

МНОГОСЛОЙНЫЕ ГЕТЕРОФАЗНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 535.015

ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ КАК ОСНОВА ФОРМИРОВАНИЯ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ НАНОКЛАСТЕРОВ КРЕМНИЯ В ПЛЁНКАХ SiO_x ПРИ ОБЛУЧЕНИИ БЫСТРЫМИ ТЯЖЁЛЫМИ ИОНАМИ

С. Г. Черкова^{1,2}, Г. А. Качурин¹, В. А. Володин^{1,2}, А. Г. Черков^{1,2},
Д. В. Марин^{1,2}, В. А. Скуратов³

¹Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13

²Новосибирский государственный университет,
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³Объединённый институт ядерных исследований РАН,
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6
E-mail: cherkova@isp.nsc.ru

Исследовано действие быстрых тяжёлых ионов Хе с энергией 130–167 МэВ дозами 10^{12} – 10^{14} см^{-2} и Вi с энергией 700 МэВ дозами $3 \cdot 10^{12}$ – $3 \cdot 10^{13}$ см^{-2} на плёнки стехиометрического термического диоксида кремния, плёнки диоксида кремния с ионно-имплантированным избыточным кремнием и на плёнки SiO_x с вариацией стехиометрического параметра x от 0 до 2. По данным электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света облучение быстрыми тяжёлыми ионами приводило к формированию нанокластеров кремния. Спектр люминесценции зависел от размеров, числа и структуры образующихся нанокластеров Si. Их размерами можно управлять, варьируя как параметры воздействий (прежде всего, потери энергии ионов в треке на единицу длины), так и стехиометрический состав плёнок.

Ключевые слова: нанокластеры Si, тяжёлые ионы высоких энергий, фотолюминесценция.

Введение. Основным материалом современной микроэлектроники остаётся кремний. Однако он не пригоден в приложении оптоэлектроники. Кремний имеет непрямую структуру энергетических зон, а потому излучательная рекомбинация в объёмном материале маловероятна. Вследствие квантово-размерного эффекта нанокристаллы кремния (НК Si) способны излучать в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах [1, 2]. Этот эффект позволяет надеяться на применение кремния в новых оптоэлектронных приборах, кроме того, НК Si перспективны в энергонезависимых элементах памяти, солнечных элементах. Формирование НК Si с помощью импульсных отжигов имеет практический интерес, так как даёт возможность локальной обработки структур, а также снижения общего термического бюджета нагревов. В последнее время появились публикации, где в качестве импульсных обработок используются тяжёлые ионы высоких энергий (SHI — Swift Heavy Ions). Когда потери энергии иона при торможении превышают ~ 1 кэВ/нм, проходящие ионы создают в мишени треки диаметром несколько нанометров, внутри которых в течение 10^{-11} – 10^{-10} с достигаются очень высокие уровни ионизации ($\sim 10^{22}$ см^{-3}), а температура может достигать 5000 К [3]. Следовательно, ионы высоких энергий способны инициировать локальные перестройки в материале мишени. Известны работы, в которых применялись высокоэнергетичные ионы для формирования металлических и полупроводниковых

наночастиц. Есть ряд публикаций, рассматривающих действие SHI в слоях кварца или аморфных слоях SiO_2 , но в них не исследуются люминесцентные свойства создаваемых наноструктур [4–7]. Основные работы выполнены на моноокиси кремния [8–10], где отмечается, что под действием SHI в треках ионов могут образовываться наноразмерные кластеры. Авторы [11] сделали вывод о расслоении SiO_x на Si и SiO_2 , однако образование НК Si с помощью комбинационного рассеяния света в диапазоне стехиометрического параметра $0,1 < x < 1,5$ не было выявлено и данные по фотолюминесценции (ФЛ) не приведены. В работе [12] наблюдалось формирование массивов НК Si вдоль треков ионов, хотя в ней не проводился анализ фазового состава нанокластеров кремния в неотожжённых плёнках. Поэтому свойства образующихся наночастиц и механизм фазового расслоения субокислов кремния под действием тяжёлых ионов высоких энергий требуют дальнейшего рассмотрения. Представляет интерес изучение влияния тяжёлых ионов высоких энергий на плёнки SiO_x с широким интервалом по стехиометрическому составу и анализ структурных и оптических свойств формирующихся аморфных нанокластеров и НК Si.

В предлагаемой работе исследовалось формирование светоизлучающих центров в термически выращенных стехиометрических слоях SiO_2 и в слоях с различным содержанием избыточного кремния при облучении ионами Xe и Bi с энергиями 130–167 и 700 МэВ соответственно в интервале доз 10^{12} – 10^{14} см^{-2} .

Эксперимент. В экспериментах использовались слои стехиометрического SiO_2 , слои SiO_2 , имплантированные ионами Si с энергией 140 кэВ дозой 10^{17} см^{-2} (концентрация избыточного кремния ~ 12 атомарных процентов), и слои SiO_x толщиной $\sim 0,55$ мкм переменного состава, полученные одновременным осаждением из двух источников (плавленого кварца и монокристаллического Si) на Si-подложку. Осаждение осуществлялось с применением магнетронного распыления в Ar-плазме. Расстояние между источниками составляло ~ 10 см. Это давало возможность плавно изменять состав приблизительно от SiO_2 до Si. Методика осаждения более подробно изложена в [13]. Состав плёнок контролировался посредством методов эллипсометрии и ИК-спектromетрии. Облучение плёнок проводилось ионами Xe с энергией 130–167 МэВ дозами 10^{12} – 10^{14} см^{-2} или ионами Bi с энергией 700 МэВ дозами $3 \cdot 10^{12}$ – $3 \cdot 10^{13}$ см^{-2} при комнатной температуре на циклотроне ИЦ-100 в Лаборатории ядерных реакций Объединённого института ядерных исследований РАН. Согласно расчётам по программе SRIM пробег ионов Xe составлял ~ 19 мкм, ионов Bi ~ 45 мкм. Ионизационные потери в интересующем нас слое равны $\sim 14,5$ и ~ 24 кэВ/нм, а упругие потери составляли $\sim 4,5$ и ~ 7 эВ/нм для ионов Xe и Bi соответственно. Свойства слоёв контролировались с помощью методов высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) на поперечных срезах (микроскоп JEM-4000EX) методами спектроскопии ФЛ (возбуждение Ar-лазером на длине волны $\lambda = 488$ нм или He—Cd-лазером на $\lambda = 325$ нм), комбинационного рассеяния света в обратной геометрии на длине волны 514,5 нм (применялся спектрометр с тройным монохроматором T64000 фирмы "Horiba Jobin Yvon" (Франция), принадлежащий Научно-образовательному комплексу «Наносистемы и современные материалы» Новосибирского государственного университета).

Результаты. Предполагая, что процессы формирования структур происходят внутри треков, мы провели эксперимент, используя два типа ионов с разными уровнями ионизационных потерь. Первые эксперименты осуществлялись на слоях стехиометрического SiO_2 . По данным эллипсометрии исходные слои окисла имели показатель преломления 1,45 на длине волны 632,8 нм, что соответствует характерным показателям для стехиометрического SiO_2 . После облучения высокоэнергетичными ионами ВРЭМ выявляет образование в слоях тёмных нановключений (рис. 1). Количество включений коррелирует с дозой облучения ($\sim 10^{12}$ см^{-2}). Спектры комбинационного рассеяния света показали, что по мере роста дозы облучения увеличивается пик в области ~ 480 см^{-1} . Это характерно для рассеяния на колебаниях связей Si—Si в аморфном кремнии (рис. 2). В то же время

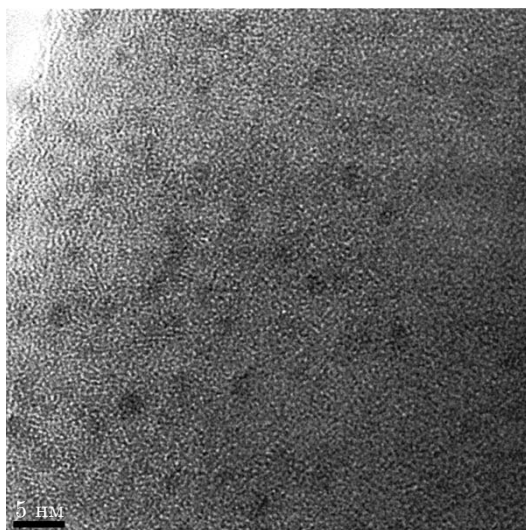


Рис. 1. Электронная микроскопия слоёв после облучения ионами Vi дозой $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$

после бомбардировки в спектрах ФЛ появляется и растёт с дозой жёлто-оранжевая полоса. Важно заметить, что в случае облучения ионами Xe дозой вплоть до 10^{14} см^{-2} наблюдается непрерывный рост сигнала, при этом максимум ФЛ находится в области $\sim 560 \text{ нм}$ (рис. 3, *a*). А в случае облучения ионами Vi рост ФЛ выходит на насыщение уже к дозе $\sim (3 \cdot 10^{12}) \text{ см}^{-2}$, при этом максимум ФЛ находится в более длинноволновой области и приходится на $\sim 610 \text{ нм}$ (рис. 3, *b*).

При введении с помощью ионной имплантации избыточного кремния после облучения слоёв высокоэнергетичными ионами Xe ВРЭМ также выявляла появление контрастных нановключений — выделений размерами 3–4 нм. Их поверхностная плотность была близка к дозе облучения. С увеличением дозы плотность и размеры нановключений возрос-

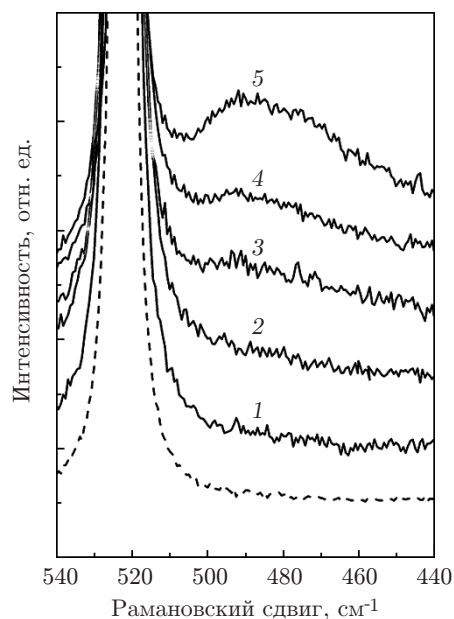


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света до (пунктирная линия) и после облучения ионами Xe 167 МэВ дозами ($\times 10^{12} \text{ см}^{-2}$): кривая 1 — 1; 2 — 3; 3 — 10; 4 — 30; 5 — 100

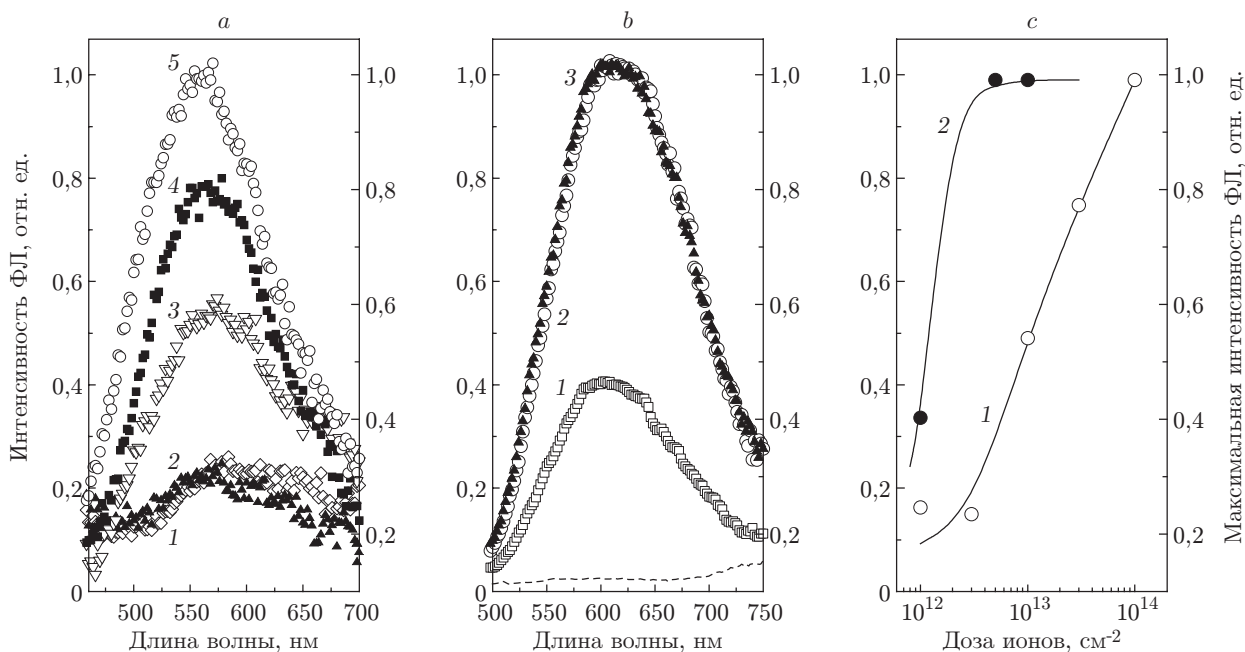


Рис. 3. Спектры ФЛ слоёв SiO_2 после облучения: *a* — дозы облучения Хе 167 МэВ ($\times 10^{12} \text{ см}^{-2}$): 1 — 1, 2 — 3, 3 — 10, 4 — 30, 5 — 100; *b* — дозы облучения Вi 700 МэВ ($\times 10^{12} \text{ см}^{-2}$): 1 — 3, 2 — 5, 3 — 10, пунктирная кривая — спектр ФЛ до облучения образцов; *c* — дозовая зависимость интенсивности в максимуме ФЛ для Хе (кривая 1) и Вi (кривая 2)

ли. В некоторых нановключениях удавалось различить повреждённые атомные плоскости, причём межплоскостные расстояния соответствовали расстояниям между атомными плоскостями $\{111\}$ в кремнии. На рис. 4 показан спектр ФЛ после облучения слоёв ионами Хе дозой 10^{14} см^{-2} (кривая 1). Сразу после облучения наблюдалась ФЛ с максимумом около 660 нм. Пассивирующий отжиг в форминг-газе привёл к интересному результату: полоса ФЛ в области 660 нм исчезла, но появилась более интенсивная новая с максимумом на длине волны $\sim 780 \text{ нм}$ (кривая 2).

Следующим этапом работы стала попытка выяснить, как повлияет количество избыточного Si на формирование в слоях SiO_x светоизлучающих кремниевых наноструктур под действием быстрых тяжёлых ионов. С помощью эллипсометрических измерений определено, что толщина приготовленных слоёв составляет $\text{SiO}_x \sim 0,55 \text{ мкм}$. Показатель преломления на длине волны 632,8 нм плавно менялся вдоль пластины от края с повышенным содержанием кремния до края с повышенным содержанием двуокиси кремния в пределах приблизительно от 3,5 до 1,5. Изменения показателя преломления по длине образца, данные XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) для исходных слоёв, наблюдавшееся смещение максимума пика поглощения по длине образца в диапазоне $1100\text{--}950 \text{ см}^{-1}$ (не приводится), а также результаты работ [13, 14] позволили оценивать изменения содержания Si в SiO_x . Исходные слои давали слабую ФЛ в широкой области спектра, мало зависящую от состава плёнки (рис. 5, штриховая кривая). Однако после облучения высокоэнергетичными ионами Хе дозой 10^{14} см^{-2} спектры ФЛ участков с разным содержанием избыточного кремния отличались в значительной степени. По мере увеличения содержания кремния (до $x \sim 1,75$) вначале росла интенсивность полосы с максимумом 550–620 нм, далее (для $x \sim 1,75\text{--}1,7$) максимум ФЛ сдвигался приблизительно к 800 нм. При дальнейшем увеличении избытка Si ($x < 1,7$) интенсивность ФЛ снижалась. Данные HREM (High-Resolution Electron Microscopy) также свидетельствовали в пользу формирования нановключений Si.

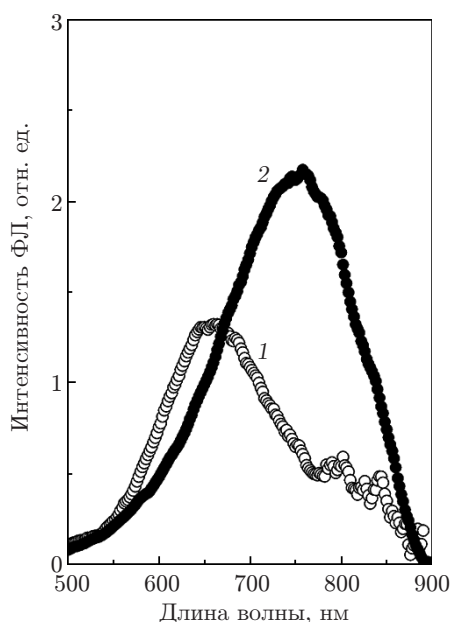


Рис. 4. Спектры ФЛ слоёв SiO_2 с избыточным Si сразу после облучения ионами Хе дозой 10^{14} см^{-2} (1) и после пассивирующего низкотемпературного отжига (2)

Обсуждение результатов. Итак, мы показали, что облучение высокоэнергетичными ионами приводит к образованию наноразмерных светоизлучающих кремниевых включений даже в стехиометрическом SiO_2 . Наличие фазы кремния подтверждают ВРЭМ и комбинационное рассеяние света. Количество и размеры частиц растут с дозой облучения. Фотолюминесценция после бомбардировки появляется в жёлто-оранжевой области спектра. Авторы [15] полагают, что центром, ответственным за люминесценцию в области $\sim 650 \text{ нм}$, является немостиковый кислород. Однако мы считаем, что в этой области важнее вклад преципитатов Si различных размеров и форм [16, 17]. И в случае облучения ионами Хе и Вi интенсивность ФЛ с дозой облучения растёт. Но несмотря на некоторую схожесть результатов имели место и существенные отличия. Положение пика ФЛ в случае облучения Вi сдвинулось в более длинноволновую область спектра. Это должно быть связано с тем, что создаваемые в треках центры-преципитаты больше по размерам. Кроме того, в случае облучения Хе сигнал ФЛ непрерывно растёт с дозой вплоть до 10^{14} см^{-2} , а в случае облучения Вi интенсивность ФЛ насыщается уже к дозе $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (рис. 3, с). Дозовая зависимость ФЛ позволила оценить диаметр треков Хе и Вi. Принято считать, что структурные перестройки под воздействием быстрых тяжёлых ионов происходят внутри треков. Тогда логично предположить, что насыщение означает полное перекрытие трековых областей по поверхности образца. Площадь покрытия поверхности образца при облучении определяется выражением $S = S_0[1 - \exp(-cQ)]$, где S_0 — полная поверхность образца, c — сечение трека, Q — доза облучения [18]. При дозе $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ поверхность образца должна быть полностью покрыта при диаметре трека 10 нм, тогда как для дозы 10^{14} см^{-2} при диаметре трека 3 нм полного перекрытия не произойдёт. Следует помнить, что ионизационные потери ионов Хе с энергией 167 МэВ в SiO_2 составляют $\sim 14,5 \text{ кэВ/нм}$, а для Вi с энергией 700 МэВ — приблизительно 24 кэВ/нм. Это означает, что при облучении Вi выделяется больше энергии, что обеспечивает более интенсивный нагрев, большее время остывания и, следовательно, бóльшую диффузионную длину при нагреве. Как следует из данных [10, 19], повышение ионизационных потерь энергии приводит к увеличению диаметра трека. Итак, по нашим оценкам, диаметр треков в случае ксенона составлял $\sim 3 \text{ нм}$, а в случае висмута — около 10 нм. Следует заметить, что по-

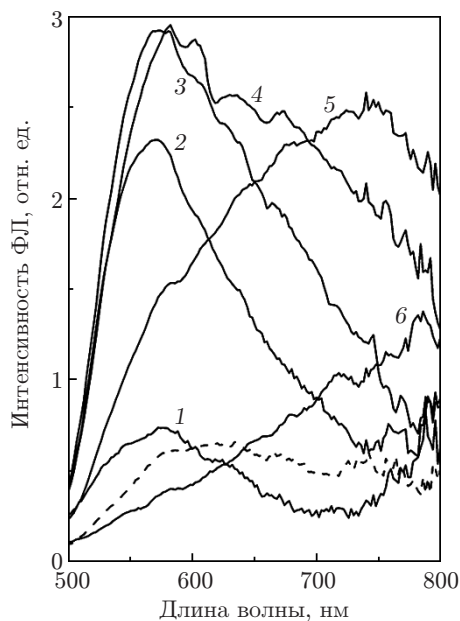


Рис. 5. Зависимость спектров ФЛ от состава слоев SiO_x , облучённых ионами Хе: кривая 1 — $x = 1,9$, 2 — 1,85, 3 — 1,8, 4 — 1,75, 5 — 1,7, 6 — 1,65, пунктирная кривая — спектр ФЛ до облучения образцов

лоса ФЛ, появляющаяся после облучения Вi, имела максимум на длине волны ~ 610 нм, тогда как облучение Хе давало ФЛ ~ 560 нм. Квантово-размерный эффект предполагает сдвиг ФЛ в длинноволновую часть спектра при увеличении размеров нанокластеров кремния [20]. Таким образом, размерами нанокластеров кремния можно управлять, меняя параметры облучения.

Увеличение концентрации избыточного кремния путём имплантации ионов Si в стехиометрические слои SiO_2 показало интересные результаты. Появляющаяся при облучении жёлто-оранжевая полоса ФЛ после низкотемпературной пассивации при температуре 500°C трансформируется в ФЛ с максимумом ~ 780 нм (см. рис. 4, кривая 2), которая характерна для нанокристаллов Si. Подчеркнём, что пассивация привела не к усилению существовавшей полосы и не к появлению новой при сохраняющейся старой, а именно к изменению доминирующей полосы ФЛ. Напомним, что ФЛ с максимумом вблизи ~ 780 нм соответствует спектральной области, где излучают НК Si, сформированные в SiO_2 обычным высокотемпературным отжигом при температурах $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$. Применённый в данной работе отжиг при температуре 500°C не может приводить к кристаллизации. Значит, этот экспериментальный факт свидетельствует в пользу того, что появившаяся коротковолновая полоса обусловлена сформировавшимися фазовыми выделениями Si, в том числе дефектными нанокристаллами. Эффект пассивации водородом структурных несовершенств хорошо известен [21, 22]. Центрами безызлучательной рекомбинации считаются оборванные связи атомов Si на границе НК Si и SiO_2 [21].

Полученные данные также показывают, что изменения спектров ФЛ слоёв после облучения зависят от содержания в них Si и сопровождаются структурными перестройками. При увеличении содержания избыточного кремния сначала растёт ФЛ с максимумом интенсивности $\sim (550\text{--}600)$ нм, а при дальнейшем росте избытка Si максимум постепенно сдвигается приблизительно к $750\text{--}800$ нм (см. рис. 5). Такая зависимость позволяет предположить, что ФЛ связана с ростом числа и размеров источников эмиссии, подчиняющихся квантово-размерным ограничениям. Это также свидетельствует в пользу того, что жёлто-оранжевое свечение связано с нановыделением Si различных размеров и форм. Мы пола-

гаем, что в нашем случае источниками ФЛ являлись квантово-размерные нановыделения, формирующиеся под действием ШИ. Увеличение их количества повышало интенсивность ФЛ, а рост размеров вёл к её длинноволновому смещению вследствие размерных ограничений. Чрезмерный избыток Si приводил к разрастанию выделений со снятием квантово-размерных ограничений и к их коалесценции. Оба фактора ведут к гашению ФЛ.

Заключение. Результаты данной работы позволяют сделать вывод о том, что облучение ионами высоких энергий приводит к образованию светоизлучающих наноструктур. Образующиеся преципитаты являются нановыделениями Si. Более крупные размеры нанопреципитатов кремния можно получить при облучении частицами с более высокими потерями при торможении. В частности, были образованы треки диаметром ~ 3 нм для Хе и ~ 10 нм для Вi при облучении слоёв стехиометрического SiO₂ ионами Хе с энергией 130–167 МэВ и ионами Вi с энергией 700 МэВ при ионизационных потерях $\sim 14,5$ и ~ 24 кэВ/нм соответственно. При облучении ШИ рост избытка Si приводит к появлению и росту концентрации светоизлучающих наноструктур (ФЛ ~ 600 нм), а затем к смещению ФЛ в область ~ 750 нм (типично для НК Si). С ростом дозы облучения вначале увеличивается число наноструктур, а затем и их размеры. Таким образом, размерами нановыделений можно управлять, меняя как параметры облучения, так и содержание избыточного кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Takagi H., Ogawa H., Yamazaki Y. et al.** Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine Si particles // *Appl. Phys. Lett.* 1990. **56**, N 24. P. 2379–2380.
2. **Kachurin G. A., Tyschenko I. E., Zhuravlev K. S. et al.** Visible and near-infrared luminescence from silicon nanostructures formed by ion implantation and pulse annealing // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 1997. **122**. P. 571–574.
3. **Toulemonde M., Dufour Ch., Meftah A., Paumier E.** Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 2000. **166**. P. 903–912.
4. **Awazu K., Ishii S., Shima K. et al.** Structure of latent tracks created by swift heavy-ion bombardment of amorphous SiO₂ // *Phys. Rev. B.* 2000. **62**, N 6. P. 3689–3698.
5. **Avasthi D. K., Mishra Y. K., Singh F., Stoquert J. P.** Ion tracks in silica for engineering the embedded nanoparticles // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 2010. **268**. P. 3027–3032.
6. **Ramos S. M. M., Clerc C., Canut B. et al.** Damage kinetics in MeV gold ion-irradiated crystalline quartz // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 2000. **166–167**. P. 31–39.
7. **Toulemonde M., Ramos S. M. M., Bernas H. et al.** MeV gold irradiation induced damage in α -quartz: Competition between nuclear and electronic stopping // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 2001. **178**. P. 331–336.
8. **Rodichev D., Lavallard Ph., Dooryhee E. et al.** Formation of Si nanocrystals by heavy ion irradiation of amorphous SiO films // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 1996. **107**. P. 259–264.
9. **Chaudhari P. S., Bhave T. M., Kanjilal D., Bhoraskar S. V.** Swift heavy ion induced growth of nanocrystalline silicon in silicon oxide // *Journ. Appl. Phys.* 2003. **93**, N 6. P. 3486–3489.
10. **Chaudhari P. S., Bhave T. M., Pasricha R. et al.** Controlled growth of silicon nanocrystallites in silicon oxide matrix using 150 MeV Ag ion irradiation // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 2005. **239**. P. 185–189.
11. **Arnoldbik W. M., Tomozeiu N., van Hattum E. D. et al.** High-energy ion-beam-induced phase separation in SiO_x films // *Phys. Rev. B.* 2005. **71**, N 7. 125329.

12. Антонова И. В., Скуратов В. А., Jedrzejewski J., Balberg I. Упорядоченные массивы нанокристаллов кремния в SiO₂: структурные, оптические, электронные свойства // Физика и техника полупроводников. 2010. **44**, вып. 4. С. 501–506.
13. Карпов А. Н., Марин Д. В., Володин В. А. и др. Формирование SiO_x-слоев при плазменном распылении Si- и SiO₂-мишеней // Физика и техника полупроводников. 2008. **42**, вып. 6. С. 747–752.
14. Dovrat M., Goshen Y., Jedrzejewski J. et al. Radiative versus nonradiative decay processes in silicon nanocrystals probed by time-resolved photoluminescence spectroscopy // Phys. Rev. B. 2004. **69**, N 8. 155311.
15. Salh R., Fitting H.-J. Mechanism of radiation-induced defects in SiO₂: The role of hydrogen // Phys. Status Solidi C. 2007. **4**, N 3. P. 901–904.
16. Mutti P., Ghislotti G., Bertoni S. et al. Room-temperature visible luminescence from silicon nanocrystals in silicon implanted SiO₂ layers // Appl. Phys. Lett. 1995. **66**, N 7. P. 851–853.
17. Batra Y., Mohanty T., Kanjilal D. Formation of controlled semiconductor nanostructures by dense electronic excitation // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2008. **266**. P. 3107–3111.
18. Gibbons J. F. Defects in semiconductors // Proc. IEEE. 1972. **60**, N 9. P. 1062–1073.
19. Kluth P., Schnohr C. S., Pakarinen O. H. et al. Fine structure in swift heavy ion tracks in amorphous SiO₂ // Phys. Rev. Lett. 2008. **101**, N 17. 175503.
20. Lannoo M., Delerue C., Allan G. Theory of radiative and nonradiative transitions for semiconductor nanocrystals // Journ. Luminescence. 1996. **70**. P. 170–179.
21. Garrido Fernandez B., Lopez M., Garcia C. et al. Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO₂ // Journ. Appl. Phys. 2002. **91**, N 2. P. 798–807.
22. Cheylan S., Elliman R. G. Photoluminescence from Si nanocrystals in silica: The effect of hydrogen // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2001. **175–177**. P. 422–425.

Поступила в редакцию 9 июля 2013 г.
