

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКЛАСТЕРОВ В СЛОЯХ SiO_2 , ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ Ge И Sn

С.Л. Прокопьев¹⁾, П.И. Гайдук¹⁾, В. Веш²⁾, А.Н. Ларсен³⁾

¹⁾ Белорусский государственный университет, 220030, просп. Независимости, 4, Минск, Беларусь, тел. (+37517) 278-97-00, e-mail: prokopjev@bsu.by

²⁾ Институт физики твердого тела, Йенский университет, Мах-Wien-Platz 1, D-07743, Йена, Германия

³⁾ Институт физики и астрономии, Орхусский университет, DK-8000, Орхус, Дания

Термические слои SiO_2 толщиной 200 нм последовательно имплантировались ионами Ge^+ и Sn^+ . Полученные структуры $\text{SiO}_2(\text{Ge}+\text{Sn})/\text{Si}$ отжигались при 400–900°C в течение 30 мин. С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной дифракции обнаружено, что слои SiO_2 содержат нанокластеры Ge и Sn. Средний размер и плотность нанокластеров варьируются в зависимости от условий термообработки и составляют 10–20 нм и 10^{10} – 10^{11} см⁻³ соответственно. С помощью резерфордовского обратного рассеяния (РОР) показано, что после термообработки при 400–800°C видимого перераспределения Ge и Sn не происходит и только при 900°C имеет место небольшая сегрегация (оттеснение) примесей к границе раздела SiO_2/Si . Спектры катодолюминесценции (КЛ) от структур $\text{SiO}_2(\text{Ge}+\text{Sn})/\text{Si}$ содержат интенсивные пики в синей и красной областях спектра.

Введение

Теоретически предсказано и экспериментально установлено [1, 2], что слои бинарных сплавов $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ обладают прямой запрещенной зоной, ширину которой можно варьировать при изменении состава сплава. В частности, выращенные с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) гомогенные и ненапряженные слои сплавов $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ обладают запрещенной зоной $0.35 < E_g < 0.8$ eV для композиционного состава, соответствующего $0.15 > x > 0$, при этом запрещенная зона является прямой в диапазоне $0.15 > x > 0.035$ [3, 4]. Поэтому логично предположить, что слои сплавов GeSn могут быть интегрированы в традиционную Si технологию для разработки новых светоизлучающих устройств [1–4]. С другой стороны, существуют определенные сложности в формировании сплавов GeSn: большое (~17%) несоответствие постоянных решеток между кристаллическими Ge и Sn, нестабильность алмазоподобной структуры α -Sn, малая величина равновесной растворимости Sn в Ge (менее 0,5 ат. %). В результате Sn оттесняется (сегрегирует) к поверхности, вследствие чего слои $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ нестабильны, а их синтез требует неравновесных условий. В настоящей работе для формирования нанокластеров $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ в слоях SiO_2 применялась двойная имплантация ионов Ge^+ и Sn^+ , поскольку ранее этот метод успешно использован для синтеза неравновесных и пересыщенных структур [5, 6].

Основная часть

Пленки SiO_2 толщиной 200 нм термически выращивались на Si пластинах ориентации (001) в атмосфере сухого кислорода при 1050°C. Затем образцы SiO_2/Si последовательно имплантировались ионами Ge^+ и Sn^+ при комнатной температуре. Энергия имплантируемых ионов ($E_{\text{Ge}}=150$ keV, $E_{\text{Sn}}=220$ keV) выбиралась таким образом, чтобы обеспечить наиболее полное совмещение профилей. Флюенсы имплантируемых ионов выбирались равными $D_{\text{Ge}}=9.3 \times 10^{13}$ см⁻², $D_{\text{Sn}}=8.3 \times 10^{14}$ см⁻². Согласно расчетам с помощью программы TRIM-98, такой режим имплантации позволяет формировать профили распределения атомов Ge и Sn в SiO_2 со средним значением $R_p=100$ нм и

соотношением Ge:Sn=10:1. Таким образом, при постановке эксперимента ожидалось формирование сплава GeSn с композиционным составом $\text{Ge}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$, который соответствует прямой запрещенной зоне $E_g=0.45$ эВ [4]. Для формирования нанокластеров GeSn, а также для удаления радиационных дефектов, сформированных ионной имплантацией, структуры отжигались в печи при 400–900°C в течение 30 мин в среде N_2 . Образцы структур до и после отжига исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной дифракции на микроскопе ЭМ-125 с ускоряющим напряжением 100 кВ. Образцы для ПЭМ утонялись с помощью стандартного метода химического полирования [7]. Профили распределения примесей по глубине исследовались с помощью резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов He^+ с энергией 1.5 МэВ при угле обратного рассеяния 170°. Спектры катодолюминесценции записывались при температуре 77 К с использованием монохроматора МДР-23, оснащенного Ge:Si детектором, охлаждаемым жидким азотом. В качестве источника возбуждения катодолюминесценции использовался электронный луч с энергией электронов 11.8 кэВ и плотностью тока 160 А/см².

На рис. 1 представлены спектры РОР, полученные от образцов, отожженных при высокой температуре. На спектрах отчетливо видны 2 пика в области каналов 350–450, которые соответствуют рассеянию ионов на атомах Ge и Sn. В слоях SiO_2 , имплантированных ионами Ge^+ и Sn^+ и отожженных при температурах 400–800°C в течение 30 мин, не зарегистрировано видимого перераспределения примеси. После отжига при 900°C в течение 30 мин наблюдается лишь слабая диффузия примесей к границе раздела SiO_2/Si . При этом, положение пиков Ge и Sn остается неизменным по сравнению с пиками для образца, не подвергнутого термообработке.

Вместе с тем, отжиг образцов приводит к уменьшению полуширины пиков РОР от Ge и Sn. Такие изменения в форме пиков могут быть связаны с формированием преципитатов Sn и Ge в области максимальной концентрации примесей (на глубине R_p). В отличие от эксперимента по

выращиванию слоев GeSn на монокристаллической подложке, проведенного в [8], нами не обнаружено ни интенсивной сегрегации примесей к поверхности, ни разделения фаз при термообработке вплоть до температуры отжига $\sim 800^\circ\text{C}$. Тем не менее, в случае отжига при 900°C зарегистрирована незначительная сегрегация примесей к поверхности (рис. 1, вставка).

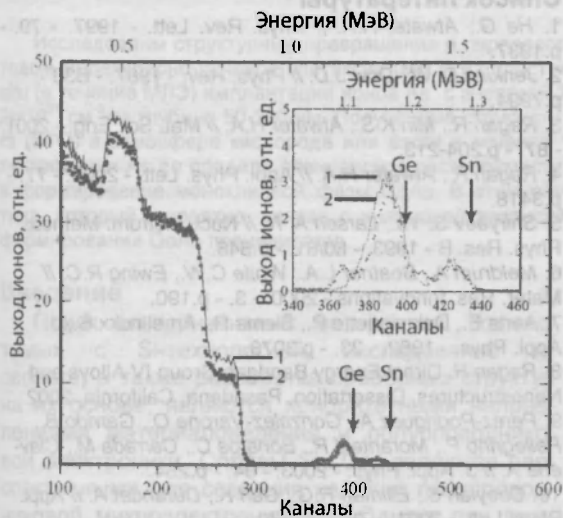


Рис.1. Спектры ROP от имплантированных образцов после отжига в атмосфере сухого азота в течение 30 мин при: 1 - 650°C и 2 - 900°C .

На рис. 2 представлены картины электронной дифракции (рис. 2 (а, в, д)) и темнопольные ПЭМ-изображения (рис. 2 (б, г)), полученные от образцов, отожженных при 400°C – 900°C в течение 30 мин в атмосфере сухого азота. Картины электронной дифракции соответствуют поликристаллической фазе и имеют вид непрерывных окружностей различной интенсивности и контрастности (рис. 2 (а, в, д)), которые обусловлены дифракцией на малых (порядка несколько нанометров) частицах фазы Ge и Sn, инкорпорированных в слой SiO_2 . Из сравнения дифракционных картин следует, что увеличение температуры отжига сопровождается формированием нанокластеров различного фазового состава. Так, отжиг при температуре 650°C приводит к формированию нанокластеров Ge и Sn. Отжиг образцов $\text{SiO}_2(\text{Ge}+\text{Sn})$ при высокой температуре (900°C) приводит к формированию преимущественно фаз Ge и GeSn (рис. 2(д)). Кольца на картине электронной дифракции (рис. 2(д)), по-видимому, принадлежат фазе Ge, поэтому можно предположить, что композиционный состав сплава $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x < 0.1$) близок к Ge, и кристаллическая структура нанокластеров Ge и GeSn одинакова.

На темнопольных ПЭМ-изображениях (рис. 2(б, г)) в планарной геометрии представлена структура образцов после отжига при температурах 400°C и 650°C , соответственно. Следует отметить, что изображение (б) получено в рефлексах дифракционного кольца Sn(111), а изображение (г) – в кольце Ge(111) и, возможно, сплава GeSn. На темном фоне хорошо различимы яркие

точки с небольшим разбросом по размеру. Точки пространственно изолированы друг от друга. Из рис. 2(б) определено, что поверхностная плотность точек $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$, а их средний размер – 10-20 нм. Сравнительный анализ данных ROP и ПЭМ показывает, что точки соответствуют сформировавшимся и выросшим при термообработке нанокластерам GeSn, локализованным в слое SiO_2 . Нанокластеры обладают кристаллической структурой и, как можно судить по контрасту их изображений на темном фоне, имеют существенно отличающийся композиционный состав по сравнению со слоем SiO_2 . Можно заключить, что термообработка пересыщенных слоев $\text{SiO}_2(\text{Ge}+\text{Sn})$ при увеличении температуры от 400°C до 900°C приводит к последовательному формированию Sn, Ge и GeSn нанокластеров с одновременным увеличением их размера.

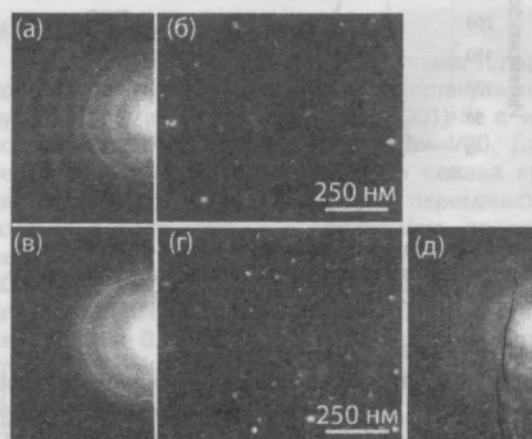


Рис.2. Изображения электронной дифракции (а, в, д) и темнопольные ПЭМ микрофотографии (б, г) образцов, отожженных при 400°C (а, б), 650°C (в, г) и 900°C (д) в течение 30 мин в атмосфере сухого азота

Оптические свойства слоев SiO_2 , имплантированных ионами Ge^+ и Sn^+ и отожженных при 650 – 900°C , исследовались с помощью методов катодoluminesценции (КЛ). На рис. 3 представлено сравнение типичных КЛ-спектров структур после отжига при 650°C и 900°C . На рис. 3 видны интенсивные пики в синей и красной области. Первый пик расположен в области 350-520 нм, а другой – в области 630-680 нм.

Происхождение люминесценции от слоев SiO_2 с различными примесями, а также содержащих нанокластеры, изучалось в литературе [9-16]. Наиболее распространенным объяснением интенсивной люминесценции из слоев $\text{SiO}_2(\text{Ge})$ и $\text{SiO}_2(\text{Sn})$ является возможное присутствие кислородно-обедненных центров (КОЦ) в имплантированных слоях SiO_2 . В частности, считается [11], что люминесценция в фиолетовой области обусловлена КОЦ. Согласно данным Rebohle et al [12], люминесценция вызывается излучательным переходом с нулевого синглетного уровня в триплетное состояние. Предполагается, что переход может иметь место в кислородно-обедненных центрах со структурой $\text{O}_3=\text{Si}-\text{Ge}=\text{O}_3$. Эти центры могут быть получены при использовании оптимального термического отжига для релаксации

дефектов потому, что большинство дефектов, вызванных имплантацией, формируют безызлучательные асимметричные структуры, подобные E-центрам ($O_3=Si^{*}Si=O_3$). Предполагается [11], что пик КЛ, связанный с нанокластерами, может появиться в области 630-680 нм. Однако, роль квантового ограничения как возможного источника КЛ в области 300-380 нм должна быть тщательно исследована, потому что интенсивные пики КЛ детектируются также и в структурах $SiO_2(Ge+Sn)/Si$, не подвергнутых термообработке.

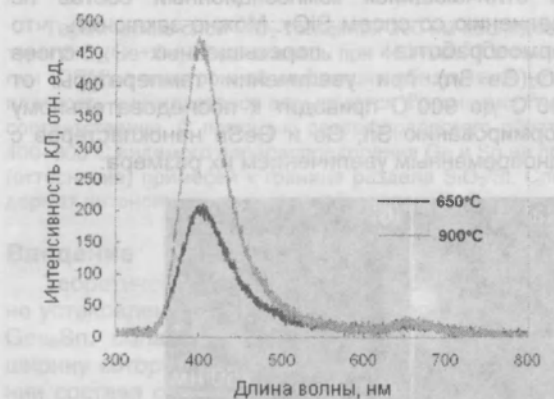


Рис.3. Спектры катодоллюминесценции от образцов, отожженных в атмосфере сухого азота в течение 30 мин при 650°C (черный) и 900°C (серый).

Заключение

Исследовано формирование нанокластеров GeSn в слоях SiO_2/Si после двойной имплантации Ge^+Sn^+ с последующей термообработкой в атмосфере сухого азота. Обнаружено, что размер и плотность нанокластеров зависят от условий термического отжига. Спектры катодоллюминесценции содержат пики в синей и красной области, которые могут быть связаны с присутствием дефектов и нанокластеров в слое $SiO_2(Ge+Sn)$.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Казючицу Н.М. за проведение исследований методом катодоллюминесценции.

Выполнение исследований частично поддержано БРФФИ (грант № T05-020) и грантом НАТО (СВР.EAP.CLG 982384).

Список литературы

1. He G., Atwater H.A. // Phys. Rev. Lett. - 1997. - 79. - p.1937.
2. Jenkins D. W., Dow J.D. // Phys. Rev. - 1987. - B36 - p.7994.
3. Ragan R., Min K.S., Atwater H.A. // Mat. Sci. Eng. - 2001. - 87. - p.204-213.
4. Ragan R., Atwater H.A. // Appl. Phys. Lett. - 2000. - 77. - p.3418.
5. Shiryayev S. Yu., Larsen A. N. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B - 1993. - 80/81. - p.846.
6. Meldrum A., Boatner L.A., White C.W., Ewing R.C. // Mater. Res. Innovations - 2000. - 3. - p.190.
7. Aerts E., Delavignette P., Siems R., Amelinckx S., J. Appl. Phys. - 1962. - 33. - p.3078.
8. Ragan R. Direct Energy Bandgap Group IV Alloys and Nanostructures, Dissertation, Pasadena, California, 2002.
9. Perez-Podriguez A., Gonzalez-Varona O., Garrido B., Pellegrino P., Morante J.R., Bonafos C., Carrada M., Claverie A. // J. Appl. Phys. - 2003. - 94. - p.254.
10. Cheylan S., Elliman R.G., Gaff K., Durandet A. // Appl. Phys. Lett. - 2001. - 78. - p.1670.
11. Lee W.S., Jeong J.Y., Kim H.B., Chae K.H., Whang C.N., Im S., Song J.H. // Appl. Surf. Sci. - 2001. - 169-170. - p.463-467.
12. Rebohle L., von Borany J., Frob H., Skorupa W. // Appl. Phys. B: Lasers Opt. - 2000. - B71. - p.131.
13. Rebohle L. et al // Appl. Phys. - 2000. - B71. - p.131-151.
14. Fujimaki M., Ohki Y., Nishikawa H. // J. Appl. Phys. - 1997. - 81. - p.745.
15. Song H.Z., Bao X.M., Li N.S., Zhang J.Y. // J. Appl. Phys. - 1997. - 82. - p.4028.
16. Rebohle L., von Borany J., Yankov R.A., Skorupa W., Tyschenko I.E., Frob H., Leo K. // Appl. Phys. Lett. - 1997. - 71. - p.2809.

NANO-CLUSTER FORMATION IN Ge+Sn IMPLANTED SiO_2 LAYERS

S.L. Prokoph'eva, P.I. Gaiduka, W. Weschb and A. Nylandsted Larsenc

^a Belarusian State University, prosp. Nezavisimosti 4, 220030 Minsk, Belarus . Phone: (+37517) 278-97-00
e-mail: prokopyev@bsu.by

^b Institut für Festkörperphysik, Jena University, Max-Wien-Platz 1, D-07743 Jena, Germany

^c Institute of Physics and Astronomy, University of Aarhus, DK-8000 Aarhus C, Denmark

Thermally grown, 200 nm thick layers of SiO_2 were double implanted with Ge^+ and Sn^+ ions in turn and the resulting $SiO_2(Ge+Sn)/Si$ structures were annealed at 400–900°C for 30 min. Using transmission electron microscopy (TEM) and electron diffraction, clear evidence is found that the annealed layers of SiO_2 contain Ge and Sn nano-clusters. Depending on the conditions of thermal treatment the average size and the density of the nano-clusters vary within 10-20 nm and 10^{10} – 10^{11} cm⁻² respectively. Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) demonstrated that no visible redistribution of Ge and Sn takes place after thermal treatment at 400-800°C and only slow segregation of dopants at the SiO_2/Si interface occurs at 900°C. The cathodoluminescence (CL) spectra obtained from the $SiO_2(Ge+Sn)/Si$ structures contain intensive peaks in blue and near-infrared regions.