

Светоизлучающие наноструктуры Si, формирующиеся в SiO₂ при облучении быстрыми тяжелыми ионами

© Г.А. Качурин[¶], С.Г. Черкова, В.А. Скуратов*, Д.В. Марин, А.Г. Черков

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

* Объединенный институт ядерных исследований,
141980 Дубна, Россия

(Получена 6 августа 2009 г. Принята к печати 7 сентября 2009 г.)

Слой SiO₂ с избыточным имплантированным Si облучали ионами Xe, 130 МэВ дозами $3 \cdot 10^{12} - 10^{14} \text{ см}^{-2}$. После $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ электронная микроскопия выявила $\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$ выделений размерами 3–4 нм. С ростом дозы их размеры и число возрастали. В спектрах фотолюминесценции обнаружена полоса 660–680 нм, интенсивность которой зависела от дозы. После пассивации водородом при 500°C полоса исчезала, но появлялась новая вблизи 780 нм, характерная для нанокристаллов Si. На основании совокупности всех данных сделан вывод, что полоса 660–680 нм обусловлена несовершенными кремниевыми нанокристаллами, растущими в треках ионов Xe благодаря высоким ионизационным потерям. Немонотонная зависимость интенсивности фотолюминесценции от дозы объясняется различием между диаметрами треков и каскадов смещений, ответственных за дефектообразование.

1. Введение

Постоянное сокращение размеров приборных элементов и усложнение интегральных схем стимулируют исследование и разработку методов локальной обработки полупроводниковых микрообъектов. Одним из методов локальной модификации материалов является импульсный отжиг [1,2], позволяющий воздействовать на микрообласти, не затрагивая существенным образом прилегающие участки. Прохождение быстрых тяжелых ионов (swift heavy ions, SHI) сквозь вещество в известной мере подобно очень короткому импульсному отжигу. Для облучения обычно используют ионы МэВ-х энергий с массой > 50 а.е.м. Если интенсивность торможения SHI в мишени превышает $\sim 1 \text{ кэВ/нм}$, образуются треки, где уровень ионизации достигает $\sim 10^{22} \text{ см}^{-2}$, а в канале диаметром в несколько нанометров в течение $10^{-11} - 10^{-13} \text{ с}$, развиваются температуры порядка 5000 К [3]. Таким образом, эффекты, производимые SHI в материалах, могут трактоваться и как результат разрыва или ослабления межатомных связей (атермические процессы) [4], и как кратковременный локальный высокотемпературный нагрев. В некоторых случаях следует учитывать также возможность „кулоновского взрыва“ — расталкивание положительно заряженных атомов мишени вследствие вылета электронов за пределы трека [5].

Возможности модификации различных полупроводников быстрыми тяжелыми ионами изучаются достаточно широко. Особый интерес представляют кремниевые квантово-размерные нанокристаллы, способные интенсивно излучать в видимой и ИК областях (максимум вблизи 800 нм), что создает предпосылки встраивания оптических устройств в интегральные схемы на базе Si. Известно несколько работ, в которых наблюдалось формирование кремниевых наноструктур в слоях SiO_x под

действием SHI. В работе [6] слой монооксида кремния облучали ионами Ni, 575 МэВ и Pb, 863 МэВ. Электронная микроскопия выявила образование темных точек размерами 2–3 нм, а в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) появилась полоса вблизи $\sim 600 \text{ нм}$. Авторы [6] предположили, что ФЛ связана с зонами, где под действием SHI монооксид трансформировалась в SiO₂ и выделившиеся нанокристаллы Si (нк-Si). По мнению авторов, механизм трансформации был атермическим. Образование нк-Si в слоях субоксидов кремния под действием ионов Ni, 100 МэВ и Ag, 150 МэВ изучали в работах [7] и [8] соответственно. В последней отмечено появление полосы ФЛ в области 500–600 нм, которую объяснили свечением нк-Si. Наконец, в [9] при облучении ионами Cu с энергией 50 МэВ разделение SiO_x на фазы SiO₂ и Si было отмечено по оптическому поглощению и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Однако попытка по рамановскому рассеянию выявить образование нк-Si оказалась неудачной даже для $x = 0.1$. Таким образом, ни в одной из перечисленных работ не удалось получить ФЛ с характерной для нк-Si длинноволновой полосой вблизи 800 нм.

Цель данной работы — исследовать характер наноструктур, формирующихся под действием различных доз SHI в слоях SiO₂ с избытком кремния, и роль упругих и неупругих потерь ионов в образовании этих структур.

2. Эксперимент

Слой SiO₂ толщиной около 0.6 мкм были получены термическим окислением кремниевых пластин. Затем в них имплантировали ионы Si с энергией 140 кэВ дозой 10^{17} см^{-2} . Это обеспечивало избыточную концентрацию Si в максимуме распределения $\sim 12\%$, что близко к оптимуму для формирования нк-Si посредством высокотемпературных печных отжигов [10,11]. Отжиг

[¶] E-mail: kachurin@isp.nsc.ru

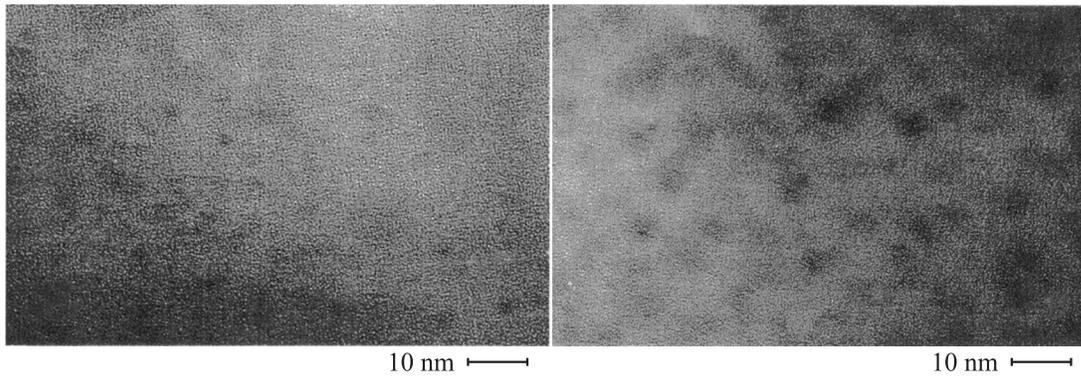


Рис. 1. Электронная микроскопия слоев после облучения ионами Хе дозами $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (слева) и 10^{14} см^{-2} (справа).

подобных слоев при 1100°C в течение 30 мин в атмосфере азота приводил к формированию нк-Si, дававших интенсивную ФЛ с максимумом вблизи 780 нм. Образцы подвергались облучению ионами Хе с энергией 130 МэВ в интервале доз $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} - 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Торможение таких ионов в исследуемых слоях на 99.8% обеспечивается ионизационными потерями. В работе использовались пассивирующие отжиги облученных образцов в формирующей газе (94% Ar + 6% H₂) при температуре 500°C в течение 1 ч, а также следующие за пассивацией депассивирующие изохронные отжиги в N₂ при $800 - 1100^\circ\text{C}$ по 30 мин. Свойства слоев контролировались с помощью электронной микроскопии высокого разрешения на поперечных срезах и спектроскопии ФЛ, возбуждаемой арговым лазером (линия с длиной волны $\lambda = 488 \text{ нм}$) при комнатной температуре.

3. Результаты

Уже после наименьшей дозы ионов Хе электронная микроскопия выявила темные выделения размерами 3–4 нм (рис. 1). Их поверхностная плотность была порядка 10^{12} см^{-2} , т.е. была близка к дозе облучения. С увеличением дозы плотность и размеры пятен росли (рис. 1). В некоторых нановыделениях удавалось различить поврежденные атомные плоскости, причем межплоскостные расстояния соответствовали расстояниям между атомными плоскостями {111} в кремнии.

На рис. 2 приведены спектры ФЛ до и после облучения слоев ионами Хе. Во всех случаях обнаруживалась широкая полоса с максимумом в области 660–680 нм. С ростом дозы SHI положение максимума не менялось, но зависимость интенсивности полосы от дозы была немонотонной (рис. 2). Вначале она падала, а затем, начиная с 10^{13} см^{-2} , увеличивалась, стремясь к насыщению (см. вставку на рис. 2).

Пассивирующий отжиг в формирующей газе привел к интересному результату. Полоса ФЛ в области 660–680 нм исчезла, но появилась более интенсивная новая с максимумом в районе $\sim 780 \text{ нм}$ (рис. 2). Подчеркнем, что

пассивация привела не к усилению существовавшей полосы и не к появлению новой при сохраняющейся старой, а именно к изменению доминирующей полосы ФЛ. Напомним, что ФЛ с максимумом вблизи $\sim 780 \text{ нм}$

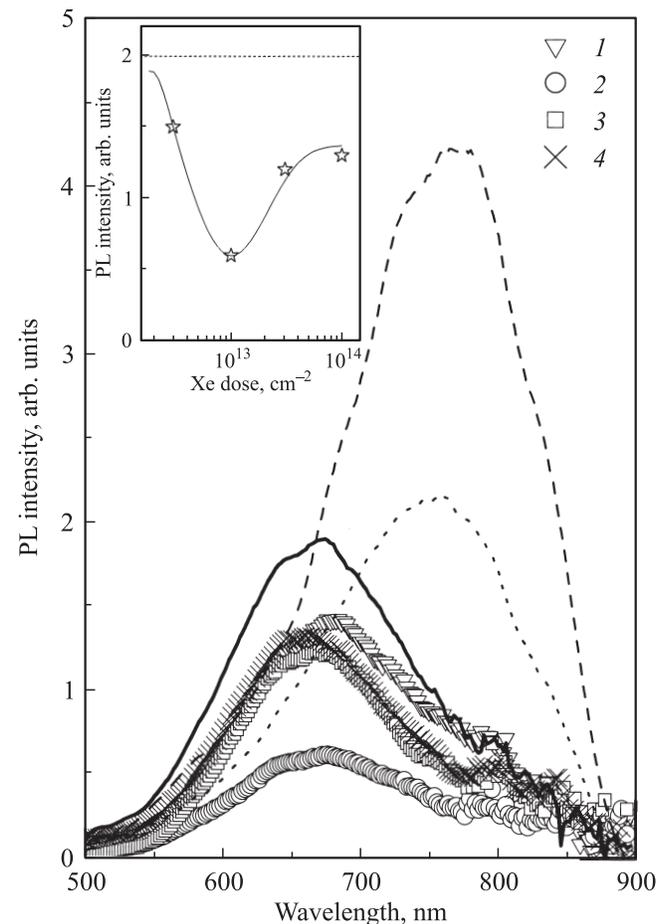


Рис. 2. Спектры ФЛ до (сплошная линия) и после облучения ионами Хе дозами 10^{12} см^{-2} : 1 — 3, 2 — 10, 3 — 30, 4 — 100. Штриховая и пунктир — после пассивации водородом для доз $3 \cdot 10^{12}$ и 10^{14} см^{-2} соответственно. Вставка — изменение интенсивности максимума полосы 660–680 нм с дозой до пассивации, пунктир — интенсивность до облучения ионами Хе.

соответствует спектральной области, где излучают нк-Si, сформированные в SiO₂ обычным высокотемпературным отжигом. Увеличение дозы ионов Хе от $3 \cdot 10^{12}$ до 10^{14} см^{-2} делало пассивацию менее эффективной, но положение максимума интенсивности ФЛ существенным образом не менялось (рис. 2).

Вслед за пассивирующими отжигами были проведены дополнительные высокотемпературные термообработки в печи при температурах 800, 1000 и 1100°C в атмосфере азота. Предполагалось, что это вызовет депассивацию нанопреципитатов кремния вследствие испарения водорода из слоев. Первый же отжиг при 800°C привел к падению ФЛ, при этом максимум ее интенсивности не смещался в коротковолновую область (рис. 3, кривые 1–1*, 2–2*). После отжигов 1000 и 1100°C интенсивность росла, но даже после 1100°C интенсивность ФЛ слоев, облученных максимальной дозой ионов Хе, была слабее, чем у слоев, получивших минимальную дозу. Интервал температур отжига 800–1100°C характерен для восстановления длинноволновой ФЛ после бомбардировки ионами средних энергий [12–14].

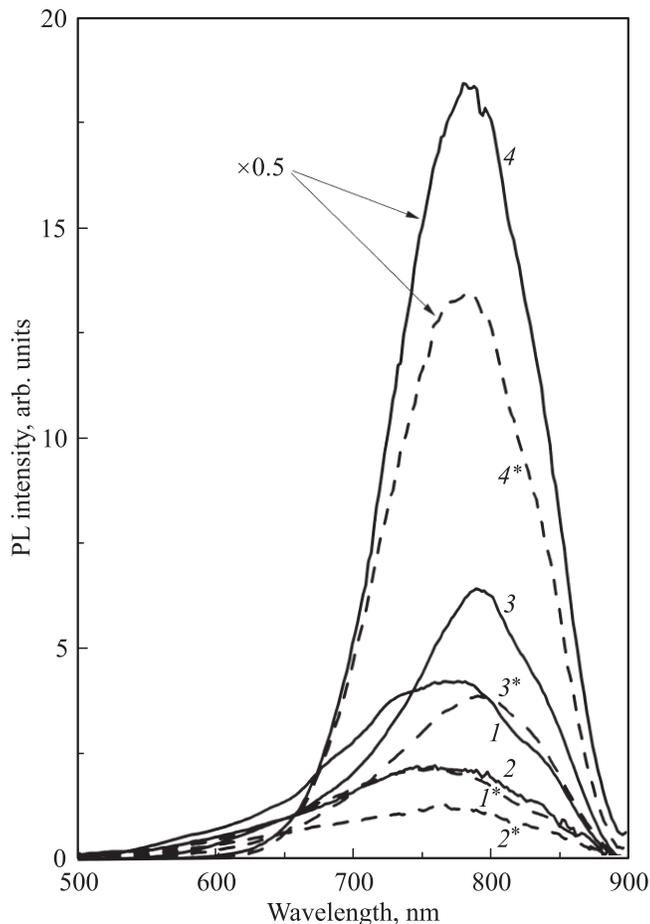


Рис. 3. Изменение спектров ФЛ образцов, подвергнутых пассивации после облучения ионами Хе дозами $3 \cdot 10^{12}$ и 10^{14} см^{-2} (1, 1* соответственно), а затем отожженных в атмосфере азота при температурах 800 (2, 2*), 1000 (3, 3*) и 1100°C (4, 4*).

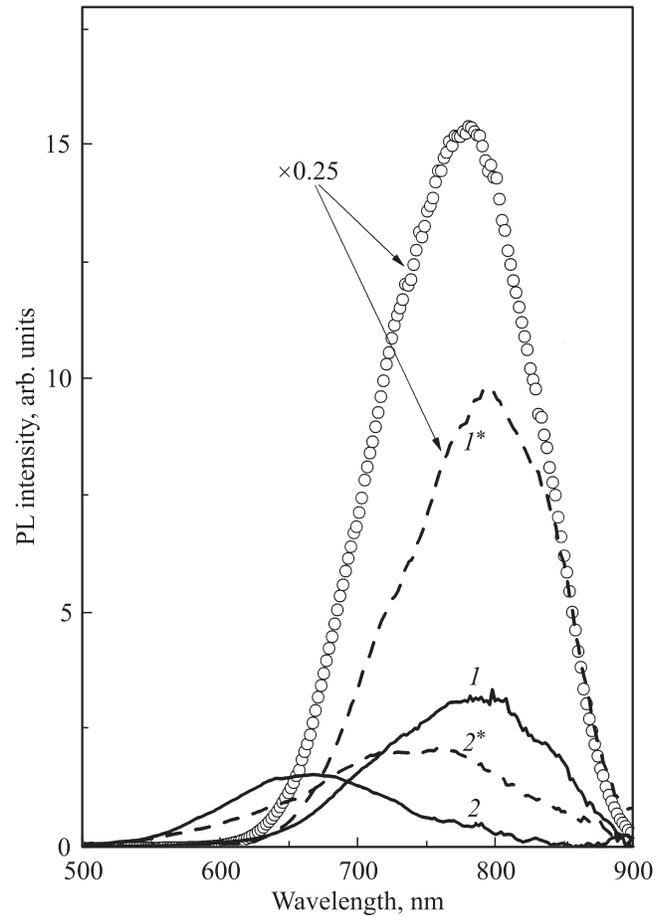


Рис. 4. Спектры ФЛ слоев SiO₂ с захороненными нк-Si, до (круги) и после облучения ионами Хе дозами $3 \cdot 10^{12}$ и 10^{14} см^{-2} (1, 2 соответственно), а затем подвергнутых пассивации (1*, 2*).

На основании изложенных выше результатов мы предположили, что полоса 660–680 нм была связана с несовершенными нк-Si. Поэтому было интересно выяснить, как поведут себя под действием SHI заранее сформированные обычные нк-Si, поскольку этот вопрос пока не исследован. Слои SiO₂, имплантированные дозой 10^{17} см^{-2} ионов Si, были вначале отожжены в печи при температуре 1100°C в течение 30 мин в атмосфере N₂. При указанной температуре практически весь избыточный Si вытесняется из окисла в первые же минуты и формируются нк-Si [10]. После отжига нами наблюдалась интенсивная полоса ФЛ с максимумом при 780 нм, характерная для нк-Si (рис. 4). Затем слои были облучены ионами Хе, теми же дозами, что и в предыдущей серии. Уже после дозы $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ интенсивность ФЛ с максимумом 780 нм падала в несколько раз, а с дальнейшим ростом дозы до 10^{14} см^{-2} она исчезала с появлением и ростом полосы 660–680 нм (рис. 4). Если же такие слои подвергнуть пассивирующему отжигу, то полоса 660–680 нм практически исчезает, а максимум интенсивности возвращается в длинноволновую область

(рис. 4). Таким образом, и в данном случае формируются источники ФЛ в области длин волн 660–680 нм, которые после пассивации излучают в спектральной области, характерной для нк Si.

4. Обсуждение результатов

В отличие от работ [6–9], где использовались осажденные слои окислов, в нашем случае облучению SHI предшествовала имплантация в SiO₂ большой дозы ионов Si с энергией 140 кэВ. Это позволяет оценить возможные вклады упругих (ядерных) и неупругих (ионизационных) потерь ионов в наблюдавшиеся эффекты. Расчеты по программе SRIM (www.srim.org) показывают, что у ионов Si упругие тормозные потери составляли ~ 6 смещений/нм, а у ионов Хе — только ~ 0.6 смещений/нм (порог атомных смещений принимался равным 15 эВ). К тому же доза ионов Si на 3–4 порядка превышала дозы SHI, таким образом имплантация ионов кремния вводила ~ 130 смещений на атом (displacements per atom, dpa), а ионы Хе даже после максимальной дозы создавали лишь ~ 0.014 dpa. С другой стороны, ионизационные тормозные потери ионов Si были всего ~ 0.2 кэВ/нм, в то время как у ионов Хе они достигали ~ 14 кэВ/нм. Можно считать, что рост с дозой SHI числа и размеров нановыделений, видимых на рис. 1, обусловлен преимущественно ионизационными потерями ионов Хе. Нам не удалось обнаружить нановыделения с помощью электронной микроскопии непосредственно после имплантации ионов кремния. В то же время из рис. 2 видно, что центры, излучающие в области 660–680 нм, существовали и до облучения ионами Хе. Поскольку облучение SHI приводит к росту числа и размеров нановыделений, мы полагаем, что из-за малости нановыделений микроскопия их до облучения ионами Хе не обнаруживала. Тем не менее они содержали центры излучательной рекомбинации, обеспечивающие полосу 660–680 нм. Ранее полосы ФЛ в интервале длин волн 500–700 нм наблюдали в тех случаях, когда количества избыточного кремния в SiO₂, температуры или длительности отжига было недостаточно для формирования нк-Si [15–18]. Полосы связывались с различными видами кремниевых кластеров или с дефицитом кислорода, в частности с кислородными вакансиями. Гашение полосы 660–680 нм после пассивации и появление ФЛ в области 780 нм (рис. 2 и 4) позволяют предположить, что в нашем случае коротковолновая полоса была обусловлена сформировавшимися несовершенными нк-Si. Эффект пассивации водородом хорошо известен [10,13,17]. Отжиги в нейтральной среде после пассивации приводят к уходу водорода и к падению интенсивности ФЛ [17,19]. Именно это и наблюдалось нами после отжига при 800°C (рис. 3). То, что максимум ФЛ при этом не смещался в коротковолновую область, связано с частичным отжигом структурных нарушений [12–14]. Восстановлению структуры способствуют атомы водоро-

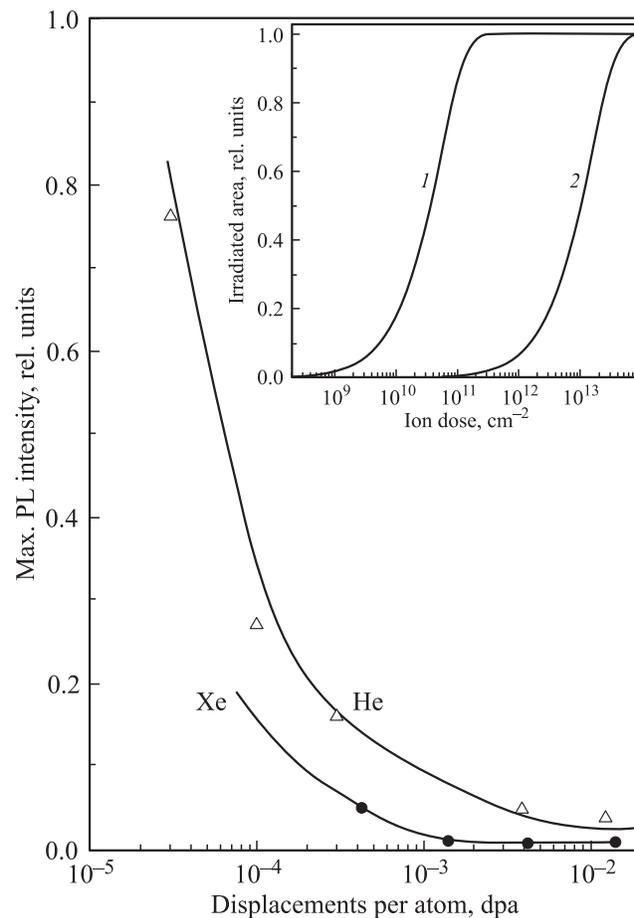


Рис. 5. Зависимость интенсивности ФЛ нк-Si от числа смещений (dpa), созданных за счет упругих потерь ионов Хе, 130 МэВ и Хе, 130 кэВ из [21]. Вставка — относительное изменение площади покрытия поверхности образцов каскадами смещений (1, диаметр 50 нм) и треками (2, диаметр 3 нм) ионов Хе, 130 МэВ по [23].

да [20]. Для более полного устранения центров безызлучательной рекомбинации требуются температуры около 1100°C. Центрами считаются оборванные связи атомов Si на границе нк-Si и SiO₂ [10].

Для оценки роли упругих тормозных потерь ионов Хе интересно сравнить гашение ими ФЛ нк-Si с гашением ФЛ за счет тормозных потерь ионов Хе, 130 кэВ из работы [21]. У последних они составляли 0.05 смещений/нм. В обоих случаях частицы способны создавать в нк-Si размерами 3–4 нм лишь единичные смещения и интенсивность их ядерных потерь меньше критической величины ~ 1 смещений/нм, когда гашению ФЛ начинают соответствовать более высокие затраты тормозных потерь [21]. На рис. 5 представлены зависимости гашения ФЛ нк-Si от числа смещений, введенных упругими тормозными потерями при облучении ионами обоих типов. Видно, что гашение происходит в области 10⁻⁴–10⁻³ dpa, т. е. когда в нк-Si, содержащий ~ 3000 атомов, вводится примерно 1 дефект. Согласно экспериментальным дан-

ным [1,12] и теоретическим оценкам [22], одного центра безызлучательной рекомбинации достаточно для полного гашения ФЛ нк-Si. Ионы Хе гасят ФЛ несколько быстрее, чем ионы He (рис. 5). Причина, видимо, заключается в том, что площадь сечения каскада смещений ионов Хе больше, чем у ионов He, и для поражения всех нк-Si требуется меньшая доза ионов Хе.

Различия в размерах сечений треков SHI и создаваемых ими каскадов смещений объясняют и дозовую зависимость интенсивности ФЛ, показанную на вставке рис. 2. Из-за того что упругие потери создают дефекты в объеме каскада смещений (согласно SRIM, в исследуемых слоях диаметр каскадов для ионов Хе, 130 МэВ был около 50 нм), а ионизирующее воздействие ограничено поперечными размерами трека диаметром 2–5 нм [3], вклад упругих потерь будет сказываться на меньших дозах, чем неупругих. На вставке рис. 5 показано изменение доли облученной поверхности с дозой ионов, учитывающее рост вероятности перекрытия каскадов и треков SHI с увеличением дозы согласно [23]. Видно, что каскадами обеспечивается 50%-е покрытие поверхности при дозе $\sim 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, а треками — при $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$. На малых дозах интенсивность ФЛ падает из-за создаваемых дефектами центров безызлучательной рекомбинации, а при дозах выше $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$ она растет благодаря формируемому бомбардировкой новым источникам эмиссии (см. вставку на рис. 2).

5. Заключение

Проведенные опыты свидетельствуют, что под облучением тяжелыми ионами высокой энергии в SiO₂ с избытком Si формируются нанометровые выделения. С увеличением дозы ионов Хе размеры и количество этих нановыделений растут. В спектрах ФЛ обнаружена полоса в области 660–680 нм, интенсивность которой немонотонно зависела от дозы ионов Хе. Установлено, что после пассивации водородом при 500°C эта полоса исчезает и появляется более интенсивная ФЛ вблизи 780 нм, характерная для нк-Si. Последующие высокотемпературные отжиги в нейтральной среде вначале приводят к ослаблению ФЛ, что объясняется испарением водорода, а затем интенсивность ФЛ вблизи 780 нм многократно усиливается благодаря отжигу структурных несовершенств. На основании результатов по облучению слоев с избытком Si и с синтезированными нк-Si сделан вывод, что полоса 660–680 нм связана с несовершенными нанокристаллами. Их формирование обеспечивается высокими ионизационными потерями в треках ионов Хе, а немонотонная зависимость интенсивности ФЛ от дозы объясняется различием между диаметрами треков и каскадов смещений, ответственных за дефектообразование.

Авторы признательны В.В. Кириенко за проведенные отжиги в форминг-газе. Работа поддержана грантом РФФИ № 08-02-00221-а.

Список литературы

- [1] 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. Instrum. Meth. B, **112**, 571 (1997).
- [2] G.A. Kachurin, S.G. Cherkova, D.V. Marin, R.A. Yankov, M. Deutschmann. Nanotechnology, **19**, 355 305 (2008).
- [3] M. Toulemonde, Ch. Dufour, A. Meftah, E. Paumier. Nucl. Instrum. Meth. B, **166–167**, 903 (2000).
- [4] H. Hosono, K. Kawamura, Y. Kameshima, H. Kawazoe, N. Matsunami, K. Muta. J. Appl. Phys., **82**, 4232 (1997).
- [5] R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker. J. Appl. Phys., **36**, 3645 (1965); A. Benyagoub. Nucl. Instrum. Meth. B, **245**, 225 (2006).
- [6] D. Rodichev, Ph. Lavallard, E. Dooryhee, A. Slaoui, J. Perriere, M. Gandais, Y. Wang. Nucl. Instrum. Meth. B, **259** (1996).
- [7] P.S. Chaudhari, T.M. Bhave, D. Kanjilal, S.V. Bhoraskar. J. Appl. Phys., **93** (6), 3486 (2003).
- [8] P.S. Chaudhari, T.M. Bhave, R. Pasricha, F. Singh, D. Kanjilal, S.V. Bhoraskar. Nucl. Instrum. Meth. B, **239**, 185 (2005).
- [9] W.M. Arnoldbik, N. Tomozeiu, E.D. van Hattum, R.W. Lof, A.M. Vredenberg, F.H.P.M. Habraken. Phys. Rev. B, **71**, 125 329 (2005).
- [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] M. Lopez, B. Garrido, C. Bonafos, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, A. Claverie. Nucl. Instrum. Meth. B, **178**, 89 (2001).
- [12] Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, М.-О. Буault, А.К. Гутаковский, К.С. Журавлев, О. Кайтасов, Н. Бернас. ФТП, **34**, 1004 (2000).
- [13] S. Cheylan, N. Langford, R.G. Elliman. Nucl. Instrum. Meth. B, **166–167**, 851 (2000).
- [14] D. Pacifici, E.C. Moreira, G. Franzo, V. Martorino, F. Priolo. Phys. Rev. B, **65**, 144 109 (2002).
- [15] P. Mutti, G. Ghislotti, S. Bertoni, L. Bonoldi, G.F. Cerofolini, L. Meda, E. Grilli, M. Guzzi. Appl. Phys. Lett., **66**, 851 (1995).
- [16] G. Ghislotti, B. Nielsen, P. Asoka-Kumar, K.G. Lynn, A. Gambhir, L.F. Di Mauro, C.E. Bottani. J. Appl. Phys., **79**, 8660 (1996).
- [17] S.P. Withrow, C.W. White, A. Meldrum, J.D. Budai, D.M. Hembree, jr., J.C. Barbour. J. Appl. Phys., **86**, 396 (1999).
- [18] Y. Batra, T. Mohanty, D. Kanjilal. Nucl. Instrum. Meth. B, **266**, 3107 (2008).
- [19] Y.-J. Jung, J.-H. Yoon, R.G. Elliman, A.R. Wilkinson. J. Appl. Phys., **104**, 083 518 (2008).
- [20] I. Kaiser, N.H. Nickel, W. Fuhs, W. Pilz. Phys. Rev. B, **58**, R1718 (1998).
- [21] Г.А. Качурин, С.Г. Черкова, Д.В. Марин, А.К. Кутаковский, А.Г. Черков, В.А. Володин. ФТП, **42**, 1145 (2008).
- [22] M. Lannoo, C. Delerue, G. Allan. J. Luminesc., **70**, 170 (1996).
- [23] J.F. Gibbons. Proc. IEEE, **60**, 1062 (1972).

Редактор Л.В. Беляков

Light-emitting Si nanostructures formed in SiO₂ layers by irradiation with swift heavy ions

G.A. Kachurin, S.G. Cherkova, V.A. Skuratov*,
D.V. Marin, A.G. Cherkov

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

* Joint Institute for Nuclear Research,
141980 Dubna, Russia

Abstract Si-implanted SiO₂ layers with Si excess of about 12% were irradiated with 130 MeV Xe ions to the doses ranging between $3 \cdot 10^{12}$ and 10^{14} cm^{-2} . After the dose of $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ electron microscopy reveals 3–4 nm-size dark spots, whose surface density was about $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Their number and size grew with increase in Xe dose. In the photoluminescence spectra of the samples 660–680 nm band was found. Its intensity depended on the Xe dose. After passivation with hydrogen at 500°C this band vanished, but a new one appeared near 780 nm, typical of Si nanocrystals. On the basis of the total results it is concluded, that the emission at $\sim 660\text{--}680 \text{ nm}$ belongs to imperfect Si nanocrystals, growing in Xe ion tracks due to the high ionization losses. Non-monotonous dependence of photoluminescence intensity on Xe ion dose is accounted for the difference in the diameters of Xe ion tracks and of the displacement cascades, responsible for the introduction of the defects.