

ФОРМИРОВАНИЕ ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ В SiO_2 ПРИ ВЫСОКОДОЗНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ОЛОВА

Ф.Ф. Комаров¹⁾, Л.А. Власукова¹⁾, О.В. Мильчанин²⁾, М.А. Моховиков²⁾,
И.Н. Пархоменко¹⁾, E. Wendler³⁾, W. Wesch³⁾

¹⁾Кафедра физической электроники и нанотехнологий, Белорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: komarovf@bsu.by

²⁾Лаборатория элионики, Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Савченко БГУ, ул. Курчатова, 7, 220045 Минск, Беларусь

³⁾Университет им. Ф. Шиллера, Йена, Германия

В работе показано, что имплантация высоких доз олова ($5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$) в слои диоксида кремния и последующая термообработка ($800\text{-}900^\circ\text{C}$) приводят к формированию большого количества излучательных центров, что вызывает сильную фотолюминесценцию при комнатной температуре от данных слоев в области спектра света 1,5-3,5 эВ. В спектрах ФЛ четко выражены 3 полосы с максимумами в областях: 1,6 эВ, 2-2,5 эВ и наиболее интенсивная 3-3,2 эВ. Установлено, что с увеличением дозы имплантации олова и температуры термообработок интенсивность фотолюминесценции в области 3-3,2 эВ существенно возрастает.

Введение

Тонкие слои диоксида кремния, содержащие наноразмерные кристаллические включения, являются в настоящее время перспективным материалом при создании приборов памяти и оптоэлектронных структур с использованием стандартной кремниевой технологии. Уже продемонстрированы приборы памяти с нанокристаллами в качестве элементов накопления заряда, а также светоизлучающие диоды и одно-электронные транзисторы на основе металлических или полупроводниковых наночастиц [1-4]. При использовании в приборах памяти преимуществами металлических нанокристаллов в сравнении с полупроводниковыми являются более высокая плотность состояний вблизи уровня Ферми и более однородные зарядовые характеристики [5,6]. Среди полупроводниковых материалов широкозонные оксиды характеризуются удачной комбинацией высокой проводимости и высокой прозрачности в видимом диапазоне спектра. В частности, диоксид олова (SnO_2), прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3,6 эВ, имеет хорошие перспективы применения в светоизлучающих и лазерных диодах видимого и ультрафиолетового диапазонов электромагнитного спектра [7,8]. Нанокластеры металлического Sn, по данным [9], могут быть использованы и в качестве элементов накопления заряда в приборах памяти. Удобным и полностью совместимым с современной кремниевой технологией методом синтеза нанокластеров в SiO_2 является высокодозная ионная имплантация с последующим отжигом. Имплантация ионов олова в диапазоне доз $(1 - 10) \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ с последующей термообработкой в нейтральной или окисляющей атмосфере использовалась в ряде работ для синтеза нанокластеров олова и его оксидов в кварцевых стеклах или слоях диоксида кремния на кремниевых подложках [10-14]. Отжиг имплантированных оловом слоев диоксида кремния приводит к появлению сильной фото- и электролюминесценции в голубой и ультра-фиолетовой областях спектра, природа которой полностью не установлена.

Экспериментальные условия

Исходные образцы размером $1 \times 1 \text{ см}^2$ вырезались из термически оксидированной пластины кремния (SiO_2/Si). Измеренная методом резерфордского обратного рассеяния (POP) толщина слоя SiO_2 составляла 600 нм. Имплантация ионов олова (200 кэВ, дозы 5×10^{16} и $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$) проводилась при комнатной температуре. Затем образцы отжигались при 800 и 900°C в течение 60 минут на воздухе.

Результаты исследований и их обсуждение

На рисунке 1 представлены моделированный (SRIM [15]) и рассчитанные из экспериментальных спектров POP профили распределения внедренных атомов Sn в образце, имплантированном дозой $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Компьютерное моделирование имплантационного профиля дает положение максимума концентрации олова на глубине 100 нм. В сравнении с результатом моделирования экспериментально определенные концентрационные профили олова и для образца сразу после имплантации, и для образца, отожженного при 800°C , сдвинуты на 75 нм ближе к поверхности (до глубины 25 нм). Рассчитанная (SRIM) толщина распыленного слоя SiO_2 при имплантации олова дозой $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ составляет ≈ 45 нм, что меньше полученной нами величины сдвига к поверхности экспериментальных профилей (75 нм). Оцененные из экспериментальных профилей потери внедренной примеси в ходе имплантации составили около 10% в сравнении с дозой $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Заметных потерь примеси после отжига не происходит, однако в отожженном образце в области концентраций олова менее 5 ат.% наблюдается диффузионный «хвост» вглубь матрицы до глубины ≈ 350 нм, а также заметная диффузия олова к поверхности образцов.

Результаты ПЭМ исследований представлены на рисунке 2. Отжиг образцов, имплантированных дозой $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, приводит к формированию большого количества кластеров, отчетливо видимых на ПЭМ-изображениях. По нашему мнению, эти кластеры можно связать с выделением фазы металлического $\beta\text{-Sn}$. Это предположение под-

тверждается данными РОР. В спектрах РОР от образцов после отжига не было замечено характерных ступенек в области пиков олова и кислорода, что могло бы говорить о формировании фаз оксидов олова.

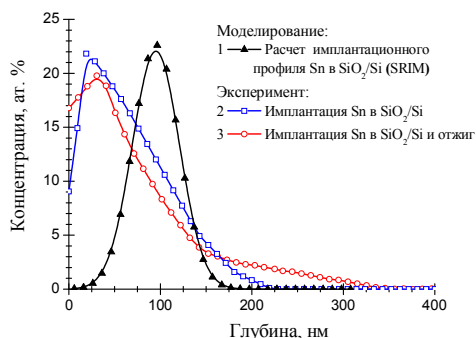


Рис. 1. Расчетный (1) (SRIM-2011) и экспериментальные профили олова в структуре SiO_2/Si после имплантации (2) (200 кэВ, $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$) и термообработки (3) (800 °С, 60 минут)

Как видно из рисунка 2в, имплантация дозой $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и термообработка при 800°C приводят к формированию в матрице диоксида кремния преципитатов размером $38 \pm 5 \text{ нм}$, плотность которых составляет $\approx 9 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$. При температурах отжига 900°C наблюдается незначительное увеличение среднего размера преципитатов. В этом случае (рис. 2д), вокруг преципитатов заметны области серого контраста. По оценкам, количество (доза) олова, входящего в состав преципитатов, составляет приблизительно половину имплантированной примеси. Таким образом, хотя отжиг и приводит к преципитации примеси, практически половина внедренного олова либо остается растворенным в матрице, либо находится в виде очень мелких кластеров, которые не обнаруживаются методом ПЭМ.

Термообработка образцов, имплантированных дозой $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, также приводит к формированию преципитатов со средним размером около 30 нм (рис. 2г и 2е). Это несколько меньше в сравнении с преципитатами, наблюдавшимися после отжига образцов, имплантированных дозой $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Плотность преципитатов в «высокодозных» образцах больше в сравнении с имплантацией при меньшей дозе. Отметим, что доля олова, находящегося в преципитатах, сравнима для двух доз. Таким образом, в случае имплантации высокой дозой ($1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$), даже после отжига при 900°C, доля олова, растворенного в матрице, гораздо больше той части олова, которая входит в преципитаты.

Следует отметить интересную особенность, наблюдаемую на ПЭМ-микрофотографиях «высокодозных» образцов после отжига. Наряду с преципитацией олова отжиг приводит к появлению специфического контраста изображений в виде изогнутых чередующихся светлых и темных полос шириной $\approx 150 \text{ нм}$, причем контрастность полос растет с увеличением температуры отжига. Для однозначной интерпретации наблюдаемого эффекта необходимы дополнительные исследова-

ния с использованием комплекса структурных методик.

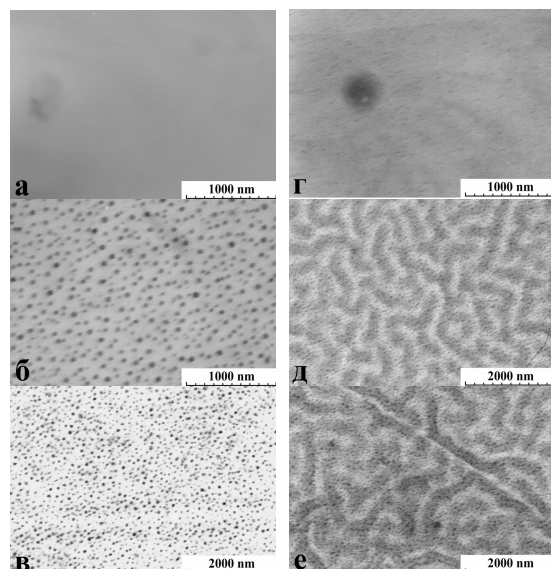


Рис. 2. Светлопольные ПЭМ микрофотографии распределения размеров нанокластеров Sn (200 кэВ, $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (а, б, в) и $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (г, д, е)) в $\text{SiO}_2(600 \text{ нм})/\text{Si}$ без отжига (а, г), после отжига при 800°C в течение 60 мин (б, д), после отжига при 900°C в течение 60 мин (в, е).

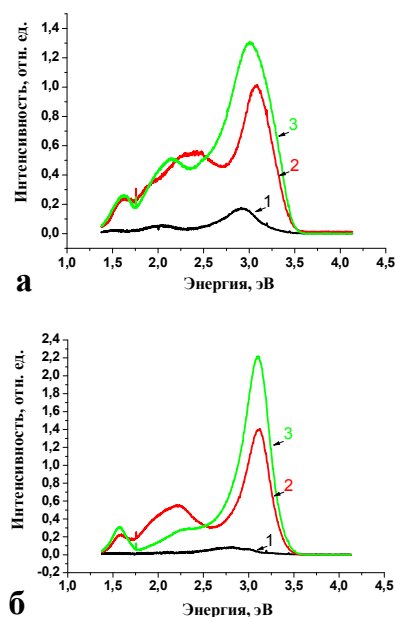


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов $\text{SiO}_2(600 \text{ нм})/\text{Si}$, имплантированных ионами олова при дозах $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (а) и $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (б): 1 – без отжига; 2 – после отжига (800°C, 60 мин на воздухе); 3 – после отжига (900°C, 60 мин на воздухе)

На рис. 3 представлены снятые при 25°C спектры ФЛ образцов после имплантации (кривая 1) и последующих термообработок (кривые 2, 3). В спектрах ФЛ регистрируется широкая полоса в области 1,3 – 3,5 эВ. При отжиге 800°C, 60 мин, но при разных дозах появляются 3 полосы: первая при энергии 3 – 3,1 эВ; вторая с максимумом

при энергии 2.1 – 2,2 эВ; третья в низкоэнергетической области при 1,6 эВ. При более высокотемпературном отжиге (900°C, 60 мин) основной пик незначительно сдвигается в сторону низких энергий, а второй пик становится более пологим. Такое поведение полосы ФЛ, возможно, связано с перестройкой дефектной структуры в SiO₂ при формировании нанокластеров олова.

Зарегистрированные полосы в спектрах КР (не приводятся) свидетельствуют о формировании фаз нестехиометрического диоксида олова (Sn₂O₃, Sn₃O₄) при термообработке (900°C, 60 мин) имплантированных структур. В имплантированных ионами Sn системах SiO₂/Si и образцах после термообработки при 800°C, 60 мин. регистрируются только полосы КР, характерные кремневой подложке.

Заключение

В работе показано, что имплантация высоких доз Sn ($5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$) в слои SiO₂ и последующая термообработка (800-900°C) приводят к формированию большого количества излучательных центров, что вызывает сильную фотoluminesценцию при комнатной температуре в области спектра 1,5-3,5 эВ. В спектрах ФЛ четко выражены 3 полосы с максимумами при 1,6 эВ, 2-2,5 эВ и наиболее интенсивная полоса при 3-3,2 эВ. Установлено, что с увеличением дозы имплантации олова и температуры термообработок интенсивность фотoluminesценции в области 3-3,2 эВ существенно возрастает.

В имплантированных оловом слоях SiO₂ после термообработки методом ПЭМ зарегистрировано формирование мелких нанокластеров, предположительно, фазы металлического олова (β -Sn). В зависимости от дозы имплантации и температуры термообработки размеры нанокластеров меняются, что не приводит к существенным изменениям в спектрах ФЛ.

По нашим оценкам количество Sn в кластерах не превышает 50% для дозы имплантации $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и меньше 25% для дозы $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Остальная примесь растворена в матрице SiO₂. При этом для дозы $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ количество Sn в слое (из данных ПОР) сопоставимо с концентрацией атомов Si. На ПЭМ-микрофотографиях образцов, имплантированных дозой $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, после отжига появляется специфичный контраст изображе-

ния в виде изогнутых чередующихся светлых и темных полос. Мы связываем это с формированием фазы SnO₂, которая формирует собственную случайную слоевую сетку полигранных ячеек (на основе асимметричного строительного блока (SnO₄)⁶⁻, тем самым нарушая 3-х-мерную тетраэдральную структуру ячеек сетки SiO₂. Это должно приводить к появлению большого количества дефектов дефицита кислорода в SiO₂, вплоть до появления микропор.

Список литературы

1. S. Tiwari, F. Rana, H. Hanati, A. Harstein, E. Crabbe, K. Chan. // Appl. Phys. Lett. – 1996. – 68. – P. 1377.
2. H. Latic, J. Linros. // J. Lumin. – 1999. – 80. – P. 263.
3. W. Chen, H. Ahmed. // J. Vac. Sci Technol. – 1997. – B 15. – P. 1402.
4. E. Kapetanakis, P. Normand, D. Tsoukalas, K. Beltsios, J. Stoeemenos, S. Zhang. // J. Van der Berg. Appl. Phys. Lett. – 2000. – 77. – P. 3450.
5. Z. Liu, C. Lee, V. Narayan, G. Pei, E. C. Kan. // IEEE Trans. Electron. Devices – 2002. – 49. – P.1606.
6. Z. Liu, C. Lee, V. Narayan, G. Pei, E. C. Kan. // IEEE Trans. Electron. Devices – 2002. – 49. – P.1614.
7. M. Asif. Khan, M. Shatalov, H. P. Maruska, H. V. Wang, E. Kuotakis. // Jap. J. Appl. Phys., Part 1 – 2005. – 44. – 7191.
8. H. S. Yang, S. Y. Han, Y. W. Heo, K. H. Baik, D. P. Norton, S. J. Pearton, F. Ren, A. Osinski, J. W. Dong, B. Hertog. // Jap. J. Appl. Phys., Part 1, – 2005. – 44 – P. 1702.
9. A. Nalajima, H. Nalao, H. Ueno, T. Fulatsigu, N. Yokoyama. // J. Vac. Sci Technol. – 1999. – B 175 – P.1317.
10. L. Rebohle, J. von Borany, H. Fröb, W. Scorupa. // Appl. Phys. – 2000. – B 71. – P. 131.
11. S. Spiga, R. Mantovan, M. Fanciulli, N. Ferreti, F. Boscherini, F. D'Acapito, B. Schmidt, R. Grötzschell, A. Mücklich. // Phys. Rev. – 2003. – B 68. – 205419.
12. M. Tagliente, V. Bello, G. Pellegrini, G. Mattei, P. Mazzoldi, M. Massaro. // J. Appl. Phys. – 2009. – 106. – 104304.
13. M. Tagliente, V. Bello, G. Pellegrini, G. Mattei, P. Mazzoldi, M. Massaro, D. Carbone. // Nucl. Instrum. Meth. – 2010. – B 268. – 3063.
14. A. F. Zatepin, E. A. Buntov, V. S. Kortov, V. A. Pustovarov, H.-J. Fitting, B. Schmidt, N. V. Gavrilov. // J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques – 2012. – 6. – 668.
15. J. F. Ziegler, J. P. Biersack, M. D. Ziegler. // SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter. SRIM Co. – 2008.

FORMATION OF RADIATIVE CENTERS IN SiO₂ BY TIN HIGH-DOSE IMPLANTATION

F.F. Komarov¹, L.A. Vlasukova¹, O.V. Milchanin², M. Makhavikou²,
I. Parkhomenko¹, E. Wendler³, W. Wesch³

¹Belarusian State University, Nezavisimosti Ave. 4, 220030 Minsk, Belarus, e-mail: komarovf@bsu.by

²Elionics laboratory, Institute of Applied Physics Problems, BSU, 7, Kurchatov street, 220045, Minsk, Belarus

³Friedrich-Schiller-Universität, Max-Wien-Platz 1, D-07743 Jena, Germany

The structural transformations in SiO₂ layers implanted with high fluence of Sn ions have been investigated. It has been found that post-implantation annealing results in the β -Sn precipitation as well as the formation of SnO₂-enriched regions in SiO₂:Sn matrix. The intensive emission in the range of photon energies 1.5 – 3.5 eV is registered for the implanted and annealed samples. We attribute it to the oxygen deficiency centers created in the SiO₂:Sn matrix and at the "nanocluster/SiO₂" interfaces.