

ЦЕНТРИ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ІЗ СМУГАМИ 4,4 еВ ТА 2,7 еВ В СИСТЕМІ $\text{SiO}_2:\text{ncSi}-\text{Si}$

С.Л. Хрипко

*Класичний приватний університет,
вул. Жуковського, 70 б, м. Запоріжжя, 69002*

Досліджувалась електролюмінесценція в системі $\text{SiO}_2:\text{ncSi}-\text{SiO}_2$, утвореній в інтервалі доз імплантації Si^+ $10^{16}-4 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$ та за температурою відпалу 1000°C . Виявлені смуги електролюмінесценції 1,6 еВ, 2,7 еВ, 4,4 еВ та їх зв'язок з видами радіаційних дефектів.

ВСТУП

Іонне легування як метод введення у поверхневу область напівпровідника різних елементів з подальшим термічним відпалом та утворенням хімічних сполук багато років використовується у фундаментальних та прикладних цілях. Під час імплантації іонів у тверде тіло відбувається модифікація його поверхневої структури. Це дає можливість утворювати ділянки нанокристалічних включень у поверхневій області [1-4]. Переваги іонної імплантації для формування нанокристалів кремнію у матриці SiO_2 очевидні: висока контрольованість глибини та кількості впроваджених іонів, чистота процесу, сумісність з планарною технологією.

За останні роки зростає зацікавленість у вивченні властивостей системи $\text{SiO}_2:\text{ncSi}-\text{Si}$ у зв'язку з перспективами створення на її основі ефективних світлодіодів і лазерів [5-7]. Задача одержання стабільної люмінесценції у таких системах стала пріоритетним напрямком оптоелектроніки. Останніми роками проводяться активні дослідження у напрямку використання нанокристалів кремнію у приладах енергонезалежної пам'яті [8-10].

Нанокристали кремнію утворюються під час розпаду твердого розчину $\text{SiO}_2:\text{ncSi}-\text{Si}$ [11]. Цей процес відбувається за наявності надлишкового кремнію у матриці імплантованого SiO_2 , де утворюються дрібні скупчення кремнію [1]. Ступінь пересичення при цьому становитиме близько 1% і вище, а концентрація кремнію – більше 10^{21}см^{-3} . За температурами відпалу, які перевищують 800°C , дрібні скупчення трансформуються у більші за розміром [12]. Метод електролюмінесценції дозволяє досліджувати системи $\text{SiO}_2:\text{ncSi}-\text{Si}$, які виготовлені за допомогою іонної імплантації, та одержувати відомості про зв'язок між смугами випромінювання та дефектами системи.

Мета роботи полягає у дослідженні ЕЛ у системах $\text{SiO}_2:\text{ncSi}-\text{Si}$, створених за допомогою імплантації іонів Si^+ у тонкий шар SiO_2

1 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для проведення досліджень були використані пластини монокристалічного кремнію, вирощеного за методом Чохральського, *n*-типу провідності, леговані фосфором з питомим опором $4,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, з кристалографічною орієнтацією поверхні (100). Хімічна обробка пластин виконувалася в перекисно-кислотній ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$) та перекисно-аміачній ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$) сумішах. Потім пластини промивалися в деіонізованій воді та сушилися в центрифугі. Шари SiO_2 завтовшки 450 нм на поверхні кремнієвих пластин були створені за методом термічного оксидування у циклі „сухий-вологий-сухий” кисень з

використанням дифузійної системи СД.ОМ-3/100-004. Імплантація іонів кремнію здійснювалася в установці для іонної імплантації УЛІ.П-200 з енергією 140 кеВ та набором доз у межах $10^{16} - 4 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$. Густина струму пучка становила 4,0 мА/см². Ступінь пересичення відповідно до обраних доз імплантації становила від 5 до 30 ат.%. Після імплантації пластини піддавалися термічному відпалу в атмосфері азоту при температурі 1000⁰С протягом 7 годин. Спектри ЕЛ реєструвалися на довжинах хвиль 250 – 800 нм (енергії випромінювання від 5.0 еВ до 1.54 еВ) в системі 1H(Na₂SO₄·H₂O)-SiO₂:ncSi -Si за методикою, викладеною в роботі [13].

2 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис.1 зображені спектри ЕЛ систем SiO₂:ncSi – Si для різних доз імплантації кремнію. Із спостереження за спектрами випливає: наявність трьох смуг випромінювання з різною інтенсивністю: 280 нм (4,4 еВ), 460 нм (2,70 еВ), 660 нм (1,87 еВ) та постійність у співвідношенні максимальних інтенсивностей між цими трьома смугами.

Широка смуга випромінювання в ультрафіолетовій ділянці спектра така, як і для звичайних структур SiO₂ – Si [14], але системи SiO₂:ncSi – Si із збільшенням дози імплантації (ступеня пересичення) мають більш „розмитий” профіль смуги ЕЛ.

За даними роботи [15], центри люмінесценції, які відповідають за ЕЛ в ультрафіолетовій ділянці спектра, розміщені на межі SiO₂ – Si.

Стосовно особливостей форми смуг ЕЛ на червоній ділянці (>650 нм), то тут інтенсивність спектра в системах SiO₂:ncSi – Si менша за інтенсивність звичайних структур SiO₂ – Si, а центри люмінесценції утворюють сполуки кремнію, водню та кисню, які розміщені у приповерхневих ділянках SiO₂.

Інтенсивну смугу ЕЛ, яка спостерігається на довжині хвилі 460 нм, (місцезнаходження максимуму інтенсивності 2,7 еВ), пов'язують з утворенням дефектів у матриці SiO₂ внаслідок іонної імплантації [16].

Далі подамо результати досліджень динаміки спектрів ЕЛ після проведення термічного відпалу (рис.2). На спектрах ЕЛ різних зразків можна спостерігати чітко визначені дві смуги: 770 нм (1,6 еВ) та 460 нм (2,7 еВ). Перша належить до систем SiO₂:ncSi – Si, отриманих при випромінюванні дозами імплантації від $5 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$ до $1,5 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$, а друга – до систем SiO₂:ncSi – Si, отриманих при випромінюванні дозами імплантації від $2 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$ до $3 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$.

Стосовно смуги 770 нм (1,6 еВ), то виходячи з аналізу спектрів фотолюмінесценції [17-19] визначимо дозову залежність середнього розміру нанокристалів кремнію, який характеризується зростанням від 2 нм до 3 нм для доз $5 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2} - 1,5 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$ та до характерного розміру (близько 4 нм) для доз $2 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2} - 3 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$. Така поведінка пояснюється збільшенням кількості нанокристалів кремнію на початкових дозових залежностях (рис.1 криві 1-3) та їх коалесценції на наступних (рис.1). При цьому зменшення люмінесценції пояснюється зростанням розміру нанокристалів кремнію й пов'язаним з ним зменшенням сили осцилятора випромінювальних переходів.

Появу смуги випромінювання 460 нм (2,7 еВ), на наш погляд, можна пояснити наявністю дефектів у структурі SiO₂, які утворюються внаслідок пружних (ядерних) та непружних (електронних) зіткнень іонів кремнію з атомами мішені [20]. Термічний діоксид кремнію можна уявити, як сукупність з'єднаних між собою тетраедрів, у вершинах яких розміщені двовалентні атоми кисню, а у центрі - чотиривалентні атоми кремнію. Така аморфна структура має близький порядок.

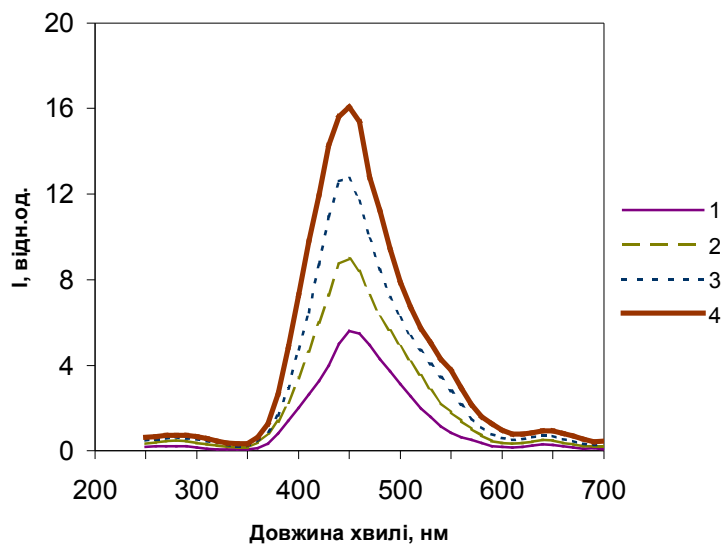


Рисунок 1– Спектри електролюмінесценції систем $\text{SiO}_2:\text{ncSi} - \text{Si}$, які були отримані імплантацією іонами кремнію шару SiO_2 з різними дозами: 1 – $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; 2 – $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; 3 – $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; 4 – $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

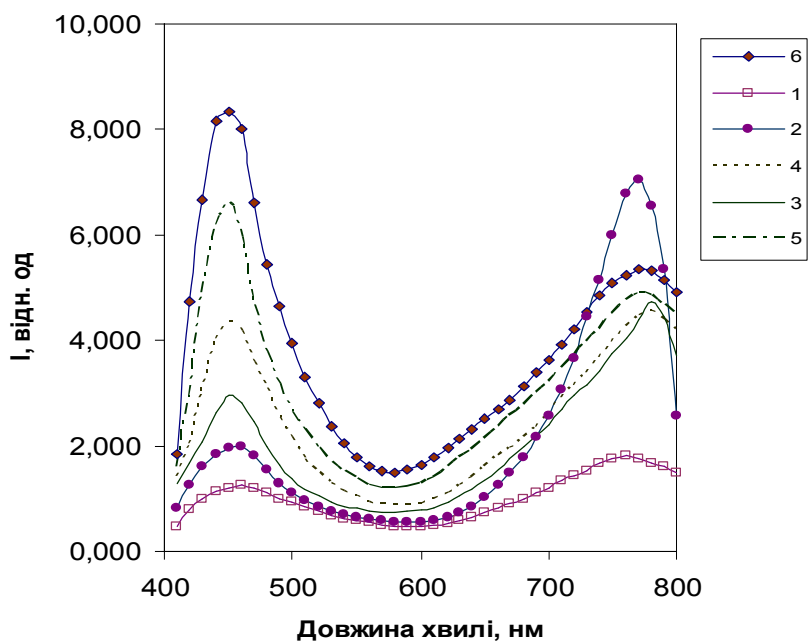


Рисунок 2– Спектри електролюмінесценції систем $\text{SiO}_2:\text{ncSi} - \text{Si}$, які були отримані імплантацією іонами кремнію шару SiO_2 з різними дозами після відпалу при 1000°C : 1 – $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 2 – 10^{17} см^{-2} ; 3 – $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; 4 – $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; 5 – $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; 6 – $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

Головні види дефектів, які виникають у SiO_2 у процесі його утворення або під час радіаційної обробки, такі: трикоординатний кремній $\equiv \text{Si} \cdot (\text{E}'\text{-центр})$, двокоординатний кремній $= \text{Si}:$ (НКД – нейтральна киснева дивакансія), кремній-кремнієвий зв'язок $\equiv \text{Si-Si} \equiv$ (НКМ – нейтральна киснева моноакансія), однокоординатний атом кисню $= \text{SiO}$ (НАК – немістиковий атом кисню) [21]. Як свідчать результати розрахунків [22, 23], два зв'язаних між собою атоми кремнію у випадку НКМ ведуть до виникнення зв'язувальних й антизв'язувальних станів внаслідок комбінації sp^3 -гібридизованих орбіталей кожного з атомів кремнію. Головну роль у процесах поглинання світла відіграють: основний синглетний стан S_0 , перший збуджений триплетний стан T_1 та синглетний стан S_1 . Перехід $S_0 \rightarrow S_1$ відповідальний за поглинання при 5 еВ й супроводжується швидким, з часом життя 10^{-9}с випромінювальним переходом $S_0 \rightarrow S_1$ з енергією 4,4 еВ. Перехід $T_1 \rightarrow S_0$ веде до більш слабого та повільного, з часом життя 10^{-3}с випромінювання, оскільки він заборонений правилами відбору за спіном. Хоча заборона відмінюється за рахунок спин-орбітальної взаємодії. Енергія переходу $T_1 \rightarrow S_0$ у випадку рівнів НКМ залежить від відстані між взаємодіючими атомами кремнію й змінюється в межах 2,3-2,7 еВ (460-540 нм). Таким чином, піки люмінесценції при 4,4 еВ та 2,7 еВ можна приписати дефектам типу НКМ.

Поява смуги ЕЛ 1,6 еВ пов'язана з дефектами, які утворюються у структурі $\text{SiO}_2:\text{ncSi}$ під час термообробки, а центрами люмінесценції можуть бути дефекти виду трикоординатного кремнію. Їх концентрація залежить від кількості надлишкового кремнію, що утворюють нанокристал кремнію.

ВИСНОВКИ

Іонна імплантація кисню в шар SiO_2 сприяє утворенню в ньому центрів люмінесценції із смугами 4,4 еВ та 2,7 еВ, пов'язаних з дефектами виду двокоординатного кремнію. Смуга випромінювання 1,6 еВ своєю появою зобов'язана дефектам виду трикоординатного кремнію. Ці два види дефектів належать до радіаційних пошкоджень і властиві іонній імплантації.

SUMMARY

THE CENTRE OF LUMINESCENCE WITH SHARPES 4,4 eV AND 2,7 eV ON SYSTEMS $\text{SiO}_2:\text{ncSi}$

Khrіpko S.

Classic Private University, Zaporizhia

Electroluminescence of system $\text{SiO}_2:\text{ncSi}$, which have been created by implantation Si^+ at various doses 10^{16} – $4 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$ and by thermal annealing at 1000°C was investigated. Strips of the electroluminescence 1,6; 2,7; 4,4 eV and theirs connection with types radiation defects was detection.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Королёв Д.Н., Волков А.Е. Образование нановыделений при распаде пересыщенных твердых растворов в треках быстрых тяжелых ионов // ЖТФ. – 2004. – Т.74, №10. – С.64-68.
2. Качурин Г.А., Яновская С.Г., Володин В.А., Кеслер В.Г., Лейер А.Ф., М.-О. Ruault. О формировании нанокристаллов кремния при отжиге слоев SiO_2 , имплантированных ионами Si // ФТП. – 2002. – Т.36, №6. – С.685-689.
3. Guha S., Quadri S.B., Musret R.G., Wall M.A., Shimizu-Iwayama T. Characterization of Si nanocrystals grown by annealing SiO_2 films with uniform concentrations of implanted Si // J. Appl. Phys. – 2000. – V.88, №7. – P.3954-3961.
4. Gupta S., Kanjilal D. Nanoprecipitation in transparent matrices using an energetic ion beam // Nanotechnology. – 2004. – V.15. – P.1620-1624.

5. Green M.A., Zhao J., Wang A., Reece P.J., Gal M. Efficient silicon light-emitting diodes // Nature. – V.412. – P. 805-808.
6. Емельянов А.М., Соболев Н.А., Мельникова Т.М., Pizzini S. Эффективный кремниевый светодиод с температурно-стабильными характеристиками // ФТП. – 2003. – Т.37, №6. – С.756-761.
7. Rong H., Jones R., Liu A., Cohen O., Hak D., Fang A., Paniccia M. A continuous-wave Raman silicon laser // Nature. – V.433, №1. – P.72-77.
8. Gonzales-Varona O., Garrido B., Cheylan S., Perez-Rodriguez A., Cuadras A., Morante J.R., Control of tunnel oxidethickness in Si-nanocrystal array memories obtained by ion implantation and its impact in writing speed and volatility // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V.82, №13. – P.2151-2153.
9. De Blauwe J. Nanocrystal nonvolatile memory devices // IEEE Trans. Nanotechnology. – 2002. – V.1, №1. – P.72-77.
10. Dimitrakis P., Silicon nanocrystal memory devices obtained by ultra-low-energy ion-beam synthesis // Solid-State Electronics. – 2004. – V.48. – P.1511-1517.
11. Качурин Г.А., Тыщенко И.Е., Скорупа В.С., Янков Р.А., Журавлев К.С., Праздиков Н.А., Володин В.А., Гутаковский А.К., Лейер А.Ф. Фотолюминесценция слоев SiO₂, имплантированных ионами Si⁺ и отожженных в импульсном режиме // ФТП. – 1997. – Т.31, №6. – С.730-734.
12. Muller T., Heinig K.-H., Moller W. Size and location control of silicon nanocrystals at ion beam synthesis in thin SiO₂ films // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V.81, №16. – P.3049-3051.
13. Барабан А.П., Булавинов В.В., Коноров П.П. Электроника слоев SiO₂ на кремнии. –Л.: Изд-во ЛГУ, 1988. – 304с.
14. Bao X.L., Li N.S., Liao L.S., Min N.B., Zheng X.Q. Visible electroluminescence from Si⁺ - implanted SiO₂ – films thermally grown on crystalline silicon // Solid-State Communications. – 1996. – V.97, №12. – P.1039-1042.
15. Bao X.L., Li N.S., Liao L.S., Min N.B., Zheng X.Q. Blue luminescence from Si⁺ - implanted SiO₂ – films thermally grown on crystalline silicon // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V.68, №6. – P.850-852.
16. Хрипко С.Л. Дослідження фотолюмінесцентних властивостей нанокристалів кремнію в SiO₂ // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка. – 2007. – №2. – С.45-51.
17. Muller T., Heinig K.-H., Moller W. Size and location control of Si nanocrystals at ion beam synthesis in thin SiO₂ films // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V.81. – P.3049-2051.
18. Бурдов В.А. Зависимость ширины оптической щели кремниевых квантовых точек от их размера // ФТП. – 2002. – Т.36. – С.1233-1236.
19. Трушин С.А. Закономерности формирования и свойства ионно-синтезированных систем на основе нанокристаллических включений кремния в двуокиси кремния и аморфном кремнии: Дисс.... канд. физ.-мат. наук. – Н. Новгород, 2002. – 150 с.
20. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация. –М.: Наука, 1983. – 360с.
21. Гриценко В.А., Новиков Ю.Н., Шапошников А.В., Мороков Ю.Н. Численное моделирование собственных дефектов в SiO₂ и Si₃N₄ // ФТП. – 2001. – Т.35, №9. – С.1041-1049.
22. Skuja L. Isoelectronic series of twofold coordinates Si, Ge and Sn atoms in glassy SiO₂: a luminescence study // Jour. Non-Cryst. Sol. – 1992. – V.149. – P.77-95.
23. Sulimov V.B., Sokolov V.O. Cluster modeling of the neutral oxygen vacancy in pure silicon dioxide // Jour. Non-Cryst. Sol. – 1995. – V.191. – P.260-280.

Хрипко С.Л., кандидат фіз.-мат. наук,
доцент, професор кафедри програмування та
інформаційних технологій

Надійшла до редакції 6 листопада 2008 р.