

Одним из направлений развития  $\mathfrak{X}$ -нормальных классов Фиттинга является задача изучения их произведений и решеточных объединений. Мы решаем указанную задачу для случая, когда  $\mathfrak{X} = \mathfrak{S}_\pi$  - классу всех разрешимых  $\pi$ -групп. Такие классы естественно называть  $\pi$ -нормальными.

Решеточным объединением  $\mathfrak{F} \vee \mathfrak{H}$  классов Фиттинга  $\mathfrak{F}$  и  $\mathfrak{H}$  обозначают класс Фиттинга, порожденный объединением классов  $\mathfrak{F}$  и  $\mathfrak{H}$ . Если  $\mathfrak{F} \vee \mathfrak{H}$  является  $\pi$ -нормальным классом Фиттинга, то решеточное объединение  $\mathfrak{F} \vee \mathfrak{H}$  классов  $\mathfrak{F}$  и  $\mathfrak{H}$  назовем  $\pi$ -нормальным.

Пусть  $\emptyset \subset \pi \subseteq P$ . Считаем, что  $\pi$ -нормальный класс Фиттинга  $\mathfrak{F}$  удовлетворяет условию (\*), если для всех классов Фиттинга  $\mathfrak{H}$  решеточное объединение  $\mathfrak{H} \vee \mathfrak{F} = \mathfrak{S}_\pi$ , то класс Фиттинга  $\mathfrak{H}$  является  $\pi$ -нормальным классом Фиттинга.

Построение семейств  $\pi$ -нормальных классов Фиттинга посредством операции « $\vee$ » представляет следующая

**Теорема 1.** Пусть  $\sigma$  и  $\pi$  такие множества простых чисел, что  $\sigma \subseteq \pi$  и  $\sigma' \neq \emptyset$ . Если класс Фиттинга  $\mathfrak{F}$  удовлетворяет условию (\*) и класс Фиттинга  $\mathfrak{X}$  является  $\pi$ -нормальным классом Фиттинга, таким что  $\mathfrak{X} \subseteq \mathfrak{F}$ , то класс Фиттинга  $\mathfrak{X}$  удовлетворяет условию (\*).

**Теорема 2.** Если  $\mathfrak{F}$  и  $\mathfrak{X}$   $\pi$ -нормальные классы Фиттинга, такие что  $\mathfrak{F}$  удовлетворяет условию (\*) и  $\mathfrak{F} \vee \mathfrak{X} = \mathfrak{S}_\pi$ , то класс Фиттинга  $\mathfrak{X}$  не является подклассом Фиттинга решеточного объединения  $(\mathfrak{S}_\pi)_* \vee \mathfrak{Y}$  для класса Фиттинга  $\mathfrak{Y} \subseteq \mathfrak{S}_\pi$ , который не является  $\pi$ -нормальным.

При  $\pi = P$  из теоремы 1 и теоремы 2 следует результат Кусака [2].

#### Литература

1. Bleszenohl D. Gaschütz W. Über normale Schunk und Fittingklassen // Math. Z. – 1970. – Bd. 148, № 1. – S. 1–8.
2. Cusack, E. The join of two Fitting classes /E. Cusack// Math Z. – 1979. – Vol.167. – S.37-47.

©БГУ

## ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ $A^3B^5$ И IV ГРУППЫ В СТРУКТУРАХ $SiO_2/Si$ МЕТОДОМ ВЫСОКОДОЗНОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ И ТЕРМООБРАБОТОК

М.А. МОХОВИКОВ, Ф.Ф. КОМАРОВ

The formation of tin nanoclusters as well as  $A^3B^5$  nanocrystals in  $SiO_2/Si$  matrix using a high-dose implantation technique followed by high-temperature processing was studied. Structure and composition were studied by Rutherford backscattering spectroscopy and plan-view and cross-sectional transmission electron microscopy. In a case of the  $A^3B^5$  nanocrystals formation a broad photoluminescence band with the maximum of 0.99 eV is registered. It has been found that post-implantation annealing results in the  $\beta$ -Sn precipitation as well as the formation of  $SnO_2$ -enriched regions in  $SiO_2:Sn$  matrix. The rest of the impurity is dissolved in the matrix of  $SiO_2$ .

Ключевые слова: нанокластеры, ионная имплантация,  $SiO_2/Si$  структуры

### 1. ВВЕДЕНИЕ

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. 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 [1,2]. 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 [3,4]. Актуальным является рассмотрение нанокластеров узкозонных полупроводников  $A^3B^5$  и металлического Sn в Si и  $SiO_2$ .

Объектом исследования являлись ионно-имплантированные атомы In, As и Sn и их нанокластеры в структурах  $SiO_2/Si$ . Цель работы – исследование процессов формирования нанокристаллов  $A^3B^5$  и IV группы в структурах  $SiO_2/Si$  методом высокодозной ионной имплантации и термообработок, а также регистрация спектров фотолюминесценции и комбинационного рассеяния от образцов с нанокластерами InAs и Sn при различных режимах термообработки.

### 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования использовались кристаллы Si, имплантированные ионами In и As. Первая группа образцов имплантировалась последовательно сначала ионами As при энергии 170

кэВ и с дозой  $3,5 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup>, а потом ионами In при энергии 250 кэВ и с дозой  $2,8 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Имплантация проводилась при температуре 500 °С, для того чтобы предотвратить аморфизацию кремния. Для термообработки использовались быстрые термообработки (БТО) и печной отжиг, которые проводились в диапазоне температур от 800 до 1100 °С. Также объектом исследования были структуры SiO<sub>2</sub>(600 нм)/Si, имплантированные ионами Sn. Исходные образцы размером 1×1 см<sup>2</sup> вырезались из термически оксидированной пластины кремния (SiO<sub>2</sub>/Si). Имплантация ионов олова (200 кэВ, дозы  $5 \times 10^{16}$  и  $1 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup>) проводилась при комнатной температуре. Затем образцы отжигались при 800 и 900 °С в течение 60 минут на воздухе.

Для определения состава примеси использовался метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР) налетающих ионов He<sup>+</sup> с энергиями 2,5 и 1,4 МэВ. Спектры РОР с каналированием использовались для оценки уровня радиационного повреждения имплантированных кремниевых слоев. Структурно-фазовые превращения исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Hitachi H-800 с ускоряющим напряжением 200 кэВ в геометрии «plan-view» и «cross-section». Оптические свойства имплантированных образцов исследовались методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) и фотолюминесценции (ФЛ). Спектры КР получались с использованием дисперсионного спектрометра RAMANOR U-1000 в геометрии обратного рассеяния при возбуждении Nd-лазером с длиной волны 532 нм. Запись спектров КР проводилась при комнатной температуре в интервале волновых чисел от 90 до 600 см<sup>-1</sup>. Для возбуждения ФЛ использовался аргоновый лазер ( $\lambda = 514.5$  нм), спектры образцов, имплантированных ионами In и As, записывались в спектральном интервале (0,7 - 2) эВ при температуре жидкого гелия с использованием решеточного монохроматора с фокусным расстоянием 0,6 м и охлаждаемого InGaAs детектора. Спектры ФЛ для образцов, имплантированных оловом, регистрировались при комнатной температуре в области (1,25 - 4,25 эВ) с использованием дифракционного монохроматора с фокусным расстоянием 0,6 м, охлаждаемого InGaAs детектора и He-Cd лазера ( $\lambda = 325$  нм).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На основании спектров РОР определены концентрационные профили внедренных атомов In и As в Si. Было выявлено, что «горячие» условия имплантации приводят к уширению профилей концентрации In и As (рисунки 1), при этом концентрация имплантированной примеси в пике распределения заметно снижается по сравнению с расчетными данными. За счёт распыления и неравновесной диффузии профили сдвигаются к поверхности. При «горячей» имплантации потеря примеси для In и As составляет примерно 12 процентов. Последующий высокотемпературный отжиг имплантированных образцов приводит к дальнейшему существенному перераспределению атомов концентрации примеси вглубь и к поверхности образца. В ходе термообработки потеря примеси для InAs составила примерно 44 процента.

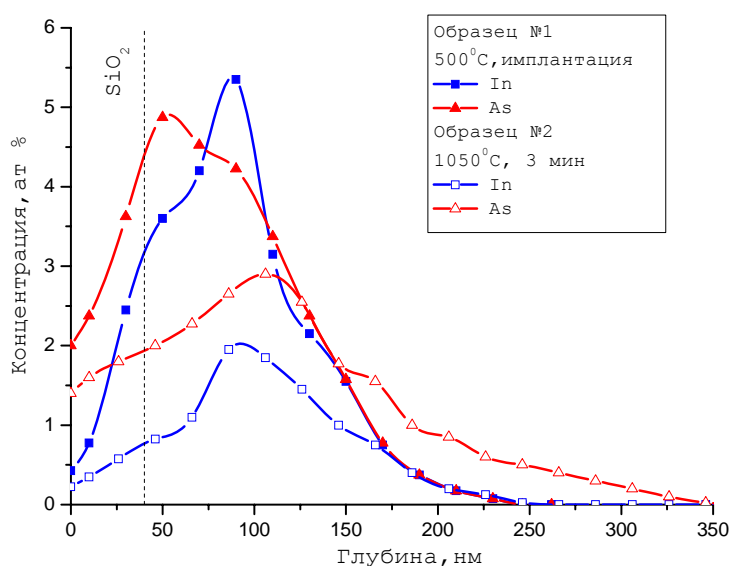


Рис. 1 – Определенные методом РОР профили In и As после «горячей» имплантации (образец 1) и термообработки (образец 2)

На микрофотографиях, полученных методом ПЭМ, после термообработки образцов при температуре 1050°C в течение 3 мин. наблюдаются преципитаты, минимальный размер которых 2–5 нм, а максимальный — около 100 нм. На дифракционных картинах на ПЭМ-микрофотографиях, зарегистрировано существование ряда рефлексов Si с микродвойниками.

В спектре КР образца имплантированного ионами As и In в SiO<sub>2</sub>(40 нм)/Si проявляется один пик при 520 см<sup>-1</sup> соответствующий рассеянию на длинноволновом оптическом фоне центра зоны Бриллюэна в кристаллическом кремнии. Также регистрируются очень слабые сигналы в области частот (200–370) см<sup>-1</sup>. Пик при 223 см<sup>-1</sup> соответствует характеристическому рассеянию на LO-фоне для кристаллического InAs. Кроме пика, характерного InAs, в спектре КР регистрируются два пика при 310 и 366 см<sup>-1</sup>. Мы приписываем их рассеянию на 2TA- и LVM- фонах кристаллического кремния и мышьяка, соответственно.

На *рисунке 2* представлен спектр ФЛ образца, отожженного при 1050°C в течение 3 мин. Спектр представляет собой узкую линию на 1,09 эВ, соответствующую краевой люминесценции на Si, и включает очень интенсивную широкую полосу в области 0,85 – 1,05 эВ. Возникновение такой полосы возможно только в тех случаях, когда идет имплантация вначале легкой (As) и затем тяжелой (In) примесей, в этом случае проявляется излучательная рекомбинация [5]. Широкую полосу в спектре мы связываем с рекомбинацией носителей в нанокристаллах InAs и ее положение определяется квантоворазмерным эффектом (quantum confinement effect).

На *рисунке 3* представлены моделированный (SRIM [6]) и рассчитанные из экспериментальных спектров POP профили распределения внедренных атомов Sn в образце, имплантированным дозой 1×10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>. 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).

Оцененные из экспериментальных профилей потери внедренной примеси в ходе имплантации составили около 10% в сравнении с дозой ионов 1×10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>. 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 показывают, что в имплантированных образцах выделения олова или его соединений либо не обнаруживаются (для дозы 5×10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>), либо с трудом различимы из-за слабого контраста изображений (для дозы 1×10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>). Отжиг образцов, имплантированных дозой ионов 5×10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>, приводит к формированию большого количества кластеров, отчетливо видимых на ПЭМ-изображениях. По нашему мнению, эти кластеры можно связать с выделением фазы металлического β-Sn. Это предположение подтверждается данными POP. В спектрах POP от образцов после отжига не было замечено характерных ступенек в области пиков олова и кислорода, что могло бы говорить о формировании фаз оксидов олова. Имплантация дозой ионов 5×10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> и термообработка при 800°C приводят к формированию в матрице диоксида кремния преципитатов размером 38±5 нм, плотность которых составляет ≈ 9×10<sup>9</sup> см<sup>-2</sup>. При температурах отжига 900 °C наблюдается незначительное увеличение среднего размера преципитатов. В этом случае, вокруг преципитатов заметны области серого контраста. Появление этих областей может свидетельствовать о формировании вокруг кластеров Sn оксидных оболочек, поскольку отжиг проводился на воздухе, то есть в кислородсодержащей среде. 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.

С учетом потерь при имплантации и термообработке количество (доза) олова в матрице SiO<sub>2</sub>, не входящее в состав кластеров фазы β-Sn, составляет (7-8)×10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> для дозы 1×10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> в отличие от (1,5-2)×10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> для дозы 5×10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>. Из данных POP в случае дозы 1×10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> концентрация олова в области максимума достигает ≈ 20 ат.%. Количество атомов олова в этом слое сопоставимо с количеством атомов кремния.

На *рисунке 4* представлены спектры фотолюминесценции, снятые при комнатной температуре. Для образцов после имплантации наблюдаются три полосы люминесценции с максимумами около 2,9 эВ, 2,0 эВ и 1,5 эВ, причем интенсивность этих полос выше для образца с меньшей дозой имплантации. Термообработки (800-900°C) приводят к формированию большого количества излучательных центров, что вызывает сильную фотолюминесценцию при комнатной температуре в области спектра 1,5-3,5 эВ. Интенсивная фотолюминесценция при 3 эВ в слоях SiO<sub>2</sub> с большим содержанием олова связана с излучающими центрами на дефектах дефицита кислорода (нейтральные кислородные дивакансии и моновакансии).

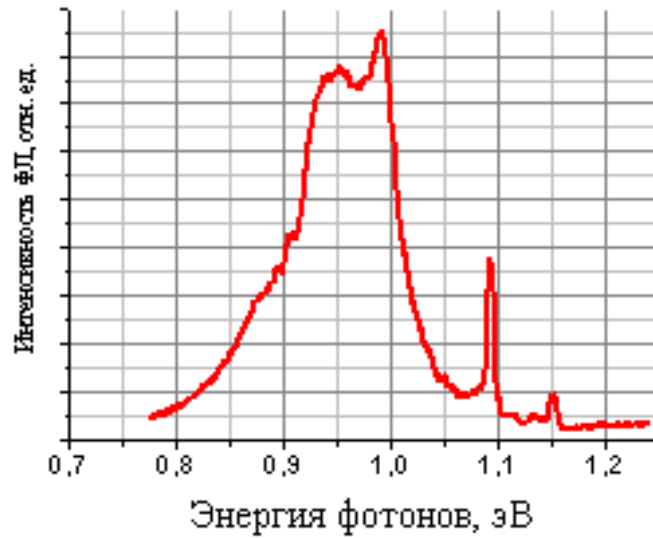


Рис.2 – Снятый при 4,2 К спектр ФЛ образца  $\text{SiO}_2(40 \text{ нм})/\text{Si}$ , имплантированного ионами As и In при  $\text{As}^+ \rightarrow \text{SiO}_2(40 \text{ нм})/\text{Si}$ : 170кэВ,  $3,2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$   $\text{In}^+ \rightarrow \text{SiO}_2(40 \text{ нм})/\text{Si}$ : 250кэВ,  $2,8 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ,  $T_{\text{импл}} = 500^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{обр}} = 1050^\circ\text{C}$ , 3 мин.

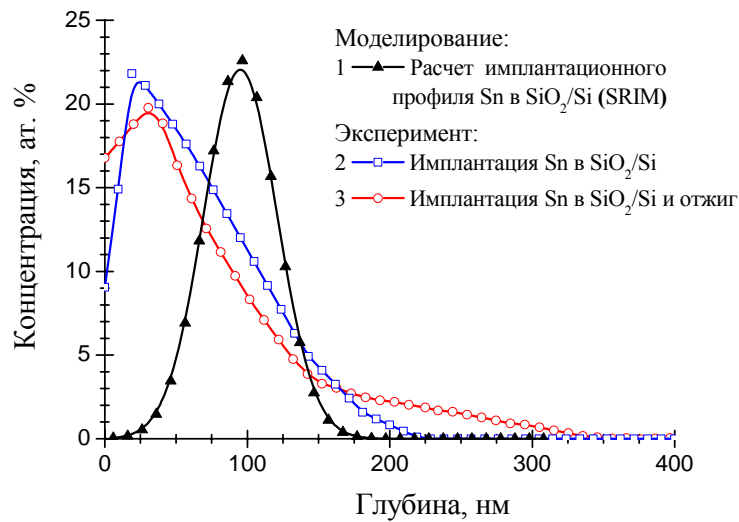


Рис. 3 – Расчетный (1) (SRIM-2011) и экспериментальные профили олова в структуре  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  после имплантации (2) (200 кэВ,  $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) и термообработки (3) ( $800^\circ\text{C}$ , 60 минут)

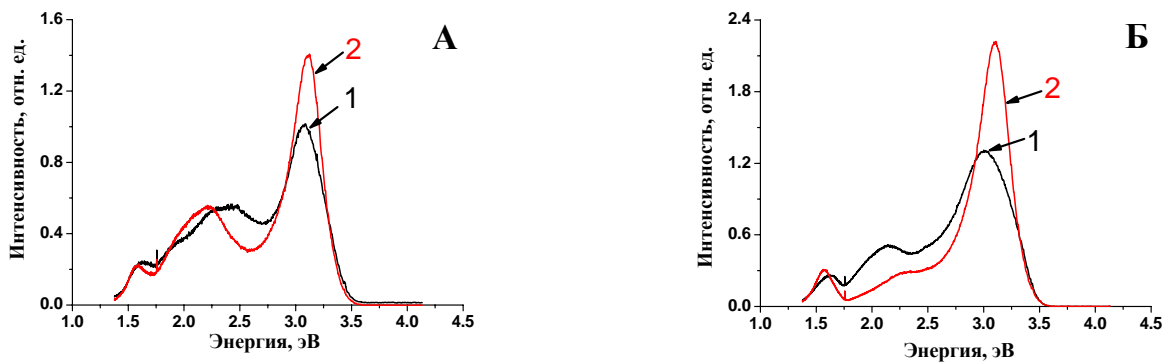


Рис. 4. – Спектры ФЛ образцов, имплантированных ионами Sn с энергией 200 кэВ дозами  $5 \times 10^{16}$  (кривая 1) и  $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (кривая 2). А – после отжига ( $800^\circ\text{C}$ , 60 мин), Б – после отжига ( $900^\circ\text{C}$ , 60 мин)

Кроме полосы в области 3 эВ, мы наблюдали люминесценцию и в более длинноволновой области (1,8 – 2,6 эВ). По нашему мнению, эту полосу можно также приписать излучательному переходу между уровнями  $T_1 \rightarrow S_0$ , но уже связанному с дефектами типа нейтральной кислородной моновакансии (кремний-кремниевая связь  $\equiv Si-Si \equiv$ ) [7].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения исследований было установлено:

1. «Горячие» условия имплантации приводят к «размытию» профилей концентрации внедренных примесей (As и In) и снижению их максимальной концентрации по сравнению с данными моделирования с использованием программы SRIM. В случае имплантации As и In показано, что использование быстрого термического отжига и тонких слоев оксида кремния на Si позволяют существенно снизить потери примеси из-за диффузии через поверхность. Имплантация ионов  $Sn^+$  в  $SiO_2/Si$  и последующие термообработки не сопровождаются сильным перераспределением и потерей примеси за счет диффузии.

2. Методом ПЭМ показано, что высокодозная имплантация ионов  $As^+$  и  $In^+$  с последующим отжигом позволяет формировать в матрице кристаллического кремния нанокластеры с размерами от 5 до 60 нм. Нанокластеры идентифицированы методом КРС как кристаллические преципитаты InAs.

3. В имплантированных оловом слоях  $SiO_2$  после термообработки, методом ПЭМ зарегистрировано формирование мелких нанокластеров, предположительно, фазы металлического олова ( $\beta-Sn$ ).

4. Методом ПЭМ показано, что 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  $SiO_2$ . При этом для дозы  $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  количество Sn в слое (из данных POP) сопоставимо с концентрацией атомов Si. На ПЭМ-микрофотографиях образцов, имплантированных дозой  $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , после отжига появляется специфичный контраст изображения в виде изогнутых чередующихся светлых и темных полос. Мы связываем это с формированием фазы  $SnO_2$ , которая формирует собственную случайную слоевую сетку полигранных ячеек (на основе асимметричного строительного блока  $(SnO_4)^{6-}$ ), тем самым нарушая 3-х-мерную тетраэдральную структуру ячеек сетки  $SiO_2$ . Это должно приводить к появлению большого количества дефектов дефицита кислорода в  $SiO_2$ , вплоть до появления микропор.

5. Имплантация высоких доз Sn ( $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и  $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) в слой  $SiO_2$  и последующая термообработка (800-900°C) приводят к формированию большого количества излучательных центров, что вызывает сильную фотолюминесценцию 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. Интенсивная фотолюминесценция в слоях  $SiO_2$  с большим содержанием олова связана с излучающими центрами на дефектах дефицита кислорода (нейтральные кислородные дивакансии и моновакансии).

6. Для системы (Si + нанокластеры InAs) в спектре низкотемпературной фотолюминесценции регистрируется широкая полоса люминесценции с максимумом 0,99 эВ, положение которой мы связываем с влиянием квантоворазмерного эффекта.

#### Литература

1. Metal nanocrystal memories. I. Device design and fabrication / Z. Liu [et al.] // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2002. – Vol. 49. P. 1606-1613.
2. Metal nanocrystal memories-part II: electrical characteristics / Z. Liu [et al.] // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2002. Vol. 49. P. 1614-1622.
3. III-Nitride UV Devices / M. Asif. Khan [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. 2005. Vol. 44, №10. P. 7191-7206.
4. Fabrication of hybrid n-ZnMgO/n-ZnO/p-AlGaIn/p-GaN light-emitting diodes / H. S. Yang [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. 2005. Vol. 44, №10. P. 7296-7300.
5. Дислокационная люминесценция в кремнии, обусловленная имплантацией ионов кислорода и последующим отжигом / Соболев Н.А. [и др.] // Физика и техника полупроводников. 2007. Том 41, №3. С.295-297.
6. Ziegler J.F. The Stopping and Range of Ions in Solids / J.F. Ziegler [et al.] // New York, Pergamon Press. 1985.
7. Volf. M. B. Chemical Approach to Glass: Glass Science and Technology 7 / M. B. Volf. // Elsevier. 1984. P.412.

©БГУ

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОСЛОЕВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА СТЕКЛЯННЫХ ПОДЛОЖКАХ

*Е.П. МИКИТЧУК, К.В. КОЗАДАЕВ*

Optical spectrums of the nanoparticle arrays on the glass surface are measured and simulated. It is shown, that the shape and position of the peak in the optical spectrum can be controlled by nanoparticles shape, that in turn can be performed by management of the parameters of the laser ablation synthesis procedure

Ключевые слова: наночастицы (НЧ), оптические спектры, плазмонный резонанс