

# Фотолюминесценция нанокристаллического кремния, полученного методом имплантации ионов инертных газов

© А.А. Ежевский, М.Ю. Лебедев, С.В. Морозов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия

E-mail: ezhevski@phys.unn.ru

Предложен новый способ получения нанокристаллического кремния, заключающийся в использовании больших доз облучения ( $D \gg D_a$ ) ионами инертных газов, когда наноструктурирование происходит в результате процессов самоорганизации структуры кремния на границе аморфного слоя с кристаллической подложкой. Исследование фотолюминесценции (ФЛ) таких слоев показало существование двух полос в спектре люминесценции (720 и 930 nm). Предполагается, что за появление линий ФЛ ответственны квантово-размерные эффекты в нанокристаллах, а также интерфейсы, представляющие собой области разупорядоченного кремния за пределами аморфного слоя, разделяющие нанокристаллы. Проведены исследования зависимости интенсивности сигнала ФЛ от времени травления в HF и времени последующей выдержки образцов на воздухе. Исследовано влияние термического отжига на спектр ФЛ.

Работа выполнена в рамках программы „Фундаментальные исследования и высшее образование в России“ (BRHE), при поддержке Фонда гражданских исследований и разработок США (CRDF) и Министерства образования РФ (грант № REC-001), а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-02-16493).

## 1. Введение

Кремний — наиболее распространенный элемент земной коры — сыграл выдающуюся роль в полупроводниковой электронике. Однако в последнее время лидерству кремния был брошен серьезный вызов в связи с новым этапом в развитии информационных технологий. Непрерывное повышение требований к быстродействию интегральных схем, развитие систем волоконной оптики в коммуникационных сетях и другие факторы выдвинули на первый план оптоэлектронику как альтернативу традиционной микроэлектронике. Действительно, возможности дальнейшего повышения быстродействия могут быть достигнуты только путем замены электрических связей между активными элементами на оптические. Кроме того, развитие волоконной оптики потребовало разработки комплекса новых светоизлучающих и фотоэлектронных устройств. Между тем кремний как непрямозонный полупроводник обладает довольно плохими светоизлучающими свойствами. Стремление сохранить и в этих условиях лидерство кремния стимулировало потребность в расширении фронта фундаментальных и прикладных исследований.

В последнее время исследованию люминесценции кремниевых наноструктур посвящено огромное число работ. В большинстве из них рассматриваются включения кремниевых нанокристаллитов (НК) в более широкую матрицу, которая обеспечивает за счет большой высоты барьера сильный квантовый конфайнмент для движения электронов и дырок. Однако известно, что и в аморфно-нанокристаллических композициях со значительно более слабым конфайнментом наблюдается интенсивная люминесценция при комнатной температуре, полосы которой существенно смещены вверх по

энергетической шкале. Такие композиции можно создавать различными методами: при отжигах осажденных гидрогенизированных аморфных слоев кремния [1] либо слоев кремния, аморфизованных ионными пучками при дозах, несколько меньших дозы сплошной аморфизации [2].

В настоящей работе рассмотрена возможность получения нанокристаллического кремния при больших дозах облучения ( $D \gg D_a$ ) ионами инертных газов, когда вследствие дальнейшей модификации аморфизованного слоя (формирования в слое включений атомов инертного газа в виде пузырей и блистеров) наноструктурирование происходит в результате процессов самоорганизации структуры кремния на границе аморфного слоя с кристаллической подложкой, роста НК от границы к поверхности, а также в результате распространения дефектов за указанную границу.

## 2. Методика эксперимента

В качестве исходного материала использовались образцы Si(111) с удельным сопротивлением  $2000 \Omega \cdot \text{см}$ . Пластины подвергались стандартной химико-механической обработке с последующим травлением нарушенного слоя ( $\sim 20 \mu\text{м}$ ). Облучение ионами  $\text{Ne}^+$  проводилось с энергиями 40 и 150 keV и дозами  $6 \cdot 10^{15} - 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Плотность ионного тока во всех случаях не превышала  $5 \mu\text{А}/\text{см}^2$ . Фотолюминесценция (ФЛ) измерялась при комнатной температуре и 77 K с возбуждением аргоновым лазером ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ). При обработке спектров ФЛ использовались методы частотной фильтрации. Измерения ЭПР проводились при температуре жидкого азота на спектрометре РЭ-1306. Концентрация центров с  $g$ -фактором, равным 2.0055, опреде-

лялась путем двойного интегрирования дифференциальных кривых. Приведение к общей шкале производилось с использованием эталона  $Mn^{2+}:MgO$ . Послойное травление осуществлялось в 40% растворе HF. Топография поверхности исследовалась на сканирующем зондовом микроскопе TороMetrix TMX-2100 Accurex в контактном режиме (АСМ) с использованием зондов из нитрида кремния. Структура определялась методом дифракции электронов на отражение на электронографе ЭРМ-103.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Облучение большими дозами ( $D \gg D_a$ ) приводит к дальнейшим перестройкам в структуре уже полностью аморфизованного слоя. Толщина этого слоя может быть оценена как  $\Delta R = R_p + \Delta R_p + L_s$  ( $\Delta R_p$  — страгглинг,  $L_s$  — свеллинг). Свеллинг, сравнимый с  $R_p$  и  $\Delta R_p$ , возникает при дозах, на порядок превосходящих  $D_a$ . Так, в кремнии, облученном ионами неона с энергией 40 keV и дозами  $6 \cdot 10^{16} - 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , он составляет от 10 до 100 nm [3]. Его природа связана в основном с образованием неоновых пузырей и блистеров в облученном слое. Распылением поверхности кремния при облучении неоном можно пренебречь, поскольку толщина распыленного слоя не превышает 5–7 nm. Понятно, что наноструктурирование кремния при больших дозах не может быть связано с остаточными островками кристалличности, кроме переходного слоя между аморфной областью и монокристаллом. Возможными причинами наноструктурирования могут быть процессы рекристаллизации аморфных областей, которые могут развиваться вблизи границы аморфного слоя и кристаллической подложки, а также процессы перестройки монокристаллической структуры за счет распространения дефектов и упругих полей за границу аморфной области в глубь монокристалла.

Для исследования структуры слоя и природы излучающих центров применялось снятие слоев путем травления облученного кремния в HF. Как известно, HF интенсивно взаимодействует с  $SiO_2$  и не взаимодействует с монокристаллическим кремнием. Однако нарушенная ионной бомбардировкой поверхность кремния травится в HF [4]. Ярко выраженное селективное (связанное с дефектностью слоя) действие HF приводит к выявлению на поверхности кремния рельефа с наноразмерным масштабом, обусловленного нанокристаллической структурой. Наличие такой структуры подтверждается топограммами, на которых наблюдаются бугорки, имеющие форму пирамидок (рис. 1). Однако из-за артефакта — свертки формы зонда, имеющего большой радиус закругления по сравнению с латеральным размером пирамид, — наблюдать реальную форму НК не удалось. Эти экспериментальные данные свидетельствуют о сложных процессах рекристаллизации и самоорганизации, вызванных

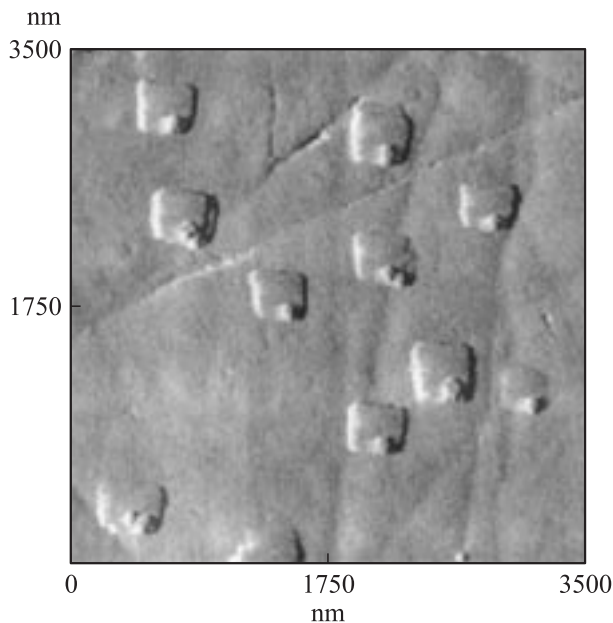


Рис. 1. Топография поверхности образца Si, облученного ионами  $Ne^+$  (40 keV) дозой  $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , после обработки в HF (толщина стравленного слоя 150 nm).

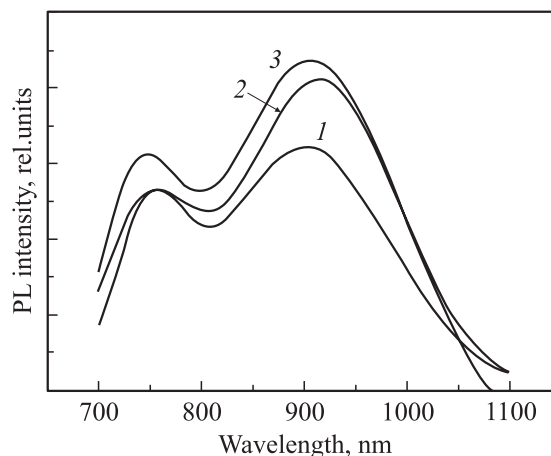
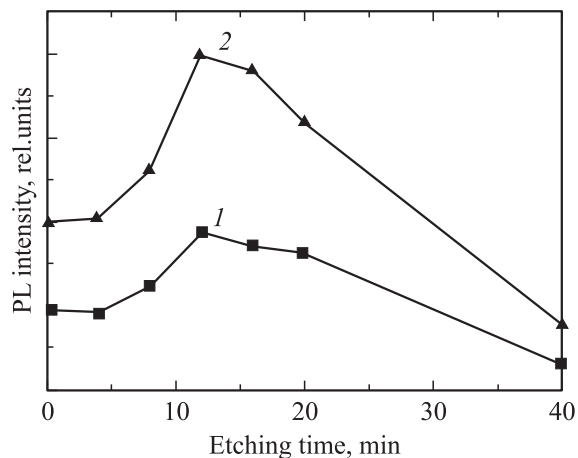


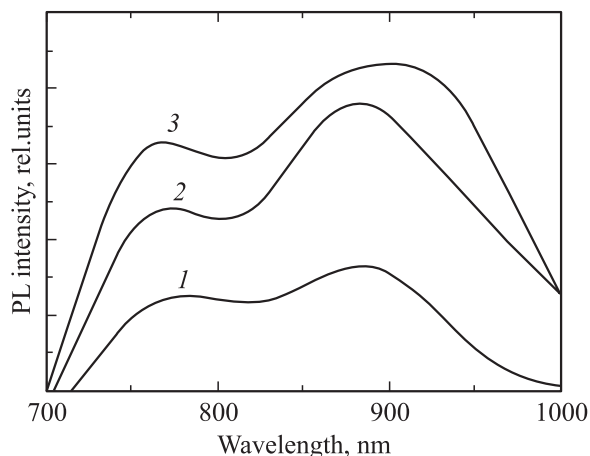
Рис. 2. Спектры ФЛ образцов Si, облученных различными дозами ионов  $Ne^+$  (40 keV). Доза  $Ne^+, 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ : 1 — 6, 2 — 20, 3 — 60.

неоднородным распределением дефектов (атомов инертного газа, оборванных связей кремния, собственных междоузельных атомов) и порождаемых ими упругих полей.

Исследование ФЛ таких слоев показало существование двух полос в спектре люминесценции, которые наблюдались как при температуре жидкого азота, так и при комнатной температуре (рис. 2). Мы попытались установить, как изменяется интенсивность люминесценции по мере стравливания кремния в HF. Результаты показаны на рис. 3. Оказалось, что результаты зависели от того, снимались ли спектры люминесценции непосредственно



**Рис. 3.** Зависимость интенсивности ФЛ от времени травления образцов Si, облученных ионами  $\text{Ne}^+$  (40 keV) дозой  $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . 1 — пик ФЛ при 720 nm, 2 — пик ФЛ при 930 nm.



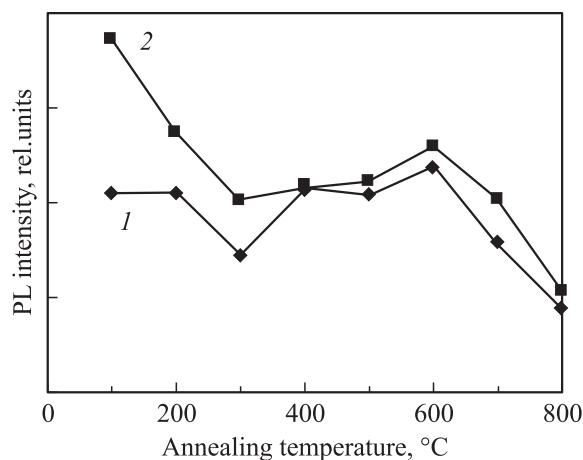
**Рис. 4.** Спектры ФЛ образца Si, облученного  $\text{Ne}^+$  (40 keV) с дозой  $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  и протравленного в HF в течение 12 min. 1 — сразу после травления, 2 — после 50 min выдержки на воздухе, 3 — после 7 дней выдержки на воздухе.

после обработки слоя в HF или после длительного (несколько суток) выдерживания образцов на воздухе.

Образец, на котором люминесценция измерялась сразу после травления в течение 12 min, был выдержан на воздухе в течение 50 min и затем в течение нескольких суток. Спектры ФЛ, измеряемые каждый раз после выдерживания образца на воздухе, показаны на рис. 4. Можно было бы предположить, что это приводит, как и в [5], к обогащению слоя кислородом, образованию двойных связей Si–O на границах НК и увеличению интенсивности перехода 720 nm, за который, по мнению авторов [6], ответственны связанные экситоны на связи Si–O. Однако анализ спектров (рис. 4) показал, что полоса 720 nm изменяется меньше по сравнению с длинноволновой полосой спектра. Исследование лю-

минесценции в зависимости от времени травления при длительном выдерживании на воздухе показало (рис. 3), что при удалении поверхностного слоя, насыщенного неоновыми включениями и имеющего наибольшее количество оборванных связей, интенсивность обеих полос увеличивается. Поведение обеих полос оказывается коррелированным, что свидетельствует о том, что центры люминесценции обоих типов пространственно связаны. После травления в HF в течение 40 min можно с уверенностью считать, что аморфный слой полностью удален (удаляется слой  $\sim 450 \text{ nm}$ , сигнал ЭПР отсутствует), но мы все еще наблюдали обе полосы люминесценции. Таким образом, центрами, ответственными за люминесценцию в этом случае, являются НК, сформированные в результате распространения упругих полей и дефектов за границу  $\Delta R$ . Это приводит к перестройке монокристаллической структуры и формированию наноструктур за указанной границей. Межкристаллитные границы, по-видимому, представляют собой области с сильно нарушенной структурой с широким спектром локализованных состояний в запрещенной зоне, о чем свидетельствуют широкие полосы люминесценции, особенно в длинноволновой области спектра.

В пределах бывшего аморфного слоя образование НК, как и зерен поликристаллита, обусловлено кристаллизацией аморфного слоя. При этом остаточная аморфная фаза обеспечивает квантовый конфайнмент и одновременно дает ФЛ при  $\sim 900 \text{ nm}$ . Эту полосу можно рассматривать как ФЛ от интерфейсных состояний НК. Интенсивность ФЛ в этом случае зависит от структуры границ НК и прилежащих к ним внешних областей. Существенное влияние оказывает кислород, проникающий в поверхностные слои при длительной выдержке на воздухе. Насыщение интерфейсных областей кислородом повышает потенциальные барьеры на границах НК, а также, возможно, уменьшает скорость безызлучательной рекомбинации, что и приводит к увеличению интенсивности ФЛ. Границы между НК в этом случае не явля-



**Рис. 5.** Зависимость интенсивности сигнала ФЛ от температуры отжига для образца, облученного дозой  $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . 1 — пик ФЛ на 720 nm, 2 — пик ФЛ на 930 nm.

ются упорядоченными дислокационными границами: они сильно разупорядочены и по структуре близки к  $a$ -Si или  $\text{SiO}_x$ .

Для образца, облученного дозой  $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , была проведена серия температурных отжига в интервале температур  $100\text{--}800^\circ\text{C}$ . Как видно из рис. 5, изменения интенсивностей обеих полос коррелируют. После отжига  $600^\circ\text{C}$  интенсивности обеих полос проходят через максимум. Как показали ЭПР-исследования, при такой температуре наблюдается эффект обратного отжига дефектов, который ранее также был обнаружен в [7]. В этом же интервале температур наблюдался максимум выхода неона из образца [8], а также происходило наиболее интенсивное разрушение блистеров, приводящее к существенным изменениям в структуре слоя. Как известно, термический отжиг при температуре выше  $450^\circ\text{C}$  образцов, облученных дозами порядка дозы аморфизации, приводит к рекристаллизации нарушенного слоя и восстановлению монокристаллической структуры. Однако на образцах, облученных дозами, превышающими дозу аморфизации на несколько порядков, полного восстановления монокристаллической структуры не наблюдается, о чем свидетельствует явление обратного отжига. Вероятно, в модифицированных ионных пучком слоях остаются нарушенные области, содержащие большое число дефектов. Подобные области могут содержать нанокристаллические включения, которые и вносят вклад в увеличение сигнала ФЛ.

#### 4. Заключение

При ионном облучении поверхности кремния наблюдается ФЛ в красной и ближней ИК-областях. Спектры ФЛ характеризуются двумя полосами — при  $\sim 720$  и  $\sim 930 \text{ nm}$ . Предложено объяснение спектров, базирующееся на представлении о существовании НК, окруженных аморфными или сильно разупорядоченными областями, близкими по структуре и составу к  $a$ -Si или  $\text{SiO}_x$ . Исследование ФЛ при послойном травлении образцов в HF показало, что поведение обеих полос оказывается коррелированным. Это указывает на то, что центры люминесценции обоих типов пространственно связаны. Показано, что ФЛ зависит от степени окисления образцов, а также от температуры последующего (после облучения) термического отжига.

Авторы благодарны В.К. Васильеву за имплантацию ионов неона в образце.

#### Список литературы

- [1] В.Г. Голубев, А.В. Медведев, А.Б. Певцов. ФТТ **41**, 1, 153 (1999).
- [2] D.I. Tetelbaum, S.A. Trushin, Z.F. Krasil'nik, D.M. Gaponova, A.N. Mikhaylov. Opt. Mater. **17**, 1–2, 57 (2001).

- [3] А.А. Ежевский, А.Ф. Хохлов, Г.А. Максимов, Д.О. Филатов, М.Ю. Лебедев. Вестн. Нижегород. ун-та. Физика твердого тела **1**, 3, 221 (2000).
- [4] А.А. Ежевский, А.Ф. Хохлов, Г.А. Максимов, Д.О. Филатов, М.Ю. Лебедев, Р.В. Кудрявцева, Е.А. Птиримова. Вестн. Нижегород. ун-та. Физика твердого тела **1**, 4, 124 (2001).
- [5] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue. Phys. Rev. Lett. **82**, 1, 197 (1999).
- [6] Tsutomu Shimizu-Iwayama, Norihiro Kurumado, David E. Hole, Peter D. Townsend. Appl. Phys. **83**, 11, 6018 (1998).
- [7] А.В. Двуреченский, И.А. Рязанцев. ФТП **12**, 1, 1451 (1978).
- [8] А.Ф. Хохлов, А.А. Ежевский, А.И. Машин, Д.А. Хохлов. ФТП **29**, 2113 (1995).