

# Роль азота в формировании люминесцирующих кремниевых нанопреципитатов при отжиге слоев SiO<sub>2</sub>, имплантированных ионами Si

© Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, К.С. Журавлев, М.-О. Ruault\*

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

\* CSNSM-CNRS / IN2P3,  
91405 Orsay, France

(Получена 6 февраля 2001 г. Принята к печати 15 марта 2001 г.)

В слои SiO<sub>2</sub> имплантировали ионы Si<sup>+</sup> с энергией 25 кэВ дозами  $(1-4) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и ионы N<sup>+</sup> с энергией 13 кэВ дозами  $(0.2-2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Затем слои отжигались при 900–1100°C для формирования люминесцирующих кремниевых нанопреципитатов. По спектрам фотолюминесценции следили за влиянием азота на этот процесс. Обнаружено, что при определенных соотношениях концентраций кремния и азота интенсивность фотолюминесценции заметно растет, а ее максимум смещается в коротковолновую сторону. Сделан вывод, что благодаря взаимодействию азота с избыточным кремнием увеличивается количество центров precipitation. В конечном итоге это ведет к росту числа нанокристаллов и к уменьшению их средних размеров. Несмотря на введение дополнительных центров precipitation, для образования нанокристаллов по-прежнему требовались минимальные концентрации избыточного Si порядка  $10^{21} \text{ см}^{-3}$  и отжига при температурах выше 1000°C.

## 1. Введение

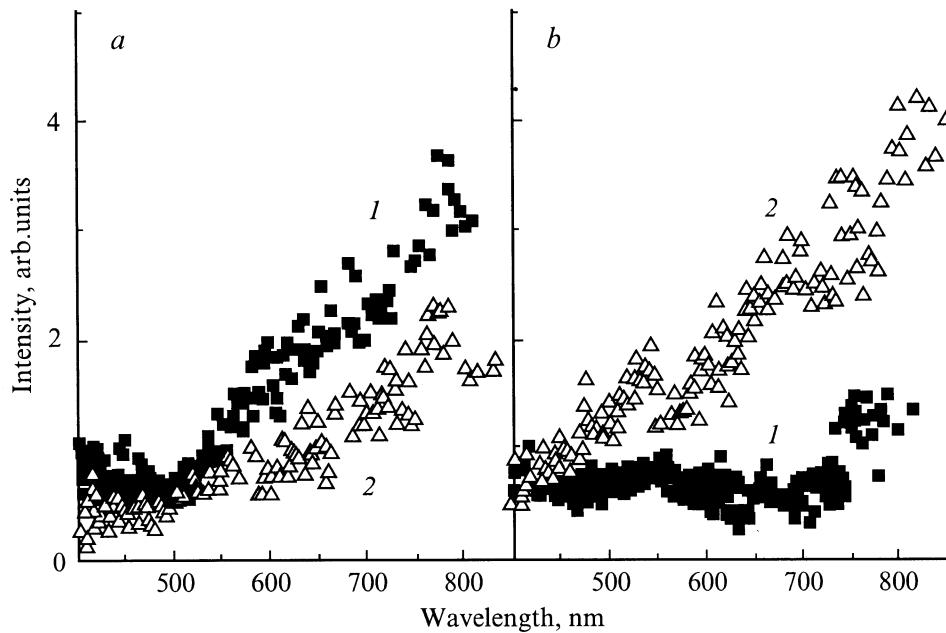
Постоянное уменьшение приборных размеров в микроэлектронике и обнаружение интенсивной видимой люминесценции квантово-размерных кристаллов Si повысили интерес к исследованию механизмов формирования и свойств кремниевых нанокристаллов. Одним из наиболее перспективных методов их получения является имплантация ионов Si в SiO<sub>2</sub> с последующим высокотемпературным отжигом [1–3]. Нанокристаллы образуются в результате распада пересыщенного твердого раствора Si в SiO<sub>2</sub>, причем требуемые размеры и свойства кристаллитов достигаются в достаточно узких интервалах пересыщения ( $\sim 10$  ат %) и температур отжига ( $900 < T_a < 1200^\circ\text{C}$ ). Последнее обстоятельство ограничивает возможности управления свойствами нанокристаллов за счет изменения режима синтеза. В то же время средства для модификации свойств кремниевых наноструктур совершенно необходимы, и поиски здесь ведутся в самых разных направлениях. Исследуются возможности дополнительного введения примесей [4–9], импульсного отжига [3,10], отжига под давлением [11], радиационной обработки [12,13].

Одним из возможных путей управления свойствами синтезируемых наноструктур является введение в пересыщенные твердые растворы элементов, способных повлиять на кинетику распада. Известно, например, что precipitation существенно облегчается при введении дополнительных зародышей. Ранее отмечалось, что на распад пересыщенного раствора Si в SiO<sub>2</sub> заметное влияние оказывает присутствие азота [14–19]. В частности, согласно [14–17] азот способствует формированию центров фотолюминесценции (ФЛ) в области длин волн  $\lambda = 300-600 \text{ нм}$ . С другой стороны, в работах [14,15,18,19] считалось, что азот сдерживает сегре-

гацию избыточного Si из SiO<sub>2</sub> и рост кремниевых precipitation. Укажем, что ни в одной из публикаций [14–19] нанокристаллы Si (Si-nc) с их характерной интенсивной ФЛ в области длин волн  $\lambda \gtrsim 700 \text{ нм}$  получены не были. Поэтому вопрос о влиянии азота на формирование в SiO<sub>2</sub> светоизлучающих Si-nc оставался по существу открытым. Его изучение явилось целью данной работы.

## 2. Методика

Слой SiO<sub>2</sub> толщиной 75 нм готовились на кремниевых подложках термическим окислением. Ионы Si<sup>+</sup> с энергией 25 кэВ внедряли тремя дозами: малой —  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , средней —  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и большой —  $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Выбор интервала доз объясняется тем, что именно внутри него должны обеспечиваться оптимальные концентрации Si для формирования Si-nc. Затем в имплантированные кремнием образцы внедрялись ионы N<sup>+</sup> с энергией 13 кэВ. Согласно расчетам по программе TRIM-95 пробеги ионов N<sup>+</sup> и Si<sup>+</sup> в таком случае одинаковы и составляют  $\sim 35 \text{ нм}$ . Для каждой дозы Si внедрение ионов N<sup>+</sup> также проводилось тремя дозами:  $2 \cdot 10^{15}$ ,  $6 \cdot 10^{15}$  и  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Подготовленные таким образом образцы отжигались в атмосфере азота при температурах  $T_a = 900, 1000$  и  $1100^\circ\text{C}$  по 30 мин. После отжигов образцы изучались методом ФЛ при температуре  $T = 20^\circ\text{C}$  и возбуждении импульсным (длительность импульса  $\tau \approx 7 \text{ нс}$ ) лазерным излучением с  $\lambda = 337 \text{ нм}$ . В качестве контрольных использовались образцы, имплантированные только ионами Si<sup>+</sup> с энергией 25 кэВ, дозами  $(3-5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Спектры ФЛ нормировались на чувствительность спектрометра, а масштабы вертикальных шкал на приводимых далее рисунках дают представление об изменениях интенсивностей излучения на разных стадиях отжига.



**Рис. 1.** Спектры фотолуминесценции слоев  $\text{SiO}_2$  после имплантации ионов  $\text{Si}^+$  и  $\text{N}^+$  и отжига при  $T_a = 900^\circ\text{C}$ . Доза ионов  $\text{N}^+$ ,  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ : *a* — 0,2, *b* — 2; доза ионов  $\text{Si}^+$ ,  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ : 1 — 2, 2 — 4.

### 3. Результаты экспериментов

Первоначальный отжиг в режиме  $900^\circ\text{C}/30$  мин всех исследованных образцов оказался недостаточным для получения полосы интенсивной ФЛ, присущей Si-nc. После малой дозы  $\text{Si}^+$  сигнал был сопоставим с шумами. На рис. 1 показаны спектры ФЛ, наблюдавшейся в образцах, имплантированных средней и большой дозами  $\text{Si}^+$ . Слабая ФЛ наблюдалась во всем видимом спектре без особо выраженных пиков. Дополнительное введение азота влияет на ФЛ двояким образом. В образцах с высоким содержанием Si повышение концентрации азота приводит к усилению ФЛ, преимущественно в длинноволновой области. Если образцы были имплантированы средней дозой ионов  $\text{Si}^+$ , то рост концентрации азота ослаблял ФЛ, причем в основном именно ее длинноволновую часть. В области длин волн вблизи  $\lambda = 550$  нм можно заметить признаки появления новой широкой полосы излучения.

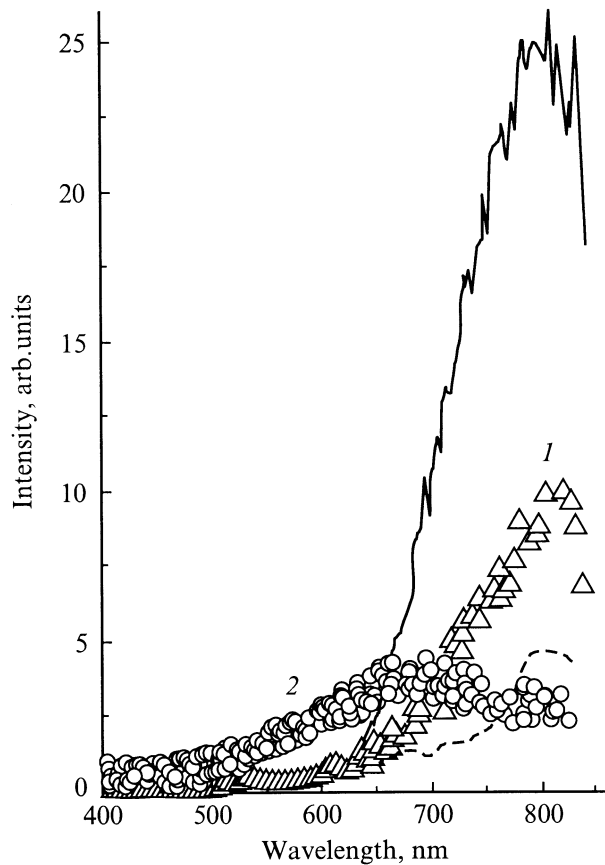
После отжига в режиме  $1000^\circ\text{C}/30$  мин введение азота вначале заметно усиливало ФЛ по сравнению с образцами, имплантированными только ионами  $\text{Si}^+$  (рис. 2). Усиление наблюдалось главным образом на длинах волн  $\lambda > 700$  нм, что характерно для излучения Si-nc. Однако увеличение дозы ионов азота с  $2 \cdot 10^{15}$  до  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  подавляло это свечение и приводило к формированию широкой слабой полосы с максимумом между  $\lambda = 650$  и  $700$  нм. Отметим также, что отжиг при  $T_a = 1000^\circ\text{C}$  оказался все еще недостаточным для полной активации длинноволновой ФЛ, связываемой с излучением Si-nc. Это видно из приведенного для сравнения спектра контрольного (без азота) образца, отожженного при более высокой температуре —  $1100^\circ\text{C}$  (рис. 2). Здесь интенсивность полосы

с максимумом вблизи  $\lambda = 800$  нм, обусловленной Si-nc, близка к своему наибольшему достигаемому значению в контрольных образцах.

На рис. 3 представлены результаты отжига образцов при  $T_a = 1100^\circ\text{C}$ . Отжиг приводил, как отмечено выше, к значительному усилению ФЛ с образованием интенсивной длинноволновой полосы, свидетельствующей о массовом формировании Si-nc. Сразу отметим два момента. Во-первых, оптимальная доза  $\text{Si}^+$  действительно находится внутри выбранного дозового интервала и примерно соответствует  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Во-вторых, с уменьшением дозы  $\text{Si}^+$  максимум ФЛ смещается в коротковолновую область, указывая на уменьшение средних размеров Si-nc. Что касается влияния азота, то после дозы  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  его присутствие в слоях с большим избытком Si усиливало ФЛ по сравнению с ФЛ контрольных образцов (рис. 3, *a*). Однако дальнейший рост концентрации азота ведет к быстрому ослаблению длинноволновой полосы в образцах, имплантированных средней дозой  $\text{Si}^+$ , а для малой дозы кремния — к полному ее гашению (рис. 3, *b, c*). Только в случае имплантации большой дозы  $\text{Si}^+$  интенсивность ФЛ всегда была выше, чем в контрольных образцах, хотя и снижалась с ростом дозы  $\text{N}^+$ . Отметим, что уменьшение интенсивности ФЛ сопровождалось смещением ее максимума в коротковолновую область (от  $\sim 760$  к  $\sim 720$  нм — рис. 3, *a, b, c*).

### 4. Обсуждение результатов

Полученные результаты по влиянию азота на формирование центров ФЛ в пересыщенном кремнии  $\text{SiO}_2$  можно интерпретировать следующим образом. Во всех



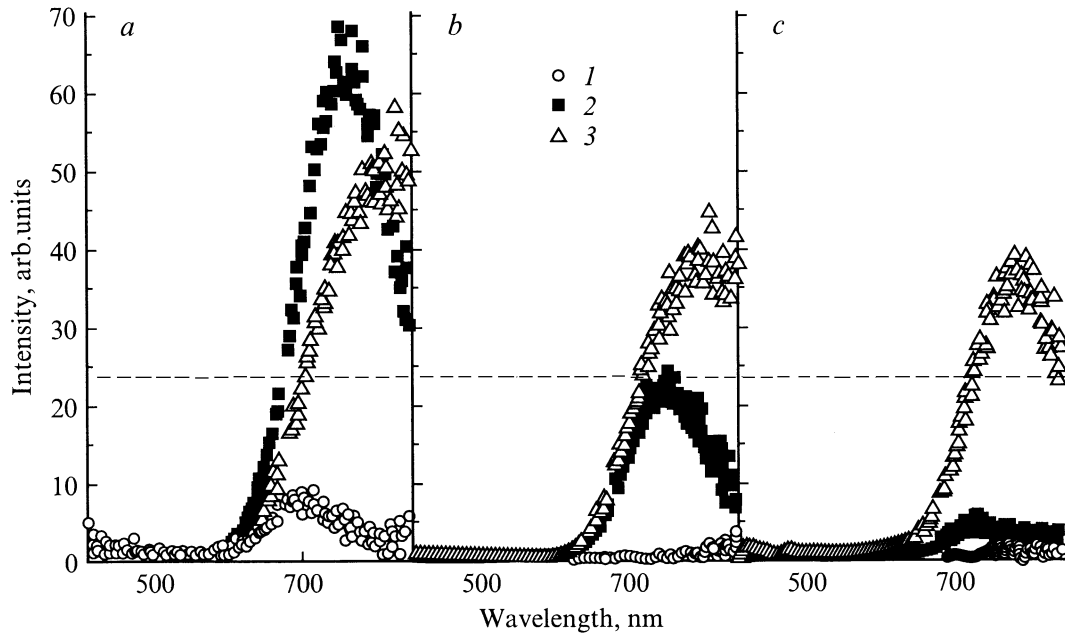
**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции слоев  $\text{SiO}_2$  после имплантации ионов  $\text{Si}^+$  и  $\text{N}^+$  и отжига при  $T_a = 1000^\circ\text{C}$ . Доза ионов  $\text{Si}^+$  —  $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ; доза ионов  $\text{N}^+$ ,  $10^{16} \text{ см}^{-2}$ : 1 — 0,2, 2 — 2. Линии — спектры фотолюминесценции контрольных образцов (без азота) после отжигов при  $T_a = 1000$  (штриховая) и  $1100^\circ\text{C}$  (сплошная).

случаях азот способствует росту числа преципитатов с соответствующим неизбежным уменьшением их средних размеров. Если уровень пересыщения кремнием был велик, то при возросшем числе преципитатов их размеры остаются достаточными для формирования Si-nc после отжига при  $T_a = 1100^\circ\text{C}$ . В итоге ФЛ Si-nc возрастает (рис. 3). Предварительные эксперименты по измерению времени затухания ФЛ показали, что оно примерно одинаково в контрольных образцах и в образцах с азотом, достигая сотен микросекунд. Это может служить аргументом в пользу объяснения роста интенсивности ФЛ именно увеличением числа Si-nc, а не повышением темпа излучательной рекомбинации (например, из-за легирования). Если избыточного Si мало, то обусловленный введением N рост числа зародышей приводит к снижению средних размеров преципитатов до уровня неустойчивости кремниевой кристаллической решетки. Согласно [20], наименьшие размеры устойчивых кристаллитов Si лежат в области 2–3 нм. В подобной ситуации даже высокотемпературные отжики не приводят к появлению Si-nc, и длинноволновая поло-

са ФЛ соответственно гаснет. Тот факт, что с ростом концентрации азота наблюдается сдвиг максимума ФЛ в коротковолновую сторону, можно рассматривать как свидетельство понижения средних размеров Si-nc.

Данные по отжигу при  $T_a = 900$  и  $1000^\circ\text{C}$  также согласуются с предложенным объяснением роли азота. Увеличение концентрации азота приводит после отжига при  $T_a = 900^\circ\text{C}$  к ослаблению длинноволновой ФЛ и появлению полосы вблизи 550 нм (рис. 1). Подобный эффект наблюдается и после отжига при  $T_a = 1000^\circ\text{C}$ , только полоса ФЛ, стимулированная введением азота, становится более интенсивной, и ее максимум смещается к  $\lambda = 650\text{--}700$  нм (рис. 2). Относительно слабое желто-оранжевое свечение наблюдалось ранее многими исследователями в недостаточно отожженных образцах и объяснялось обычно ФЛ некристаллических кремниевых преципитатов. Гашение полосы ФЛ с максимумом при  $\lambda \approx 800$  нм и появление желто-оранжевого свечения при повышении дозы  $\text{N}^+$  (рис. 2) объясняются тем, что вызванное азотом увеличение числа зародышей в конце концов приводит к росту преимущественно некристаллических выделений Si из-за уменьшения размеров преципитатов. Очевидно, что с ростом температуры отжига от 900 до  $1000^\circ\text{C}$  увеличиваются и размеры светоизлучающих нанопреципитатов, и их число, чем и объясняются различия в спектрах на рис. 1 и 2.

Необходимо также обсудить механизм влияния азота на распад раствора Si– $\text{SiO}_2$ . Согласно [18], связи Si–N достаточно прочны, т.е. они могут при нагреве служить центрами образования кремниевых зародышей. Концентрации атомов азота составляли в наших опытах  $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , что много больше обычно наблюдаемых экспериментально концентраций  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  Si-nc. При температуре  $1100^\circ\text{C}$  диффузионная длина атомов Si в  $\text{SiO}_2$  достигает  $\sim 4$  нм [21]. Если бы формирование Si-nc шло просто по механизму диффузионно-лимитируемого роста, то было бы трудно ожидать наблюдавшегося резкого падения ФЛ при снижении дозы Si всего вдвое (от средней до малой, рис. 3). Тем не менее и в присутствии N, и без него концентрация Si на уровне  $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$  оказывается нижним пределом, когда образование кристаллов при отжиге еще возможно. По-видимому, критическим фактором для образования Si-nc остается возможность прямого взаимодействия ближайших атомов кремния между собой, когда среднее расстояние между атомами Si сокращается до  $\sim 1$  нм [22], что и реализуется при концентрациях Si  $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Роль азота сводится, благодаря взаимодействию Si–N, к образованию повышенной концентрации конкурирующих между собой устойчивых центров преципитации. В случае большого пересыщения кремнием это увеличивает число Si-nc, предотвращает их слияние и ведет к росту ФЛ. Однако при понижении пересыщения вызванный азотом рост ФЛ Si-nc сменяется спадом, обусловленным нехваткой Si для достижения преципитатами критических размеров их кристаллизации.



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции слоев  $\text{SiO}_2$  после имплантации ионов  $\text{Si}^+$  и  $\text{N}^+$  и отжига при  $T_a = 1100^\circ\text{C}$ . Доза ионов  $\text{N}^+$ ,  $10^{16} \text{ см}^{-2}$ : *a* — 0.2, *b* — 0.6, *c* — 2. Доза ионов  $\text{Si}^+$ ,  $10^{16} \text{ см}^{-2}$ : 1 — 1, 2 — 2, 3 — 4. Штриховая линия — уровень интенсивности фотолюминесценции контрольного образца (без азота).

Отметим в заключение, что с введением N явно обозначились признаки гетерогенного распада твердого раствора Si в  $\text{SiO}_2$ . Кроме того, максимальная концентрация атомов азота в  $\text{SiO}_2$  достигала у нас  $\sim 10 \text{ ат}\%$ . Тем не менее и в этих условиях не изменились дозовый интервал образования нанопреципитатов Si, характерная температура их кристаллизации ( $\gtrsim 1000^\circ\text{C}$ ) и типичный спектральный диапазон излучения Si-nc. Сохранялось высокое время жизни возбужденных носителей. Во многих работах подчеркивалась также важная роль совершенства границы Si– $\text{SiO}_2$  для наблюдения ФЛ. Если учесть, что даже одной оборванной связи в нанокристалле, содержащем  $10^3$ – $10^4$  атомов, достаточно для гашения ФЛ [12,23], то можно придти к выводу, что в присутствии азота границы Si-nc–диэлектрик оставались вполне совершенными.

## 5. Заключение

При распаде пересыщенного твердого раствора Si в  $\text{SiO}_2$  атомы N оказывают существенное влияние на формирование люминесцирующих нанопреципитатов. Наблюдающиеся после отжига изменения интенсивностей полос ФЛ свидетельствуют об изменении числа излучающих центров, а коротковолновые сдвиги — об уменьшении их размеров. Увеличение концентрации нанопреципитатов и уменьшение их средних размеров при введении N связано, скорее всего, с увеличением числа центров преципитации благодаря взаимодействию N с избыточным Si. Несмотря на дополнительное введение искусственных центров осаждения, для формирования

Si-nc по-прежнему оказались необходимы концентрации Si более  $10^{21} \text{ см}^{-3}$  и температуры отжига выше  $1000^\circ\text{C}$ . Условием образования Si-nc при отжиге слоев с внедренным N является уровень пересыщения кремнием, обеспечивающий достижение выделениями размеров, при которых кристаллическая решетка устойчива.

Авторы признательны Н.Х. Талипову и А.М. Гилинскому за помощь при проведении исследований.

Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ № 00-02-17963 и Межотраслевой научно-технической программой "Физика твердотельных наноструктур".

## Список литературы

- [1] T. Shimizu-Iwayama, S. Nakao, K. Saitoh. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1814 (1994).
- [2] P. Mutti, G. Gkislotti, S. Bertori, G.F. Cerofolini, L. Meda, E. Grilli, M. Guzza. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 851 (1995).
- [3] G.A. Kachurin, I.E. Tyschenko, K.S. Zhuravlev, N.A. Pazdnikov, V.A. Volodin, A.K. Gutakovskii, A.F. Leier, W. Skorupa, R. Yankov. *Semiconductors*, **31**, 626 (1997).
- [4] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, K. Yamamoto, C. Urakawa, H. Ohta. *J. Appl. Phys.*, **87**, 855 (2000).
- [5] Д.И. Тетельбаум, И.А. Карпович, М.В. Степихова, В.Г. Шенгуров, К.А. Марков, О.Н. Горшков. *Поверхность*, N 5, 31 (1998).
- [6] S.P. Withrow, C.W. White, A. Meldrum, J.D. Budai, D.M. Hembree, jr., J.C. Barbour. *J. Appl. Phys.*, **86**, 396 (1999).
- [7] L. Patrone, D. Nelson, V. Safarov, M. Sentis, W. Marine, S. Giorgio. *J. Appl. Phys.*, **87**, 3829 (2000).

- [8] M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto. *J. Appl. Phys.*, **83**, 7953 (1998).
- [9] J. Zhao, D.S. Mao, Z.X. Lin, B.Y. Jiang, Y.H. Yu, X.H. Liu, H.Z. Wang, G.Q. Yang. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1838 (1998).
- [10] J.-H. Tsai, A.-T. Yu, B.C. Shen. *Japan. J. Appl. Phys.*, **39**, L107 (2000).
- [11] I.E. Tyschenko, L. Rebohle, R.A. Yankov, W. Skorupa, A. Misiuk, G.A. Kachurin. *J. Luminesc.*, **80**, 229 (1999).
- [12] G.A. Kachurin, M.-O. Ruault, A.K. Gutakovskii, O. Kaitasov, S.G. Yanovskaya, K.S. Zhuravlev, H. Bernas. *Nucl. Instr. Meth. B*, **147**, 356 (1999).
- [13] Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, М.-О. Руault, А.К. Гутаковский, К.С. Журавлев, О. Кайтасов, Н. Бернас. *ФТП*, **34** 1004 (2000).
- [14] B.H. Augustine, E.A. Irene, Y.J. He, K.J. Price, L.E. McNeil, K.N. Christensen, D.M. Macher. *J. Appl. Phys.*, **78**, 4020 (1995).
- [15] Q. Zhang, S.C. Bayliss, D.A. Hutt. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1977 (1995).
- [16] Q. Zhang, S.C. Bayliss, A.Al-Aljili, D.A. Hutt, P. Harris. *Nucl. Instr. Meth. B*, **97**, 329 (1995).
- [17] J. Zhao, D.S. Mao, Z.X. Lin, X.Z. Ding, B.Y. Jiang, Y.H. Yu, X.H. Lin, G.Q. Yang. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1403 (1999).
- [18] T. Ehara, S. Machida. *Thin Sol. Films*, **346**, 275 (1999).
- [19] K. Oyoshi, T. Tagami, S. Tanaka. *J. Appl. Phys.*, **68**, 3653 (1990).
- [20] S. Veprek, Z. Iqbal, F.-A. Sarrot. *Phys. Mag. B*, **45**, 137 (1982).
- [21] L.A. Nesbit. *Appl. Phys.*, **46**, 35 (1985).
- [22] 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).
- [23] C. Delerue, G. Allan, M. Lanno. *Phys. Rev. B*, **48**, 11 024 (1993).

*Редактор Л.В. Шаронова*

## The role of nitrogen in light-emitting Si nanoprecipitate formation during annealing of Si-implanted SiO<sub>2</sub> layers

G.A. Kachurin, S.G. Yanovskaya, K.S. Zhuravlev, M.-O. Ruault\*

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

\* CSNSM-CNRS/IN2P3,  
91405 Orsay, France

**Abstract** SiO<sub>2</sub> layers were implanted with 25 keV Si<sup>+</sup> and 13 keV N<sup>+</sup> ions with the doses of  $(1-4) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and  $(0.2-2) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , respectively. Then the samples were annealed at 900–1100°C to form light-emitting Si nanoprecipitates the process being controlled by photoluminescence. N<sup>+</sup> implantation caused an increase in photoluminescence and its blue shift when the appropriate ratio between Si and N was provided. It has been concluded that because of Si–N interaction the number of nucleation sites increases, which raises the nanocrystals number and reduces their mean size. Despite the introduction of additional nucleation sites, the excess Si concentrations as high as  $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  and the annealing temperatures  $> 1000^\circ\text{C}$  were required for the nanocrystal formation.