

## Влияние ионной имплантации $P^+$ , $B^+$ и $N^+$ на люминесцентные свойства системы $SiO_2:nc-Si$

© Д.И. Тетельбаум, О.Н. Горшков, В.А. Бурдов, С.А. Трушин, А.Н. Михайлов, Д.М. Гапонова\*, С.В. Морозов\*, А.И. Ковалев\*\*

Научно-исследовательский физико-технический институт  
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия

\* Институт физики микроструктур Российской академии наук,  
603950 Нижний Новгород, Россия

\*\* Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии,  
107005 Москва, Россия

E-mail: Tetelbaum@phys.unn.ru

Рассмотрены и систематизированы возможные механизмы влияния примесей пятой и третьей групп таблицы Менделеева на люминесцентные свойства системы нанокристаллов кремния в  $SiO_2$ . Приведены экспериментальные данные по влиянию ионной имплантации бора и азота на интенсивность фотолюминесценции. Эти данные вместе с ранее опубликованными результатами изучения легирования фосфором обсуждаются с точки зрения указанных механизмов. Приведены также результаты по определению состояния имплантированного фосфора, полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что усиление или ослабление фотолюминесценции зависит как от сорта легирующей примеси, так и от условий постимплантационной термообработки.

Работа выполнена при поддержке фонда INTAS (грант N 00-0064) и программы Минобразования РФ „Научные исследования высшей школы в приоритетных направлениях науки и техники“ (подпрограмма 205).

Система „нанокристаллические включения кремния в диоксиде кремния“ ( $SiO_2:nc-Si$ ) привлекает большое внимание исследователей в связи с квантово-размерными особенностями, обуславливающими реализацию в ней таких свойств, как способность к люминесценции в видимой и ближней ИК-области спектра, резонансное туннелирование и др. Легирование  $SiO_2:nc-Si$  представляет дополнительные возможности для модификации электрических и оптических свойств системы. Однако число работ, посвященных влиянию примесных атомов, в частности мелких доноров и акцепторов, на свойства  $SiO_2:nc-Si$ , невелико, причем результаты этих работ неоднозначны [1–7].

Ионная имплантация (ИИ) — весьма удобный метод введения примесных атомов в систему. Во-первых, ИИ — один из наиболее распространенных способов приготовления  $SiO_2:nc-Si$ , так что формирование и легирование материала могут выполняться в едином цикле (но могут при желании проводиться раздельно при заданных температурных режимах постимплантационного отжига). Во-вторых, при ИИ практически не ограничен выбор сорта примесей и их концентраций.

Ранее нами сообщалось об экспериментах по изучению влияния ионного легирования системы  $SiO_2:nc-Si$  фосфором на фотолюминесценцию (ФЛ) и приводились результаты некоторых теоретических расчетов по данному вопросу [5–7]. В настоящей работе предпринята попытка обобщения различных моделей влияния мелких примесей на ФЛ и приведены результаты дополнительных экспериментов, демонстрирующих справедливость тех или иных моделей.

### 1. Основные факторы влияния мелких примесей на ФЛ

Основной полосой, характеризующей ФЛ, связанную с нанокристаллами Si в системе  $SiO_2:nc-Si$ , является пик в районе 750–900 nm [8–11]. В настоящее время существуют две точки зрения относительно механизма ФЛ для этого пика. Согласно одной из них [8–10], ФЛ обусловлена межзонным переходом возбужденного электрона с нижнего уровня в зоне проводимости ( $c$ -уровень) квантовой точки Si на верхний уровень валентной зоны ( $v$ -уровень). Другие авторы [11,12] полагают, что возбужденный электрон с уровня в зоне проводимости сначала безызлучательно захватывается на интерфейсный уровень (локализованный на границе нанокристалла Si с матрицей  $SiO_2$ ), а затем уже испускает фотон при переходе на  $v$ -уровень или на другой интерфейсный уровень, захвативший возбужденную дырку с  $v$ -уровня. В обеих схемах интенсивность ФЛ контролируется конкурирующим процессом — безызлучательной рекомбинацией. Центрами безызлучательной рекомбинации (ЦБР) могут служить оборванные связи на границе  $nc-Si/SiO_2$ . Первая группа моделей влияния примесных атомов на ФЛ связана с возможностью возникновения и ликвидации ЦБР. Вторая группа учитывает модификацию состояния электронной системы нанокристаллов как квантовых точек, т.е. непосредственное влияние примесей на вероятность (темп) излучательных переходов. Наконец, третья группа рассматривает влияние вводимых примесей на процесс формирования, структурное состояние и морфологию нановключений

кремния при ионной имплантации и последующем отжиге. Рассмотрим эти модели более подробно.

а) Интенсивность ФЛ должна возрастать если примесь снижает концентрацию оборванных связей — ЦБР на границах раздела  $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2$ . Такое снижение может быть следствием уменьшения механических напряжений, возникающих при термообработке, из-за сближения коэффициентов термического расширения включения Si и матрицы  $\text{SiO}_2$  [2]. Однако для элементов пятой группы возможен и другой механизм пассивации [6] (по аналогии с водородом), обусловленный замыканием оборванных связей атомами примесей.

б) В [5,6] нами был предложен „электронный“ механизм усиления ФЛ при растворении в  $nc\text{-Si}$  донорного атома. Суть этого механизма состоит в следующем. В отсутствие донора для возбуждения ФЛ необходимо возбуждение электрона с  $v$ -уровня в зону проводимости (образование экситона). При растворении в  $nc\text{-Si}$  донорного атома последний добавляет в зону проводимости „лишний“ электрон, который при условии выброса электрона с  $v$ -уровня рекомбинирует с образовавшейся дыркой; таким образом, создается дополнительный канал ФЛ.

в) Для квантовых точек возможен еще один „электронный“ механизм влияния легирования. Поскольку объемный кремний — непрямозонный полупроводник, переход с  $s$ -уровня на  $v$ -уровень с испусканием фотона является, вообще говоря, запрещенным ввиду несохранения импульса в таком процессе. Однако в квантовой точке состояние электрона характеризуется распределением по импульсу с конечной дисперсией, что позволяет сохранить полный импульс при переходе. Вероятность излучательной электронно-дырочной рекомбинации без участия фононов при этом оказывается пропорциональной отношению  $(a/r)^8$  [7] ( $a$  — параметр решетки,  $r$  — радиус нанокристалла) и остается очень низкой ( $10^2\text{--}10^4\text{ s}^{-1}$ ) при типичных размерах квантовой точки (3–5 nm). Введение донора в этом случае по нашим оценкам не дает значительного увеличения вероятности рекомбинации. Как показывает проведенный анализ, существенно большей вероятностью обладают переходы с участием фононов. Обратное время излучательной рекомбинации в случае перехода с испусканием или поглощением одного фонона имеет гораздо более плавную зависимость от радиуса квантовой точки —  $(a/r)^3$  — и составляет  $\sim 10^6\text{ s}^{-1}$  при  $2r = 3\text{--}5\text{ nm}$ . Была рассчитана вероятность излучения фотона с участием фононов для случая, когда в центре квантовой точки кремния находится один водородоподобный донор. Расчет показал некоторое увеличение (на 10–15%) вероятности рекомбинации, связанное главным образом с тем, что возмущающий потенциал примеси подмешивает к основным состояниям электронов и дырок более высокие энергетические состояния, которые увеличивают перекрытие электронных и дырочных волновых функций в  $k$ -пространстве. Вклад этих состояний с высокой энергией для одиночного атома примеси оказывается невелик,

что и объясняет сравнительно небольшое увеличение вероятности рекомбинации. Однако увеличение концентрации доноров, по-видимому, приведет к гораздо более существенному возрастанию вероятности межзонного излучательного перехода и соответственно интенсивности ФЛ.

д) В [1–3] было высказано предположение, что при попадании в  $nc\text{-Si}$  мелких примесных атомов должно происходить подавление ФЛ вследствие Оже-процесса, рассмотренного теоретически [13] для случая появления в квантовой точке более одного экситона при возбуждении. Однако эту теорию нельзя непосредственно распространить на наш случай, так как дополнительный носитель, привносимый примесным атомом, находится в поле кулоновского центра остова (донора или акцептора), что не учтено в [13]. Действительно, как показывает опыт [14], полного гашения не происходит даже тогда, когда в каждый нанокристалл попадает большое число атомов фосфора.

е) В [14] предложен механизм усиления ФЛ при ионном легировании фосфором, связанный с так называемым эффектом больших доз [15]: при высоких концентрациях фосфора он способствует кристаллизации  $a\text{-Si}$  и тем самым может при отжиге переводить в кристаллическое (люминесцирующее) состояние дополнительное количество нановключений, которые без легирования оставались бы в аморфном (не люминесцирующем) состоянии.

ф) Примесные атомы способны влиять на процесс формирования  $nc\text{-Si}$  и по-другому [4]. Если примесь в процессе отжига образует преципитаты, последние могут служить центрами гетерогенного зарождения нановключений Si. При этом число  $nc\text{-Si}$  будет возрастать, а их средний размер уменьшаться. Если размеры  $nc\text{-Si}$  не слишком малы, то данный процесс приводит к усилению ФЛ. Однако при недостатке избыточного кремния в матрице часть  $nc\text{-Si}$  будет иметь столь малые размеры, что они выпадут из ансамбля люминесцирующих в данной области спектра включений Si, и тогда ФЛ в этой области будет ослаблена.

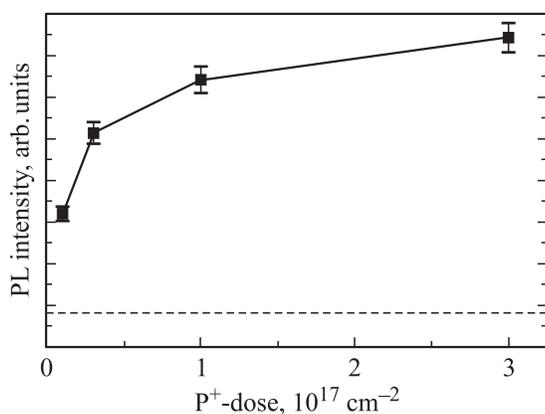
## 2. Методика эксперимента

В качестве исходного материала использовались термически выращенные на кремниевой подложке пленки  $\text{SiO}_2$  (0.3–0.6  $\mu\text{m}$ ). Имплантация ионов  $\text{Si}^+$  производилась с энергией  $E = 140\text{ keV}$  и дозой  $\Phi_{\text{Si}} = 1 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ . Затем проводился отжиг в потоке осушенного азота при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 2 h. Легирование слоев со сформированными таким образом нанокристаллами Si и слоев, не подвергавшихся отжигу после имплантации кремния, осуществлялось имплантацией ионов  $\text{P}^+$  с  $E = 150\text{ keV}$  и  $\Phi_{\text{P}} = 1 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ ;  $\text{B}^+$  с  $E = 60\text{ keV}$  и  $\Phi_{\text{B}} = (0.1\text{--}10) \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ ;  $\text{N}^+$  с  $E = 70\text{ keV}$  и  $\Phi_{\text{N}} = (0.1\text{--}100) \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ . Энергии

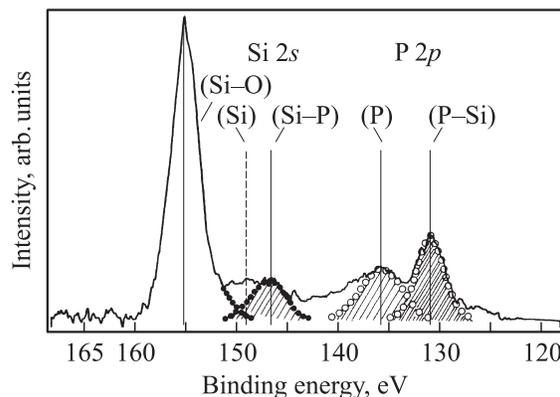
ионов подбирались так, чтобы обеспечить их проникновение на всю глубину слоя. Плотность ионного тока при имплантации была не более  $3 \mu A/cm^2$ , так что повышение температуры образцов не превышало нескольких десятков градусов. Отжиг после имплантации примесей проводился при  $1000$  или  $1100^\circ C$  (2 h). Измерение ФЛ в диапазоне  $700-1100$  nm осуществлялось при возбуждении Ar-лазером ( $\lambda = 488$  nm). Состояние химических элементов изучалось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) с использованием источника монохроматизированного излучения  $AlK_\alpha$  и спектрометра ESCALAB MKZ (VG) (разрешение спектрометра составляло  $1.0$  eV при записи пика  $Ag3d_{5/2}$ ). Перед измерениями РФС образцы травились пучком ионов  $Ar^+$  с энергией  $8$  keV до исчезновения линии  $C1s$ , связанной со случайным загрязнением поверхности углеродом.

### 3. Экспериментальные данные и их обсуждение

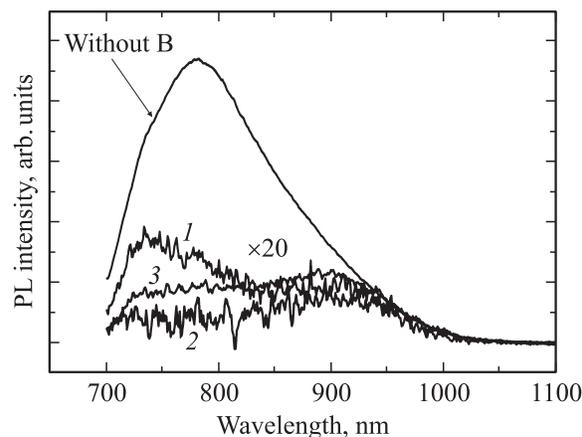
В ряде работ [5,6] нами было показано, что ионное легирование фосфором системы  $SiO_2 : nc-Si$ , полученной путем ионной имплантации с последующим отжигом при  $1000^\circ C$ , приводит к значительному усилению ФЛ. В качестве примера на рис. 1 приведена зависимость интенсивности ФЛ от дозы ионов фосфора [6]. Факт усиления ФЛ может быть объяснен совместным действием механизмов *a*, *b* и, возможно, *c*. В то же время для других режимов отжига нами получены свидетельства подавления ФЛ при легировании фосфором [7,16]. В этих работах фосфор вводился в систему  $SiO_2 : nc-Si$ , уже сформированную при  $1100^\circ C$ , а после легирования вновь производились последовательные изохронные отжиги при все более высоких температурах. В данном случае, по-видимому, преобладают условия для преципитации фосфора из пересыщенного твердого раствора. Преципитация приводит к возрастанию уровня



**Рис. 1.** Зависимость интенсивности ФЛ системы  $SiO_2 : nc-Si$ , сформированной при  $1000^\circ C$ , от дозы ионов фосфора. Штриховой линией показан исходный уровень ФЛ.



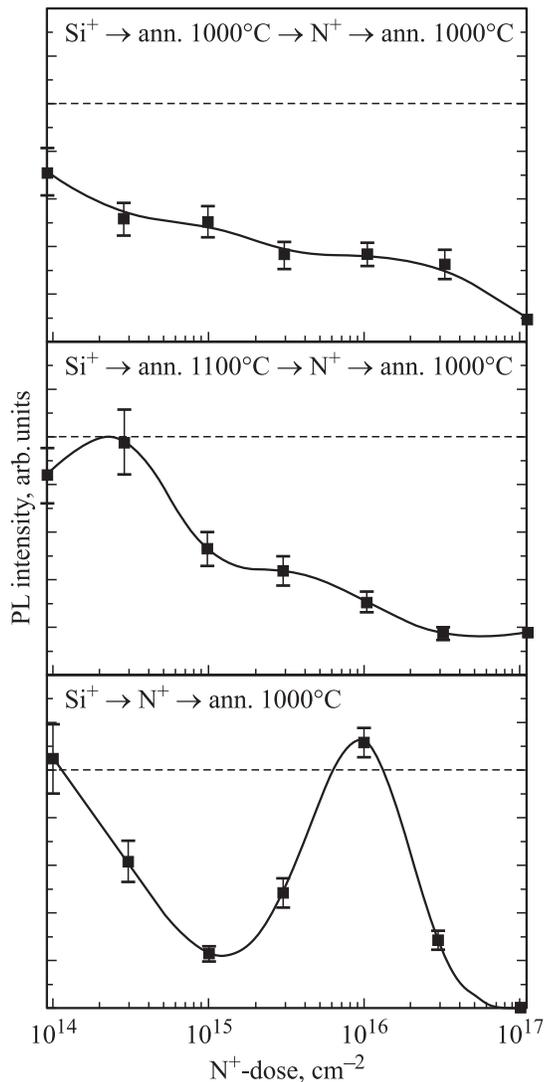
**Рис. 2.** Спектр РФС системы  $SiO_2 : nc-Si$ , сформированной при  $1100^\circ C$  и легированной фосфором.



**Рис. 3.** Спектры ФЛ системы  $SiO_2 : nc-Si$ , сформированной при  $1000^\circ C$  и легированной бором. Доза  $B^+$ ,  $cm^{-2}$ : 1 —  $10^{15}$ , 2 —  $10^{16}$ , 3 —  $10^{17}$ .

механических напряжений и, как следствие, к разрыву связей, т. е. образованию ЦБР. В пользу того, что фосфор попадает в нанокристаллы Si и способен в них преципитировать при высоких температурах, свидетельствуют данные РФС (рис. 2). В спектре отчетливо выделяются пики от атомов фосфора, находящиеся как в связанном с кремнием, так и в свободном состоянии. Поскольку фосфор хорошо растворяется в  $SiO_2$ , образуя связи с кислородом (фосфоросиликатное стекло) [2,17], весьма маловероятно, что его преципитаты локализованы внутри матрицы  $SiO_2$ , а не в нанокристаллах Si или на их границах.

Легирование бором (выполненное в тех же условиях, при которых ионная имплантация фосфора обеспечивает усиление ФЛ) приводит к ослаблению ФЛ (рис. 3). По нашему мнению, это связано как с трехвалентной природой бора, так и с сильным отличием ковалентных радиусов B и Si. Когда пятивалентный атом (фосфор) замещает атом Si, находящийся на границе  $nc-Si/SiO_2$  рядом с оборванной связью, то он расходует четыре электрона на „нормальные“ связи с ближайшими со-



**Рис. 4.** Влияние ионного легирования азотом на интенсивность ФЛ системы  $\text{SiO}_2:\text{nc-Si}$ , сформированной и легированной в различных условиях. Штриховой линией показан исходный уровень ФЛ.

седами, а пятый электрон замыкает оборванную связь. С этой точки зрения легирование элементами третьей группы (бором) может, наоборот, приводить к образованию новых оборванных связей. Уровень механических напряжений в системе  $\text{nc-Si/SiO}_2$  при растворении атома примеси в решетке  $\text{nc-Si}$  зависит от соответствия ковалентных радиусов. Большое несоответствие приводит к сильным напряжениям. При малой дозе  $\text{B}^+$  наряду с ослаблением ФЛ наблюдается сдвиг максимума в коротковолновую область. Это можно объяснить следующим образом. Спектр ФЛ формируется путем наложения пиков от нанокристаллов разного размера. Чем крупнее кристалл, тем сильнее сдвинут максимум в сторону длинных волн [13]. При малых концентрациях среднее расстояние между атомами бора одного порядка с размерами нанокристаллов. Вероятность попадания бора в

более крупные нанокристаллы, очевидно, выше, чем в мелкие, поэтому ФЛ от них подавляется сильнее, чем от мелких. Благодаря этому максимум ФЛ смещается в „синюю“ сторону.

В отличие от фосфора и бора азот в Si имеет низкую растворимость в узлах и способен формировать преципитаты  $\text{Si}_x\text{N}_y$ . Действительно, легирование азотом приводит к ослаблению ФЛ (рис. 4). При этом, если азот вводится сразу после имплантации кремния, зависимость ослабления от дозы немонотонна. В соответствии с [4] это можно объяснить тем, что в данном случае само формирование нанокристаллов происходит в присутствии азота. Преципитаты  $\text{Si}_x\text{N}_y$  при некоторых соотношениях концентраций азота и кремния служат центрами зарождения дополнительных нанокристаллов Si и тем самым относительно усиливают ФЛ. При дальнейшем увеличении дозы азота (числа нанокристаллов Si) уже сказываются недостаток растворенного в  $\text{SiO}_2$  кремния и уменьшение размеров образующихся нанокристаллов (см. механизм f).

Таким образом, влияние легирования системы  $\text{SiO}_2:\text{nc-Si}$  на ее люминесцентные свойства определяется рядом факторов структурно-химического и электронного характера. Те или иные факторы выступают на первый план в зависимости от сорта примесей, их концентрации и режимов термообработки. В результате легирование может приводить как к усилению, так и к ослаблению люминесцентных свойств. Ионное легирование предоставляет широкие возможности для изучения физико-химических механизмов влияния примесей, в частности для экспериментальной проверки различных теоретических моделей.

Авторы выражают благодарность В.К. Васильеву и Д.Л. Вайнштейну за помощь в проведении экспериментов, а также Г.А. Качурину за полезное обсуждение.

## Список литературы

- [1] M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto. *J. Appl. Phys.* **83**, 7953 (1998).
- [2] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, K. Yamamoto. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2, 184 (1999).
- [3] A. Mimura, M. Fujii, S. Hayashi, D. Kovalev, F. Koch. *Phys. Rev. B* **62**, 19, 12 625 (2000).
- [4] Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, К.С. Журавлев. М.-О. Ruault. *ФТП* **35**, 10, 1235 (2001).
- [5] D.I. Tetelbaum, O.N. Gorshkov, S.A. Trushin, D.G. Revin, D.M. Gaponova, W. Eckstein. *Nanotechnology* **11**, 295 (2000).
- [6] D.I. Tetelbaum, S.A. Trushin, V.A. Burdov, A.I. Golovanov, D.G. Revin, D.M. Gaponova. *Nucl. Instr. Meth. B* **174**, 123 (2001).
- [7] В.А. Бурдов, О.Н. Горшков, А.Н. Михайлов, Д.И. Тетельбаум, С.А. Трушин, Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, Д.М. Гапонова. *Изв. РАН. Сер. физ.* **67**, 2, 186 (2003).

- [8] G.A. Kachurin, I.E. Tischenko, K.S. Zhuravlev, N.A. Pazdnikov, V.A. Volodin, A.K. Gutakovsky, A.F. Leiser, W. Skorupa, R.A. Yankov. Nucl. Instr. Meth. B **122**, 571 (1997).
- [9] K.S. Min, K.V. Scheglov, C.M. Yang, H.A. Atwater, M.L. Brongersma, A. Polman. Appl. Phys. Lett. **69**, 2033 (1996).
- [10] B. Garrido Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie. J. Appl. Phys. **91**, 2, 798 (2002).
- [11] T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitoh, R. Fujita, N. Itoh. J. Appl. Phys. **75**, 7779 (1994).
- [12] Y. Kanemitsu, S. Okamoto. Phys. Rev. B **58**, 9652 (1998).
- [13] M. Lannoo, C. Delerue, G. Allan, J. Lumin. **70**, 170 (1996).
- [14] Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов. ФТП **37**, 6, 738 (2003)
- [15] Л.С. Смирнов. Вопросы радиационной технологии полупроводников. Наука, Новосибирск (1980). 296 с.
- [16] D.I. Tetelbaum, S.A. Trushin, A.N. Mikhaylov, V.K. Vasil'ev, G.A. Kachurin, S.G. Yanovskaya, D.M. Gaponova. Physica E: Low-dim. Syst. Nanostruct. **16**, 3–4. 410 (2003).
- [17] J.B. Beales, C.R. Day. Phys. Chem. Glass. **21**, 1, 5 (1980).