

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫХ НАНОВКЛЮЧЕНИЙ 9R-Si В СТРУКТУРАХ SiO<sub>2</sub>/Si

Д.С. Королев, А.А. Никольская, А.И. Белов,  
А.Н. Михайлов, А.А. Конаков, Д.И. Тетельбаум  
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
пр. Гагарина 23/3, 603022 Нижний Новгород, Россия,  
dmkorolev@phys.unn.ru, alena.nikolskaya.1994@mail.ru, belov@nifti.unn.ru,  
mian@nifti.unn.ru, konakov\_anton@mail.ru, tetelbaum@phys.unn.ru*

Представлены результаты исследования люминесцентных свойств нановключений фазы 9R-Si, синтезированных в структурах SiO<sub>2</sub>/Si в подложке кремния на границе раздела с оксидной пленкой. Изучено влияние толщины пленки SiO<sub>2</sub>, а также дозы облучения ионами Kr<sup>+</sup> на спектры фотолюминесценции. Природа наблюдаемых закономерностей объясняется конкуренцией между факторами, способствующими образованию фазы 9R-Si, и образованием радиационных дефектов, гасящих люминесценцию. Полученные результаты позволяют установить наличие оптимальных условий ионно-лучевого синтеза, обеспечивающих формирование светоизлучающих включений 9R-Si в алмазоподобном кремнии.

**Ключевые слова:** кремний 9R-Si; фотолюминесценция; ионно-лучевой синтез; структуры SiO<sub>2</sub>/Si; аллотропные формы кремния.

## LUMINESCENT PROPERTIES OF ION-SYNTHESIZED 9R-Si NANOINCLUSIONS IN SiO<sub>2</sub>/Si STRUCTURES

Dmitry Korolev, Alena Nikolskaya, Alexey Belov,  
Alexey Mikhaylov, Anton Konakov, David Tetelbaum  
*Lobachevsky state university of Nizhny Novgorod,  
23/3 Gagarina Ave., 603022 Nizhny Novgorod, Russia,  
dmkorolev@phys.unn.ru, alena.nikolskaya.1994@mail.ru, belov@nifti.unn.ru,  
mian@nifti.unn.ru, konakov\_anton@mail.ru, tetelbaum@phys.unn.ru*

The results of investigation of the luminescent properties of 9R-Si phase nanoinclusions synthesized in SiO<sub>2</sub>/Si structures in a silicon substrate near the interface with an oxide film are presented. The effect of the SiO<sub>2</sub> film thickness, as well as the dose of irradiation with Kr<sup>+</sup> ions, on the photoluminescence spectra has been studied. The nature of the observed regularities is explained by the competition between the factors promoting the formation of the 9R-Si phase and the formation of radiation defects that quench the luminescence. The results obtained make it possible to establish optimal conditions for ion-beam synthesis, ensuring the formation of light-emitting 9R-Si inclusions in diamond-like silicon.

**Keywords:** silicon 9R-Si; photoluminescence; ion-beam synthesis; SiO<sub>2</sub>/Si structures; allotropic forms of silicon.

### Введение

Задача придания кремнию светоизлучающих свойств, достаточных для его применения в качестве источника света в интегральных схемах, остается одной из наиболее важных для кремниевой электроники. Несмотря на достаточно активные исследования последних лет, интенсивной люминесценции кремния получено не было. Причиной этому является непрямозонная энергетическая структура традиционной кубической модификации

3C-Si, что ограничивает вероятность излучательных переходов.

Использование других аллотропных форм кремния, в частности, гексагональных, может позволить решить проблему за счет «спрямления» энергетической структуры материала. Было продемонстрировано, что в структурах с гексагональной фазой кремния наблюдается люминесценция, по интенсивности заметно превышающая таковую для кубического кремния [1].

Ранее нами было обнаружено формирование включений фазы 9R-Si в структурах SiO<sub>2</sub>/Si, облученных ионами Kr<sup>+</sup> с последующим высокотемпературным отжигом [2]. Исследование спектров фотолюминесценции таких образцов показало наличие новой линии излучения на длине волны ~ 1240 нм, связанной с формированием включений 9R-Si в кремниевой подложке на границе раздела с пленкой оксида [2, 3]. В данной работе приводятся результаты исследования люминесцентных свойств образцов, содержащих включения фазы 9R-Si, при вариации параметров ионно-лучевого синтеза.

### Материалы и методы исследования

В качестве исходных образцов использовались пластины кремния КЭФ-4.5 (100), на которые методом окисления в сухом кислороде наносился термический оксид с толщинами в диапазоне 50-300 нм. Имплантация ионов Kr<sup>+</sup> проводилась с энергией 80 кэВ и дозами 5·10<sup>15</sup> - 1·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>. Используемые режимы имплантации обеспечивали различное взаимное расположение имплантированного слоя и границы раздела пленка/подложка для образцов с различными толщинами SiO<sub>2</sub>, а также варьируемую концентрацию внедренных атомов и радиационных дефектов. Отжиг образцов проводился в атмосфере осушенного азота при температуре 800 °С (30 мин).

Люминесцентные свойства образцов исследовались при температуре 77 К при возбуждении лазером с длиной волны 408 нм в стандартной схеме с синхронным детектированием.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры ФЛ образцов SiO<sub>2</sub>/Si с различной толщиной пленки, облученных ионами Kr<sup>+</sup> с дозой 5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>, после отжига при 800 °С.

На спектрах ФЛ наблюдается линия с максимумом на длине волны ~ 1240 нм. Как нами было показано ранее из анализа структуры таких образцов, наблюдаемая

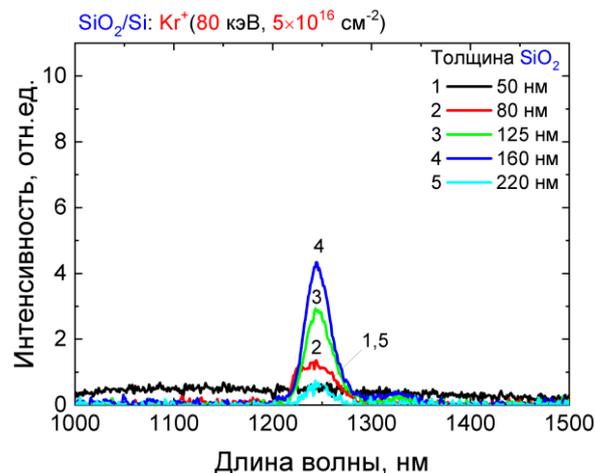


Рис. 1. Спектры ФЛ (77 К) образцов SiO<sub>2</sub>/Si с различной толщиной пленки, облученных Kr<sup>+</sup> (80 кэВ, 5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>), после отжига при 800 °С  
Fig. 1. PL spectra (77 K) of SiO<sub>2</sub>/Si samples with different SiO<sub>2</sub> films thicknesses irradiated with Kr<sup>+</sup> ions (80 keV, 5·10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>) after annealing at 800 °С

люминесценция связана с формированием включений фазы 9R-Si в кремниевой подложке на границе раздела с оксидной пленкой [3]. Разные использованные толщины оксидной пленки, а также вариация дозы имплантации позволяют проанализировать влияние на образование этой фазы как первичных дефектов, так и атомов отдачи кремния и кислорода, проникающих из пленки в подложку.

На рис. 2 приведены сводные зависимости максимальной интенсивности линии при ~ 1240 нм в зависимости от дозы Kr<sup>+</sup> для различных толщин пленок. Видно, что для образцов с разной толщиной пленки закономерности зависимости интенсивности ФЛ от дозы существенно отличаются. Так, для пленок с толщинами 50 и 80 нм наблюдается монотонное гашение ФЛ с ростом дозы. Для пленки 125 нм наблюдается возрастание интенсивности ФЛ до дозы 1·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> с последующим монотонным гашением. Наконец, для пленок толщиной 160 и 220 нм наблюдается немонотонная зависимость с максимумом при дозе 5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>. Эта зависимость может быть обусловлена следующими факторами.

Одним из возможных механизмов формирования светоизлучающей фазы

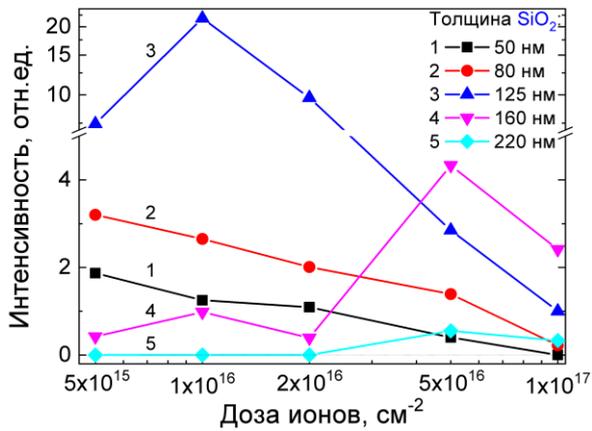


Рис. 2. Зависимость максимума интенсивности ФЛ при ~ 1240 нм от дозы ионов для облученных образцов SiO<sub>2</sub>/Si с различной толщиной оксида  
 Fig. 2. Dependences of the PL intensity maxima at ~ 1240 nm on the ion dose for irradiated SiO<sub>2</sub>/Si samples with different oxide film thicknesses

9R-Si может являться влияние дефектов, которые могут проникать в подложку при имплантации, в частности, в виде атомов отдачи. Этот фактор, очевидно, в наибольшей степени влияет в случае достаточно тонких пленок (50 и 80 нм), поскольку средний проецированный пробег ионов Kr<sup>+</sup> для использованных режимов имплантации составляет ~ 50 нм. Однако, с другой стороны, наряду с участием в формировании включений новой фазы, этот фактор может обуславливать и снижение интенсивности ФЛ с ростом дозы облучения. Для более детального исследования построим зависимость интенсивности ФЛ от параметра *dpa* (количество смещений на атом), который описывает влияние радиационных повреждений на наблюдаемые зависимости интенсивности люминесценции от дозы облучения (рис. 3). Из рисунка видно, что экспериментальные точки не ложатся на одну прямую, что должно быть в случае, если за гашение люминесценции были бы ответственны только радиационные дефекты (в таком случае наблюдалось бы монотонное гашение люминесценции с повышением уровня *dpa*). Таким образом, можно сделать вывод, что данный фактор, несомненно, оказывает влияние на поведение спектров фотолюминесценции, однако процессы формирования включений 9R-Si

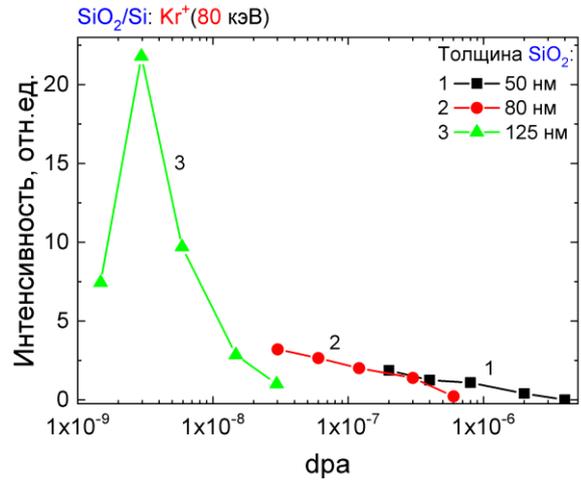


Рис. 3. Зависимость интенсивности ФЛ от *dpa* для облученных Kr<sup>+</sup> образцов SiO<sub>2</sub>/Si с различными дозами имплантации и толщинами оксида  
 Fig. 3. Photoluminescence intensity vs. *dpa* value for Kr<sup>+</sup>-irradiated SiO<sub>2</sub>/Si samples with the different implantation doses and SiO<sub>2</sub> film thicknesses

являются более сложными, и они определяются участием сразу нескольких механизмов.

С другой стороны, как предполагалось нами ранее [2], образование фазы 9R-Si, ответственной за люминесценцию при ~ 1240 нм, происходит за счет релаксации в процессе отжига механических напряжений, возникающих при имплантации ионов, что сопровождается структурным переходом 3C-Si → 9R-Si в приповерхностном слое кремниевой подложки, наблюдаемом на изображениях просвечивающей электронной микроскопии поперечного сечения. Этот фактор вносит основной вклад для образцов с достаточно большой толщиной пленки (125, 160 и 220 нм), для которой перекрытие профилей имплантированных атомов, а, главное, радиационных дефектов, с границей раздела пленка/подложка выражено в гораздо меньшей степени. Закономерности изменения интенсивности ФЛ при ~ 1240 нм в данном случае отличаются от таковых для случая более тонких пленок. Для пленки толщиной 160 нм наблюдается немонотонная зависимость интенсивности ФЛ от дозы ионов Kr<sup>+</sup> с максимумом при дозе 5 · 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>. Такая немонотонность связана с конкурирующим влиянием на интенсив-

ность ФЛ двух факторов – с одной стороны, с ростом дозы увеличиваются механические напряжения, под действием которых происходит фазовый переход в политип 9R-Si, а с другой стороны – увеличивается концентрация дефектов в подложке, которые являются центрами безызлучательной рекомбинации. При меньших толщинах второй фактор преобладает уже при малых дозах, поэтому для них интенсивность монотонно растет с дозой, тогда как при толщине 160 нм он начинает сказываться только при достаточно большой дозе. При слишком большой толщине (220 нм) границы раздела достигает настолько малая доля ионов, что первый фактор становится доминирующим для всех исследованных доз, хотя вследствие удаленности границы раздела от облученного слоя степень фазового перехода в подложке мала – релаксация упругих напряжений происходит в основном в пределах пленки.

### Заключение

Таким образом, в работе было исследовано влияние толщины пленки в структуре SiO<sub>2</sub>/Si, а также дозы облучения ионами Kr<sup>+</sup> на фотолюминесценцию на длине волны ~ 1240 нм, которая связана с образованием фазы 9R-Si в кремниевой подложке на границе раздела с пленкой SiO<sub>2</sub>. Продемонстрировано, что люминесцентные свойства образцов определяются взаимным расположением профилей распределения внедренных ионов и радиационных дефектов, и границей раздела пленки

с подложкой. Поведение интенсивности фотолюминесценции в образцах с синтезированной фазой 9R-Si определяется конкуренцией между процессами образования фазы 9R-Si в подложке кремния при отжиге в результате релаксации механических напряжений, возникающих в структуре SiO<sub>2</sub>/Si при имплантации ионов Kr<sup>+</sup>, а также внесением радиационных дефектов в процессе имплантации, служащих центрами безызлучательной рекомбинации. При этом существует оптимальный интервал толщин и доз, для которых данный эффект выражен в наибольшей степени.

### Благодарности

Исследование выполнено при поддержке гранта Президента РФ (МК-4092.2021.1.2), а также при частичной поддержке РФФИ (проект 20-32-90204).

### Библиографические ссылки/ References

1. Fabbri F., Rotunno E., Lazzarini L., Fukata N., Salviati G. Visible and Infra-red Light Emission in Boron-Doped Wurtzite Silicon Nanowires. *Scientific Reports* 2014; 4: 3603.
2. Nikolskaya A.A., Korolev D.S., Mikhaylov A.N., Belov A.I., Sushkov A.A., Krivulin N.O. et al. Light-emitting 9R-Si phase formed by Kr<sup>+</sup> ion implantation into SiO<sub>2</sub>/Si substrate. *Applied Physics Letters* 2018; 113(18): 182103.
3. Nikolskaya A.A., Korolev D.S., Mikhaylov A.N., Konakov A.A., Belov A.I., Marychev M.O. et al. Photoluminescence of silicon at 1235 nm produced by irradiation of SiO<sub>2</sub>/Si with Kr<sup>+</sup> ions and subsequent high-temperature annealing. *Surface and Coatings Technology* 2020; 386: 125496.