

УДК 535.015

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ВИДИМОМ СПЕКТРАЛЬНОМ ДИАПАЗОНЕ ПЛЁНОК SiO₂, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ In⁺ И As⁺

© И. Е. Тыщенко¹, Ч. Сы^{1,2}, С. Г. Черкова¹, В. П. Попов¹

¹Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13

²Новосибирский государственный университет,
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: tys@isp.nsc.ru

Исследована фотолюминесценция в видимом спектральном диапазоне при комнатной температуре плёнок SiO₂, имплантированных ионами In⁺ и As⁺ в зависимости от энергии ионов As⁺, температуры последующего отжига и длины волны возбуждающего излучения. Использовались ионы As⁺ с энергиями 40, 80 или 135 кэВ и ионы In⁺ с энергией 50 кэВ, при которых соотношение средних проективных пробегов ионов R_p^{As}/R_p^{In} составляло 1, 2 или 3 соответственно. Последующий отжиг проводился при температуре 900 и 1100 °С. Спектры фотолюминесценции возбуждались излучением лазера с длинами волн λ_{ex} = 442 и 473 нм. В спектрах фотолюминесценции при возбуждении с λ_{ex} = 473 нм наблюдался пик 550 нм, энергетическое положение которого смещалось к 520–530 нм при λ_{ex} = 442 нм. Увеличение соотношения R_p^{As}/R_p^{In} сопровождалось уменьшением интенсивности фотолюминесценции, а также изменением соотношения интенсивности пиков в зависимости от температуры отжига. Наблюдаемый эффект обсуждается с точки зрения рекомбинации электронов и дырок в нанокристаллах InAs.

Ключевые слова: ионная имплантация, SiO₂, InAs, нанокристаллы, фотолюминесценция.

DOI: 10.15372/AUT20240106

EDN: LFEOOZ

Введение. Диоксид кремния является основным диэлектриком современной кремниевой технологии. Главным его преимуществом является высокое качество границы раздела Si/SiO₂. Это обеспечивает низкую плотность поверхностных состояний и, как следствие, большую крутизну вольт-амперных характеристик, что позволяет использовать плёнки SiO₂ в качестве подзатворного диэлектрика в приборах на основе структур металл—диэлектрик—полупроводник. Модифицирование механических, оптических и электрических свойств SiO₂ привлекает всё большее внимание исследователей с целью расширения области его применения в фотовольтаике, а также при создании биосенсоров на основе ионно-чувствительных полевых транзисторов [1–6]. Модифицирование свойств SiO₂ с помощью внедрения наночастиц с высокой диэлектрической проницаемостью рассматривается как один из путей расширения области его применения в электронике [7–11]. Наибольший интерес с этой точки зрения представляют наночастицы соединений A₃B₅.

Успешные попытки создания нанокристаллов A₃B₅ в структурах на основе кремния были предприняты методами радиочастотного распыления [7, 9, 10] и ионно-лучевого синтеза [12–19]. Метод ионно-лучевого синтеза является наиболее перспективным, благодаря его совместимости с современной кремниевой технологией. Кроме этого, в отличие, например, от метода радиочастотного осаждения, в нём используются плёнки термически выращенного SiO₂, которые не изменяют своей плотности в процессе синтеза наночастиц и сохраняют высокое качество границы раздела с кремниевой подложкой. В наших преды-

дущих работах мы установили условия взаимодействия атомов In и As и формирования нанокристаллов InAs в плёнках SiO₂ при ионно-лучевом синтезе [20, 21].

Целью данной работы является выявление основных закономерностей эмиссии света плёнок SiO₂, имплантированных ионами In⁺ и As⁺ в условиях ионного синтеза нанокристаллов InAs, в видимом спектральном диапазоне при комнатной температуре.

Методика экспериментов. Плёнки SiO₂ толщиной около 280 нм были выращены термически в атмосфере влажного кислорода при температуре 1100 °С на монокристаллических подложках кремния с ориентацией (100) марки КДБ-7. Толщина SiO₂ контролировалась методом спектральной эллипсометрии. Затем плёнки SiO₂ были имплантированы сначала ионами As⁺ с энергиями 40, 80 или 135 кэВ соответствующими дозами $6 \cdot 10^{15}$, $9 \cdot 10^{15}$ или $1 \cdot 10^{16}$ см⁻², а затем ионами In⁺ с энергией 50 кэВ дозой $4 \cdot 10^{15}$ см⁻². При использованных энергиях ионов соотношение средних проективных пробегов ионов As⁺ и In⁺ R_p^{As}/R_p^{In} составляло 1, 2 или 3 соответственно. Концентрация имплантированных атомов на глубине средних пробегов ионов была $\sim 1,5\text{--}2$ ат.%. Последующий отжиг проводился в потоке паров N₂ при $T = 900\text{--}1100$ °С в течение 30 мин. Выбранный температурный режим соответствует условиям формирования фазы InAs в SiO₂ [20, 21]. Перед отжигом слои SiO₂ были покрыты плёнкой Si₃N₄. Спектры фотолуминесценции (ФЛ) возбуждались при комнатной температуре излучением лазера с длинами волн 442 и 473 нм. Распределение атомов In и As до и после отжига исследовалось методом спектрометрии резерфордского обратного рассеяния (РОР). В качестве зондирующего пучка использовались ионы He⁺ с энергией 1,7 МэВ в режиме максимального отклонения от направления каналирования (random). Профили атомов индия и мышьяка рассчитывались из спектров РОР с помощью программы RUMP.

Фотолуминесценция в интервале длин волн 450–850 нм возбуждалась при комнатной температуре излучением твердотельного лазера с длинами волн 442 и 473 нм. Регистрация спектров проводилась с использованием спектрометра CDL-1.

Результаты и обсуждение. Исследование атомных профилей в зависимости от температуры отжига показало, что атомы мышьяка остаются практически неподвижными вплоть до температуры отжига 1000 °С. Заметная диффузия As наблюдается лишь при $T = 1100$ °С.

Диффузия атомов In, наоборот, демонстрирует сильную зависимость как от температуры отжига, так и от наличия атомов As. На рис. 1 показаны профили атомов In в плёнках SiO₂, имплантированных ионами As⁺ с энергией 40 (рис. 1, а), 80 (рис. 1, б) и 135 кэВ (рис. 1, в) до и после отжига при температурах 900 и 1100 °С

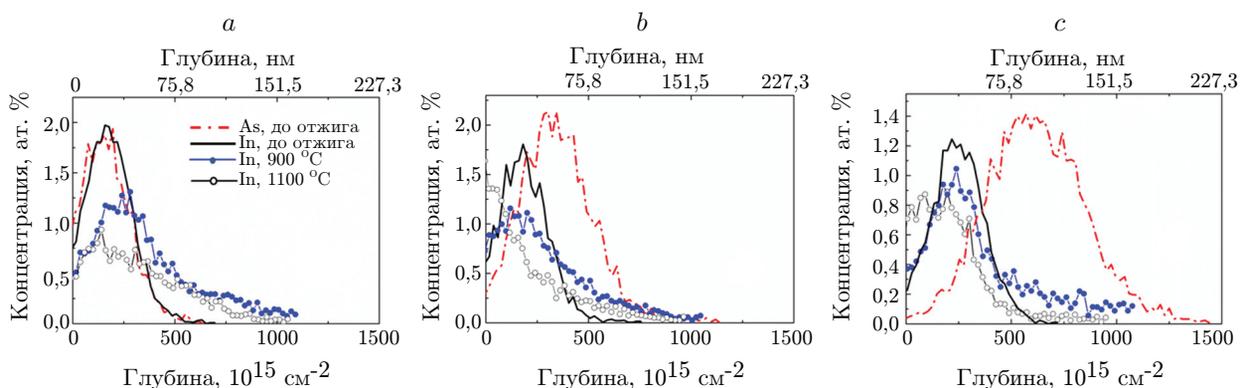


Рис. 1. Профили As и In в плёнках SiO₂, имплантированных ионами As⁺ с энергиями 40 (а), 80 (б) и 135 кэВ (в) до и после отжига при температурах 900 и 1100 °С

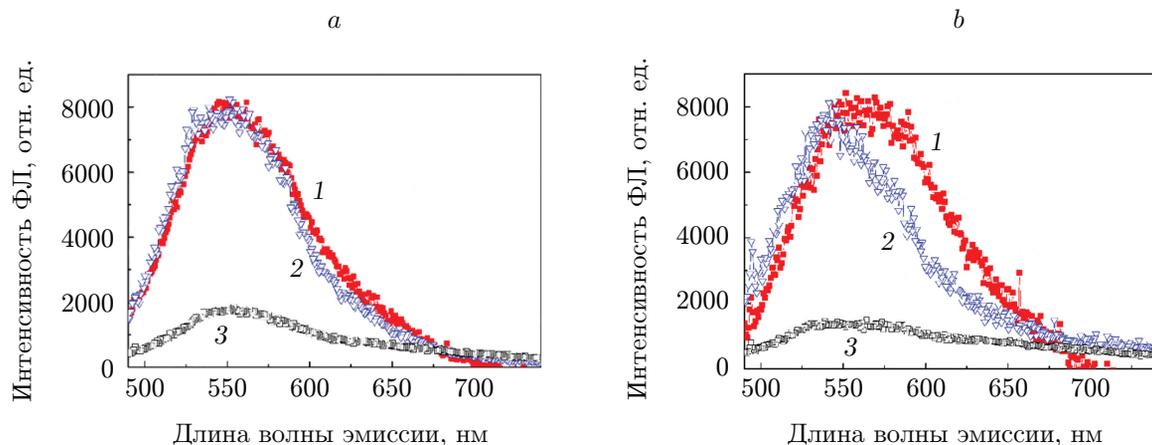


Рис. 2. Спектры ФЛ плёнок SiO_2 , имплантированных ионами As^+ с энергиями 40 (1), 80 (2) и 135 кэВ (3) и ионами In^+ с энергией 50 кэВ, после отжига при температуре 900 (а) и 1100 °С (b), возбуждаемые излучением лазера с длиной волны 473 нм

и 135 кэВ (рис. 1, c) до и после отжига при температурах 900 и 1100 °С, а также профили имплантированных атомов As. Из рис. 1 видно, что после отжига при $T = 900$ °С атомы In диффундируют вглубь плёнки SiO_2 независимо от пространственного распределения атомов As. Увеличение температуры отжига до 1100 °С сопровождается смещением максимума распределения In к поверхности в том случае, когда максимум распределения атомов As находился глубже максимума распределения In. При этом наблюдалось уменьшение интегральной концентрации In, обусловленное его испарением из образца. Когда же профили атомов In и As совпадали, заметного смещения атомов In к поверхности не наблюдалось, хотя небольшое уменьшение его интегральной концентрации также происходило.

На рис. 2, a представлены спектры ФЛ плёнок, имплантированных ионами As^+ с энергиями 40, 80 и 135 кэВ и ионами In^+ с энергией 50 кэВ, после отжига при температуре 900 °С, возбуждаемые излучением лазера с длиной волны 473 нм. Из рис. 2, a видно, что в спектрах всех трёх типов образцов доминирует широкая полоса ФЛ с максимумом около 550 нм. Однако интенсивность этой полосы зависит от энергии ионов As^+ . Для энергий ионов As^+ 40 и 80 кэВ спектры ФЛ практически совпадают. Увеличение энергии ионов As^+ до 135 кэВ сопровождается падением интенсивности ФЛ в 5 раз.

Повышение температуры отжига до 1100 °С (рис. 2, b) привело к небольшому уширению полосы ФЛ и смещению её максимума к 562 нм в образцах, имплантированных ионами As^+ с энергией 40 кэВ. Для образцов, имплантированных ионами As^+ с энергией 80 кэВ, наоборот, увеличение T привело к затуханию ФЛ в длинноволновой области спектра и смещению максимума ФЛ от ~ 550 к ~ 540 нм. Практически полное затухание ФЛ наблюдалось в спектрах образцов, имплантированных ионами As^+ с энергией 135 кэВ.

На рис. 3 представлены спектры ФЛ, возбуждаемые излучением лазера с длиной волны 442 нм от образцов, имплантированных ионами As^+ с энергиями 40, 80 и 135 кэВ и ионами In^+ с энергией 50 кэВ, после отжига при температуре 900 °С. Как видно из рис. 3, уменьшение длины волны возбуждающего излучения сопровождается коротковолновым смещением максимума полосы ФЛ во всех трёх типах образцов. Наибольший сдвиг ФЛ наблюдается в образцах, имплантированных ионами As^+ с наименьшей энергией, и составляет ~ 30 нм. В образцах, имплантированных ионами As^+ с энергиями 80 и 135 кэВ, величина сдвига была около ~ 15 –20 нм.

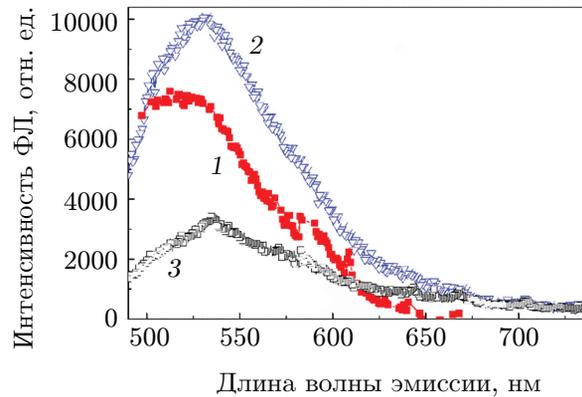


Рис. 3. Спектры ФЛ плёнок SiO_2 , имплантированных ионами As^+ с энергиями 40 (1), 80 (2) и 135 кэВ (3) и ионами In^+ с энергией 50 кэВ, после отжига при температуре 900 °С, возбуждаемые излучением лазера с длиной волны 442 нм

В SiO_2 полосы ФЛ, наблюдаемые в видимом спектральном диапазоне при комнатной температуре, часто ассоциируются с дефектами, обусловленными недостатком кислорода [22]. К таким дефектам относятся дважды координированные атомы кремния (Si_2^0 , или $=\text{Si}:$), трёхкоординированные атомы кремния, или кислородные вакансии $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$, дивакансии Si .

Часто выделить полосу, присущую одному типу дефектов, весьма затруднительно. Однако полосы ФЛ, обусловленные излучательными переходами между уровнями дефектов в SiO_2 , активны после отжига в температурном интервале около 400–600 °С. Именно в этом температурном интервале формируются непарамагнитные центры, излучающие в видимом спектральном диапазоне. При более высоких температурах отжига происходит релаксация матрицы SiO_2 , сопровождающаяся отжигом дефектов и затуханием ФЛ. В наших экспериментах интенсивная ФЛ в видимом спектральном диапазоне наблюдалась в имплантированных образцах, подвергшихся высокотемпературному отжигу. Заметим, что в матрице SiO_2 имплантированные атомы In обычно находятся в положении замещения кремния или в форме одновалентного междоузельного атома. В первом случае они практически неподвижны, а во втором — подвижны и могут мигрировать с энергией активации около 2 эВ. Неподвижная форма индия сохраняется вплоть до высоких температур при условии дефицита кислорода в плёнке. Атомы As в SiO_2 обычно находятся в положении замещения кислорода. В этом состоянии они участвуют в формировании кислородных вакансий типа $\equiv\text{As}^{\cdot}-\text{Si}\equiv$ и остаются неподвижными вплоть до температуры отжига 1100 °С.

В наших экспериментах интенсивность ФЛ зависела не столько от температуры отжига, сколько от относительного пространственного распределения атомов In и As . Интенсивность ФЛ была тем больше, чем больше область перекрытия профилей In и As . Это указывает на то, что природа полосы ФЛ с максимумом ~ 550 нм связана с рекомбинационными центрами, формирующимися в результате взаимодействия атомов In и As . Природа этих центров может быть связана либо с молекулярно-подобными кластерами $\text{In}-\text{As}$ в матрице SiO_2 , либо с нанокристаллами InAs , формирование которых после высокотемпературного отжига наблюдалось нами ранее методами высокоразрешающей электронной микроскопии [20] и комбинационного рассеяния света [21]. Смещение максимума ФЛ в зависимости от температуры отжига и длины волны возбуждения указывает на то, что центры излучательной рекомбинации имеют более сложную структуру уровней, чем простой молекулярно-подобный кластер типа кислородной вакансии, либо наблюдаемые

полосы ФЛ обусловлены не одним, а несколькими центрами излучательной рекомбинации. В научной литературе рассматривалась модель рекомбинации носителей зарядов, захваченных из нанокристалла на уровни дефектов на границе раздела между нанокристаллом и матрицей SiO₂ [23, 24]. Однако эта модель не позволяет объяснить чувствительность спектров ФЛ к длине волны возбуждающего излучения. Этот эффект свидетельствует, скорее, в пользу рекомбинации электронов и дырок, локализованных в объёме наночастиц InAs, которые формируются в процессе отжига. Значения энергии квантования могут быть оценены из спектров ФЛ, используя выражение [25]:

$$E = E_0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu_{ex} R^2}, \quad (1)$$

где $E_0 \cong 0,35$ эВ — ширина запрещённой зоны монокристаллического InAs при 300 К, $\mu_{ex} = m_e m_h / (m_e + m_h)$ — приведённая масса электрон-дырочной пары в InAs, $m_e^* = 0,028 m_0$ — эффективная масса электрона, $m_h^* = 0,33 m_0$ — электронная масса дырки, $m_0 = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг — масса свободного электрона, \hbar — постоянная Планка, R — радиус нанокристалла. Для пика ФЛ 550 нм величина энергии квантования составляет около 1,90 эВ, что соответствует среднему размеру нанокристаллов InAs 1,8 нм. Эти значения несколько меньше размеров нанокристаллов, зарегистрированных методом высокоразрешающей электронной микроскопии в [20]. Однако сила осциллятора, которая определяет вероятность переходов между уровнями квантовой системы, увеличивается по мере уменьшения размера наночастицы. Это означает, что в спектрах ФЛ наиболее эффективными являются именно нанокристаллы с наименьшим радиусом. Тем не менее, несмотря на имеющиеся указания на вклад прямой рекомбинации локализованных в объёме нанокристалла носителей зарядов, механизм излучательной рекомбинации в плёнках SiO₂ с прямозонными нанокристаллами InAs требует дальнейших детальных исследований.

Заключение. Исследованы профили атомов и ФЛ при комнатной температуре в плёнках SiO₂, имплантированных ионами In⁺ и As⁺ в зависимости от температуры отжига. В экспериментах соотношение пробега ионов As⁺ и In⁺ R_p^{As}/R_p^{In} изменялось от 1 до 3. При температурах отжига 900–1100 °С профили атомов In определялись пространственным распределением атомов As. В спектрах ФЛ наблюдалась полоса эмиссии с максимумом около 550 нм при возбуждении с длиной волны 473 нм. Интенсивность ФЛ после отжига при $T = 900$ °С падала в 4–5 раз с увеличением R_p^{As}/R_p^{In} от 1 до 3. Уменьшение длины волны возбуждения ФЛ до 442 нм сопровождалось голубым смещением максимума ФЛ. Смещение максимума ФЛ наблюдалось также при увеличении температуры отжига до 1100 °С. Указанные особенности ФЛ указывают на прямую рекомбинацию электронов и дырок, локализованных в объёме прямозонных нанокристаллов InAs с размерами около 1,8 нм.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект FWGW-2021-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Tiwari S., Rana F., Hanafi H. et al.** A silicon nanocrystals based memory // Appl. Phys. Lett. 1996. **68**, Iss. 10. P. 1377–1379.
2. **Lombardo S., De Salvo B., Gerardi C., Baron T.** Silicon nanocrystal memories // Microelectron. Eng. 2004. **72**, Iss. 1–4. P. 388–394.
3. **Dimitrakis P., Kapetanakis E., Tsoukalas D. et al.** Silicon nanocrystal memory devices obtained by ultra-low-energy ion-beam synthesis // Solid-State Electron. 2004. **48**, Iss. 9. P. 1511–1517.

4. **Saengdee P., Chairiratanakul W., Bunjongpru W. et al.** Surface modification of silicon dioxide, silicon nitride and titanium oxynitride for lactate dehydrogenase immobilization // *Biosens. Bioelectron.* 2015. **67**. P. 134–138.
5. **Majee S., Barshilia D., Banerjee D. et al.** Modification of electrical properties of silicon dioxide through intrinsic nano-patterns // *Mater. Res. Express.* 2018. **5**, N 5. 056403. DOI: 10.1088/2053-1591/aac182.
6. **Zhao Y., Xie G., Zhao J. et al.** Modifying mechanical properties of silicon dioxide using porous graphene: Molecular dynamics simulations // *Mater. Res. Express.* 2021. **8**, N 5. 055012. DOI: 10.1088/2053-1591/ac017b.
7. **Zhu K., Shi J., Zhang L.** Preparation and optical absorption of InSb microcrystallites embedded in SiO₂ thin films // *Solid State Communs.* 1998. **107**, Iss. 2. P. 79–84.
8. **Zu K., Shaoqing Y., Shi J.** Nonlinear Optical Absorption of Glassy Thin Films Containing InSb Nanocrystals // *Chinese Phys. Lett.* 2001. **18**, Iss. 6. P. 779–781.
9. **Zhu K., Shi J., Wei Y., Zhang L.** Preparation of InSb nanocrystals embedded in SiO₂ thin films // *Chinese Sci. Bulletin.* 1998. **43**, Iss. 19. P. 1610–1615.
10. **Chen D., Li C., Zhu Z., Fan J., Wei S.** Interface effect of InSb quantum dots embedded in SiO₂ matrix // *Phys. Rev. B.* 2005. **72**, Iss. 7. 075341.
11. **Zukowski P., Koltunowicz T. N., Czarnacka K. et al.** Carrier transport and dielectric permittivity of SiO₂ films containing ion-beam synthesized InSb nanocrystals // *Journ. Alloys and Compounds.* 2020. **846**. 156482.
12. **Madakson P., Ganin E., Karasinski J.** As⁺ and Ga⁺ implantation and the formation of buried GaAs layers in silicon // *Journ. Appl. Phys.* 1990. **67**, Iss. 9. P. 4053–4059.
13. **White C. W., Budai J. D., Zhu J. G. et al.** GaAs nanocrystals formed by sequential ion implantation // *Journ. Appl. Phys.* 1996. **79**, Iss. 4. P. 1876–1880.
14. **Weng X., Clarke S. J., Ye W. et al.** Evolution of structural and optical properties of ion-beam synthesized GaAsN nanostructures // *Journ. Appl. Phys.* 2002. **92**, Iss. 7. P. 4012–4018.
15. **Komarov F. F., Mil'chanin O. V., Vlasukova L. A. et al.** Ion-beam synthesis of InAs nanocrystals in crystalline silicon // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2010. **74**, N 2. P. 252–255.
16. **Prucnal S., Turek M., Drozdziel A. et al.** Formation of InAs quantum dots in silicon by sequential ion implantation and flash lamp annealing // *Appl. Phys. B.* 2010. **101**, N 1. P. 315–319.
17. **Komarov F., Vlasukova L., Milchanin O. et al.** Ion-beam synthesis and characterization of narrow-gap A³B⁵ nanocrystals in Si: Effect of implantation and annealing regimes // *Mater. Sci. and Eng. B.* 2013. **178**, Iss. 18. P. 1169–1177.
18. **Tyschenko I., Zhang R., Volodin V., Popov V.** Ion-beam synthesis of InSb nanocrystals at the Si/SiO₂ interface // *Mater. Lett.* 2022. **306**. 131027.
19. **Vlasukova L., Komarov F., Makhavikou M. et al.** Effects of swift heavy ion irradiation on the InAs and Zn-based nanoparticles ion-beam synthesized in silica // *Vacuum.* 2023. **208**. 111697.
20. **Tyschenko I., Voelskow M., Cherkov A.** Effect of SiO₂ surface conditions on the diffusion and interaction of co-implanted In and As atoms // *Journ. Non-Cryst. Solids.* 2021. **553**. P. 1004–1010.
21. **Tyschenko I., Si Z., Volodin V. et al.** Enhanced InAs phase formation in the In⁺- and As⁺-implanted SiO₂ films covered with Si₃N₄ layers // *Mater. Lett.* 2023. **338**. 134041.
22. **Rebohle L., von Borany J., Fröb H., Skorupa W.** Blue photo- and electroluminescence of silicon dioxide layers ion-implanted with group IV elements // *Appl. Phys. B.* 2000. **71**, Iss. 2. P. 131–151.
23. **Godefroo S., Hayne M., Jivanescu M. et al.** Classification and control of the origin of photoluminescence from Si nanocrystals // *Nat. Nanotechnol.* 2008. **3**, Iss. 3. P. 174–178.

24. **Averboukh B., Huber R., Cheah K. W. et al.** Luminescence studies of a Si/SiO₂ superlattice // Journ. Appl. Phys. 2002. **92**, Iss. 7. P. 3564–3568.
25. **Efros A. L., Efros Al. L.** Interband Absorption of Light in a Semiconductor Sphere // Soviet Phys. Semiconductors. 1982. **16**, N 7. P. 772–775.

Поступила в редакцию 22.08.2023

После доработки 30.08.2023

Принята к публикации 30.08.2023
