

Природа оранжевой (2 эВ) фотолюминесценции в пленках SiO₂, имплантированных большими дозами ионов Si⁺

© И.Е. Тыщенко[†]

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 17 февраля 2015 г. Принята к печати 25 февраля 2015 г.)

Изучены спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения фотолюминесценции в пленках SiO₂, имплантированных большими дозами ионов Si⁺ (3 ат%), в зависимости от температуры последующего отжига. Показано, что в спектрах доминируют две полосы фотолюминесценции с максимумом 2.7 и 2 эВ, соотношение интенсивностей которых с ростом температуры отжига изменяется в пользу первой. Обе полосы фотолюминесценции имеют основной максимум возбуждения с энергией 5.1 эВ. В спектре возбуждения полосы ~ 2 эВ присутствуют также пики 3.8 и 4.6 эВ. Сделано заключение, что природа оранжевой полосы фотолюминесценции в имплантированных пленках SiO₂ обусловлена излучательными переходами между уровнями центров, связанных с дефицитом кислорода ($\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ или $= \text{Si} \cdot$), и уровнями немостикового кислорода ($\equiv \text{Si}-\text{O} \bullet$).

1. Введение

Оксид кремния является основным диэлектриком кремниевой технологии. В последние годы большой интерес исследователей привлекают пленки SiO₂, модифицированные в результате ионной имплантации и последующего отжига. В пленках SiO₂, имплантированных большими дозами ионов Si⁺ и Ge⁺, наблюдаются свойства, которые отсутствуют в немодифицированном оксиде кремния: эффект памяти [1–4], фото- и электролюминесценция в видимом спектральном диапазоне при комнатной температуре [5–8]. Наблюдаемые эффекты интересны как с точки зрения их практического применения, так и с точки зрения изучения фундаментальных свойств диэлектрических пленок, содержащих объекты с пониженной размерностью. Несмотря на большой объем экспериментальных данных, многие эффекты в имплантированных пленках SiO₂ до сих пор не имеют однозначного объяснения и вызывают споры исследователей. В частности, одним из таких вопросов является природа оранжевой (2 эВ) полосы фотолюминесценции (ФЛ), регистрируемой в пленках SiO₂, имплантированных большими дозами ионов кремния и отожженных при относительно низких температурах.

Фотолюминесценция с максимумом около 2 эВ (600 нм) часто наблюдается в условиях, предшествующих формированию нанокристаллов кремния. В работе [7] было показано, что эта полоса появляется в спектрах ФЛ пленок SiO₂ после имплантации ионами с дозой $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. С ростом дозы ионов Si⁺ ее интенсивность растет, и после дозы $\sim 1.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ она становится доминирующей в спектре ФЛ.

В работе [9] также наблюдалось формирование оранжевой полосы ФЛ в пленках оксида кремния с содержанием кремния в максимуме распределения имплантированных ионов от 15 до 90 ат%. Эта полоса ФЛ возбуждалась сразу после имплантации ионов Si⁺. Последующий отжиг при температуре $\geq 300^\circ\text{C}$ приводил

к уменьшению ее интенсивности, а после отжига при температуре 600°C она полностью затухала. Увеличение дозы ионов Si⁺ сопровождалось небольшим красным смещением максимума ФЛ, а снижение температуры имплантации от комнатной до температуры жидкого азота приводило, наоборот, к небольшому сдвигу максимума ее энергетического положения в область высоких энергий. Наблюдаемые изменения коррелировали с изменениями сигнала в спектрах электронного парамагнитного резонанса, связанного с *D*-центрами, природа которых обусловлена вакансиями Si в матрице аморфного кремния. Наблюдаемые изменения происходили на фоне образования Si–Si связей, регистрируемых методом комбинационного рассеяния света. На этом основании авторы сделали вывод о том, что полоса ФЛ с максимумом 2 эВ (620 нм) обусловлена процессами рекомбинации в обогащенных кремнием областях диоксида кремния. С другой стороны, в литературе существуют указания на то, что эта полоса ФЛ может быть обусловлена излучательными переходами между уровнями связанного атома кислорода с неспаренным электроном ($\equiv \text{Si}-\text{O} \bullet$) — дефектом в матрице SiO₂, возникающим при разрыве $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ связей [10].

В большинстве экспериментов заключение о природе оранжевой полосы ФЛ делалось на основе корреляций между изменениями спектров ФЛ и структурных переходов в имплантированном SiO₂. В данной работе с целью изучения природы оранжевой (2 эВ) ФЛ были изучены спектры ФЛ и спектры возбуждения ФЛ в пленках SiO₂, имплантированных ионами кремния, в зависимости от температуры последующего отжига.

2. Методика эксперимента

Пленки SiO₂ толщиной 500 нм, термически выращенные на пластинах монокристаллического кремния *n*-типа проводимости с ориентацией (100), были имплантированы ионами Si⁺ с энергией 200 и 100 кэВ дозами $3 \cdot 10^{16}$ и $1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ соответственно. Плотность

[†] E-mail: tys@isp.nsc.ru

ионного тока составляла 0.5–1.0 мкА/см². Имплантация проводилась при температуре –(145–155)°С в условиях охлаждения мишени в колонне жидкого азота. Используемые параметры ионов позволяли сформировать равномерный профиль атомов кремния с концентрацией на уровне 3 ат%. После имплантации пластины были разрезаны на образцы размером 0.8 × 1.0 см, которые затем отжигались при температуре 400–1000°С в атмосфере N₂ в течение 30 мин. Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ измерялись при комнатной температуре на установке Spex Fluoromax. Источником возбуждающего излучения служила ультрафиолетовая лампа, нужная длина волны которой отфильтровывалась монохроматором.

3. Результаты

На рис. 1 представлены спектры ФЛ пленок SiO₂, имплантированных ионами Si⁺, до и после отжига при температуре 400–1000°С. Длина волны возбуждающего излучения составляла 250 нм (~ 5 эВ). Из рисунка видно, что при использованных параметрах ионов

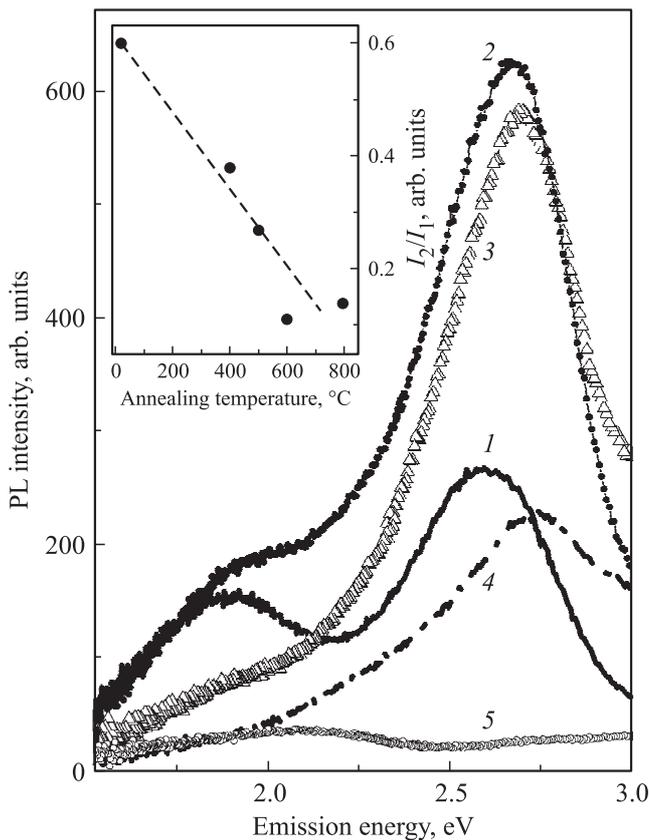


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции пленок SiO₂, имплантированных ионами Si⁺ с энергией 200 и 100 кэВ дозами 3 · 10¹⁶ и 1.8 · 10¹⁶ см⁻² соответственно: до отжига (1) и после отжига при температурах 400 (2), 600 (3), 800 (4) и 1000°С (5) в течение 30 мин в атмосфере N₂. Длина волны возбуждения ФЛ λ_{ex} = 250 нм. На вставке — зависимость отношения интенсивности пика оранжевой ФЛ (~ 2 эВ) I₂ к интенсивности голубой ФЛ (2.7 эВ) I₁ от температуры отжига.

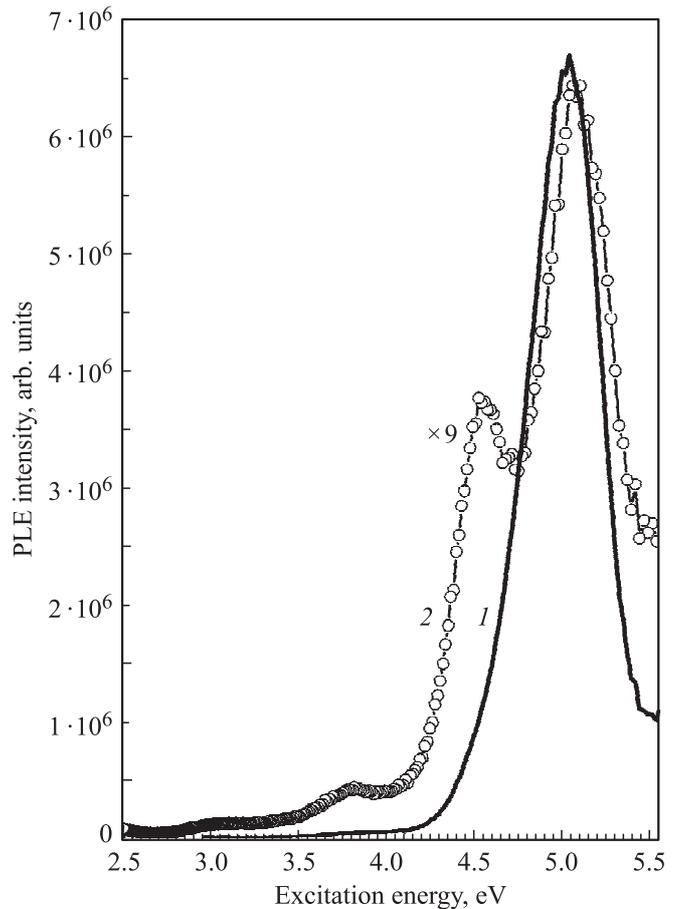


Рис. 2. Спектры возбуждения пиков ФЛ с максимумом (1) — 2.7 эВ (460 нм) и (2) — 2 эВ (620 нм) пленок SiO₂, имплантированных ионами Si⁺ после отжига при температуре 400°С в течение 30 мин.

в спектре ФЛ сразу после имплантации доминируют две полосы: с максимумами около 2.6 эВ (470 нм) и 1.9 эВ (650 нм). После отжига при температуре 400°С наблюдается небольшой высокоэнергетичный сдвиг в положении этих пиков ФЛ. На вставке к рис. 1 показана зависимость отношения интенсивности пика оранжевой ФЛ (~ 2 эВ) I₂ к интенсивности голубой ФЛ (2.7 эВ) I₁ от температуры отжига. Интенсивности пиков были получены после разложения экспериментальных спектров на составляющие функции Лоренца. Видно, что с ростом температуры отжига изменение интенсивности ФЛ происходит в пользу коротковолнового пика. Это указывает на то, что коротковолновая (2.7 эВ) и длинноволновая ФЛ (2 эВ) связаны либо с конкурирующими центрами, либо с ростом температуры отжига изменяется механизм излучательной рекомбинации. Тот факт, что максимум оранжевой ФЛ достигается сразу после имплантации, свидетельствует в пользу того, что ее природа обусловлена, скорее, дефектами, а не образованием нанокластеров кремния.

С целью выяснения природы наблюдаемых пиков ФЛ мы исследовали спектры их возбуждения. На рис. 2 показано изменение интенсивности пиков ФЛ с максиму-

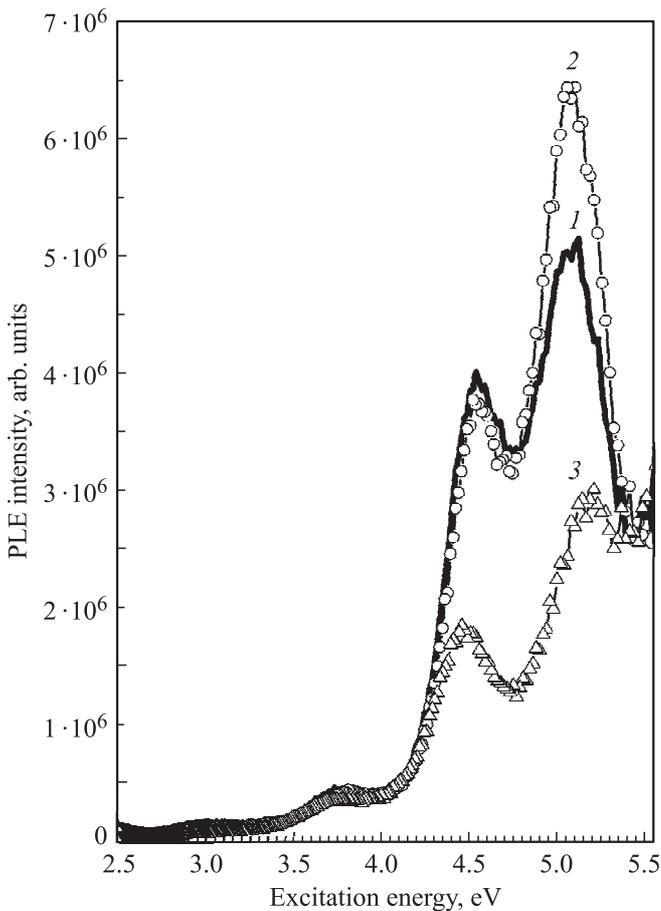


Рис. 3. Спектры возбуждения полосы ФЛ с максимумом 2 эВ (620 нм) пленок SiO_2 , имплантированных ионами Si^+ с энергией 200 и 100 кэВ дозами $3 \cdot 10^{16}$ и $1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ соответственно, до отжига (1) и после отжига при температуре 400 (2) и 1000°C (3) в течение 30 мин.

мом 2 и 2.7 эВ, зарегистрированных от пленок SiO_2 , имплантированных ионами Si^+ и отожженных при температуре 400°C, в зависимости от энергии возбуждающего излучения. Из рисунка четко видно сходство спектров возбуждения этих двух пиков. И в том и в другом случае их максимуму соответствует энергия ~ 5.1 эВ. Кроме этого, в спектре возбуждения оранжевой (2 эВ) ФЛ наблюдается второй интенсивный пик с энергией 4.6 эВ, а также слабый пик вблизи 3.8 эВ. С ростом температуры отжига вплоть до 1000°C структура спектров возбуждения указанных полос ФЛ практически не изменяется, а уменьшается лишь интенсивность сигнала ФЛ (рис. 3).

4. Обсуждение результатов

Сходство спектров возбуждения пиков ФЛ 2 и 2.7 эВ указывает на то, что их природа обусловлена одними и теми же центрами, а именно дефектами в матрице SiO_2 . В условиях ионной имплантации процесс образования дефектов существенно облегчается за счет смещения большого количества атомов исходной матрицы. На-

рушение связей в матрице диоксида кремния может быть представлено как разрыв связи между атомом кремния и атомом кислорода, в результате которого образуются E' -центр ($\equiv \text{Si} \bullet$) и немостиковый кислород ($\bullet \text{O}-\text{Si} \equiv$). В том случае, если происходит разрыв двух связей атома кремния в матрице SiO_2 , возможно формирование двухкоординированного атома кремния, или силиленового центра Si_2^0 ($= \text{Si} \cdot$). При больших концентрациях избыточных атомов кремния увеличивается вероятность образования кислородных вакансий (трехкоординированных атомов кремния) и дивакансий (три соседних атома кремния). Часто выделить в спектре ФЛ полосу, присущую какому-то одному из этих центров, оказывается довольно проблематично.

В литературе полосу поглощения, связанную с дважды координированным атомом кремния, наблюдали в энергетическом диапазоне 5.0–5.2 эВ. В этом же энергетическом диапазоне возбуждаются две полосы ФЛ с энергией 4.3 и 2.65 эВ [11].

Базируясь на расчетах локальной электронной плотности, в работе [12] было сделано предположение, что ненапряженная Si–Si связь в диоксиде кремния дает полосу поглощения 7.6 эВ. В этой полосе также возбуждаются два пика ФЛ с энергетическими максимумами около 4.4 и ~ 2.6 эВ. С другой стороны, в работе [13] с формированием нейтральной кислородной вакансии ($\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ центра) связывают зону поглощения 5.0 эВ. Авторы работы [14] обнаружили наличие двух энергетических минимумов нейтральной кислородной вакансии, которые соответствуют расстояниям между атомами кремния 0.27 и 0.425 нм. Соответствующие конфигурации дефектов называют релаксированной и нерелаксированной нейтральной кислородной вакансией, а соответствующие им энергетические переходы из основного синглетного состояния S_0 в первое возбужденное состояние S_1 имеют энергии возбуждения 7.8 и 5.3 эВ.

Согласно вышеизложенным данным, наблюдаемая в спектрах ФЛ полоса с максимумом 2.7 эВ (460 нм) соответствует возбуждению излучательных переходов между энергетическими уровнями $S_0 \rightarrow S_1$ перехода молекулярно-подобного центра, такого, например, как дважды координированный атом кислорода ($= \text{Si} \cdot$) или нейтральная кислородная вакансия ($\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$). В спектре возбуждения оранжевой полосы ФЛ (рис. 2) наряду с пиком 5.1 эВ проявляется и второй пик вблизи 3.8 эВ, характерный для перехода между уровнями основного синглетного состояния S_0 и возбужденного триплетного состояния T_1 . Вообще говоря, этот переход является запрещенным по спину. Частичное снятие запрета возможно за счет увеличения спин-орбитального взаимодействия. Обычно это наблюдается лишь в спектрах возбуждения пленок оксида кремния, имплантированного тяжелыми ионами изовалентных примесей, таких как Ge и Sn, когда в Si–Si центре один из атомов кремния замещается более тяжелым изовалентным атомом [15]. В нашем случае увеличение спин-орбитального взаимодействия и соответствующий рост вероятности переходов $S_0 \rightarrow T_1$

могут быть объяснены присутствием большого числа радиационных дефектов в имплантированной матрице.

Наряду с пиками возбуждения 3.8 и 5.1 эВ в спектре возбуждения полосы ФЛ ~ 600 нм (2 эВ) присутствует пик 4.6 эВ (рис. 2). Его энергетическое положение близко к энергии поглощения, связанной с возбуждением переходов между уровнями нестикового кислорода (оксирадикал $\equiv \text{SiO}\bullet$), которое наблюдалось в пленках силикатных стекол, облученных в плазме или γ -квантами [16]. В спектре поглощения нестикового кислорода присутствует и пик с энергией 2 эВ.

Анализ приведенных данных позволяет сделать вывод о том, что возбуждение полосы ФЛ вблизи 2 эВ (~ 600 нм) происходит за счет перехода носителей между уровнями дефектов в SiO₂. Рост дозы ионов сопровождается как увеличением плотности дефектов в матрице оксида кремния за счет разрыва Si–O связей, так и увеличением концентрации избыточных атомов кремния. При этом $\equiv \text{Si}\bullet$, $\equiv \text{SiO}\bullet$ и $=\text{Si}$: центры формируются за счет разрыва Si–O связей, а $\equiv \text{Si}-\text{Si}\equiv$ центры возникают за счет взаимодействия $\equiv \text{Si}\bullet$ центров и избыточных атомов Si. Все эти дефекты не являются парамагнитными и люминесцируют в видимом спектральном диапазоне. Низкотемпературный отжиг сопровождается релаксацией оборванных связей в матрице SiO₂ и встраиванием в нее избыточных атомов кремния. Это приводит к падению интенсивности оранжевой полосы ФЛ в результате уменьшения концентрации оксирадикалов $\equiv \text{SiO}\bullet$ (рис. 1).

При анализе природы оранжевой ФЛ необходимо обратить внимание на то, что в спектре возбуждения этой полосы присутствуют пики, связанные и с переходами между уровнями энергии, характерными для центров, обусловленных дефицитом кислорода ($=\text{Si}$: и $\equiv \text{Si}-\text{Si}\equiv$ центры). Это указывает на то, что оранжевая ФЛ (2 эВ) происходит за счет излучательных переходов между уровнями, обусловленными нестиковым кислородом, с участием уровней в запрещенной зоне SiO₂, связанных с силеновым центром или нейтральной кислородной вакансией.

5. Заключение

Изучены спектры ФЛ и спектры возбуждения ФЛ в пленках SiO₂, имплантированных ионами Si⁺ с энергией 200 и 100 кэВ соответственно дозами $3 \cdot 10^{16}$ и $1.8 \cdot 10^{16}$ см⁻², в зависимости от температуры последнего отжига. Показано, что в имплантированных пленках доминируют две полосы ФЛ с максимумом 2 эВ (460 нм) и 2.7 эВ (650 нм) с близкими интенсивностями. С ростом температуры отжига соотношение их интенсивностей изменяется в пользу более высокоэнергетического пика ФЛ (2.7 эВ). В спектрах возбуждения обеих полос ФЛ доминирует пик с энергией 5.1 эВ, характерный для перехода между основным и возбужденным синглетным состояниями молекулярно-подобного центра, связанного с дефицитом кислорода. В спектре

возбуждения полосы ФЛ 2 эВ (~ 600 нм) присутствует дополнительный пик 4.6 эВ, энергетическое положение которого близко к энергии переходов между уровнями нестикового кислорода (оксирадикал $\equiv \text{SiO}\bullet$). С ростом температуры отжига спектры возбуждения наблюдаемых полос ФЛ остаются неизменными. На основании полученных данных сделано заключение, что природа оранжевой полосы ФЛ в пленках SiO₂, имплантированных большими дозами ионов Si⁺, обусловлена излучательными переходами между уровнями молекулярно-подобных центров типа нестикового кислорода с участием переходов между уровнями кислородной вакансии или силенового центра.

Автор выражает благодарность доктору L. Rebohle и доктору W. Skorupa за помощь при проведении ионной имплантации. Измерения спектров фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции выполнены на оборудовании Института прикладной фотофизики Технического университета г. Дрездена (Германия).

Список литературы

- [1] M.-y. Hao, H. Hwang, J.C. Lee. Appl. Phys. Lett., **62**, 1530 (1993).
- [2] S.-H. Choi, R.G. Elliman. Appl. Phys. Lett., **75**, 968 (1999).
- [3] B. Mrstik, H.L. Hughes, P.J. McMarr, R.K. Lawrence, D.I. Ma, I.P. Isaacson, R.A. Walker. IEEE Trans. Nucl. Sci., **47**, 2189 (2000).
- [4] T. Gebel, L. Rebohle, W. Skorupa, A.N. Nazarov, I.N. Osiyuk, V.S. Lysenko. Appl. Phys. Lett., **81**, 2575 (2002).
- [5] T. Shimizu-Iwajama, S. Nakao, K. Saitoh. Appl. Phys. Lett., **65**, 1814 (1994).
- [6] P. Mutti, G. Ghisloti, S. Bertoni, L. Bonoldi, G.F. Cerofolini, L. Meda, E. Grilli, M. Guzzi. Appl. Phys. Lett., **66**, 851 (1995).
- [7] W. Skorupa, R.A. Yankov, I.E. Tyschenko, H. Fröb, T. Böhme, K. Leo. Appl. Phys. Lett., **68**, 2410 (1996).
- [8] L. Rebohle, J. von Borany, R.A. Yankov, W. Skorupa, I.E. Tyschenko, H. Fröb, K. Leo. Appl. Phys. Lett., **71**, 2809 (1997).
- [9] T. Shimizu-Iwajama, T. Terao, A. Kamiya, M. Takeda, S. Nakao, K. Saitoh. Nanostruct. Mater., **5**, 307 (1995).
- [10] V. Gritsenko, H. Wong. Crit. Rev. Solid State Mat. Sci., **36**, 129 (2011).
- [11] В.А. Гриценко. *Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП структурах* (Новосибирск, Наука, Сиб. отд-ние, 1993) гл. 6, с. 200.
- [12] E.P. O'Reilly, J. Robertson. Phys. Rev. B, **27**, 3780 (1983).
- [13] G.W. Arnold. IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-20, 220 (1973).
- [14] E.M. Dianov, V.O. Sokolov, V.B. Sulimov. J. Non-Cryst. Solids, **149**, 5 (1992).
- [15] L. Rebohle, J. von Borany, H. Frob, W. Skorupa. Appl. Phys. B, **71**, 131 (2000).
- [16] Y. Sakurai. J. Appl. Phys., **87**, 755 (2000).

Редактор А.Н. Смирнов

An origin of the orange (2 eV) photoluminescence from SiO₂ films implanted with high dose of Si⁺ ions

I.E. Tyschenko

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

Abstract Both the photoluminescence (PL) and excitation PL spectra from SiO₂ layers implanted with high dose of Si⁺ ions (3 at.%) were studied as a function of the subsequent annealing temperature. It was shown, there were two dominating PL bands peaked at 2.7 eV and 2 eV in the PL spectra. Their intensity ratio changed in favor of the first one as annealing temperature was grown. Both emission bands have an excitation peak at 5.1 eV. The excitation spectrum of the orange emission was also accompanied by two peaks at 3.8 and 4.6 eV. It was concluded that an origin of the orange PL band from the ion-implanted SiO₂ films is connected with the radiative transitions between the energy levels of the oxygen-definite centers ($\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ or $= \text{Si} \cdot$) and non-bridged oxygen center ($\equiv \text{Si}-\text{O} \bullet$).