

О формировании нанокристаллов кремния при отжиге слоев SiO₂, имплантированных ионами Si

© Г.А. Качурин[¶], С.Г. Яновская, В.А. Володин, В.Г. Кеслер, А.Ф. Лейер, М.-О. Ruault*

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

* CSNSM-CNRS/IN2P3,
91405 Orsay, France

(Получена 1 августа 2001 г. Принята к печати 9 октября 2001 г.)

Методами рамановского рассеяния, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и фотолюминесценции изучалось формирование нанокристаллов кремния в слоях SiO₂, имплантированных ионами Si. Обнаружено, что при концентрациях избыточного кремния 3–14 ат% кластеры Si образуются сразу после имплантации. С ростом температуры последующего отжига сегрегация Si с формированием связей Si-Si₄ усиливается, но рассеяние кластерами ослабевает. Эффект объяснен трансформацией рыхлых кластеров в компактные фазовые наноразмерные выделения Si, причем обнаруженный рамановский пик 490 см⁻¹ связан с поверхностным рассеянием. Сегрегация Si завершалась к 1000°C, однако типичная для нанокристаллов фотолюминесценция появлялась лишь после отжига 1100°C. При этом возникало присущее нанокристаллам рассеяние в области 495–520 см⁻¹, но сохранялся и „поверхностный“ пик 490 см⁻¹. Считается, что нанокристаллы состоят из ядра и поверхностного слоя, который ответствен за повышенную температуру их кристаллизации.

1. Введение

Квантово-размерные кристаллы кремния привлекают сейчас к себе большое внимание, что объясняется как непрерывным сокращением размеров элементов микроэлектроники, так и обнаруженной способностью нанокристаллов Si (нк-Si) излучать интенсивный видимый свет. Обычно нк-Si получают в результате распада пересыщенного твердого раствора при отжиге слоев SiO₂, содержащих определенный процент избыточного кремния [1–4]. Сильная фотолюминесценция (PL) на границе видимой и инфракрасной областей излучения наблюдается лишь в том случае, если избыток Si превышает $\sim 10^{21}$ см⁻³ (~ 2 ат%), а температура отжига приближается к 1100°C [5–7]. Это вызывает ряд вопросов по механизму формирования нк-Si, так как, например, при диффузионно-контролируемом росте кремниевых нановыделений можно, казалось бы, обойтись и меньшими концентрациями Si, и меньшими температурами отжигов, увеличив их длительность. Очевидно, что для выяснения механизма формирования нк-Si необходимо проследить за поведением избыточного Si при отжиге с использованием методик, не только фиксирующих появление светоизлучающих кристаллитов, но и чувствительных к более ранним стадиям процесса.

Цель данной работы заключалась в исследовании поведения избыточного Si в SiO₂ в широком интервале температур отжига с привлечением помимо PL методик рамановского рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, отвечающих указанным требованиям.

2. Эксперимент

В экспериментах использовались образцы двух типов — слои SiO₂ толщиной ~ 80 нм, термически выращенные на Si(100), и пластины кварцевого стекла, полированные с обеих сторон. Использование пластин стекла SiO₂ было вызвано желанием избавиться от сильного рассеяния кристаллической кремниевой подложкой при рамановских измерениях. В пластины SiO₂ ионы Si внедрялись с энергией 150 кэВ дозами $5 \cdot 10^{16}$ см⁻², 10^{17} см⁻² и $2 \cdot 10^{17}$ см⁻², что соответствовало средним концентрациям избыточного Si примерно 3, 6 и 12 ат%. Для того чтобы оценить роль дефектов в рассеянии, пластины SiO₂ облучались также ионами Ag дозой $2 \cdot 10^{17}$ см⁻² при энергии 150 кэВ. В термически выращенных слоях SiO₂ внедрением ионов Si обеспечивалась средняя избыточная концентрация Si около 14 ат%. Рамановское рассеяние возбуждалось Ar-лазером с длиной волны излучения $\lambda = 514.5$ нм в квазиобратной геометрии без учета поляризации. Эти спектры, так же как и спектры PL, снимались при 20°C. PL возбуждалась излучением азотного лазера с $\lambda = 337$ нм. Для измерений методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) верхняя половина имплантированного слоя удалялась в растворе HF:H₂O = 1:8. Это обеспечивало контроль наиболее важной области при глубине выхода фотоэлектронов $\sim 2 - 3$ нм. Измерения XPS были проведены на спектрометре MAC-2 (RIBER) с использованием монохроматического источника рентгеновского излучения MgK α с энергией линии 1253.6 эВ. Разрешение спектрометра составляло 0.5 эВ. Отжиги проводились в атмосфере азота или в вакууме длительностью до 1 ч.

[¶] E-mail: kachurin@isp.nsc.ru

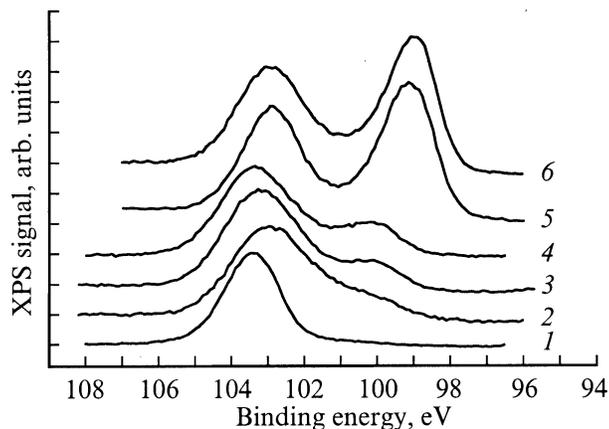


Рис. 1. Спектры XPS для слоя термически выращенного SiO_2 (1) и после имплантации в него ионов Si (2) с последующими отжигами, °C: 3 — 500, 4 — 650, 5 — 1000, 6 — 1150.

3. Результаты

В исходных термически выращенных слоях SiO_2 методом XPS выявлена единственная линия ~ 103 эВ, соответствующая атомом Si, связанным с 4 атомами O. После имплантации ионов Si наблюдалось уширение полосы 103 эВ и появление в спектре „хвоста“ справа, где, как известно, располагаются полосы Si-Si₁ (102.3 эВ), Si-Si₂ (101.3 эВ), Si-Si₃ (99.9 эВ), Si-Si₄ (99.4 эВ). Они свидетельствуют о наличии кремниевых атомов с разной степенью окисления. По мере роста температуры отжига полоса Si-O₄ возвращалась к первоначальной ширине, а в спектре все выраженнее становилась полоса четырехкоординированного Si (99.4 эВ), которую можно считать мерой выделения фазы кремния (рис. 1). Как видно из рис. 1, выделение кремния в основном завершается к 1000°C и повышение температуры отжига до 1150°C мало что меняет в этом отношении.

Спектры комбинационного рассеяния после внедрения ионов Si и Ag показаны на рис. 2. После внедрения ионов Si в спектрах появились особенности, зависевшие от дозы и не возникавшие в случае бомбардировки ионами Ag. Общим для всех спектров образцов, облученных Si, было появление пика с максимумом ~ 490 см⁻¹ и более слабой, но очень широкой ($\sim 510 - 450$ см⁻¹) полосы, максимум интенсивности которой приходился на область ~ 480 см⁻¹. С ростом дозы Si рассеяние росло, причем у широкой полосы больше увеличивалась низкочастотная часть.

Результаты отжига при 800°C представлены на рис. 3. Хотя по данным XPS (рис. 1) сегрегация Si из SiO_2 с температурой отжига усиливается, для всех доз наблюдалось ослабление широкой полосы рамановского рассеяния. В случае малой дозы для волновых чисел более ~ 500 см⁻¹ и менее ~ 470 см⁻¹ оно практически вышло на уровень фона. Одновременно для малой и средней доз видно оформление выступа вблизи 480 см⁻¹, где рассеивает аморфная фаза Si. Пик 490 см⁻¹ во

всех случаях сохранялся, а после средней дозы он даже заметно возрос при неизменном спектральном положении максимума. В образцах, имплантированных дозой $2 \cdot 10^{17}$ см⁻², рассеяние на обоих краях спектра

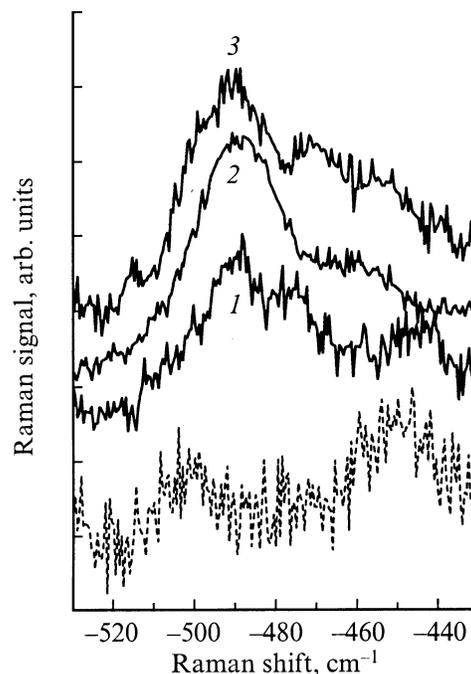


Рис. 2. Спектры рамановского рассеяния пластин SiO_2 после облучения ионами Ag (пунктир) и Si (кривые 1–3) дозами, 10^{17} см⁻²: 1 — 0.5, 2 — 1, 3 — 2.

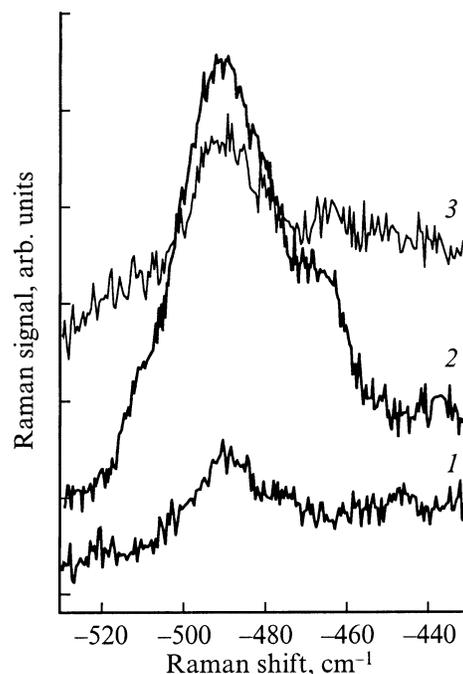


Рис. 3. Спектры рамановского рассеяния пластин SiO_2 после облучения ионами Si и отжига при температуре 800°C в течение 30 мин. Дозы Si, 10^{17} см⁻²: 1 — 0.5, 2 — 1, 3 — 2.

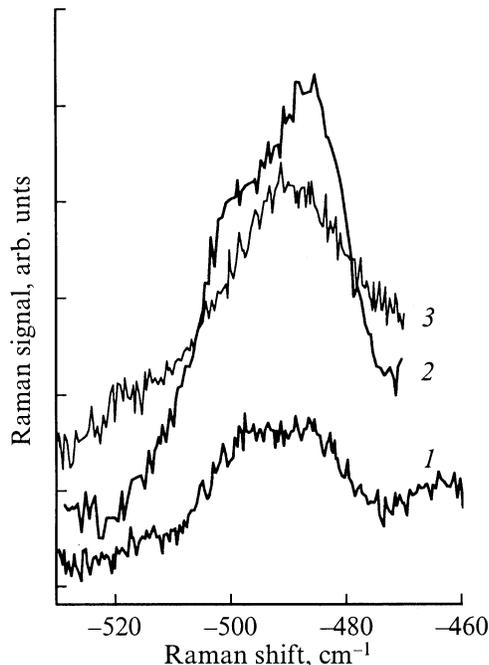


Рис. 4. Спектры рамановского рассеяния пластин SiO₂ после облучения ионами Si и отжига при температуре 1100°C в течение 30 мин. Дозы Si, 10¹⁷ см⁻²: 1 — 0.5, 2 — 1, 3 — 2.

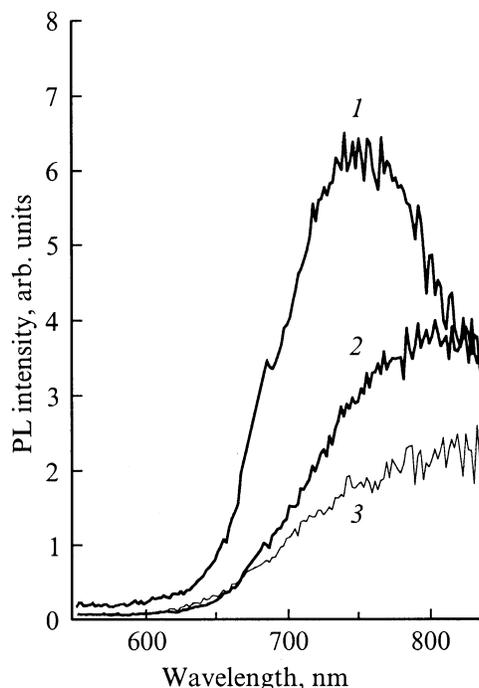


Рис. 5. Спектры фотолуминесценции пластин SiO₂ (кривые 1, 2) и термически выращенного слоя (кривая 3), имплантированных ионами Si до средних концентраций, ат%: 1 — 3, 2 — 12, 3 — 14. Отжиг при температуре 1100°C.

оставалось значительным и на фоне широкой полосы пик 490 см⁻¹ был менее выражен.

На рис. 4 показаны спектры рассеяния после отжига при температуре 1100°C. Главное заключается в том,

что пик 490 см⁻¹ сохранился, но рассеяние справа от него исчезло и появились выступы слева, где должны рассеивать нанокристаллы. Для доз 5 · 10¹⁶ см⁻² и 10¹⁷ см⁻² выступы видны у значений 495 и 500 см⁻¹ соответственно. Рассеяние вблизи 520 см⁻¹ в обоих случаях выходит на уровень фона. Лишь после внедрения дозы 2 · 10¹⁷ см⁻² появилось высокочастотное рассеяние, которое можно представить как широкий пик ~ 515 см⁻¹ ± 10 см⁻¹. Напомним, что объемный кристаллический Si дает линию 520 см⁻¹ с шириной ~ 3.6 см⁻¹.

Интенсивная полоса PL в длинноволновой части видимого диапазона, традиционно приписываемая квантово-размерным кремниевым кристаллам, появилась после отжига 1100°C (рис. 5). С ростом концентрации Si максимум излучения смещался в длинноволновую область спектра от ~ 750 до ~ 850 нм. Следует также отметить, что рост средней концентрации Si от 3 до 14 ат% привел к падению интенсивности люминесценции. В более коротковолновой части спектра вплоть до 450 нм других полос эмиссии после отжига 1100°C обнаружено не было.

4. Обсуждение результатов

Полученные данные позволяют лучше представить себе особенности формирования нк-Si при отжиге и понять специфические зависимости процесса от концентрации кремния и температуры отжига. Из спектров XPS (рис. 1) видно, что в имплантированных слоях существуют различным образом координированные атомы избыточного Si — от Si-Si₁ до Si-Si₄. Таким образом, избыточный кремний изначально присутствует в виде кластеров. Широкая полоса рамановского рассеяния между 510 и 450 см⁻¹ обусловлена скорее всего именно кластерами Si (рис. 2). Это можно аргументировать следующим образом. Полоса не связана с радиационными нарушениями в SiO₂, так как после облучения Ag и образования более тяжелых ионов Ag⁺, у которых затраты на дефектообразование много выше, она не сформировалась. Кроме того, интенсивность рассеяния росла с увеличением дозы облучения ионами Si, а центр полосы лежал вблизи 480 см⁻¹, где рассеивают связи Si-Si аморфного Si. Экспериментальные данные работ [8,9] и расчеты возможных линий рассеяния различными кластерами Si [10] согласуются с предположением о кластерной природе полосы. Специфика доз, после которых возможно формирование нк-Si, состоит в том, что они обеспечивают концентрации избыточного Si порядка 10²¹ см⁻³. При средних расстояниях между избыточными атомами Si ~ 1 нм резко возрастает вероятность флуктуационного образования кремниевых кластеров еще до отжига. Мы полагаем, что наличие кластеров-зародышей является обязательным условием гомогенного распада твердого раствора при отжиге с последующим образованием нк-Si. В противном случае

раствор распадается гетерогенно и избыточный Si просто диффундирует к случайным стокам.

Постепенное повышение температуры отжига приводит к необычному результату. С одной стороны, данные XPS указывают на усиление сегрегации избыточного Si из окисла (рис. 1). С другой стороны, после отжига при 800°C рамановское „кластерное“ рассеяние ослабевает (рис. 3). Следовательно, вытесняемый Si переходит в некое новое состояние. Кластеры, в которых ближайшими соседями вытесняемых атомов являются и Si, и O, представляют собой выделения Si в SiO₂ цепочечного либо фрактального типа, по существу не имеющие границ. Из рис. 1 видно, что рост температуры отжига ведет к доминированию 4-координированных атомов в связях Si-Si₄. По-видимому, рыхлые кластеры постепенно превращаются в более компактные выделения Si, приобретая фазовые границы. Пик вблизи 490 см⁻¹ естественно связать с рассеянием поверхностью кремниевых наноразмерных выделений. Природа пика до сих пор не обсуждалась, хотя признаки его существования можно обнаружить в некоторых работах [3,11,12]. В пользу сделанного нами предположения говорит следующее. Положение пика близко к линии рассеяния на связях Si-Si аморфного кремния. Согласно [13-15], на поверхности межатомные связи слегка растянуты по сравнению с объемом. В наночастицах доля атомов, относящихся к поверхностному слою, велика [16], а само поверхностное рассеяние весьма интенсивно [17,18]. То, что после дозы 10¹⁷ см⁻² отжиг при 800°C способствовал росту пика 490 см⁻¹, есть следствие трансформации кластеров в наноразмерные выделения с четкой фазовой границей. При меньшей дозе облучения размеры и число кластеров сокращаются. При большей — затрудняется трансформация кластеров в фазовые наноразмерные выделения из-за быстрого роста размеров кластеров и их частичного сцепления. Столь резкая дозовая зависимость и поведение кластеров при отжиге хорошо согласуются с результатами компьютерного моделирования [19], базировавшегося на перколяционном образовании кластеров и возможностях диффузии Si в SiO₂ [20]. Отметим, что „поверхностный“ пик виден еще до отжигов (рис. 2). Вероятно, некоторые выделения обладали рассеивающей поверхностью изначально, либо являлись двумерными.

Хотя по данным XPS сегрегация Si из SiO₂ с образованием фазовых выделений при температуре 1000°C уже в основном завершается, интенсивная PL наблюдалась лишь после отжига при температуре 1100°C (рис. 1 и 5). Согласно работам [1,4-6], появление интенсивной красной PL происходит вследствие формирования нк-Si. Исчезновение рамановского рассеяния справа от пика 490 см⁻¹ и появление характерного для нк-Si рассеяния в высокочастотной области (рис. 4) несомненно является следствием кристаллизации. Таким образом, для кристаллизации уже сформировавшихся фазовых наноразмерных выделений Si требуются существенно более высокие температуры, чем обычные для кристаллизации аморфного кремния 500–600°C. Аналогичный эффект

был обнаружен в работе [21], где аморфизированные облучением нанокристаллы Si кристаллизовались вновь при температурах от ~ 1000°C. Таким образом, высокие температуры образования нк-Si обусловлены не только необходимостью диффузионно-контролируемого роста размеров. У мелких частиц термодинамика определяется балансом между выигрышем от выделения объемной энергии и затратами на преодоление поверхностного натяжения. Мы полагаем, что высокие температуры кристаллизации нк-Si связаны с противодействием поверхности. Тот факт, что даже после отжига при температуре 1100°C пик 490 см⁻¹ сохранялся, можно, с одной стороны, считать дополнительным аргументом в пользу его поверхностной природы, а с другой — указывает на то, что по своим физическим свойствам поверхностный слой не тождествен объему. Из смещения максимума PL (рис. 5) следует, что с ростом концентрации Si средние размеры кристаллитов росли от ~ 3 до ~ 5 – 6 нм. Согласно же расчетам частотного сдвига рамановского рассеяния [22–24], пикам 495 и 500 см⁻¹ (рис. 4) соответствуют кристаллиты размерами около 2 нм. Разница в оценках по двум методикам, вероятно, и связана с наличием кристаллитов несколько различающихся по свойствам ядра и поверхностного слоя. Заметим в заключение, что исследование формирования светоизлучающего нк-Si методом рамановского рассеяния сталкивалось ранее с определенными трудностями [1–3,8,14,25,26]. После отжигов PL появлялась лишь при небольших избытках Si, однако при этом рамановское рассеяние не соответствовало нк-Si. И наоборот, с ростом концентрации Si и размеров выделений ожидаемый рамановский сигнал появлялся, но исчезала люминесценция. Возникавшие проблемы, вероятно, объясняются наличием в кристаллитах двух зон рассеяния — ядра и поверхности.

5. Заключение

Данные XPS и рамановского рассеяния указывают на то, что при достижении концентрации Si в SiO₂ в несколько атомных процентов кремниевые кластеры образуются и растут с увеличением имплантируемой дозы еще до проведения отжига. При последующих термообработках одновременно идут два процесса — вытеснение избыточного Si из SiO₂ с переходом к доминированию связей Si-Si₄ и ослабление широкой полосы рассеяния, вызываемого кластерами кремния. Последнее объясняется трансформацией рыхлых нефазовых выделений Si в более компактные фазовые, имеющие выраженную поверхность раздела с SiO₂. С поверхностным рассеянием связан наблюдавшийся в рамановских спектрах пик 490 см⁻¹. Сегрегация избыточного Si завершается в основном при отжиге при температурах менее 1000°C, однако интенсивная фотолюминесценция, характерная для квантово-размерных кристаллитов Si, появляется лишь после отжига при 1100°C. При этом

„поверхностный“ пик 490 см⁻¹ сохраняется, а пик рассеяния аморфными выделениями Si вблизи 480 см⁻¹ сменяется высокочастотным в диапазоне 495–520 см⁻¹, где рассеивают нанокристаллы Si. Оценки размеров нанокристаллов по данным фотолюминесценции и рамановского рассеяния свидетельствуют о наличии в кристаллитах ядра и поверхностного слоя толщиной около нанометра. Противодействие поверхностного слоя является, по-видимому, основной причиной высокой температуры кристаллизации кремниевых нановыделений.

Авторы признательны В.Д. Ахметову за содействие в проведении экспериментов.

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

Список литературы

- [1] T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitoh, T. Fujita, N. Itoh. *J. Appl. Phys.*, **75** (12), 7779 (1994).
- [2] U. Herrmann, H.H. Dunken, E. Wendler, W. Wesch. *J. Non-Cryst. Sol.*, **204**, 237 (1996).
- [3] E. Wendler, U. Herrmann, W. Wesch, H.H. Dunken. *Nucl. Instr. Meth. B*, **116**, 332 (1996).
- [4] G.A. Kachurin, I.E. Tyschenko, K.S. Zhuravlev, N.A. Pazdnikov, V.A. Volodin, A.K. Gutakovskiy, A.F. Leier, W. Skorupa, R.A. Yankov. *Nucl. Instr. Meth. B*, **112**, 571 (1997).
- [5] P. Mutti, G. Ghislotti, S. Bertoni, J. Bonoldi, G.F. Cerofolini, J. Meda, E. Grilli, M. Guzzi. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 851 (1995).
- [6] 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).
- [7] S.P. Withrow, C.W. White, A. Meldrum, J.D. Budai, D.M. Hembree, Jr., J.C. Barbour. *J. Appl. Phys.*, **86**, 396 (1999).
- [8] S. Hayashi, T. Nagareda, Y. Kanazawa, K. Yamamoto. *Jap. J. Appl. Phys.*, **32**, 3840 (1993).
- [9] T. Ehara, S. Machida. *Thin Sol. Films*, **346**, 275 (1999).
- [10] K. Jackson, M.R. Pederson, D. Porezag, Z. Hajnal, T. Franzenheim. *Phys. Rev. B*, **55**, 2549 (1997).
- [11] Y. Guyot, B. Champagnon, M. Boudeculle, P. Melinon, B. Prevel, V. Dupius, A. Perez. *Thin Sol. Films*, **297**, 188 (1997).
- [12] В.Г. Бару, М.И. Елинсон, В.А. Житов, Л.Ю. Захаров, В.А. Лузанов, Н.Н. Мельник, Г.В. Степанов, А.П. Чернушич. *Микроэлектроника*, **27**, 456 (1998).
- [13] S. Veprék, F.-A. Sarrot, Z. Iqbal. *Phys. Rev. B*, **36**, 3344 (1987).
- [14] Ch. Ossadnik, S. Veprék, I. Gregora. *Thin Sol. Films*, **337**, 148 (1999).
- [15] Р.З. Валиев, И.В. Александров. *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией* (М., Логос, 2000).
- [16] H.H. Andersen, E. Johnson. *Nucl. Instr. Meth. B*, **106**, 480 (1995).
- [17] Ю.И. Петров. *Кластеры и малые частицы* (М., Наука, 1986).
- [18] S. Hayashi, H. Kanamori. *Phys. Rev. B*, **26**, 7079 (1982).
- [19] А.Ф. Лейер, Л.Н. Сафронов, Г.А. Качурин. *ФТП*, **33**, 398 (1999).

- [20] L.A. Nesbit. *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 38 (1985).
- [21] Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, М.-О. Руault, А.К. Гутаковский, К.С. Журавлев, О. Kaitasov, H. Bernas. *ФТП*, **34**, 1004 (2000).
- [22] T.R. Guilinger, M.J. Kelly, D.R. Tallant, D.A. Redman, D.M. Follstaedt. *MRS Symp. Proc.*, **283**, 115 (1993).
- [23] J. Zi, H. Buscher, C. Falter, W. Ludwig, K. Zhang, X. Xie. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 200 (1996).
- [24] P. Mishra, K.P. Jain. *Phys. Rev. B*, **62**, 14 790 (2000).
- [25] T. Okada, T. Iwaki, K. Yamamoto, H. Kasahara, K. Abe. *Sol. St. Commun.*, **49**, 809 (1984).
- [26] T. Inokuma, Y. Wakayama, T. Muramoto, R. Aoki, Y. Kurata, S. Hasegawa. *J. Appl. Phys.*, **83**, 2228 (1998).

Редактор Т.А. Полянская

On the formation of Si nanocrystals under annealing of SiO₂ layers implanted with Si ions

G.A. Kachurin, S.G. Yanovskaya, V.A. Volodin,
V.G. Kesler, A.F. Leier, M.-O. Ruault*

Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
630090 Novosibirsk, Russia
* CSNSM-CNRS/IN2P3,
91405 Orsay, France

Abstract Raman scattering, X-ray photoelectron spectroscopy, and photoluminescence have been used to study the formation of Si nanocrystals in SiO₂ implanted with Si ions. Si clusters have been found to be formed in the as-implanted layers, providing the excessive Si concentration is over ~ 3 at.%. The annealing temperature raise makes the number of Si–Si₄ bonds increase, however, the Raman scattering by Si clusters diminishes. The effect is explained by a transformation of the chain-like Si clusters into dense Si nanoparticles with distinct phase boundaries. The observed Raman band having a peak at 490 cm⁻¹ is ascribed to the boundary scattering. Segregation of Si nanoprecipitates had ended about 1000°C, but the strong photoluminescence typical for Si nanocrystals manifested itself only after 1100°C. High crystallization temperature of Si nanocrystals is likely to take place due to counteraction of the nanoprecipitate surface layer.