

ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ В SiO_2

С.Л. Хрипко

*Запорізька державна інженерна академія
вул. Жуковського 70Б, м. Запоріжжя, 69002, Україна*

Досліджувалися люмінесцентні властивості системи $\text{SiO}_2:\text{Si}$, утвореної в інтервалі доз імплантації $^{28}\text{Si}^+$ $10^{15}\text{-}10^{18}\text{см}^{-2}$ та за температур відпалу 1100°C і 1150°C . Падіння інтенсивності фотолюмінесценції при довжинах хвиль 700-900 нм від концентрації Si в твердому розчині $\text{SiO}_2:\text{Si}$ пояснюється збільшенням кількості нанокристалів кремнію та їх коалесценцією при великих дозах, що веде до збільшення розміру нанокристалів.

ВСТУП

Кремній у наш час залишається домінуючим матеріалом електроніки. Він – один із найбільш вивчених матеріалів у природі й другий за розповсюдженістю після кисню. Методи отримання, очищення й обробки кремнію, а також технології створення на його основі інтегральних схем різноманітного призначення зараз добре освоєні. Традиційна електроніка сьогодні впритул наблизилася до власних фізичних меж. Зокрема такі проблеми, як заміна електричних міжз'єднань на оптичні або розробка нового покоління елементів енергонезалежної пам'яті не можуть бути вирішеними без врахування квантово-розмірних ефектів [1-5]. При створенні на базі кремнію ефективних світловипромінювальних приладів в першу чергу постає завдання модифікації його випромінювальних властивостей. Засобом, який дозволяє суттєво покращити ефективність люмінесценції кремнію, є його наноструктурування за допомогою іонної імплантації $^{28}\text{Si}^+$ в шар діоксиду кремнію [6, 7]. Наступні високотемпературні відпали ініціюють зародження кристалів та їх зростання. В межах планарної технології можливо реалізувати різні варіанти застосування кремнієвих нанокристалів у сучасних приладах оптоелектроніки: оптичні мікрорезонатори, хвильоводні структури, МОН-діоди, лазери тощо [8-10]. Одним із традиційних методів планарної технології мікроелектроніки, який зараз використовується для формування системи $\text{SiO}_2:\text{Si}$, є іонна імплантація. Цей метод характеризується чистотою, контрольованістю необхідних параметрів (густина струму пучка, час, енергія), відтворюваністю результатів. Глибина імплантації кремнію визначається енергією іонів, яка може змінюватися в межах від одиниць до сотень кілоелектрон-Вольт (кеВ), а кількість імплантованих іонів визначається дозою, яка знаходиться в межах $10^{15}\text{-}10^{18}\text{см}^{-2}$ [11]. Нанокристали кремнію утворюються всередині SiO_2 внаслідок розпаду твердого розчину $\text{SiO}_2:\text{Si}$ при ступені пересичення ≥ 1 ат. % і температурі відпалу $>900^\circ\text{C}$ [12]. Утворення нанокристалів всередині шару SiO_2 під час іонної імплантації з наступним відпалом залежить від таких параметрів, як доза імплантації, температура зразка під час імплантації, температура і тривалість відпалу після імплантації, товщина і хімічний склад шару SiO_2 тощо.

МЕТА РОБОТИ

Визначення та пояснення закономірностей змінювання люмінесцентних властивостей системи $\text{SiO}_2:\text{Si}$, яка містить у шарі SiO_2 надлишковий кремній, введений за допомогою іонної імплантації $^{28}\text{Si}^+$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

Для проведення досліджень були використані пластини монокристалічного кремнію, вирощеного за методом Чохральського. Вони мали діаметр 100 мм, кристалографічну орієнтацією поверхні (100), були леговані фосфором для отримання *n*-провідності і питомого опору 1,5 Ом·см. Термічне оксидування виконувалось у дифузійній односторонній системі СДОМ-3/100-004 при температурі 1000°C в циклі “сухий-вологий-сухий” кисень. Отримані півки термічного SiO₂ мали товщину 400 нм. Імплантація іонів ²⁸Si⁺ здійснювалася в установці для іонної імплантації УЛІ.П-200 з енергією 120 кеВ та набором доз у межах 10¹⁶ – 10¹⁸ см⁻². Після імплантації пластини з різними дозами піддавались одноразовому відпалу в атмосфері азоту при температурах 1000°C та 1150°C протягом 1,5 годин.

Вимірювання спектрів стаціонарної фотолюмінесценції здійснювалися при кімнатній температурі під час збудження світлом від аргонного лазера на довжині хвилі 488 нм. Потужність лазерного випромінювання не перевищувала 50 мВт. Спектри реєструвалися за допомогою монохроматора МДР-23. Як фотоприймач під час реєстрації фотолюмінесценції в діапазоні довжин хвиль 600-1000 нм використовувався фотопомножувач ФЭУ-62.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис.1 і рис.2 наведені спектри фотолюмінесценції зразків для температур відпалу 1100°C та 1150°C і доз імплантації іонів кремнію в діапазоні від 10¹⁶-10¹⁸ см⁻². Вони мають симетричний вигляд, а їх максимуми розміщені в межах довжин хвиль 740-870 нм (1,42-1,67 еВ). Максимальна інтенсивність фотолюмінесценції спостерігається у випадку використання меншої дози імплантації при температурі відпалу 1100°C. Така поведінка кривих може бути пояснена тим, що збільшення дози імплантації Si⁺ до 10¹⁷см⁻² (тобто ступеня пересичення до 10 ат.%) сприяє зростанню кількості нанокристалів кремнію. За даними роботи [13] відповідне зростання кількості нанокристалів кремнію відбувається при зберіганні їх характерних розмірів (близько 2,7-3,0 нм). Подальше збільшення характерних розмірів нанокристалів кремнію (>3,0 нм), при дозах імплантації Si⁺, які перевищують 10¹⁷см⁻², може здійснюватися під час їх об'єднання у більші конгломерати. Це веде до збільшення часу спаду фотолюмінесценції. Що стосується спектральних залежностей фотолюмінесценції при температурі 1150°C (рис.2), то максимальна кількість нанокристалів кремнію в SiO₂ спостерігається при дозі імплантації 5·10¹⁶ см⁻², тобто при ступені пересичення 5 ат.%. Короткохвильове зміщення піка фотолюмінесценції у зв'язку з зростанням на 50°C температури відпалу зразків після імплантації іонів кремнію пояснюється зменшенням розмірів нанокристалів. За більш високої температури, внаслідок прискорення процесів дифузії Si, який активніше витрачається на утворення нанокристалів Si, зменшується його розчинна кількість. За даними роботи [14], атоми кремнію, що дифундують утворюють двохатомні комплекси, які стають зародками нанокристалів Si. Дозові залежності інтенсивності фотолюмінесценції системи SiO₂:Si для різних температур відпалу показані на рис.3(а, б).

Відповідна поведінка інтенсивності фотолюмінесценції обговорювалася раніше в роботах, де були надані пояснення щодо зростання кількості нанокристалів кремнію на першій ділянці дозової залежності [15] та їх механічне зімкнення на другій [16]. Ці результати знаходяться у відповідності з результатами проведеного чисельного моделювання у роботі [17]. Для аналізу процесів зростання нанокристалів при фазовому переході I роду у пересиченому твердому розчині нами були зроблені такі

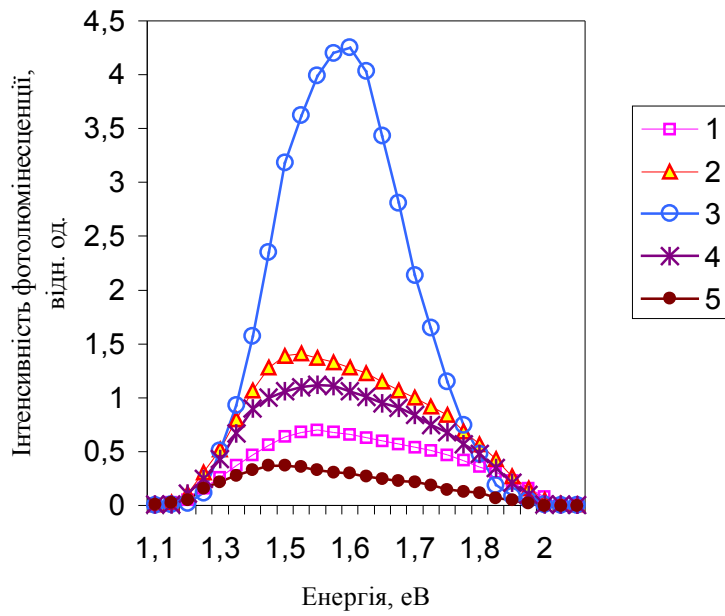


Рисунок 1 – Спектри фотолюмінесценції зразків $\text{SiO}_2:\text{Si}$, отриманих за різними дозами імплантації іонів Si^+ : 1) $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, 2) $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, 3) $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, 4) $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, 5) 10^{18} см^{-2} . Температура відпалу після імплантації становила 1100°C

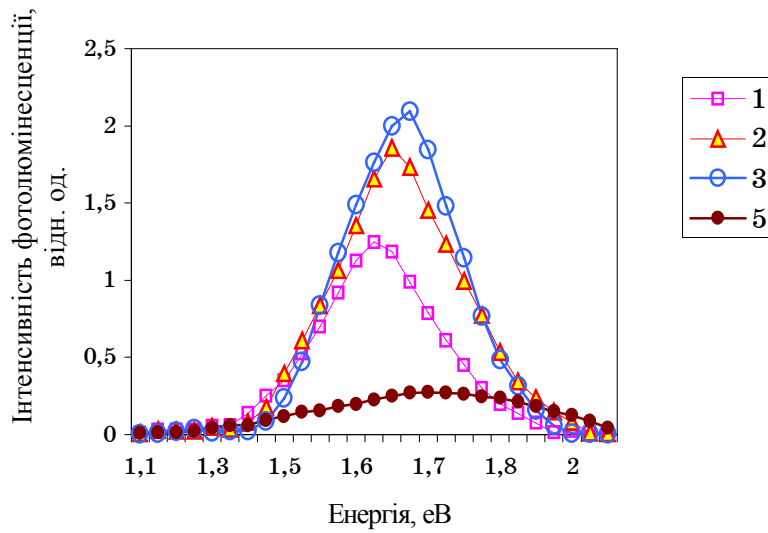


Рисунок 2 – Спектри фотолюмінесценції зразків $\text{SiO}_2:\text{Si}$, отриманих за різними дозами імплантації іонів Si^+ : 1) 10^{17} см^{-2} , 2) $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, 3) $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, 5) 10^{16} см^{-2} . Температура відпалу після імплантації становила 1150°C

припущення [18]: процес утворення нанокристалів гомогенний; процес утворення нанокристалів відбувається в області лімітації дифузії; зростають нанокристали у вигляді сферичних утворень з радіусом r ; просторовий розподіл утворень описується законом Пуассона; зростання двох або більше сферичних зародків (коалесценція) має місце при відстані між їх центрами, меншій $2l_{dif}$ (подвійна довжина дифузії); внесок у фотолюмінісценцію дають нанокристали відповідно до темпу випромінювальної рекомбінації.

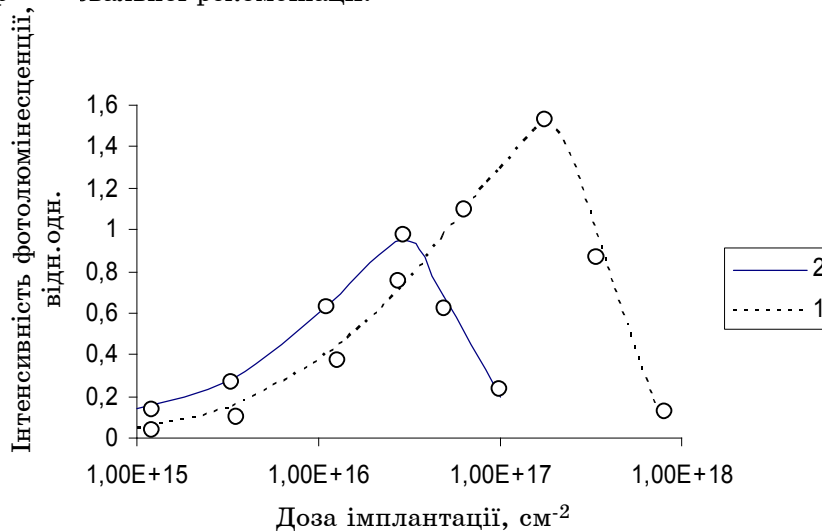


Рисунок 3 – Дозові залежності інтенсивності фотолюмінісценції системи $SiO_2:Si$ для різних температур відпалу: а) $T = 1100^{\circ}C$, б) $T = 1150^{\circ}C$. Точками позначені експериментальні результати

На перших стадіях конденсації зародки знаходяться у метастабільній рівновазі, тобто процеси відриву та приєднання атомів до зародку здійснюються незалежно від інших зародків на ділянці з розмірами $l_{dif} = (Dt)^{1/2}$, де D – коефіцієнт поверхневої дифузії атомів, t – час дифузії [19]. Темп зародкоутворення прямо пропорційний імовірності зіткнення дифундуючих атомів і експоненційно залежний від температури відпалу (T_{an}) та енергії зв'язку між сусідніми атомами (E_c). Кількість центрів зародкоутворення, одержаних за умов відпалу

$$N_c = 8\pi r_c n_s^2 t_{an} D \exp\left(-\frac{E_b}{kT_{an}}\right), \quad (1)$$

де $r_c \approx r$ – радіус сфери захоплення атомів кремнію; n_s – концентрація надлишкового кремнію імплантованого в кристал; $t_{an} \approx t$ – час відпалу.

З урахуванням відомої залежності [20] $n_s = \frac{\Phi^2}{d^2}$, де Φ – доза імплантації; $d = R_p + \Delta R_p$ – товщина шару; R_p – середній проекційний пробіг; ΔR_p – страгглінг іонів, можна рівняння (1) переписати у вигляді:

$$N_c = 8\pi r_c \frac{\Phi^2}{d^2} t_{an} D \exp\left(-\frac{E_b}{kT_{an}}\right), \quad (2)$$

З виразу (2) випливає, що зі зростанням дози імплантації кремнію відстань між центрами нуклеації зменшується, а кількість конгломератів, які беруть участь у коалесценції, збільшується. Таким чином, утворюються більш великі нанокристали, які дають менший внесок у фотолюмінесценцію внаслідок меншої ймовірності випромінювальної рекомбінації. Це веде до падіння фотолюмінесценції при великих дозах. Для пошуку залежності інтенсивності фотолюмінесценції від дози імплантації $^{28}\text{Si}^+$ та температур відпалу умовно розподілимо об'єм кристала, який піддавався імплантації, на прямокутні комірки, в яких розташовані утворення кремнію, що знаходяться в межах дифузійних сфер з об'ємом

$$V_{dif} = \frac{4}{3} \pi (Dt_{an})^{3/2}. \quad (3)$$

Загальна кількість таких комірок становитиме

$$N_k = \left[\frac{4}{3} \pi (Dt_{an})^{3/2} \right]^{-1}. \quad (4)$$

З урахуванням рівнянь (2) та (3) середня кількість центрів зародкоутворення на одну комірку буде становити:

$$N_{cir} = N_c \cdot V_{dif} = \frac{32}{3} \pi^2 r_c \frac{\Phi^2}{d^2} t_{an} D \exp\left(-\frac{E_b}{kT_{an}}\right) (Dt_{an})^{3/2}. \quad (5)$$

За допомогою розподілу Пуассона [21] визначимо ймовірність наявності η центрів у межах дифузійної сфери

$$P(\eta, N_{cir}) = (N_{cir}^\eta / \eta!) \exp(-N_{cir}), \quad (6)$$

де $\eta=1,2,3,\dots$. Кількість дифузійних сфер, у яких знаходяться центри, що беруть участь у процесі коалесценції, визначимо як $N_{dif.cir} = N_{cir} \cdot P(\eta)$. Розрахунки часу випромінювальної рекомбінації можна провести через ймовірність електронно-діркової рекомбінації за участю фононів у другому порядку теорії збурень та вирішування рівняння Шредингера для випадку потенціальної ями з нескінченною глибиною [22]

$$\tau^{-1} = \frac{C}{v} \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 \text{cth}\left(\frac{\hbar v}{2kT}\right), \quad (7)$$

де C – параметр, що не залежить від T та r ; v – частота поперечних оптичних фононів з енергією 57,5 меВ; $a_0 = 0,543$ нм – параметр решітки кремнію; T – температура вимірювань. Наші розрахунки в діапазоні температур 0 – 273 К дають значення $\tau^{-1} = 10^5\text{-}10^6$ с $^{-1}$ для розмірів нанокристалів 2-5 нм, що збігається із значеннями у роботі [23]. Розмір нанокристалів, які утворюються під час коалесценції, визначається як $r = r_0 m^{1/3}$, де m кількість утворень з радіусом r_0 у межах дифузійної сфери. Інтенсивність фотолюмінесценції набирає вигляду

$$I \propto N_k \sum_{m=0}^{\infty} P(T_{an}, m, \Phi) \tau^{-1}(m). \quad (8)$$

На експериментальних дозових залежностях інтенсивності фотолюмінесценції (рис.3) для двох температур відпалу 1100 та 1150⁰ C отримуємо: $E_c = 2,31$ eV, $D = 1,9 \cdot 10^{-13} \exp(-0,68/kT_{an})$. Отримані результати збігаються з результатами роботи [24].

ВИСНОВКИ

Експериментально досліджені люмінесцентні властивості системи SiO₂:Si, утвореної в інтервалі доз імплантації ²⁸Si⁺ 10¹⁵ – 10¹⁸ см⁻² за температур відпалу 1100⁰C й 1150⁰C. Немонотонне змінювання інтенсивності квантово-розмірної фотолюмінесценції при 700-900 нм від концентрації Si в твердому розчині SiO₂:Si, на нашу думку, пов'язане зі зростанням концентрації нанокристалів кремнію та їх коалесценцією при великих дозах і супроводжується збільшенням розміру нанокристалів, що призводить до падіння фотолюмінесценції.

Запропонована модель, яка описує залежність інтенсивності фотолюмінесценції від дози імплантації ²⁸Si⁺ і температури відпалу на підставі уявлень про гомогенний розпад пересиченого твердого розчину з урахуванням коалесценції нанокристалів і залежності ймовірності міжзонної випромінювальної рекомбінації у квантових точках кремнію від їх розміру. Отримано задовільний збіг розрахунків з експериментальними залежностями.

SUMMARY

INVESTIGATION ON PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF THE SILICON NANOCRYSTALS IN SiO₂.

Khrypko S.L.

Zaporozhye State Engineering Academy

Photoluminescence properties of system SiO₂:Si, which have been created by implantation ²⁸Si⁺ at various doses 10¹⁵ – 10¹⁸ cm⁻² and by thermal annealing at 1100⁰C and 1150⁰C. The results show that photoluminescence at wavelengths 700-900 nm may be explained increasing quality of silicon nanocrystals and their coalescence at increased doses.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Goodman J.W., Leonberger F.I., Kung S.-Y., Athale R.A. Optical interconnections for VLSI systems // Proc. IEEE. – 1984. – V.72. – P.850-856.
2. Bockstaele R., Derluyn J., Sys C., Verstuyft S., Moerman I., Van-Daele P., Baets R. Realization of highly efficient 850 nm top emitting resonant cavity light emitting diodes // Electron. Lett. – 1999. – V.35. – P.1564-1565.
3. Miller D.A.B. Optical interconnected to silicon // IEEE Jour. Select. Topics Quant. Electr. – 2000. – V.6. - №6. – P.1312-1317.
4. Кравченко А.Ф., Овсянко В.Н. Электронные процессы в твердотельных системах пониженной размерности. – Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та. – 2000. – 448с.
5. Воронов С.А., Переверзева Л.П., Поплавко Ю.М. Перспективы технического применения наноструктурных материалов // Электроника и связь. – 2003. - №20. – С.3-9.
6. Shimszu-Iwayama T., Nakao S., Saitoh K. Visible photoluminescence in Si⁺-implanted thermal oxide films on crystalline Si // Appl. Phys. Lett. – 1994. – V.65. – P.1814-1816.
7. Качурин Г.А., Яновская С.Г., Володин В.А., Кеслер В.Г., Лейер А.Ф., Raulat M.-O. О формировании нанокристаллов кремния при отжиге слоев SiO₂, имплантированных ионами Si // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т.36. – №6. – С.685-689.
8. Rong H., Jones R., Liu A., Cohen O., Hak D., Fang A., Panizza M. A continuous-wave Raman silicon laser // Nature. – 2005. – V.433. – P.725-728.
9. Han H.-S., Seo S.-Y., Shin J.H. Optical gain at 1,54 μm in erbium-doped silicon nanocluster sensitized waveguide // Appl. Phys. Lett. – 2001. – V.79. – P.4568-4570.
10. Iacona F., Pacifici D., Irrera A., Miritello M., Franzo G., Priolo F., Sanfilippo D., Di Stefano G., Faliccia P.G. Electroluminescence at 1,54 μm in erbium-doped Si nanoclusters-based devices // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V.81. – P.3242-3244.
11. Wang Y.O., Smirani R., Ross G.G. The effect of implantation dose on the microstructure of silicon nanocrystals // Nanotechnology. – 2005. – V.15. – P.1554-1560.

12. Guha S., Pace M.D., Dunn D.N., Singer I.L. Visible light emission from Si nanocrystals grown by ion implantation and subsequent annealing // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – V.70. – P.1207-1209.
13. Fernandes B.G., Lopez M., Garcia C., Perez-Rodriguez A., Morante J.R., Bonafos C., Carrada M., Claverie A. Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO₂ // *Jour. Appl. Phys.* – 2002. – V.91. – P.798-807.
14. Лейер А.Ф., Сафронов Л.Н., Качурин Г.Ф. Моделирование формирования нанопреципитатов в SiO₂, содержащем избыточный кремний // *Физика и техника полупроводников.* – 1999. – Т.33. – С.389-394.
15. Afanas ev V.V., Stesmans A. Photoionization of silicon particles in SiO₂ // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V.75. - №12. – P.7779-7783.
16. Rinnert H., Vergnat M., Burneau A. Evidsence of light-emitting amorphous silicon clusters confined in a silicon oxide matrix // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V.89. - №1. – P.237-243.
17. Khriachtchev L., Kilpea O., Karirinne S., Keranen J., Lepisto T. Substrate-dependent crystallization and enhancement of vizable photoluminescence in thermal annealing of Si/SiO₂ superlatticts // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. - V.78. - №3. – P.323-325.
18. Barthou C., Duong P.H., Oliver A., Chtang-Wong J.C., Rodrigues-Fernandes L., Crespo-Sosa A., Itoh T., Lavallard P. Silicon nanocryatalls and defects produced by silicon and silicon-and-gold implantation an silica // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V.93. - №12. – P.10110-10113.
19. Garcia C., Garrido B., Pellegrino P., Ferre R., Moreno J.A., Morante J.R., Pavasi L., Cazzanelli M. // Size dependence of lifetime and absorption cross section of Si nanocrystals embedded in SiO₂ // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V.82. - №10. – P.1595-1597.
20. Wang Y.Q., Smirani R., Ross G.G. The effect of implantation dose of the microstructure of silicon nanocrystals in SiO₂ // *Nanotechnology.* – 2004. – V.15. – P.1554-1560.
21. De la Torre J., Souifi A., Poncet A., Bremond J., Guillot G., Garrido B., Morante J.R. Ground ans first excited ststes observed in silicon nanocrystals by phonocurrent technicue // *Sol.-St. Electronics.* – 2005. – V.49. - №7. – P.1112-1117.
22. Лифшиц И.М., Слезов В.В. О кинетике распада пересыщенных твердых растворов // *ЖЭТФ.*– 1958. - Т.35. – Вып.2. - №8. – С.479-492.
23. Amans D., Guillois O., Ledoux G., Porterat D., Reynaud C. Influence of light intensity on the photoluminescence of silicon nanostructures // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V.91. - №8. – P.5334-5340.
24. Zacharias M., Blasing J., Veit P., Tsybeskov K., Hirschman K., Fauchet P.M. Thermal crystallization of amorphous Si/SiO₂ superlattices // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V.74. – №18. – P.2614-2616.

Хрипко С.Л., канд. фіз.-мат. наук, доцент,
Запорізька ДІА, м. Запоріжжя

Надійшла до редакції 29 жовтня 2007 р.