в сложном оксиде  $\text{SiO}_2\text{--GeO}_2$  их формирование выражено слабо, тогда как в „чистом“  $\text{GeO}_2$  оно имеет место? Это может быть связано с тем, что атомный (ионный) радиус Ge существенно превышает таковой для Si. Поэтому в сложном оксиде вокруг атомов Ge возникают упругие напряжения, повышающие свободную энергию. В этих условиях имплантированному (избыточному) кремнию оказывается энергетически выгоднее заместить атомы германия (и тем самым снизить внутренние напряжения), чем выделиться в виде НК. Для чистого  $\text{GeO}_2$  локальные напряжения отсутствуют, а замещение Ge кремнием, наоборот, привело бы к их возникновению, поэтому атомы кремния преципитируют в виде НК. Заметим, однако, что факт формирования НК Si в  $\text{GeO}_2$  не является тривиальным. Энергия связи Si–O превышает на 18% таковую для Ge–O [28]. С этой точки зрения, казалось бы, избыточные атомы Si должны вытеснять атомы Ge из  $\text{GeO}_2$ , встраиваясь в узлы. Но, во-первых, этот процесс требует преодоления некоторого потенциального барьера (кинетический фактор), который может оказаться выше барьера для объединения атомов Si между собой. Тогда, особенно при высокой концентрации избыточного кремния, процесс коагуляции атомов Si в НК будет протекать быстрее, чем вытеснение Ge. Во-вторых, „работает“ вышеуказанный термодинамический фактор, связанный с возникновением локальных упругих напряжений.

Таким образом, формирование НК Si существенно зависит от состояния и состава исходной оксидной матрицы. По-видимому, наличие в матрице высокой концентрации изовалентных примесей с отличающимся от атомов основы атомным (ионным) радиусом препятствует формированию НК, тогда как в „чистых“ оксидах  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  люминесцирующие НК Si формируются. Поэтому для реализации идеи создания методом ионной имплантации многофункциональных материалов использование „чистого“  $\text{GeO}_2$  в качестве исходного материала может оказаться более предпочтительным по сравнению с ГС стеклом.

Авторы выражают благодарность академику Е.М. Дианову за постоянный интерес и поддержку при выполнении работы.

Исследования выполнены при частичной поддержке в рамках гранта РФФИ № 03–02–17125 и НТП Министерства образования РФ „Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники“ (2003–2004 гг.).

## Список литературы

- [1] *Rebohle L., von Borany J., Yankov R.A.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 71 (19). P. 2809–2811.
- [2] *Качурин Г.А., Ребоhle Л., Тыщенко И.Е.* и др. // *ФТП.* 2000. Т. 34 (1). С. 23–27.
- [3] *Maeda Y., Tsukamoto N., Yazawa Y.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 59 (24). P. 3168–3170.
- [4] *Kanemitsu Y., Uto H., Masumoto Y.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 61 (18). P. 2187–2189.
- [5] *Maeda Y.* // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51 (3). P. 1658–1670.
- [6] *Okamoto S., Kanemitsu Y.* // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54 (23). P. 16 421–16 424.
- [7] *Неуструев В.Б.* // Волоконно-оптические технологии, материалы и устройства. 2000. Т. 3. С. 12–34.
- [8] *Skorupa W., Rebohle L., Gebel T.* // *Appl. Phys. A.* 2003. V. 76. P. 1049–1059.
- [9] *Nishikawa H., Shiroyama T., Nakamura R.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 45 (2). P. 586–591.
- [10] *Hosono H., Abe Y., Kinser D.L.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 46 (18). P. 11 445–11 451.
- [11] *Nishii J., Fukumi K., Yamanaka H.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 52 (3). P. 1661–1665.
- [12] *Liao L.-S., Bao X.-M., Zheng X.-Q.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 68 (6). P. 850–852.
- [13] *Tohmon R., Shimogaichi J., Mizuno H.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62 (12). P. 1388–1391.
- [14] *Gallagher M., Osterberg U.* // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 63 (22). P. 2987–2989.
- [15] *Тыщенко И.Е., Талочкин А.Б., Черков А.Г.* и др. // *ФТП.* 2003. Т. 37 (4). С. 479–484.
- [16] *Hughes P.J., Knights A.P., Weiss B.L.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 74 (22). P. 3311–3313.
- [17] *Min K.S., Scheglov K.V., Yang C.M.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69 (14). P. 2033–2035.
- [18] *Tetelbaum D.I., Gorshkov O.N., Trushin S.A.* et al. // *Nanotechnology.* 2000. V. 11. P. 295–297.
- [19] *Kachurin G.A., Tischenko I.E., Zhuravlev K.S.* et al. // *Nucl. Instr. Meth. B.* 1997. V. 122. P. 571–574.
- [20] *Garrido Fernandez B., Lopez M., Garcia C.* et al. // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91 (2). P. 798–807.
- [21] *Zacharias M., Fauchet P.M.* // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 71 (3). P. 380–382.
- [22] *Zacharias M., Weigand R., Dietrich B.* et al. // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 81 (5). P. 2384–2390.



- [23] Пчеляков О.П., Болховитянов Ю.Б., Двуреченский А.В. и др. // ФТП. 2000. Т. 34 (11). С. 1281–1290.
- [24] Guha S., Qadri S.B., Musket R.G. et al. // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. P. 3954–3961.
- [25] Shimizu-Iwayama T., Fujita K., Nakao S. et al. // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 7779–7783.
- [26] Zhuravlev K.S., Gilinsky A.M., Kobitsky A.Yu. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 37 (20). P. 2962–2964.
- [27] Бурдов В.А. // ФТП. 2002. Т. 36. С. 1233–1236.
- [28] Веденеев В.И. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации, сродства к электрону. М.: АН СССР, 1962.