

## Фото- и электролюминесценция слоев SiO<sub>2</sub>, имплантированных высокими дозами ионов олова

И. А. Романов<sup>1</sup>, Ф. Ф. Комаров<sup>2,3</sup>, Л. А. Власукова<sup>1</sup>, И. Н. Пархоменко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь;

*e-mail: romivan@bsu.by*

<sup>2</sup>Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь;

<sup>3</sup>Научно-исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

Светоизлучающие структуры на базе кремния изготовлены методом имплантации ионов олова с энергией 80 кэВ и дозами  $1 \times 10^{17}$ ,  $5 \times 10^{16}$  и  $2,5 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> в термически выращенные слои SiO<sub>2</sub> с последующей термообработкой при 900 °С. В спектрах фото- и электролюминесценции сформированных структур доминирует полоса в фиолетовой области спектра с максимумом при 3,2 эВ, которая приписывается люминесценции нановключений SnO<sub>2</sub>. Увеличение дозы имплантации приводит к уменьшению интенсивности этой полосы на спектрах фото- и электролюминесценции. Этот эффект объясняется увеличением центров безызлучательной рекомбинации с ростом дозы имплантации. Кроме того, спектры фотолюминесценции характеризуются полосой в диапазоне 1,7 – 2,5 эВ, интенсивность которой уменьшается после пропускания заряда через образцы. Обсуждается природа люминесценции.

**Ключевые слова:** оксид кремния, оксид олова, ионная имплантация, фотолюминесценция, электролюминесценция

### Введение

На протяжении многих лет ученых привлекает идея создания светоизлучающих структур на основе кремния, которые в перспективе позволят реализовать оптическую систему передачи данных в интегральных схемах. Известно, что чистый оксид кремния, получаемый методами термического окисления, химического или физического осаждения обладает дефектной люминесценцией с очень низким квантовым выходом [1]. Одним из способов повышения эффективности свечения SiO<sub>2</sub> является создание в оксиде кремния люминесцентных центров путем имплантации ионов различного типа: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Sn<sup>+</sup>, Zn<sup>+</sup>, Se<sup>+</sup>. В механизмах излучательной рекомбинации могут участвовать как сами имплантированные атомы (Ce, Tb) так и их соединения в виде наноразмерных включений (SnO<sub>2</sub>, ZnO, InSb). Применение метода фотолюминесценции (ФЛ) позволяет детально исследовать процессы излучательной рекомбинации и зонную структуру наноразмерных включений. Однако электролюминесценция (ЭЛ) является наиболее важным методом исследования для технологических применений. Для получения ЭЛ приборной структуры требуется нанесение электрического контакта, обладающего высокой прозрачностью в исследуемом диапазоне длин волн. Применение электролита в качестве прозрачного контакта к излучающему слою позволяет реализовать более высокие напряжения пробоя по сравнению с твердотельными контактами, такими как Si, ITO, ZnO.

Оксид кремния, имплантированный высокими дозами ионов олова и прошедший термообработку, обладает интенсивной фотолюминесценцией в фиолетовой области спектра [2]. Люминесценция в этой области приписывается излучению нанокристаллов SnO<sub>2</sub>, которые образуются в матрице SiO<sub>2</sub> в процессе отжига образцов [2]. Наличие нанокристаллов SnO<sub>2</sub> в матрице оксида кремния подтверждается исследованиями структуры имплантированных слоев методами просвечивающей электронной микроскопии, электронной и рентгеновской дифракциями [2, 3].

Цель работы – исследовать влияние дозы имплантации и пропускания через образцы заряда на люминесцентные свойства пленок SiO<sub>2</sub>, имплантированных ионами олова и прошедших высокотемпературную термообработку.

## 1. Материалы и методы исследования

Для создания светоизлучающих структур в термически выращенный на кремнии *p*-типа SiO<sub>2</sub> толщиной 130 нм проводилась имплантация ионов Sn<sup>+</sup> с энергией 80 кэВ и дозами 1×10<sup>17</sup>, 5×10<sup>16</sup> и 2,5×10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup>. Для увеличения интенсивности люминесценции имплантированные образцы отжигались при температуре 900 °С в течение часа на воздухе. Спектры ФЛ и ЭЛ регистрировались при комнатной температуре с использованием монохроматора МДР-23 и детектора ФЭУ-100. Для возбуждения ФЛ применялся He–Cd лазер с энергией квантов 3,81 эВ. Для исследования влияния пропущенного через образцы заряда на люминесцентные свойства и получения ЭЛ в качестве прозрачного контакта к излучающему слою использовался 1М водный раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Регистрация спектров ЭЛ проводилась в гальваностатическом режиме при положительном смещении подложки.

## 2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a* представлены спектры ФЛ имплантированных и отожженных образцов. Все спектры характеризуются наличием фиолетовой полосы с максимумом при 3,2 эВ и красно-зеленой полосы в диапазоне 1,7 – 2,5 эВ. Интенсивность этих полос уменьшается с увеличением дозы имплантации. Природу полосы ФЛ с максимумом при 3,2 эВ можно приписать краевой эмиссии нанокристаллов SnO<sub>2</sub>, а также объяснить рекомбинацией электронов, локализованных на кислородных вакансиях вблизи зоны проводимости с дырками из валентной зоны SnO<sub>2</sub> [2, 3]. Кислородные вакансии являются наиболее распространенными дефектами в наноструктурированном SnO<sub>2</sub>. Люминесценцию в красно-зеленой области приписывают излучательной рекомбинации с участием глубоких уровней в SnO<sub>2</sub>, которые могут быть образованы такими дефектами как оборванные связи, междоузлия олова или кислородные вакансии [2].

Известно, что высокодозная ионная имплантация приводит к образованию множества дефектов в имплантируемом слое, которые могут являться центрами безызлучательной рекомбинации. Уменьшение интенсивности ФЛ во всем регистрируемом диапазоне по мере увеличения дозы имплантации можно объяснить образованием центров тушения ФЛ как в матрице SiO<sub>2</sub> так и в самих наноразмерных включениях SnO<sub>2</sub>. При возбуждении электронов на уровни, находящиеся вблизи зоны проводимости SnO<sub>2</sub>, может происходить переход электронов с этих уровней на уровни дефектов в SiO<sub>2</sub> с последующей безызлучательной рекомбинацией в оксиде кремния – механизм внешнего тушения люминесценции. С другой стороны, электроны из зоны проводимости наноразмерных включений SnO<sub>2</sub> могут переходить на уровни, локализованные вблизи середины запрещенной зоны SnO<sub>2</sub>, с излучением фононов или фотонов и последующей рекомбинацией с дырками из валентной зоны SnO<sub>2</sub>.

Для оценки стабильности излучающих центров измерены спектры ФЛ после пропускания через образцы заряда величиной 0,35 Кл/см<sup>2</sup> (рис. 1, *б*). Для образцов, имплантированных дозами 5×10<sup>16</sup> и 2,5×10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup>, пропускание заряда приводит к увеличению интенсивности полос ФЛ с максимумами при 3,2 эВ в ~2,3 раза, в то время как интенсивность полос в красно-зеленой области значительно уменьшается. Эффект перераспределения интенсивности полос ФЛ после пропускания заряда можно объяснить уменьшением концентрации центров тушения люминесценции в фиолетовой области спектра. Предполагаем, что ФЛ в диапазоне 1,7 – 2,5 эВ является следствием перехода электронов с уровней кислородных вакансий, локализованных вблизи зоны проводимости наноразмерных включений SnO<sub>2</sub>, на уровни дефектов, расположенных в середине запрещенной зоны SnO<sub>2</sub> и последующей рекомбинацией их с дырками из валентной зоны. В этом случае уменьшение концентрации таких дефектов после пропускания через образцы заряда приводит к уменьшению интенсивности

люминесценции в диапазоне 1,7 – 2,5 эВ и увеличению интенсивности полосы в фиолетовой области спектра.

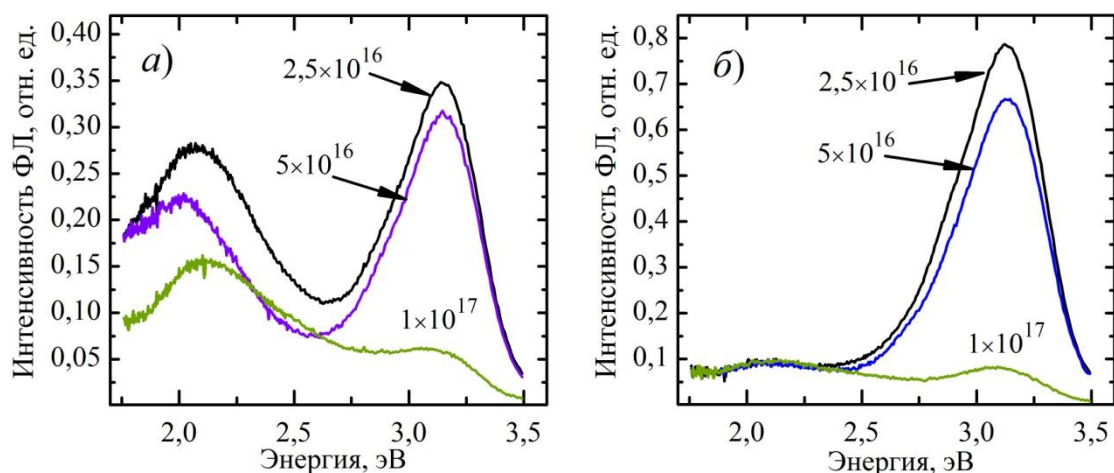


Рис. 1. – Спектры фотолюминесценции образцов  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , имплантированных различными дозами  $\text{Sn}^+$  и отожженных при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  до (а) и после (б) пропускания заряда величиной  $0,35\text{ Кл/см}^2$ .

Спектры ЭЛ, представленные на рис. 2, измерены при протекании через образцы тока с плотностью  $50\text{ мкА/см}^2$ . Поскольку существует хорошая корреляция между фиолетовыми полосами в спектрах ФЛ и ЭЛ, предполагаем, что ЭЛ имплантированных слоев, обусловлена теми же центрами свечения, что и ФЛ. Электролюминесценции в диапазоне 1,7 – 2,5 эВ не обнаружено. Это объясняется тем, что инжекция электронов и дырок в зону проводимости и валентную зону  $\text{SnO}_2$  из матрицы оксида кремния приводит к созданию высокой плотности носителей на этих уровнях, которая может значительно превышать плотность состояний вблизи середины запрещенной зоны.

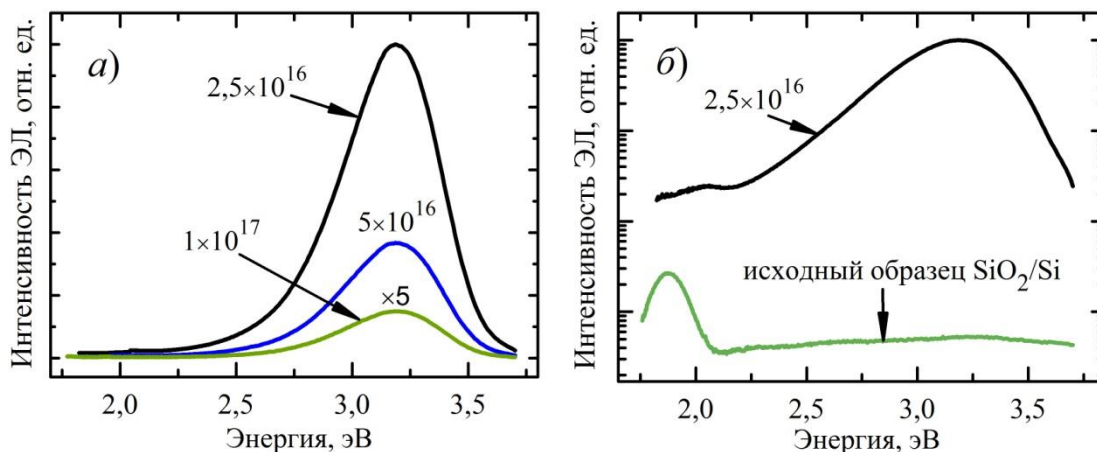


Рис. 2. – Спектры электролюминесценции имплантированных и отожженных образцов (а) и сравнение спектров ЭЛ исходного образца и образца имплантированного и отожженного при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (б).

На рис. 2, б приведены спектры ЭЛ имплантированного и отожженного образца и исходной структуры  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . На спектре ЭЛ исходного образца проявляется полоса с максимумом при 1,8 эВ, которая связана с наличием силанольных групп ( $\text{Si-OH}$ ) в оксиде кремния [1]. Как видно из рисунка, имплантация ионов олова с дозой

$2,5 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и последующая термообработка образца приводит к увеличению интенсивности ЭЛ более чем на два порядка.

### Заключение

Методами фото- и электролюминесценции исследованы светоизлучающие свойства пленок SiO<sub>2</sub>, имплантированных ионами олова с энергией 80 кэВ и дозами  $1 \times 10^{17}$ ,  $5 \times 10^{16}$  и  $2,5 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, прошедших термообработку при 900 °С в течение часа на воздухе. Спектры ФЛ всех образцов характеризуются полосой в диапазоне 1,7 – 2,5 эВ и интенсивной фиолетовой полосой с максимумом 3,2 эВ, которая приписывается излучательной рекомбинации между уровнями, расположенными вблизи зоны проводимости и валентной зоны наноразмерных включений SnO<sub>2</sub>. ФЛ в диапазоне в диапазоне 1,7 – 2,5 эВ связывается с дефектами, уровни которых расположены в середине запрещенной зоны наноразмерных включений SnO<sub>2</sub>. Уменьшение интенсивности ФЛ и ЭЛ по мере увеличения дозы имплантации объясняется увеличением радиационных дефектов в SiO<sub>2</sub>, которые являются центрами безызлучательной рекомбинации.

### Литература

1. Романов И. А., Комаров Ф. Ф., Власукова Л. А., Пархоменко И. Н., Ковальчук Н. С. Процессы деградации электролюминесценции светоизлучающих структур на основе тонких пленок оксида и нитрида кремния. Доклады Национальной академии наук Беларуси. 2021. Т. 65, №. 2. С. 158–167.
2. Romanov I., Komarov F., Milchanin O., Vlasukova L., Parkhomenko I., Makhavikou M., Wandler E., Mudryi A., Togambayeva A. Structural evolution and photoluminescence of SiO<sub>2</sub> layers with Sn nanoclusters formed by ion implantation. J. Nanomaterials. 2019. Vol. 2019. P. 9486745 (9 p.)
3. Pramata A. D., Suematsu K., Quitain A. T., Sasaki M., Kida T. Synthesis of Highly Luminescent SnO<sub>2</sub> Nanocrystals: Analysis of their Defect Related Photoluminescence Using Polyoxometalates as Quenchers. Advanced Functional Materials. 2018. Vol. 28, No. 4. P. 1704620 (10 p.)

## Photo- and electroluminescence of high fluence Sn-implanted SiO<sub>2</sub> layers

I.A. Romanov<sup>1</sup>, F.F. Komarov<sup>2,3</sup>, L.A. Vlasukova<sup>1</sup>, I.N. Parkhomenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: romivan@bsu.by*

<sup>2</sup> *A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University, Minsk, Belarus;*

<sup>3</sup> *National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia*

Silicon-based light-emitting structures have been fabricated by high-fluence Sn implantation (80 keV,  $2,5 \times 10^{16}$ ,  $5 \times 10^{16}$  and  $1 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>) into thermally grown SiO<sub>2</sub> and afterwards annealed at 900 °C for 60 minutes in ambient air. The intense violet band at 3.2 eV dominates in photoluminescence (PL) and electroluminescence spectra, which is attributed to the luminescence of SnO<sub>2</sub> nanoparticles. Its intensity decreases with Sn fluence increasing. This effect is explained via increasing luminescence quenching centers concentration with Sn fluence increasing. In addition, the PL spectra are characterized by a band in the range of 1.7-2.5 eV which is attributed to the presence of localized states near the middle of the SnO<sub>2</sub> band gap.

**Keywords:** silica layers, tin oxide, ion implantation, photoluminescence, electroluminescence.