

Влияние имплантации ионов бора и последующих отжига на свойства нанокристаллов Si

© Г.А. Качурин[¶], С.Г. Черкова, В.А. Володин, Д.М. Марин, Д.И. Тетельбаум*, Н. Becker⁺

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

* Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета,
603950 Нижний Новгород, Россия

⁺ Laser Zentrum Hannover e. V.,
30419 Hannover, Germany

(Получена 27 декабря 2004 г. Принята к печати 18 апреля 2005 г.)

Методами фотолюминесценции и рамановского рассеяния исследовано влияние имплантации $10^{13} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ионов бора и последующих стационарных термических или лазерных импульсных (20 нс) отжига на свойства нанокристаллов Si в SiO₂. Имплантация В гасила фотолюминесценцию, обусловленную размерным квантованием. Сопоставление с действием других ионов показало, что рост массы частиц увеличивает затраты упругих потерь на гашение ФЛ. Это объясняется связыванием генерируемых дефектов в комплексы, не являющиеся центрами безызлучательной рекомбинации. Исследования подтвердили существование ускорения кристаллизации нанопреципитатов при введении примеси, а также выявили особенности, связанные с малыми размерами атомов бора. Отмечена эффективность лазерных отжига для постимплантационного восстановления фотолюминесценции, обусловленная возможностью кратковременного плавления нанокристаллов. Несмотря на свидетельства попадания бора внутрь нанокристаллов, признаки появления свободных дырок отсутствовали. Причиной считается заглупление примесных уровней в нанокристаллах.

PACS: 81.07.-h, 81.40.Ef, 81.40.Tv, 61.46.+w, 61.72.Ww

1. Введение

Кремниевые наноструктуры привлекают в настоящее время исключительно большое внимание исследователей. Причинами являются главенствующее место Si в микроэлектронике, стремительное сокращение размеров приборных элементов и проявление новых физических свойств Si вследствие квантово-размерных ограничений. В частности, обнаружение способности нанокристаллов кремния (нк-Si) излучать интенсивный свет открывает перспективу использования кремния не только в электронных схемах, но и в оптоэлектронике. Столь высокая значимость кремниевых наноструктур делает весьма актуальным разработку и исследование методов их создания и модификации. Одним из основных методов модификации полупроводников является легирование, причем для Si из примесей чаще всего используют бор и фосфор.

Вопрос о последствиях легирования квантово-размерных структур достаточно сложен и до настоящего времени однозначно не решен. Введение дополнительных носителей заряда могло бы способствовать излучательной рекомбинации компонентов возбужденных пар. Однако единичному носителю в нанокристалле Si соответствует концентрация более 10^{19} см^{-3} , и, согласно расчетам [1], люминесценция в нк-Si должна подавляться из-за рекомбинации Оже, когда энергия возбужденной пары не высвечивается в виде фотона, а передается третьему носителю.

В работах [2–6] предпринимались попытки легирования нк-Si в процессе их синтеза путем распыления Si совместно с SiO₂ + P₂O₅ или SiO₂ + B₂O₅ и последующего отжига. Результаты оказались противоречивыми, поскольку для одних и тех же расчетных уровней легирования (в экспериментах реально эти уровни не контролировались) получалось как усиление фотолюминесценции (ФЛ), так и ослабление. В недавней работе [7] сделан вывод, что совместное легирование бором и фосфором дает лучший результат, чем каждая из примесей по отдельности. В перечисленных работах предполагалось попадание примеси в нк-Si в процессе их синтеза.

Важнее было бы изучить возможности легирования уже сформированных наноструктур, в особенности методом ионной имплантации. Благодаря своей чистоте, универсальности и контролируемости этот метод является основным в кремниевой микроэлектронике. До сих пор ионное легирование нк-Si изучалось только применительно к фосфору [8–10]. Согласно [8], имплантация ионов P в нк-Si, синтезированные при 1000°C, способствует усилению ФЛ. В работах [9,10] было установлено, что в случае синтеза при 1100°C легирование не усиливает ФЛ, но и катастрофического падения ее интенсивности вследствие рекомбинации Оже также не наблюдается вплоть до концентраций фосфора более 10^{20} см^{-3} . Авторы [10] получили ряд свидетельств, что имплантированные атомы P действительно оказываются хотя бы частично внутри нк-Si, однако наблюдавшиеся эффекты связывались не с изменением электронной подсистемы, а с атомными процессами.

[¶] E-mail: kachurin@isp.nsc.ru

Цель данной работы — изучить в широком интервале доз особенности имплантации квантово-размерных кристаллов Si ионами В — основной акцепторной примесью. При этом пост-имплантационные отжиги было решено проводить не только стационарно в печи, но и с помощью мощных наносекундных лазерных импульсов. Подобные импульсы позволяют мгновенно нагревать поверхность выше точки плавления Si, производить закалку за счет высоких скоростей охлаждения и обеспечивают растворение примесей во много раз выше равновесных значений [11]. Согласно данным, полученным в работе [12], в наночастицах сами равновесные растворимости примесей могут быть выше, чем в объемном материале.

2. Эксперимент

Синтез нк-Si производился путем имплантации 10^{17} см^{-2} ионов Si с энергией 140 кэВ в слой термического окисла Si толщиной $\sim 0.6 \text{ мкм}$ и последующих отжигов. Отжиги проводились в атмосфере азота в течение 2 ч при температуре 1100°C . Затем в слой имплантировали ионы В с энергией 70 кэВ в интервале доз $10^{13} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Выбор энергии ионов В объясняется желанием обеспечить близость средних проективных пробегов для ионов В и Si ($\sim 220 \text{ нм}$). После имплантации бора образцы вновь отжигались либо изохронно (по 30 мин) в атмосфере азота при температурах $600 - 1100^\circ\text{C}$, либо мощными импульсами эксимерного лазера LPX 325i на KrF. На длине волны 248 нм лазер обеспечивал импульсы с энергией до 800 мДж при длительности $\sim 20 \text{ нс}$. Стабильность энергии от импульса к импульсу была не хуже $\pm 3\%$. Перед облучаемыми образцами устанавливался микролинзовый гомогенизатор, обеспечивавший однородность облучения поверхности не хуже $\pm 5\%$ на площади $\sim 4 \times 4 \text{ мм}^2$. Образцы облучались в комнатных условиях, причем для обеспечения лучшей однородности на каждый образец давалось по 10 импульсов при частоте следования 1 Гц. Для установки необходимой энергии импульса часть излучения отщеплялась поворотом отражающей стеклянной пластины. В экспериментах по лазерному отжигу были использованы также несколько образцов, имплантированных ионами Р с энергией 150 кэВ. Свойства образцов контролировались по спектрам ФЛ, возбуждаемой при 20°C излучением азотного лазера с $\lambda = 337 \text{ нм}$, и по спектрам рамановского рассеяния (аргоновый лазер $\lambda = 514.5 \text{ нм}$).

3. Результаты исследований

На рис. 1 показаны спектры ФЛ образцов, измененные непосредственно после синтеза нк-Si и после имплантации различных доз ионов В. Исходные нк-Si давали интенсивный пик ФЛ вблизи 790 нм (кривая 1), который обычно связывают с рекомбинацией

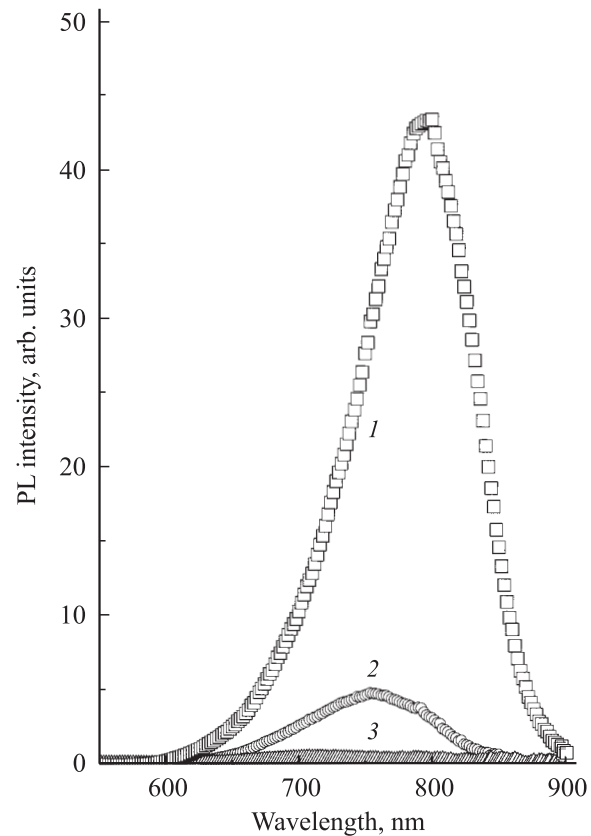


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции исходных нанокристаллов Si (1) и после имплантации ионов В дозами, 10^{13} см^{-2} : 2 — 1, 3 — 3.

возбужденных носителей в квантово-размерных кристаллах Si. Формирование нанокристаллов Si в аналогичных условиях синтеза было подтверждено прямыми электронно-микроскопическими наблюдениями [10]. Внедрение ионов В при дозе 10^{13} см^{-2} привело к резкому падению интенсивности ФЛ со смещением максимума в коротковолновую сторону (кривая 2). Если же дозу увеличить до $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, то ФЛ гасится полностью, также как и после более высоких доз (кривая 3).

Результаты влияния пост-имплантационного отжига при различных дозах ионов В на спектры ФЛ приведены на рис. 2. Отметим, что после имплантации малой дозы ($3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$) и отжига при 1000°C в течение 30 мин интенсивность ФЛ (кривая 2) оказывается даже несколько выше, чем в исходных кристаллах, сформированных отжигом при 1100°C в течение 2 ч (кривая 1). Прирост интенсивности заметнее в длинноволновой части спектра. Второй эффект заключается в том, что при высоких уровнях легирования имеется область величины доз, где с ростом концентрации примеси отжиг приводит к увеличению интенсивности ФЛ (см. кривые 3 и 4 на рис. 2). Правда, дальнейший рост дозы от $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ до 10^{16} см^{-2} ослабляет ФЛ.

Общий ход восстановления ФЛ образцов (после ее гашения, см. рис. 1) в результате пост-имплантационных

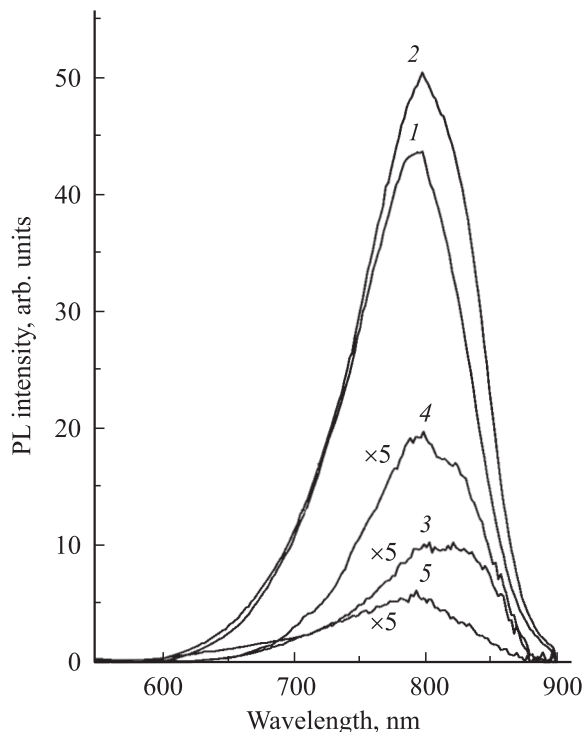


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции нанокристаллов Si, сформированных отжигом при 1100°C в течение 2 ч (1), и после имплантации в них ионов В дозами, 10^{14} см^{-2} : 2 — 0.3, 3 — 10, 4 — 30, 5 — 100 с последующим отжигом при 1000°C в течение 30 мин. Ординаты кривых 3–5 увеличены.

термических отжигов в зависимости от температуры отжига T_{ann} показан на рис. 3. Максимальная доза, после которой отжигами удавалось полностью восстановить ФЛ, была 10^{14} см^{-2} (кривая 3). С дальнейшим ростом дозы эффективность отжигов для восстановления ФЛ быстро падала. Так, при достижении дозы $3 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}$ отжиги до 800°C почти ничего не давали, а начиная с дозы 10^{15} см^{-2} даже 1000°C было недостаточно для существенного роста эмиссии. Наконец, после внедрения $10^{16}\text{ В}^{+}/\text{см}^{-2}$ восстановление ФЛ было весьма незначительным даже после температуры $T_{\text{ann}} = 1100^{\circ}\text{C}$.

Перед проведением экспериментов по лазерному отжигу нк-Si, имплантированных бором, мы оценили в первом приближении его действие на неотожженные слои SiO_2 с избыточным Si и на слои SiO_2 , где путем термических отжигов заранее были сформированы хорошо люминесцирующие нк-Si. Опыты показали следующее. Лазерные импульсы с плотностью энергии порядка $400\text{ мДж}/\text{см}^2$ приводят к заметной эрозии поверхности. При плотностях энергий ниже указанной сформировать люминесцирующие нк-Si в неотожженных слоях SiO_2 с избытком Si не удавалось. Напомним, что в подобных слоях нк-Si образуются за 20 мс при 1350°C и за 1 с при 1200°C [13,14]. Облучение импульсами $200\text{--}300\text{ мДж}/\text{см}^2$ слоев SiO_2 с заранее сформированными нк-Si приводило к снижению интенсивности их

ФЛ с небольшим длинноволновым ее смещением. Затем были проведены эксперименты по лазерному отжигу нк-Si, имплантированных ионами В.

Результаты исследований методом рамановского рассеяния показаны на рис. 4. Внизу приведен спектр рассеяния слоев, содержащих нелегированные нк-Si, сформированные отжигом при 1100°C в течение 2 ч. Интенсивная линия 520 см^{-1} обусловлена рассеянием излучения монокристаллической кремниевой подложкой. Полоса в области 515 см^{-1} есть результат рассеяния кремниевыми нанокристаллами (для наглядности штриховой линией внизу приведена гауссиана, соответствующая этой полосе). После имплантации 10^{16} см^{-2} ионов В рассеяние от нк-Si исчезает и появляется широкая полоса с центром вблизи 480 см^{-1} , характерная для аморфного кремния (кривая 2). Сигнал о появлении нк-Si (с исчезновением рассеяния аморфным Si) регистрируется вновь после облучения импульсами лазера с энергией $300\text{ мДж}/\text{см}^2$. Он оказывается слабее, чем от исходных, неимплантированных кристаллов, и сильно размыт (кривая 3). Примерно таким же получается спектр и после термического отжига при $T_{\text{ann}} = 1100^{\circ}\text{C}$ (кривая 4). Вместе с тем проведенные параллельно опыты по лазерному отжигу нк-Si, имплантированных

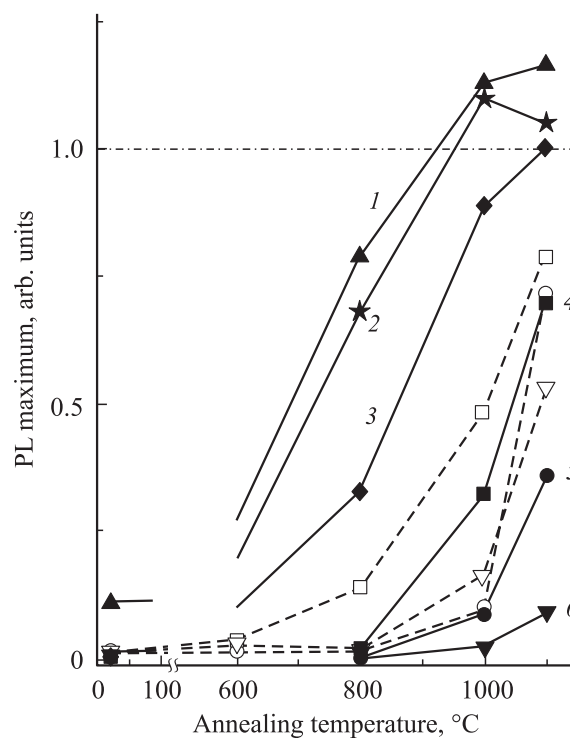


Рис. 3. Изменение максимума интенсивности фотолюминесценции при изохронных пост-имплантационных отжиге в зависимости от температуры отжига. Дозы ионов В, 10^{14} см^{-2} : 1 — 0.1, 2 — 0.3, 3 — 1, 4 — 3, 5 — 30, 6 — 100. Светлые точки — данные для тех же доз ионов В по результатам [9,10]. За единицу принята исходная интенсивность фотолюминесценции нанокристаллов Si, сформированных отжигом при 1100°C в течение 2 ч.

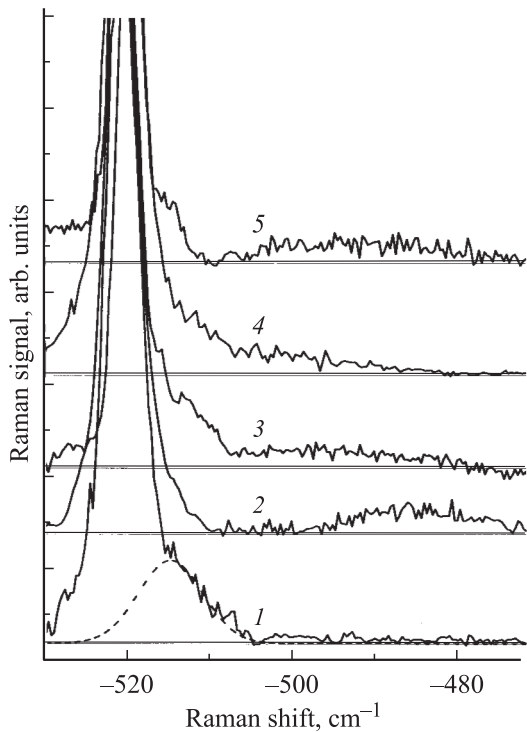


Рис. 4. Спектры рамановского рассеяния для исходных нк-Si (1); после имплантации 10^{16} см^{-2} ионов В (2); после дополнительного лазерного отжига 300 мДж/см^2 (3); после дополнительного термического отжига при 1100°C в течение 30 мин (4); после имплантации 10^{16} см^{-2} ионов Р и лазерного отжига при 300 мДж/см^2 (5). Гауссиана приведена для наглядности внизу штриховой линией.

большой дозой Р, показали, что полоса их рассеяния уширена меньше (рис. 4, кривая 5).

Помимо рамановского рассеяния исследовались спектры ФЛ лазерно-отожженных образцов (рис. 5). Импульсы с энергией 200 мДж/см^2 практически не изменили спектры ФЛ, измеренные сразу после имплантации ионов В (рис. 5, кривая 1). После увеличения энергии до 300 мДж/см^2 эмиссия, характерная для нк-Si, появилась (рис. 4, кривая 5). Она была слабее, чем у исходных образцов (рис. 1, кривая 1), однако по сравнению с термическим отжигом при 1100°C в течение 30 мин (рис. 5, кривая 2) импульсный отжиг дал существенно лучший результат. Частичное восстановление ФЛ после лазерных импульсов с плотностью энергии 300 мДж/см^2 наблюдалось также и в случае имплантации больших доз Р (спектры не приводятся).

4. Обсуждение результатов

Быстрое гашение ФЛ при малых дозах ионов бора — результат ожидаемый. Подобное гашение наблюдалось ранее при облучении нк-Si ионами He [15] и Р [9,10]. Дело в том, что в нк-Si скорее всего сохраняется присущая объемному материалу непрямая структура

запрещенной зоны. Это затрудняет излучательную рекомбинацию возбужденных носителей, и время их жизни в нк-Si достигает сотни микросекунд. Теоретические оценки [1] показали, что в таких условиях достаточно одного центра безызлучательной рекомбинации, чтобы подавить люминесценцию. При имплантации ионов He ФЛ действительно полностью гасла, когда среднее расчетное число смещений иона на нк-Si достигало единицы [15]. Однако в данной работе после имплантации ионов бора дозой 10^{13} см^{-2} (~ 10 смещений на нк-Si) еще сохранялось $\sim 10\%$ интенсивности ФЛ, и только после дозы $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ФЛ гасла полностью (рис. 1). Если обратиться к результатам работы [9], то в ней показано, что после внедрения ионов Р дозой 10^{13} см^{-2} (~ 50 смещений на нк-Si) сохранялось $\sim 15\%$ интенсивности ФЛ, а после $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (~ 150 смещений на нк-Si) около 5%. Таким образом, зависимость гашения ФЛ от массы частиц оказалась обратной, — чем тяжелее ион, тем при больших затратах упругой энергии происходит гашение ФЛ. Оговоримся, что химическая природа примеси значения не имела. В работе [15] ионы He с энергией 130 кэВ пролетали исследуемый слой насквозь, а для ионов Р [9,10] и В дозами 10^{13} см^{-2} соответствует всего ~ 0.05 атомов примеси на нк-Si. По всей видимости, обнаруженный нами эффект связан с ростом плотности упругих потерь с ростом массы внедряемых частиц.

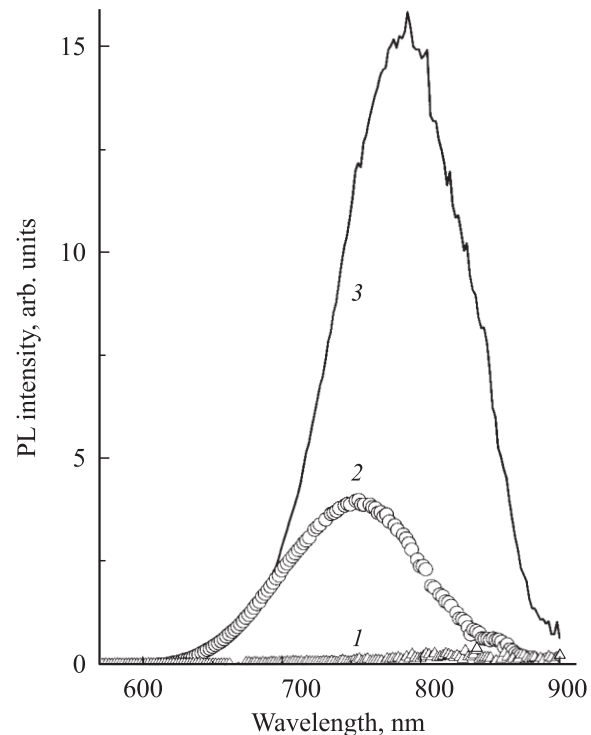


Рис. 5. Спектры фотолуминесценции нк-Si, имплантированных ионами В дозой 10^{16} см^{-2} (1), а также после термического отжига при 1100°C в течение 30 мин (2) и лазерного отжига при 300 мДж/см^2 (3).

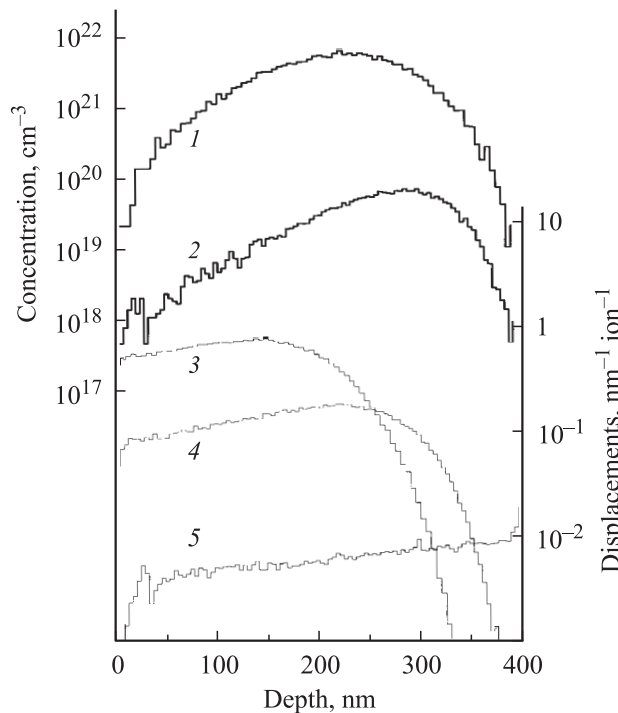


Рис. 6. Расчетные распределения по глубине слоев окисла ионов Si (1), В (2) и создаваемых смещений на единицу длины пробегов для ионов Р с энергией 150кэВ (3), В с энергией 70кэВ (4) и He с энергией 130кэВ (5). Порог смещений атомов Si принят равным 15 эВ,

На рис. 6 представлены расчеты распределений концентраций ионов В и Si по глубине слоев (программа TRIM-95), а также упругие потери на 1 нм пробега для ионов He, В и Р. На глубинах залегания нк-Si потери составляли, соответственно, около 0.08, 2 и 5 смещений на 1 нм. Таким образом, пролетая сквозь нк-Si размерами 3–5 нм, легкие ионы He могли создавать в лучшем случае единичные пары Френкеля, ионы В — около 10 смещений, а ионы Р — свыше 20. Увеличение плотности потерь создает предпосылки перехода от генерации подвижных точечных дефектов к образованию внутри нк-Si неподвижных комплексов, например дивакансий. Поскольку зависимость остаточной ФЛ от плотности упругих потерь получилась обратной, вводимые в нк-Si неподвижные комплексы, видимо, не являются центрами безызлучательной рекомбинации. Таковыми могут быть компоненты френкелевских пар, закрепившиеся на границах нк-Si с матрицей и образующие оборванные связи. В случае внедрения ионов He [15] для подвижных точечных дефектов граница нк-Si была единственным возможным местом закрепления. Именно поэтому там отчетливо просматривалась закономерность: при 1 смещении на нанокристалл происходит гашение ФЛ. Мы полагаем, что повышение энергозатрат с ростом массы ионов обусловлено частичным связыванием подвижных дефектов в комплексы, не влияющие на ФЛ, но служащие конкурентными стоками для вакансий и (или)

междоузлий. Здесь просматривается некоторая аналогия с накоплением радиационных дефектов в объемном Si. Легкие частицы генерируют в Si лишь подвижные точечные дефекты, и их накопление вплоть до аморфизации возможно только при наличии стоков, например, поверхности. У более тяжелых частиц плотность упругих потерь возрастает настолько, что они способны сами создавать неподвижные комплексы и для накопления дефектов дополнительные стоки становятся не нужными.

Пост-имплантационные отжиги выявили, что внедрение ионов В способствует росту ФЛ в двух дозовых интервалах (рис. 2). Для малых доз рост ФЛ уже наблюдался в случае облучения ионами He [15] и Р [9] и был объяснен ударной кристаллизацией под пучком. Кристаллизацию нанопреципитатов при облучении ионами подтверждают данные рамановской спектроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения [9,15,16]. В области больших доз стимулирующее действие примеси на ускорение кристаллизации было обнаружено ранее при легировании ионами Р [8–10]. Поскольку введение в объемный Si более ~ 0.1 ат% хорошо растворимых примесей V и III групп ускоряет его кристаллизацию [17], естественно объяснить обнаруженный в нк-Si эффект также ускорением кристаллизации, обусловленным примесью. Косвенно это указывает на присутствие большого количества В в нанокристаллах.

Оказывая на нк-Si действие, сходное с другими ионами, имплантация В имеет и свою особенность. Заключается она в затрудненном восстановлении ФЛ при пост-имплантационных отжигах. Для доз более или порядка $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (т.е. более 1 атома В в нк-Si объемом $\sim 10^{-19} \text{ см}^3$) ФЛ после имплантации В восстанавливается путем отжигов слабее, чем после имплантации такой же дозы ионов Р, хотя последние вводят гораздо больше смещений и легко аморфизируют Si. Это хорошо видно на рис. 3, где штриховыми линиями представлены данные [9,10] по восстановлению ФЛ нк-Si, имплантированных большими дозами ионов Р. По мере роста дозы эффективность отжигов для восстановления ФЛ в случае легирования бором снижается гораздо быстрее. Напомним, что после отжигов полоса рамановского рассеяния нк-Si в образцах, легированных бором, оказывается заметно менее уширенной, чем в случае имплантации ионов Р (рис. 4). Все это можно объяснить менее совершенной структурой нк-Si, легированных В. Мы полагаем, что обнаруженные особенности связаны с размерами атомов. У Si и Р ковалентные радиусы близки (0.117 и 0.110 нм), и замещение в нк-Si атомов Si на атомы Р не должно существенно искажать решетку. Ковалентный радиус В всего 0.088 нм, что делает замещающий В причиной формирования структурных несовершенств.

Дефектность нк-Si с высоким содержанием В сохранялась и после лазерных импульсов с энергией 300 мДж/см² (рис. 4). Вместе с тем лазерный отжиг обеспечивал восстановление ФЛ лучше термического, что скорее всего связано с плавлением нк-Si (рис. 4,

кривые 3 и 4). Для твердофазной кристаллизации нк-Si длительности импульсов были слишком малы [11,18]. При наносекундном отжиге для формирования нк-Si плавление необходимо не только в окислах с большим (> 10%) избытком Si [19], но даже в сплошных слоях α -Si [20]. Оценки показывают, что 300 мДж/см² было достаточно для достижения соответствующих температур. Сохранение после любых отжигов сильного уширения рамановской полосы нк-Si, легированных бором, можно рассматривать как еще один признак присутствия в них атомов примеси.

Несмотря на признаки присутствия значительного количества атомов В в нк-Si, в слоях остаются люминесцирующие кристаллы. Поскольку для рекомбинации Оже было бы достаточно всего 1 избыточной дырки, последовательное снижение интенсивности послеотжиговой ФЛ с дозой В вплоть до 10¹⁶ см⁻² говорит скорее о накоплении структурных несовершенств, чем о введении дополнительных дырок. Согласно [21], в пористом кремнии, приготовленном из сильно легированного материала обоих типов проводимости, наличие свободных носителей заряда не выявлялось, хотя ядерные методы показывали присутствие примесей в тех же концентрациях, что и в исходном Si. Авторы работы [22] готовили пористый Si из *p*-Si с концентрацией свободных дырок $\sim 10^{19}$ см⁻³. В исходном материале уверенно регистрировалось поглощение света на свободных носителях, однако в Si с пористостью 47% его уже не было. Сообщения о регистрации свободных дырок при легировании нк-Si бором имеются в работах [2,5,23], но они вызывают сомнения. Одним из аргументов является наблюдение в рамановских спектрах взаимодействия фононов со свободными носителями. Однако взаимодействие наблюдалось в кристаллитах размерами ~ 17 нм и оно было слабее, чем в объемном Si. При уменьшении средних размеров до 8.3 нм оно ослаблялось еще больше [5]. Данные для нк-Si размерами 3–5 нм, в которых реально проявляются квантово-размерные эффекты, отсутствуют. Мы считаем, что введение В не сопровождается появлением в нк-Si адекватного количества дырок. Причина заключается в углублении примесных уровней в нк-Si. Теоретические оценки [24,25] показывают, что в наночастицах должно заметно возрастать кулоновское взаимодействие между свободными носителями и атомными остовами. Это происходит из-за квантово-размерного сдвига энергетических уровней, влияния матрицы и снижения статической диэлектрической проницаемости ϵ . Снижение ϵ подтверждено экспериментально в работе [26], где измеренный показатель преломления света в нк-Si оказался равным ~ 2 (т.е. $\epsilon \approx 4$ вместо $\epsilon \approx 12$ для объемного Si), а также данными [27]. Именно благодаря исчезновению свободных носителей заряда затормаживается травление при формировании пористого Si и автоматически получаются наноструктуры с размерами, при которых проявляются квантовые эффекты [24,25].

5. Заключение

Впервые исследовано изменение свойств нанокристаллов Si, легированных путем имплантации ионов В с последующими термическим или наносекундным лазерным отжигами. Имплантация ионов В сопровождается гашением ФЛ при введении в нк-Si единичных центров безызлучательной рекомбинации. Сравнение с действием других легирующих примесей показало, что с ростом их атомной массы затраты упругих потерь на гашение ФЛ возрастают. Это объясняется ростом вероятности образования в нк-Si неподвижных комплексов дефектов, которые сами центрами безызлучательной рекомбинации не являются, но связывают подвижные вакансии и (или) междоузлия, способные создавать такие центры, например на границах нк-Si. Отжиги после имплантации ионов В подтвердили явления, обнаруженные и интерпретированные ранее. Это усиление послеотжиговой ФЛ после внедрения В при малых дозах имплантации, снижение ее с дальнейшим ростом дозы, наличие участка, где восстановление ФЛ ускоряется с ростом концентрации примеси. Вместе с тем имплантации больших доз бора присущи такие особенности, как более затрудненный отжиг для восстановления ФЛ и меньшее совершенство нк-Si в сравнении с легированием фосфором. Они объясняются малыми размерами атомов В, способствующими деформации решетки вокруг них и накоплению трудно отжигающихся структурных несовершенств. По сравнению с длительными термообработками при 1100°C отжиги мощными наносекундными лазерными импульсами лучше восстанавливают ФЛ. Это обусловлено возможностью достижения на короткое время очень высоких температур нагрева, вплоть до плавления. Полученные зависимости свойств нк-Si от дозы В и режима отжигов указывают на попадание атомов примеси внутрь нк-Si, однако признаки появления свободных дырок отсутствуют. Причиной является заглубление примесных уровней из-за усиления кулоновского взаимодействия между ядрами атомов В и носителями в нк-Si.

Авторы признательны С.Н. Василенко и О.С. Стремяковой за помощь при измерениях и S. Prokopenko (Laser Zentrum Hannover e.V., Germany) за полезное сотрудничество в проведении экспериментов по лазерному отжигу.

Работа выполнена при поддержке грантом RUS 01/234 Федерального министерства образования и науки Германии и грантом INTAS 00-0064.

Список литературы

- [1] M. Lannoo, C. Delerue, G. Allan. J. Luminesc., **70**, 170 (1996).
- [2] Y. Kanazawa, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto. Sol. St. Commun., **100**, 227 (1996).
- [3] M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto. J. Appl. Phys., **83**, 7953 (1998).

- [4] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, K. Yamamoto. Appl. Phys. Lett., **75**, 184 (1999).
- [5] Y. Kanazawa, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto. Mater. Sci. Eng., **A217/218**, 155 (1996).
- [6] Mimura, M. Fujii, S. Hayashi, D. Kovalev, F. Koch. Phys. Rev. B, **62**, 12 625 (2000).
- [7] M. Fujii, Y. Yamaguchi, Y. Takase, K. Ninomiya, S. Hayashi. Appl. Phys. Lett., **85**, 1158 (2004).
- [8] Д.И. Тетельбаум, И.А. Карпович, М.В. Степихова, В.Г. Шенгуров, К.А. Марков, О.Н. Горшков. Поверхность, № 5, 31 (1998).
- [9] Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов. ФТП, **37**, 738 (2003).
- [10] G.A. Kachurin, S.G. Cherkova, V.A. Volodin, V.G. Kesler, A.K. Gutakovsky, A.G. Cherkov, A.V. Bublikov, D.I. Tetelbaum. Nucl. Instr. Meth. B, **222**, 497 (2004).
- [11] А.В. Двуреченский, Г.А. Качурин, Е.В. Нидаев, Л.С. Смирнов. *Импульсный отжиг полупроводниковых материалов* (М., Наука, 1982).
- [12] В.М. Кошкин, В.В. Слезов. Письма ЖТФ, **30**, 38 (2004).
- [13] Г.А. Качурин, И.Е. Тыщенко, В. Скорупа, Р.А. Янков, К.С. Журавлев, Н.А. Паздников, В.А. Володин, А.К. Гутаковский, А.Ф. Лейер. ФТП, **31**, 730 (1997).
- [14] G.A. Kachurin, I.E. Tyschenko, K.S. Zhuravlev, N.A. Pазdnikov, V.A. Volodin, A.K. Gutakovsky, A.F. Leier, W. Skorupa, R.A. Yankov. Nucl. Instr. Meth. B, **122**, 571 (1997).
- [15] Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, М.-О. Ruault, А.К. Гутаковский, К.С. Журавлев, О. Kaitasov, Н. Bernas. ФТП, **34**, 1004 (2000).
- [16] M. Klimentov, W. Matz, S.A. Nepijko, M. Lehman. Nucl. Instr. Meth. B, **179**, 209 (2001).
- [17] L. Csepregi, E.F. Kennedy, T.J. Gallaher, J.W. Mayer, T.W. Sigmon. J. Appl. Phys., **48**, 4234 (1977).
- [18] D. Pacifici, E.C. Moreira, G. Franzo, V. Martorino, F. Priolo, F. Iacona. Phys. Rev. B, **65**, 144 109 (2002).
- [19] A. Janotta, Y. Dikce, M. Schmidt, C. Eisele, M. Stutzmann, M. Luysberg, L. Houben. J. Appl. Phys., **95**, 4060 (2004).
- [20] М.Д. Ефремов, В.В. Болотов, В.А. Володин, С.А. Кочубей, А.В. Крегинин. ФТП, **36**, 109 (2002).
- [21] H.J. von Bardeleben, C. Ortega, A. Grosman, V. Morazzani, J. Siejka, D. Stievenard. J. Luminesc., **57**, 301 (1993).
- [22] G. Mauckner, W. Rebitzer, K. Thonke, R. Sauer. Sol. St. Commun., **91**, 717 (1994).
- [23] Y. Kanazawa, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto. Mater. Sci. Eng. A, **217/218**, 155 (1996).
- [24] R. Tsu, D. Babic. Appl. Phys. Lett., **64**, 1806 (1994).
- [25] R. Tsu. Appl. Phys. A, **71**, 391 (2000).
- [26] Т. Хасанов, А.С. Мардежов, С.Г. Яновская, Г.А. Качурин, О. Кайтасов. Опт. и спектр., **90**, 924 (2001).
- [27] T.P. Chen, Y. Liu, M.S. Tse, O.K. Tan, P.F. Ho, K.Y. Liu, D. Gui, A.L.K. Tan. Phys. Rev. B, **68**, 153 301 (2003).

Редактор Т.А. Полянская

Effect of boron ion implantation and of subsequent anneals on Si nanocrystals

G.A. Kachurin, S.G. Cherkova, V.A. Volodin, D.V. Marin, D.I. Tetelbaum*, H. Becker⁺

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

* Physicotechnical Research Institute,
Nizhegorodsky State University,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

⁺ Laser Centrum Hannover e. V.,
30419 Hannover, Germany

Abstract Both the photoluminescence and Raman spectroscopy were used to study the effect of implantation of $10^{13} - 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ B ions, and of subsequent thermal and laser-pulse (20 ns) annealing, on Si nanocrystals in SiO_2 . The implantations quenched the photoluminescence caused by the quantum confinement. The comparison with other particles has shown the energy loss for quenching grows with growing of their masses. That was explained by binding of generated defects in complexes, not serving as nonradiative recombination centers. The anneals confirmed the existence of the radiation and impurity enhanced crystallization, and revealed some peculiarities connected with small dimensions of boron atoms. Laser pulses were found to be more efficient and that was ascribed to their ability of short-time melting. Despite the indications that B atoms are present inside the nanocrystals, the appearance of holes was not observed. Deepening of the impurity levels in nanocrystals is pointed out as a probable reason.