

Квантово-размерный эффект в пленках кремний-на-изоляторе, имплантированных большими дозами ионов водорода

© И.Е. Тыщенко*[¶], В.А. Володин*⁺

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

⁺ Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 12 марта 2012 г. Принята к печати 20 марта 2012 г.)

В пленки кремний-на-изоляторе толщиной 280 нм были имплантированы ионы водорода с энергией 24 кэВ дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. В спектрах комбинационного рассеяния света наблюдались пики, соответствующие локализации оптических фононов в нанокристаллах кремния с размерами 1.9–2.5 нм. Доля нанокристаллической фазы составляла $\sim 10\%$. Обнаружена полоса фотолюминесценции с максимумом около 1.62 эВ, интенсивность которой имела немонокотонную зависимость от температуры измерений в диапазоне 88–300 К. Рост излучательной рекомбинации при температуре менее 150 К объясняется в рамках двухуровневой модели энергии сильно локализованных электронов и дырок. Величина энергии активации роста фотолюминесценции составляет 12.4 мэВ и соответствует энергии расщепления возбужденного состояния носителей зарядов, локализованных в нанокристалле кремния.

1. Введение

Интерес к исследованию нанокристаллических материалов на основе полупроводников обусловлен возможностью модификации свойств последних благодаря квантово-размерным эффектам [1]. Важное значение имеют исследования нанокристаллических материалов на основе кремния, основного материала современной электроники. Обнаружение фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния в видимом спектральном диапазоне при комнатной температуре [2] открыло новые перспективы для использования кремния в оптоэлектронике. В последние годы большое внимание уделяется созданию „микроморфного“ кремния, состоящего из кристаллитов Si, окруженных аморфным гидрированным кремнием. Такой материал весьма перспективен с точки зрения создания тонкопленочных солнечных элементов [3,4]. Его свойства во многом определяются размерами кристаллических зерен, объемным соотношением кристаллической и аморфной фазы, а также содержанием и формой присутствующего в нем водорода. Например, уменьшение размера зерен до единиц нанометров позволяет существенно расширить спектр поглощения пленки в длинноволновую область спектра.

Исследование водородосодержащего нанокристаллического кремния имеет и большое фундаментальное значение. В первую очередь это обусловлено тем, что присутствие водорода позволяет насытить оборванные связи и устранить рекомбинационные центры на поверхности нанокристалла. Создание нанокристаллов с неокисленной поверхностью обеспечивает формирование резкой потенциальной ямы для квантово-ограниченных носителей зарядов. Это в свою очередь позволит установить более надежную корреляцию между наблюдаемыми свойствами и размерами нанокристаллов, прояснив природу

многих эффектов, имеющих до сих пор неоднозначную интерпретацию.

Особенности поведения ионов водорода, имплантированных в кремний в больших дозах, позволяют реализовать структуру пористого кремния, исключив при этом процесс окисления. В данной работе мы представляем результаты по ионно-лучевому синтезу нанокристаллических пленок кремний-на-изоляторе (КНИ), сформированных имплантацией больших доз ионов водорода в слой КНИ. Нанокристаллы формировались как промежуточные области кристаллического Si, заключенные между водородными пузырями и микропустотами. Присутствие большой концентрации связанного водорода позволило достигнуть высокой степени пассивации поверхности нанокристаллов. Цель работы — исследование квантово-размерного эффекта в пленках, содержащих неокисленные нанокристаллы кремния с поверхностью, пассивированной водородом.

2. Методика экспериментов

В качестве исходных подложек использовались пластины КНИ с толщиной отсеченного слоя кремния 280 нм и толщиной захороненного слоя SiO₂ около 400 нм. Имплантация ионов водорода с энергией 24 кэВ дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ проводилась из плазменного источника ионов на установке, разработанной в Институте ядерной физики им. Будкера СО РАН. После имплантации структуры подвергались термическому воздействию при температурах 200–1000 °С в течение 1 ч в потоке N₂. Структурные и оптические свойства исходных и отожженных образцов были исследованы с помощью метода комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС возбуждались линией Ar-лазера с длиной волны 514.5 нм. Мощность, доходящая до образца, равнялась 2–3 мВт и регистрировалась при комнатной температуре. Размер зондирующего пятна

[¶] E-mail: tys@isp.nsc.ru

составлял 4–6 мкм. Использовался спектрометр с тройным монохроматором T64000 производства компании Horiba Jobin Yvon со спектральным разрешением не более 2 см^{-1} . В качестве детектора служила кремниевая матрица фотоприемников, охлаждаемая жидким азотом. Измерения проводились в геометрии обратного рассеяния с вектором поляризации падающего излучения, направленным вдоль кристаллографического направления $\langle 011 \rangle$ кремния. Рассеянный свет регистрировался в поляризации $\langle 01\bar{1} \rangle$. Выбранная геометрия позволяла максимально подавить сигнал КРС от кремниевой подложки.

Спектры ФЛ регистрировались также на установке T64000 производства компании Horiba Jobin Yvon при температурах 88–300 К. Для регистрации спектров ФЛ при различных температурах применялась стандартная термоячейка LinCam. Длина волны возбуждающего излучения составляла 514.5 нм.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры КРС, измеренные от имплантированных ионами водорода пленок КНИ до и

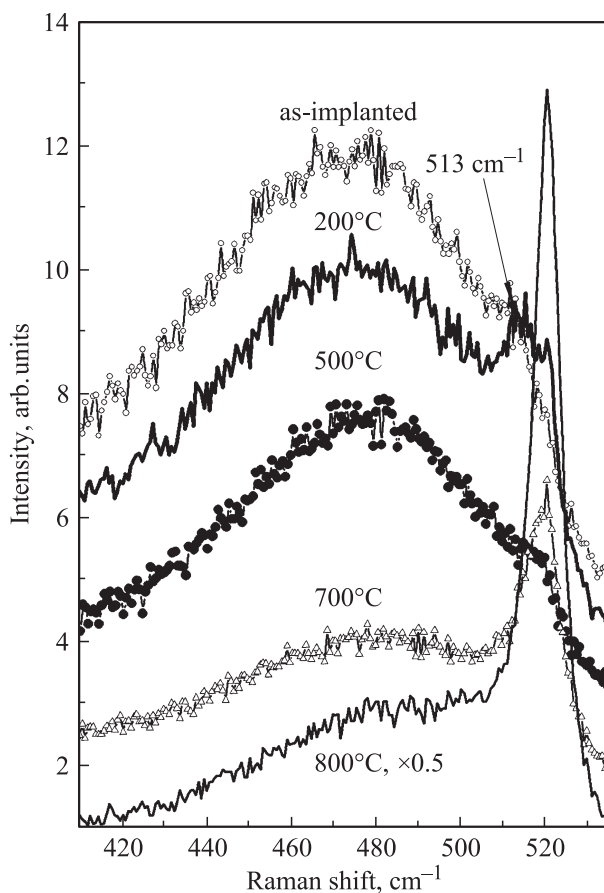


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света, измеренные в диапазоне $400\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ от пленок КНИ, имплантированных ионами H^+ с энергией 24 кэВ дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, до и после отжига при температурах $T_a = 200\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Длина волны возбуждения 514.5 нм.

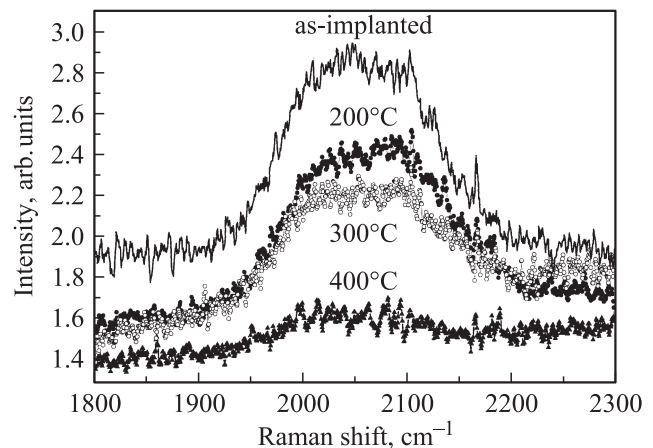


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света, измеренные в диапазоне $1800\text{--}2300 \text{ см}^{-1}$ от пленок КНИ, имплантированных ионами H^+ с энергией 24 кэВ дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, до и после отжига при температурах $T_a = 200\text{--}400^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Длина волны возбуждения 514.5 нм.

после отжига при температурах $T_a = 200\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. В спектрах структур КНИ, не подвергавшихся постимплантационным отжигам, в спектральном диапазоне $400\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ доминировал пик с максимумом около 472 см^{-1} . Полная ширина на полувысоте этого пика составляла около 70 см^{-1} . С ростом температуры отжига в интервале $200\text{--}500^\circ\text{C}$ его максимум смещался в область высоких частот и после отжига при $T_a = 500^\circ\text{C}$ он находился на частоте 480 см^{-1} . Ширина пика при этом уменьшилась до 62 см^{-1} . После $T_a \geq 700^\circ\text{C}$ наблюдалось затухание интенсивности этого пика.

В спектрах КРС неотожженных имплантированных пленок КНИ также наблюдалось слабо выраженное плечо в области около 513 см^{-1} (рис. 1). Его происхождение ассоциируется с оптическими фононами, локализованными в нанокристаллах кремния. С ростом температуры отжига до $200\text{--}300^\circ\text{C}$ этот пик становился ярко выраженным, а его положение смещалось в длинноволновую сторону ($\sim 515\text{--}516 \text{ см}^{-1}$). Дальнейшее увеличение температуры отжига T_a до 500°C и выше приводило сначала к падению интенсивности этого пика, а затем к практически полному его исчезновению. После отжига при температурах $\sim 700^\circ\text{C}$ вновь наблюдалось появление узкого пика на частоте 520.4 см^{-1} . С ростом T_a от 700 до 1000°C происходило увеличение его интенсивности в 16.5 раз и уменьшение ширины на полувысоте пика от 14 до 6 см^{-1} соответственно.

На рис. 2 приведены спектры КРС от неотожженных и отожженных при $T_a = 200\text{--}400^\circ\text{C}$ имплантированных пленок КНИ, зарегистрированные в спектральном диапазоне $1800\text{--}2300 \text{ см}^{-1}$. В этом частотном диапазоне наблюдался двойной пик с максимумами около 2000 и 2080 см^{-1} , которые соответствуют валентной компоненте колебательного спектра Si–H-связей в формирующихся в аморфном кремнии комплексах SiH и SiH₂ [5]. С ростом температуры отжига до 400°C интенсивность

этого пика монотонно уменьшалась, и при $T_a = 500^\circ\text{C}$ он практически исчезал.

Полученные результаты объясняются в рамках представлений об особенностях поведения водорода в кремнии, имплантированного большими дозами ионов H^+ . При низких температурах ($T_a \leq 300^\circ\text{C}$) водород в кремнии находится в связанном состоянии, насыщая оборванные Si-Si-связи, о чем свидетельствуют данные рис. 2. Согласно литературным данным [6,7], присутствие связанных моногидридов в решетке кремния приводит к увеличению длины Si-Si-связи. Это сопровождается ослаблением коэффициентов жесткости возвращающей силы валентных колебаний Si-Si-связей и, как следствие, приводит к уменьшению частоты поперечных оптических фононов. В спектре КРС это проявляется в виде низкочастотного сдвига фононной линии аморфного кремния (рис. 1, пик 472 см^{-1}). Увеличение температуры отжига $> 300^\circ\text{C}$ имплантированных водородом пленок Si сопровождается выходом водорода из связанного состояния. В результате разрыва Si-H-связей происходит формирование газовых молекул H_2 . Следствием этого процесса является релаксация Si-Si-связей в аморфном Si и сдвиг соответствующей фононной линии к 480 см^{-1} (рис. 1).

В пленках кремния, имплантированных большими дозами ионов H^+ , нанокристаллы Si формируются как промежуточные области между микропустотами. При этом присутствие большой концентрации связанного водорода должно обеспечить высокую степень пассивации поверхности нанокристаллов. Наличие таких нанокристаллов создает условия для ограничения волновой функции фононов внутри нанокристаллического объема. При этом порядок локализованной моды определяется числом полувольт, кратных размеру кристалла. В силу закона дисперсии оптических фононов их частота уменьшается с уменьшением длины волны. Поэтому уменьшение размеров нанокристаллов сопровождается низкочастотным смещением пика поперечного оптического фона в спектре КРС. Феноменологическое соотношение, позволяющее установить связь между сдвигом частоты локализованной моды 1-го порядка ω_{nc} относительно частоты длинноволновых оптических колебаний в объемном кремнии ω_{Si} и размером нанокристалла кремния D_{nc} , имеет вид [8]

$$\Delta\omega = \omega_{Si} - \omega_{nc} = A(a/D_{nc})^\gamma, \quad (1)$$

где $a = 0.543\text{ нм}$ — постоянная решетки кремния. Параметры A и γ зависят от формы нанокристалла. В расчетах частоты оптических мод, локализованных в нанокристаллах шарообразной формы, проведенных методом поляризационной связи (ВРМ) [9], значения этих параметров составили: $A = 47.41\text{ см}^{-1}$ и $\gamma = 1.44$. Несколько другие значения были получены в расчетах, выполненных в рамках модели однофононного приближения (модель Рихтера [10]): $A = 52.3\text{ см}^{-1}$ и $\gamma = 1.586$ [8]. В наших экспериментах частота локализованной оптической моды фононов изменялась от 513 см^{-1} в неотожженных

образцах до $515\text{--}516\text{ см}^{-1}$ в образцах, отожженных при температурах $200\text{--}400^\circ\text{C}$. На рис. 3 представлен диаметр нанокристаллов кремния, рассчитанный с помощью выражения (1) в рамках модели однофононного приближения, а также методом ВРМ, в зависимости от температуры постимплантационного отжига имплантированных пленок КНИ. Полученные размеры нанокристаллов в неотожженных пленках составляют 1.9 нм , а после отжига в указанном температурном интервале их размеры практически не изменяются и составляют около $2.5\text{--}2.7\text{ нм}$.

Молекулы H_2 , образующиеся после отжига при температурах выше 350°C в результате разрыва Si-H-связей, обладают высокой подвижностью в кремнии. Они заполняют микропустоты и формируют газовые пузыри. По мере роста давления водородного газа в микропустотах до критического значения происходит взрыв микропузыря и разрушение первоначальной нанопористой нанокристаллической структуры пленки [11]. Процесс разрушения первоначальной структуры пленки сопровождается последующей твердофазной кристаллизацией аморфизированного слоя кремния. Этот процесс активируется при температурах отжига $\geq 600^\circ\text{C}$ и в спектрах КРС проявляется появлением пика на частоте 520 см^{-1} . Дальнейшее увеличение T_a сопровождается укрупнением кристаллических зерен, что приводит к сужению пика КРС 520 см^{-1} и росту его интенсивности. Следует подчеркнуть, что изоляция имплантированного слоя от монокристаллической подложки Si исключала процесс эпитаксиальной кристаллизации слоя КНИ. В результате ширина пика 520 см^{-1} оставалась около $5\text{--}6\text{ см}^{-1}$ даже после отжига слоев при температуре 1000°C , что

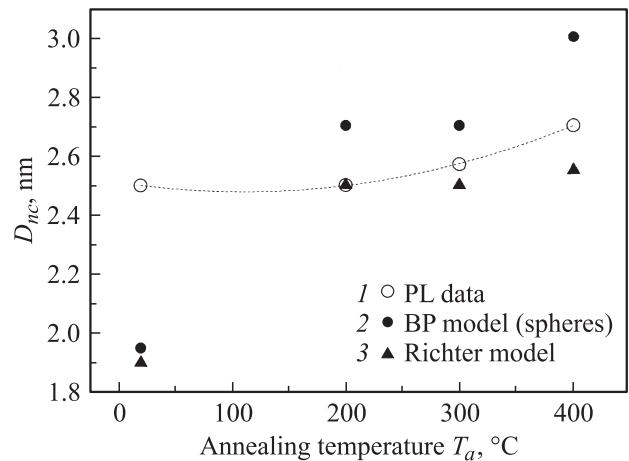


Рис. 3. Диаметр нанокристаллов кремния, рассчитанный из экспериментально полученных смещений частоты локализованного оптического фона в рамках модели (3) однофононного приближения (Richter model) и (2) методом поляризационной связи (ВРМ), в зависимости от температуры постимплантационного отжига имплантированных пленок КНИ. Здесь же приведены данные, полученные из значений энергии квантования, рассчитанных в приближении эффективной массы по положению максимума фотолюминесценции (1).

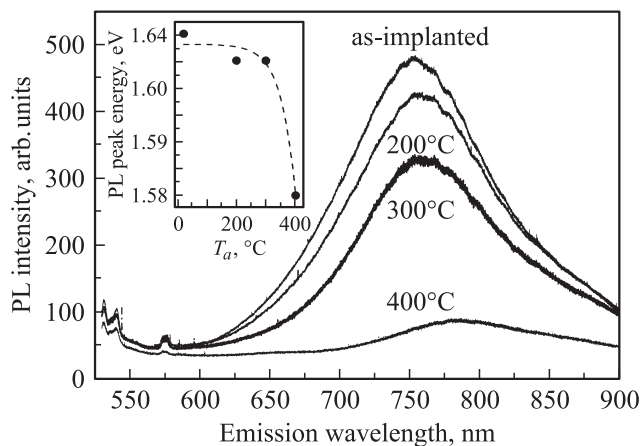


Рис. 4. Спектры ФЛ, зарегистрированные при комнатной температуре от пленок КНИ, имплантированных ионами водорода с энергией 24 кэВ дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, до и после отжига при температурах 200–400°C в течение 1 ч, при возбуждении светом Ar-лазера с длиной волны 514.5 нм. На вставке показана зависимость энергетического положения максимума ФЛ от температуры отжига T_a .

свидетельствует о блочной структуре кристаллизующейся монокристаллической пленки КНИ.

На рис. 4 представлены спектры ФЛ, зарегистрированные при комнатной температуре от пленок КНИ, имплантированных ионами водорода с энергией 24 кэВ дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, до и после отжига при температурах 200–400°C в течение 1 ч. Сразу после имплантации в спектрах наблюдался интенсивный пик с максимумом около 750 нм. Отжиг при температурах 200–300°C приводил к небольшому (10–30%) снижению интенсивности ФЛ. При этом энергетическое положение максимума практически оставалось неизменным. Увеличение температуры отжига до 400°C сопровождалось 5-кратным падением интенсивности ФЛ, а положение максимума испытывало красное смещение (см. вставку к рис. 4).

Природа наблюдаемой полосы ФЛ может быть связана с рекомбинацией электронов и дырок, локализованных в нанокристаллах кремния, наличие которых в исследуемых пленках продемонстрировано методом спектроскопии КРС. Размеры обнаруженных нанокристаллов составляют 2–2.5 нм, что более чем в 2 раза меньше, чем боровский радиус экситона в кремнии. Иными словами, в сформированных нанокристаллах выполняются условия сильного квантового ограничения. В этом случае величина энергии квантовая как функция размера нанокристалла может быть оценена в рамках простейшей модели, использующей стандартную зонную схему, предложенную Ал.Л. Эфросом и Ал.Л. Эфросом [12]:

$$E = E_0 + \hbar^2 \pi^2 / 2\mu a^2, \quad (2)$$

где $E_0 = 1.12 \text{ эВ}$ — ширина запрещенной зоны объемного кремния, $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ — приведенная масса. Используя выражение (2) и данные рис. 4, по энергетическому положению максимума ФЛ мы оценили

средние размеры нанокристаллов. Эти данные приведены на рис. 3 и дают хорошее совпадение с результатами, полученными из спектров КРС для образцов, отожженных после ионной имплантации при $T_a = 200\text{--}400^\circ\text{C}$. Различия в размерах нанокристаллов, полученных из сравнительного анализа данных КРС и ФЛ от неотожженных пленок, могут быть связаны с влиянием остаточных радиационных дефектов, вакансий, наличие которых приводит к удлинению Si–Si-связей и дополнительному низкочастотному сдвигу линии, соответствующей частоте оптического фона в нанокристалле кремния. Это означает, что размеры нанокристаллов, оцененные из спектров КРС неотожженных пленок, могут быть несколько заниженными.

Дополнительная информация о механизме излучательной рекомбинации может быть получена из температурной зависимости спектров ФЛ. На рис. 5 представлены спектры ФЛ, регистрируемые при температурах 88–300 К от неотожженных образцов. Из рисунка видно, что зависимость интенсивности ФЛ от температуры измерений имеет немонотонный характер. В температурном интервале 88–150 К она растет, а при более высоких температурах — падает. Наблюдаемая зависимость интенсивности ФЛ от температуры указывает на наличие двух механизмов рекомбинации. Объяснение этой зависимости может быть сделано в рамках представлений о водородоподобной модели энергетического спектра электронов и дырок в нанокристаллах с размерами меньше боровского радиуса экситона. Из-за сильного трехмерного пространственного сжатия волновых функций электрона и дырки происходит усиление их обменного взаимодействия, которое приводит к увеличению расщепления уровней возбужденного состояния по сравнению с их значениями в объемном полупроводнике.

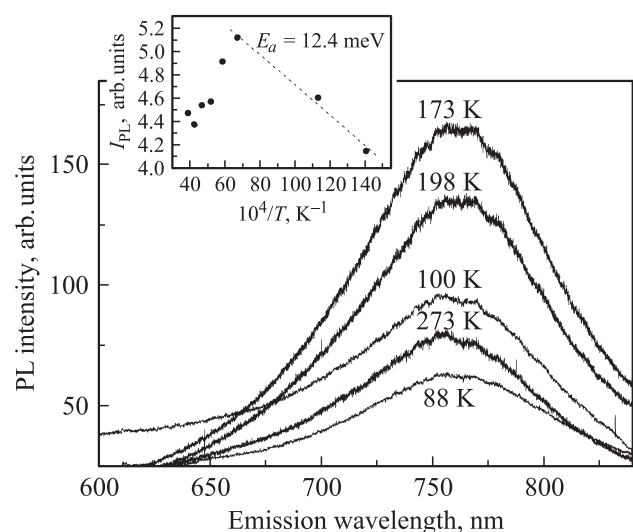


Рис. 5. Спектры ФЛ, зарегистрированные от пленок КНИ, имплантированных ионами водорода с энергией 24 кэВ дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, при разных температурах измерения. На вставке показана зависимость интенсивности ФЛ в максимуме от температуры измерения спектров.

ке [13,14]. Величина расщепления Δ , соответствующая энергетическому зазору между запрещенным триплетным состоянием T_1 и разрешенным синглетным состоянием S_1 , растет с уменьшением размера нанокристалла как $(D_{nc})^{-3}$ от 0.29 эВ в объемном кремнии до величин порядка 20 эВ в нанокристаллах с размерами около 2 нм. При низких температурах происходит в основном заселение нижнего уровня, запрещенного с точки зрения переходов $T_1 \rightarrow S_0$. С ростом температуры растет заселенность уровня S_1 . Как следствие, растет и вероятность излучательных переходов $S_1 \rightarrow S_0$, и наблюдается соответствующее увеличение интенсивности ФЛ. При температуре около 150 К значение Δ становится $\sim kT$, и рост интенсивности ФЛ прекращается. На вставке к рис. 5 представлена интенсивность ФЛ с энергией 1.62 эВ в зависимости от обратной температуры. Наклон этой зависимости дает величину энергии активации роста ФЛ, которая в интервале температур 83–150 К составляет $E_a = 12.4$ эВ, что близко к значению Δ , полученному в работе [15] для соответствующей энергии фотонов. Это дает основания предположить, что процесс активации фотолюминесценции в неокисленных пассивированных нанокристаллах кремния лимитирован переходами, обусловленными синглет-триплетным расщеплением.

4. Заключение

Установлено, что имплантация тонких пленок кремния большими дозами низкоэнергетичных ионов водорода приводит к формированию структуры, состоящей из нанокристаллов кремния и гидрированного аморфного кремния. В спектрах КРС обнаружено смещение частоты локализованного оптического фонона, соответствующее нанокристаллам Si с размерами 1.9–2.5 нм. Энергетическое положение максимума ФЛ, зарегистрированной в видимом спектральном диапазоне, составляет 1.58–1.62 эВ и соответствует увеличению ширины запрещенной зоны за счет эффекта размерного квантования в нанокристаллах с указанными размерами. Зависимость интенсивности ФЛ от температуры измерения имеет немонотонный характер с максимумом вблизи 150 К и отражает наличие излучательной и безызлучательной рекомбинации. Рост излучательной рекомбинации при низких температурах объясняется в рамках двухуровневой модели энергии сильно ограниченного экситона в объеме нанокристаллов с размерами, меньшими боровского радиуса электронов и дырок в кремнии. Оцененная величина энергии активации роста ФЛ соответствует энергетическому зазору между запрещенным триплетным и разрешенным синглетным возбужденными состояниями квантово-ограниченных электрона и дырки в нанокристаллах кремния.

Авторы благодарны И.И. Морозову за проведение имплантации ионов водорода.

Исследования проводились на аналитическом оборудовании центра коллективного пользования научно-образовательного комплекса „Наносистемы и современ-

ные материалы“ Новосибирского государственного университета.

Список литературы

- [1] А.И. Екимов, А.А. Онущенко. Письма ЖЭТФ, **34**, 363 (1981).
- [2] L.T. Cahnam. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [3] S. Mukhopadhyay, A. Chowdhury, S. Ray. Thin Sol. Films, **516**, 6824 (2008).
- [4] M.N. van den Donker, B. Rech, F. Finger, W.M.M. Kessels, M.C.M. van de Sanden. Appl. Phys. Lett., **87**, 263 503 (2005).
- [5] M.H. Brodsky, M. Cardona, J.J. Cuomo. Phys. Rev. B, **16**, 3556 (1977).
- [6] Y. Hishikava. J. Appl. Phys., **62**, 3150 (1987).
- [7] F.A. Sarrot, Z. Iqbal, S. Veprek. Sol. St. Commun., **42**, 465 (1982).
- [8] G. Faraci, S. Gibilisco, P. Russo, A. Pennisi. Phys. Rev. B, **73**, 033 307 (2006).
- [9] J. Zi, H. Büscher, C. Falter, W. Ludwig, K. Zhang, X. Xie. Appl. Phys. Lett., **69**, 200 (1996).
- [10] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. Sol. St. Commun., **39**, 625 (1981).
- [11] Y.M.K. Weldon, V.E. Marsico, Y.J. Cjabal, A. Agarwal, D.J. Eaglesham, J. Sapjeta, W.L. Brown, D.C. Jacobson, Y. Caudano, S.B. Christman, E.E. Chaban. J. Vac. Sci. Technol. B, **15**, 1065 (1997).
- [12] Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос. ФТП, **16**, 1209 (1982).
- [13] M.L. Brongersma, P.G. Kik, A. Pollman, K.S. Min, H.A. Atwater. Appl. Phys. Lett., **76**, 351 (2000).
- [14] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. J. Appl. Phys., **82**, 909 (1997).
- [15] S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi. Phys. Rev. B, **62**, 16 820 (2000).

Редактор Т.А. Полянская

Quantum confinement effect in silicon-on-insulator films implanted with high dose of hydrogen ions

I.E. Tyschenko*, V.A. Volodin*⁺

* Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia
⁺ Novosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Hydrogen ions at an energy of 24 keV to dose of $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ were implanted into the 280 nm thick silicon-on-insulator films. Raman peaks corresponded to the optical phonon mode localized in silicon nanocrystals with the dimension of 1.9–2.5 nm were observed. The nanocrystalline volume fraction was about 10%. The intensity of the obtained photoluminescence peaked at 1.62 eV was a non-monotonic function of the measurement temperature ranged from 88 to 300 K. An increase in the irradiative recombination at the temperature $T < 150$ K was explained in term of two level energy model of the strongly confined electron and hole. The thermal activation energy of the photoluminescence was about 12.4 meV and corresponded to the splitting energy of the exciton states in silicon nanocrystals.