

УДК 537.9 + 535.37

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ
НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ
В МАТРИЦЕ SiO₂**

© 2014 г.

*Д.С. Королёв, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.Б. Костюк,
М.В. Карзанова, А.В. Ершов, Е.С. Демидов, Д.И. Тетельбаум*

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

dmkorolev@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 24.09.2013

Исследовано влияние ионного облучения на люминесцентные свойства нанокристаллов кремния в матрице SiO₂, полученных ионной имплантацией Si⁺ или осаждением многослойных структур SiO/SiO₂ с последующим отжигом, а также окислением пористого кремния. Показано, что степень гашения фотолюминесценции ослабевает с ростом массы иона, причем данная закономерность зависит от пространственной организации массива нанокристаллов и состояния их границы раздела с матрицей.

Ключевые слова: нанокристаллы кремния, диоксид кремния, фотолюминесценция, ионное облучение, дефектообразование.

Введение

Прорывные достижения в микроэлектронной технологии второй половины прошлого века были связаны, в частности, с применением ионных пучков для изменения свойств полупроводниковых материалов и создания приборных структур на их основе. Радиационные эффекты при ионно-лучевой обработке были всесторонне изучены по отношению к объемным материалам. Но применительно к перспективным полупроводниковым наноструктурам, в том числе наноструктурам на базе кремния (основного материала современной и перспективной электронной техники), эти эффекты исследованы явно недостаточно. Проявление и особенности радиационных эффектов существенно зависят не только от вида и параметров внешнего воздействия, но и от свойств облучаемого материала и во многом радикально изменяются при переходе от массивных к наноструктурированным материалам. При наличии лишь разнородных литературных данных, полученных в разных условиях, это существенно усложняет понимание природы наблюдаемых явлений.

Примером перспективного электронного наноматериала на основе кремния является система нанокристаллов / нанокластеров (НК) Si, погруженных в диоксид кремния SiO₂ и излучающих свет при комнатной температуре в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра за счет квантово-размерного эффекта [1]. В сочетании с легированием оксидной матрицы редко-

земельной примесью (Er) диапазон излучения такого материала может быть расширен до практически важной «коммуникационной» длины волны 1.54 мкм [2]. Широкий круг потенциальных применений оксидных слоев с нанокристаллами кремния в элементах опто- и наноэлектроники – источниках света, оптических межсоединениях, солнечных элементах, элементах энергонезависимой памяти и т.д. (см., например, [3–5]) – стимулировал бурный и продолжающийся до сих пор рост количества работ, посвященных исследованиям таких структур, по результатам которых в последние годы опубликован ряд монографий [6–8]. Несмотря на существенный прогресс в понимании природы процессов формирования и свойств материалов на основе нанокристаллов кремния, их массовое внедрение в электронную технику еще не реализовано и остается делом ближайшей перспективы. Применению НК Si в качестве источника света препятствует недостаточная для приборного применения интенсивность люминесценции. Одним из возможных путей ее повышения является имплантация в массивы НК Si ионов различной природы. Однако наряду с возможным положительным эффектом ионного легирования [9] и/или ионного синтеза (фазаобразования) [10], большую роль также играет генерация радиационных дефектов, неизбежно возникающих при ионном облучении и, как правило, снижающих интенсивность излучения. С другой стороны, отдельный интерес представляет изучение возможности кон-

тролируемого дефектообразования при ионном облучении, которое за счет процессов аморфизации, радиационно-ускоренной диффузии, ионного распыления и т.д. позволяет менять структуру, морфологию и свойства НК.

На данный момент известны отдельные сообщения, в которых изучается влияние ионного облучения на свойства конкретных структур на основе оксидов с НК кремния [11–15]. В этих работах авторам удалось выделить и описать механизмы ряда физических явлений, определяющих изменение структуры, распределения и свойств НК.

Для «классической» системы НК Si в матрице SiO₂ есть и удачные попытки обобщения литературных данных, которые выявили зависимости эффективности фотoluminesценции и процесса аморфизации нанокристаллов от массы иона [16]. Путем анализа оригинальных и литературных данных по облучению слоев с НК Si в матрице SiO₂ различными ионами было установлено, что гашение фотoluminesценции (ФЛ), связанной с квантово-размерным эффектом в НК Si, определяется интенсивностью «упругого» (ядерного) торможения (упругими потерями энергии ионами и смещенными атомами на единицу пути иона, от которых зависит число актов смещения на единицу длины и средняя плотность создаваемых в каскадах дефектов). В то же время для аморфизации НК Si в SiO₂, как установлено в [16], требуется накопление в НК определенного количества смещений в расчете на один атом кремния (*dpa*, displacements per atom). Для определения степени гашения интенсивности ФЛ необходимо учитывать интенсивность упругого торможения для конкретной пары ион/облучаемый материал. Следует, однако, учитывать, что выводы авторов [16] сделаны на основе работ, выполненных в разных условиях, при различных параметрах ионного облучения и методиках изготовления объектов, и без учета таких факторов, как морфология массива НК, состояние границ раздела НК/матрица, механические напряжения, плотность ионного тока, наличие субкаскадов. Такие выводы с большой осторожностью можно переносить на конкретные системы в силу специфики условий формирования наноструктур или режимов их облучения. Поэтому для установления общей закономерности требуется учет этих факторов и унификация методик формирования/облучения наноструктур.

В данной работе закономерности дефектообразования при ионно-лучевом воздействии изучаются в рамках единого подхода для нескольких видов модельных наноструктур. Суть под-

хода состояла в вариации одного из факторов при прочих равных условиях с целью выделения вклада этого фактора в проявление того или иного практически важного эффекта. Объектами исследования были однослойные ионно-синтезированные массивы НК кремния, многослойные нанопериодические структуры (МНС) с НК кремния в матрице SiO₂, выбор геометрических параметров которых позволяет независимо управлять размером и пространственной организацией квантовых точек Si в массиве; слои пористого кремния (por-Si), подвергнутые естественному окислению или специальной химической обработке, что позволяет выявлять роль изменения состояния поверхности НК кремния в процессах генерации и рекомбинации радиационных дефектов.

В перечень воздействующих на наноматериалы ионов средних энергий (20–300 кэВ) входили ионы, отличающиеся по массе, а также по химической и электрической активности в Si: легкие и тяжелые ионы, ионы химически активных и инертных атомов, ионы электрически активных и нейтральных примесей, ионы фазообразующих элементов.

Методика эксперимента

Для исследования влияния геометрии структуры были получены образцы однослойных и многослойных массивов НК Si. Формирование однослойных массивов НК Si проводилось путем имплантации в термически выращенные пленки SiO₂ и плавный кварц ионов Si⁺ с энергией 40 кэВ и дозой $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Синтез многослойных массивов НК Si осуществлялся путем поочередного осаждения слоев SiO₂ (толщиной 3 нм) и слоев аморфного нестехиометричного оксида кремния (a-SiO_x) толщиной 4 нм, в которых происходит образование НК Si при высокотемпературном отжиге. Отжиг как однослойных, так и многослойных массивов НК Si осуществлялся при температуре 1100°C в течение 2 часов в потоке осушенного N₂.

Для изучения влияния состояния поверхности на свойства НК Si и изменение свойств при ионно-лучевом воздействии были отработаны режимы формирования слоев окисленного пористого кремния (por-Si) двух типов: с естественным окислением поверхности НК в процессе выдержки на воздухе и с окислением при специальной химической обработке в растворе азотной и плавиковой кислот [17].

Структуры с однослойными и многослойными массивами НК Si облучались ионами в широком диапазоне доз ($1 \cdot 10^{12}$ – $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$). Об-

лучение ионами Au, Er и Zr осуществлялось в импульсном режиме с использованием ионного источника «Радуга-3» при ускоряющем напряжении 80 кВ и плотности ионного тока 12 мкА/см². С учетом различных зарядовых состояний ускоряемых ионов, максимальные энергии бомбардирующих частиц могли достигать 320 кэВ. Облучение однозарядными ионами P⁺ с энергиями 80 и 100 кэВ, Ar⁺ с энергией 130 кэВ, В⁺ с энергией 40 кэВ и Ne⁺ с энергией 80 кэВ проводилось на установке ИЛУ-200 в непрерывном режиме с плотностью ионного тока менее 10 мкА/см².

ФЛ измерялась при комнатной температуре в диапазоне длин волн 350–900 нм при возбуждении импульсным азотным лазером на длине волны $\lambda_{\text{exc}} = 337$ нм (диаметр пятна ~ 1 мм, период повторения импульсов ~ 26 Гц, длительность импульсов ~ 10 нс, мощность в импульсе ~ 3 кВт). Излучение ФЛ регистрировалось с использованием монохроматора SP-150 (Acton Research Corp.) и фотоумножителя R928 (Hamamatsu). Истинная форма спектров излучения была восстановлена с учетом спектральной характеристики оптической схемы.

Результаты и их обсуждение

Начнем рассмотрение с люминесцентных свойств исходных (необлученных) наноструктур. Нормированные спектры ФЛ оксидных слоев и МНС с НК Si, а также пор-Si с различной обработкой приведены на рис. 1, где указаны полосы, связанные с дефектами в SiO₂ и с НК Si [18]. После ионного облучения происходит гашение ФЛ от НК Si. Проанализируем по-

лученные результаты с точки зрения механизмов наблюдаемых особенностей. В общем случае гашение ФЛ может быть вызвано попаданием в объем и/или на границу раздела НК Si с матрицей радиационных дефектов – центров безызлучательной рекомбинации (ЦБР). На концентрацию дефектов в общем случае могут влиять как динамические факторы, связанные с выбиванием атомов из узлов решетки и последующей эволюцией образовавшихся при этом пар Френкеля, а также локальным повышением температуры в каскадных областях (термические пики), так и «химические» факторы. Под «химическим» влиянием здесь условно понимается проявление индивидуальных свойств ионов независимо от того, обусловлено ли оно истинно химической природой атомов или другими факторами, не зависящими от кинетической энергии ионов, например связанными с размером атома. Проанализируем роль основных факторов в наших случаях.

Информацию о кинетике накопления дефектов при ионном облучении массивов НК Si можно получить из зависимостей интенсивности ФЛ от значения dpa , которое определяет степень гашения ФЛ. Как установлено в работе [16], эффективность гашения ФЛ снижается с ростом массы иона. Это объяснялось тем, что для легких ионов каскады смещений (дефектные облики) разрежены и компоненты пар Френкеля (КПФ), сгенерированные внутри НК, обладают большей вероятностью продиффундировать на границу НК, где они образуют ЦБР. Для тяжелых ионов каскады более компактны, и часть КПФ, прежде чем они достигнут границы, либо связываются в малоподвижные при ком-

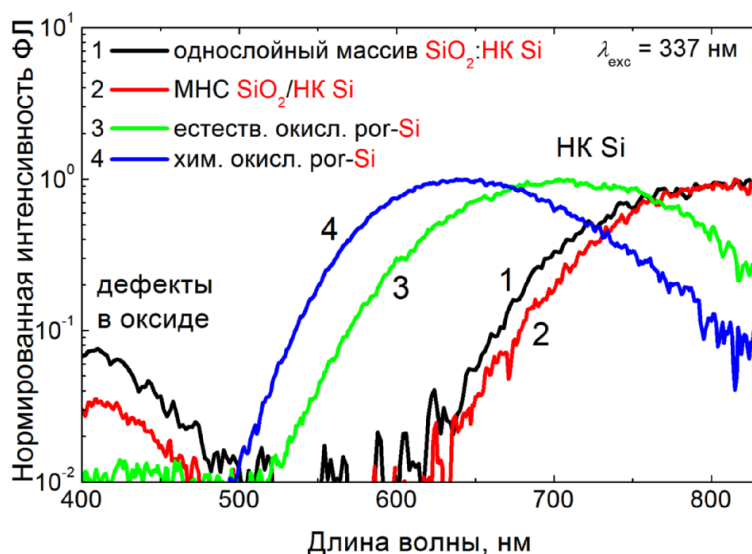


Рис. 1. Нормированные спектры ФЛ исходных массивов НК Si

натной температуре комплексы (число которых меньше, чем число КПФ, из которых они образовались: в каждый комплекс может входить много КПФ), либо рекомбинируют.

Как проявились эти закономерности в нашем случае? Для выяснения этих закономерностей на рис. 2 построены зависимости «критических» значений dpa^* , при которых ФЛ данных наноструктур гаснет на 80% (dpa^*), от интенсивности торможения, то есть количества КПФ, образуемых ионами и атомами отдачи (расчет проводился с помощью программы SRIM [19]). Для построения общей зависимости на рис. 2, кроме наших, представлены также скорректированные данные Г.А. Качурина и соавторов [19] (пересчет этих данных показал, что в [19] были приведены неверные значения dpa^* , которые не соответствуют исходным данным по дозовым зависимостям интенсивности ФЛ).

Из рис. 2 следует, что с ростом массы иона (интенсивности торможения) для случая однослойных массивов НК Si в SiO₂ наблюдается практически линейная зависимость dpa^* . Это связано с эффектом «разбегания» КПФ, который проявляется в широком диапазоне масс ионов. Похожая тенденция имеет место и для МНС, но в этом случае критическое значение dpa^* значительно меньше, чем для однослойной системы, следовательно, радиационная стойкость ФЛ в случае МНС ниже. Это можно объяснить с учетом того, что существенный вклад в ФЛ дают сравнительно крупные НК [20]. Для МНС энергообмен происходит практически только внутри каждого слоя и должен влиять в меньшей степени, чем в однослойном (трехмер-

ном) массиве, следовательно, в однослойном массиве в большей степени, чем в МНС, доминируют крупные НК, для которых вероятность достижения точечным дефектом, генерируемым внутри НК, его границы с образованием ЦБР ниже, чем для мелких. (Предполагается, что именно дефекты, расположенные на поверхности НК, в основном гасят ФЛ.) Это рассуждение справедливо лишь при относительно низких дозах (невысоких dpa), пока не произошло сильного перекрытия каскадов, то есть в тех случаях, когда проявляются свойства индивидуальных каскадов. Другой возможной причиной более быстрого гашения ФЛ для МНС является наличие межслоевых напряжений, оказывающих влияние на поведение вакансий и междоузельных атомов при облучении легкими ионами.

Влияние условий окисления НК Si проявляется для естественно окисленного por-Si, ФЛ которого гасится при более высоких значениях dpa по сравнению с химически окисленным por-Si (рис. 2). По-видимому, химически окисленный por-Si более близок по структуре к сплошному слою SiO₂ со встроенными НК Si, поэтому для него закономерность не отличается существенно от таковой для однослойных массивов НК Si в SiO₂. Для естественно окисленного por-Si свойства покрывающего НК Si оксидного слоя иные, поэтому отличаются условия захвата оксидом диффундирующих точечных дефектов; следовательно, отличается и эффективность образования ЦБР. Конечно, это огрубленная картина, отражающая только тенденцию; для обоснования и уточнения механизмов влияния дефектообразования на ФЛ требуются количественные расчеты.

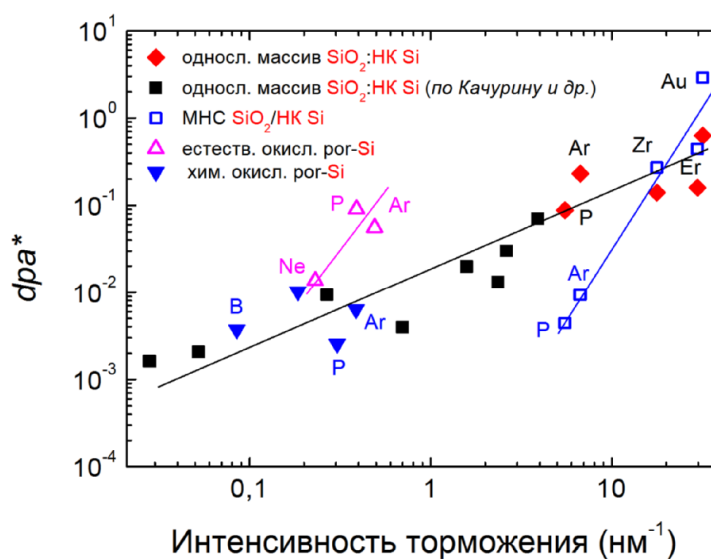


Рис. 2. Критическое значение dpa^* , соответствующее гашению ФЛ НК Si на 80%, для наноматериалов с разной структурой и геометрией в зависимости от интенсивности торможения ионов (плотности упругих потерь энергии)

Заключение

В данной работе установлены закономерности и условия проявления радиационных эффектов, обеспечивающих изменение люминесцентных свойств НК Si при ионно-лучевой обработке. На основе оригинальных и литературных данных проанализирована зависимость между критической концентрацией смещенных атомов, при которой происходит 80%-е снижение интенсивности ФЛ, и скоростью потерь энергии ионов на единицу пути, зависящей от массы иона. Установлено, что кинетика образования радиационных дефектов зависит от пространственной организации массива НК Si и состояния границ раздела НК Si / SiO₂. Рассмотрены специфические и общие механизмы физических процессов, определяющих возможность управления функциональными характеристиками наноматериалов как базовых элементов устройств опто- и наноэлектроники.

Авторы благодарны ведущим инженерам НИФТИ ННГУ В.К. Васильеву и Ю.А. Дудину за проведение ионной имплантации.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»).

Список литературы

1. Sa'ar A. // J. Nanophotonics. 2009. Vol. 3. P. 032501.
2. Pavesi L. Routes toward silicon-based lasers // Materials Today. 2005. Vol. 8. № 1. P.18–25.
3. Optical Interconnects. The Silicon Approach / L. Pavesi, G. Guillot (Eds.). Springer-Verlag, 2006. 389 p.
4. Green M.A. Third generation photovoltaics. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006. 160 p.
5. Ray S.K., Maikap S., Banerjee W., Das S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. Vol. 46. P.153001.
6. Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications / L. Pavesi, R. Turan (Eds.). Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. 613 p.
7. Silicon Nanophotonics / L. Khriachtchev (Ed.). Singapore: World Scientific Publishing, 2009. 452 p.
8. Device Applications of Silicon Nanocrystals and Nanostructures / N. Koshida (Ed.). NY: Springer, 2009. 344 p.
9. Mikhaylov A.N., Tetelbaum D.I., Burdov V.A. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2008. Vol. 8. P. 780–788.
10. Михайлов А.Н., Костюк А.Б., Королев Д.С. и др. // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76. № 2. С. 244–248.
11. Качурин Г.А., Яновская С.Г., Ruault M.-O. и др. // ФТП. 2000. Т. 34. № 8. С. 1004–1009.
12. Pacifici D., Franzo G., Iacona F., Priolo F. // Physica E. 2003. Vol. 16. P. 404–409.
13. Heinig K.H., Muller T., Schmidt B. et al. // Appl. Phys. A. 2003. Vol. 77. P. 17–25.
14. Backman M., Djurabekova F., Pakarinen O.H. et al. // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 80. P. 144109.
15. Оксенгендлер Б.Л., Тураева Н.Н., Максимов С.Е., Джурабекова Ф.Г. // ЖЭТФ. 2010. Т. 138. № 3(9). С. 469–475.
16. Качурин Г.А., Черкова С.Г., Марин Д.В. и др. // ФТП. 2008. Т. 42. № 9. С. 1145–1149.
17. Демидова Н.Е. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Н. Новгород: ННГУ, 2010. 143 с.
18. Михайлов А.Н., Белов А.И., Костюк А.Б. и др. // ФТТ. 2012. Т. 54. № 2. С. 347–359.
19. The Stopping and Range of Ions in Matter / Ziegler J.F. – Режим доступа: <http://www.srim.org>, свободный.
20. Беляков В.А., Сидоренко К.В., Конаков А.А. и др. // ФТП. 2012. Т. 46. № 12. С. 1613–1618.

REGULARITIES OF INFLUENCE OF ION IRRADIATION ON PHOTOLUMINESCENCE OF SILICON NANOCRYSTALS IN SiO₂ MATRIX

D.S. Korolev, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, A.B. Kostyuk, M.V. Karzanova, A.V. Ershov, E.S. Demidov, D.I. Tetelbaum

The article studies the effect of ion irradiation on luminescent properties of silicon nanocrystals in SiO₂ matrix obtained by Si⁺ ion implantation or by deposition of multilayer SiO/SiO₂ structures with subsequent annealing, as well as the oxidation of porous silicon. The degree of photoluminescence quenching is shown to decrease with the increase of the ion mass, this regularity being dependent on the spatial organization of nanocluster ensembles and their interface with the matrix.

Keywords: silicon nanocrystals, silicon dioxide, photoluminescence, ion irradiation, defect formation.

References

1. Sa'ar A. // J. Nanophotonics. 2009. Vol. 3. P. 032501.
2. Pavesi L. Routes toward silicon-based lasers // Materials Today. 2005. Vol. 8. № 1. P.18–25.
3. Optical Interconnects. The Silicon Approach / L. Pavesi, G. Guillot (Eds.). Springer-Verlag, 2006. 389 p.
4. Green M.A. Third generation photovoltaics. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006. 160 p.
5. Ray S.K., Maikap S., Banerjee W., Das S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. Vol. 46. P.153001.
6. Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications / L. Pavesi, R. Turan (Eds.). Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. 613 p.
7. Silicon Nanophotonics / L. Khriachtchev (Ed.). Singapore: World Scientific Publishing, 2009. 452 p.
8. Device Applications of Silicon Nanocrystals and Nanostructures / N. Koshida (Ed.). NY: Springer, 2009. 344 p.
9. Mikhaylov A.N., Tetelbaum D.I., Burdov V.A. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2008. Vol. 8. P. 780–788.
10. Mihajlov A.N., Kostjuk A.B., Korolev D.S. i dr. // Izvestija RAN. Serija fizicheskaja. 2012. T. 76. № 2. S. 244–248.
11. Kachurin G.A., Janovskaja S.G., Ruault M.-O. i dr. // FTP. 2000. T. 34. № 8. S. 1004–1009.
12. Pacifici D., Franzo G., Iacona F., Priolo F. // Physica E. 2003. Vol. 16. P. 404–409.
13. Heinig K.H., Muller T., Schmidt B. et al. // Appl. Phys. A. 2003. Vol. 77. P. 17–25.
14. Backman M., Djurabekova F., Pakarinen O.H. et al. // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 80. P. 144109.
15. Oksengendler B.L., Turaeva N.N., Maksimov S.E., Dzhurabekova F.G. // ZhJeTF. 2010. T. 138. № 3(9). S. 469–475.
16. Kachurin G.A., Cherkova S.G., Marin D.V. i dr. // FTP. 2008. T. 42. № 9. S. 1145–1149.
17. Demidova N.E. Dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. N. Novgorod: NNGU, 2010. 143 s.
18. Mihajlov A.N., Belov A.I., Kostjuk A.B. i dr. // FTT. 2012. T. 54. № 2. S. 347–359.
19. The Stopping and Range of Ions in Matter / Ziegler J.F. – Rezhim dostupa: <http://www.srim.org>, svobodnyj.
20. Beljakov V.A., Sidorenko K.V., Konakov A.A. i dr. // FTP. 2012. T. 46. № 12. S. 1613–1618.