

ФИЗИКА ТВЁРДОГО ТЕЛА

УДК 539.216.2 + 539.23 + 535.37

ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ, ОТЖИГА И ГИДРОГЕНИЗАЦИИ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ И $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$

© 2010 г. *А.В. Ершов*¹, *Д.И. Тетельбаум*², *И.А. Чугров*¹, *А.И. Белов*², *В.К. Васильев*²,
*А.А. Ершов*², *И.А. Карабанова*¹, *А.И. Машин*¹, *А.Н. Михайлов*², *А.В. Нежданов*¹

¹ Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

² Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского

ershov@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 16.12.2009

Приведены результаты по фотолюминесценции (ФЛ) многослойных нанопериодических (5–10 нм) структур (МНС) $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ и $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, полученных испарением в вакууме, ионно-легированных бором, фосфором и совместно бором и фосфором, в зависимости от воздействия высокотемпературного (1000–1100 °С) отжига (ВТО) и гидрогенизации. Исследования комбинационного рассеяния (КРС) МНС показали образование в них при ВТО нанокристаллов (НК) Si, ответственных за размерно-зависимую ФЛ в видимом диапазоне. Ионное легирование бором и фосфором с ВТО приводит к гашению ФЛ МНС, но при их постгидрогенизации обнаружено усиление ФЛ в коротковолновых областях спектра, связанное с влиянием излучательных дефектов и НК Si малых размеров.

Ключевые слова: нанопериодическая структура, нанокристалл кремния, диоксид циркония, ионно-лучевое легирование, отжиг, гидрогенизация, фотолюминесценция.

Введение

В настоящее время кремниевые наноструктуры интенсивно исследуются, что связано с уже очевидными перспективами создания новых кремниевых приборов опто- и нанoeлектроники [1]. Применение структур с нанокристаллами (НК) Si открывает небывалые возможности по эффективности функционирования, интегрированию и дизайну таких устройств, как светоизлучатели [2], планарные оптические усилители [3], солнечные фотопреобразователи [4] и элементы энергонезависимой памяти [5] нового поколения.

Одним из типов кремниевых наноструктур можно считать многослойные системы «нанокристаллический кремний / оксид» ($nc\text{-Si}/\text{оксид}$), полученные путем высокотемпературного (1000–1100 °С) отжига (ВТО) аморфных многослойных нанопериодических структур (МНС) (с периодом до 10 нм) $a\text{-Si}/\text{оксид}$ или $a\text{-SiO}_x/\text{оксид}$ – аморфных аналогов композиционных сверхрешеток [6,7]. Формирование наноструктур основано на модификации фазового состава МНС при ВТО: в кремнийсодержащих слоях

образуются НК Si и их размер в направлении роста ограничен толщиной данных слоев (см., например, [8]).

Многослойные системы $nc\text{-Si}/\text{оксид}$ обладают рядом технологических достоинств, позволяющих управлять их свойствами, в частности люминесцентными. *Первое* – это возможность изменения диапазона длин волн и интегральной интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) путем задания, соответственно, толщины кремнийсодержащих слоев (размеров НК) и их слоевой концентрации (количества НК на единицу площади в направлении роста). *Второе* – возможность задания параметров энергетической диаграммы и характера движения носителей с помощью регулирования высоты и ширины барьеров для электронов и дырок в НК (т.е. вероятности термической или туннельной эмиссии носителей) путем выбора материала оксида (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 и т. п.) и его толщины [9]. Выбор материала оксида позволяет также регулировать величину эффективной диэлектрической проницаемости (или показателя преломления) наноструктуры в целом. И наконец, *третье*, очевидное, но практически не изучен-

ное для многослойных систем *nc*-Si/оксид достоинство – это возможность управления квантово-размерными свойствами (соответственно эффективностью ФЛ), а также формированием НК Si путем введения электрически активных примесей, таких как бор или фосфор.

Легирование элементами III и V групп как способ управления ФЛ установлено для «одно-слойной» системы НК Si в матрице SiO₂, сформированной разными методами: имплантацией Si⁺ в SiO₂ [10,11], лазерной абляцией [12,13] и сораспылением [14,15]. Эти исследования показали, что введение фосфора при определенных условиях усиливает размерно-зависимую ФЛ НК Si [10, 13]; введение бора или галлия гасит её [11, 12]; совместное легирование бором и фосфором путем сораспыления увеличивает эффективность ФЛ от НК сильнее, чем легирование только фосфором [14, 15]. Влияние этих примесей на ФЛ системы НК Si в SiO₂ объяснялось: их участием в процессе формирования НК при ВТО; пассивацией оборванных связей; изменением скорости излучательных переходов [10] и (при солегировании донорными и акцепторными примесями) компенсацией, уменьшающей концентрацию «свободных» носителей в НК и, соответственно, безызлучательную Оже-рекомбинацию [14, 15]. Вместе с тем влияние мелких примесей на ФЛ оказалось чувствительным к условиям изготовления наноструктур с НК Si [16]. Это особенно относится к случаю введения примесей путем ионной имплантации, когда к «химическим» факторам добавляется возможность ионного перемешивания и действие атомов отдачи.

В работе [17] были приведены результаты по изучению влияния ВТО при 1000–1100°C и гидрогенизации при отжиге в молекулярном водороде при 500°C на ФЛ нелегированных МНС *a*-Si/ZrO₂ и *a*-SiO_x/ZrO₂, полученных испарением в вакууме, с разными толщинами (5–10 нм) слоев. В настоящей публикации представлены данные по ионно-лучевому легированию бором (B⁺) и фосфором (P⁺) отдельно и совместно (B⁺+P⁺) МНС *a*-Si/ZrO₂ и *a*-SiO_x/ZrO₂ с последующим ВТО и гидрогенизацией с целью выявления возможной модификации ФЛ МНС обоих типов. При этом гидрогенизация позволяет разделить ответственные за характер ФЛ факторы, связанные с формированием НК, с одной стороны, и эффективностью их ФЛ, с другой.

Методика

В качестве исходных образцов использовались МНС *a*-SiO_x/ZrO₂ и *a*-Si/ZrO₂¹, получен-

ные путем чередования соответствующих материалов испарением в вакууме. Свойства исходных образцов и детальное описание условий их приготовления приводились в [17]. Для получения МНС был использован электронно-лучевой испаритель (для получения слоев *a*-Si и ZrO₂) и резистивный испаритель (для слоев *a*-SiO_x). В качестве подложек использовались пластины кремния марок КДБ-12 (100) и КЭФ-4.5 (100), предварительно обработанные по стандартной методике, а также пластины полированного Р-лейкосапфира. В процессе нанесения температура подложек составляла 200 ± 10°C.

В табл. 1 приведены толщины слоев исследуемых МНС. Для всех структур толщина слоев ZrO₂ была одинаковой (~ 2 нм), а толщины слоев *a*-Si и SiO_x варьировались от 3 до ~ 8 нм. Часть образцов подвергалась ионной имплантации бора и фосфора. Число слоев МНС было разным и определялось общей толщиной МНС, которая выбиралась с учетом среднего проецированного пробега ионов так, чтобы максимум распределения легирующих ионов находился приблизительно на половине полной толщины МНС, которая измерялась с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4.

Расчеты профилей распределения ионов бора и фосфора производились по программе TRIM [18]. МНС рассматривалась как смесь атомов Si, Zr и O с учетом соотношений толщин SiO, Si и ZrO₂. Плотность смеси рассчитывалась линейной аппроксимацией исходя из величин плотности объемных монооксида кремния, элементарного кремния и диоксида циркония. Такой подход оправдан ввиду малости периода МНС по сравнению с пробегами ионов.

Ионно-лучевое легирование после нанесения МНС осуществлялось на ускорителе ИЛУ-200 с энергиями 35 и 80 кэВ для B⁺ и P⁺, соответственно. Плотность тока ионов не превышала 1 мкА/см² в случае B⁺ и 10 мкА/см² в случае P⁺. Имплантацию ионов проводили в трех режимах: 1 – фосфором; 2 – бором; 3 – сначала фосфором, затем бором. Доза ионов каждого сорта примеси была 5·10¹⁵ см⁻². На каждом образце путем экранирования создавались четыре области, соответственно облученные только P⁺, только B⁺, (P⁺ + B⁺) и необлученная.

Отжиг МНС проводился в атмосфере осушенного азота в течение 2 часов при 1000 или 1100 (± 10)°C. После ионного легирования и/или ВТО часть образцов подвергалась гидрогенизации отжигом в молекулярном водороде (1 атм.), при 500 ± 10°C в течение 30 мин.

ФЛ измерялась при возбуждении импульсным азотным (337 нм) и непрерывным аргоно-

вым (488 нм) лазерами с использованием решеточного монохроматора SP-150 (Stanford Research Systems). В качестве фотоприемника при накачке азотным лазером (для диапазона ФЛ 400–650 нм) использовался ФЭУ R928, а при возбуждении аргоновым лазером (для диапазона ФЛ 650–900 нм) – ФЭУ-62. Интенсивность ФЛ нормировалась с учетом определенной с помощью эталонированной лампы накаливания и нагретого черного тела спектральной чувствительности измерительной системы, отдельно для областей длин волн 400–650 и 650–900 нм. Измерения спектров ФЛ всех исследуемых образцов проводились при одинаковых условиях геометрии оптической схемы, регистрации сигнала и возбуждения каждым из лазеров. Это позволяет сравнивать интенсивности ФЛ разных образцов при накачке одним и тем же источником излучения. Интенсивности ФЛ ниже приведены в величинах отсчетов (counts) при регистрации ФЛ за 30 мс в каждой точке спектра с шагом по длине волны 1 нм. Предел

чувствительности по интенсивности ФЛ для случая возбуждения азотным лазером составлял ~ 3000 counts, а для аргонового лазера ~ 5000 counts.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) измерялись при комнатной температуре с помощью сканирующего конфокального спектрометра зондовой нанолaborатории «ИНТЕГРА Спектра (НТ МДТ)» в диапазоне рамановских сдвигов 400–600 см^{-1} со спектральным разрешением 0.7 см^{-1} , с использованием твердотельного лазера Cobolt BluesTM с длиной волны излучения 473 нм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры ФЛ нелегированных МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, отожженных при 1000°C, при накачке азотным (а) и аргоновым (б) лазерами. Как и в [17], спектр ФЛ имел две полосы: в областях 400–550 и 600–900 нм (кривая 1 рис. 1а, б). Красная полоса ФЛ с максимумом

Таблица 1

Параметры периодичности исходных МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ и $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$

Обозначения образцов		Число слоев МНС	Толщина слоев Si или SiO_x , нм	Толщина слоев ZrO_2 , нм	Общая толщина МНС, нм
Тип МНС	Толщина слоев*				
$a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$	8/2 нм	53	8.4	2.1	275 ± 15
$a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$	4/2 нм	51	4.4	2.1	160 ± 15
$a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$	3/2 нм	61	3.0	2.1	160 ± 15
$a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$	4/2 нм	53	4.0	2.1	175 ± 15
$a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$	8/2 нм	37	8.0	2.1	190 ± 15

* Для обозначения МНС с разным периодом в тексте использованы округленные до целых единиц нанометров средние величины толщин соответствующих слоев.

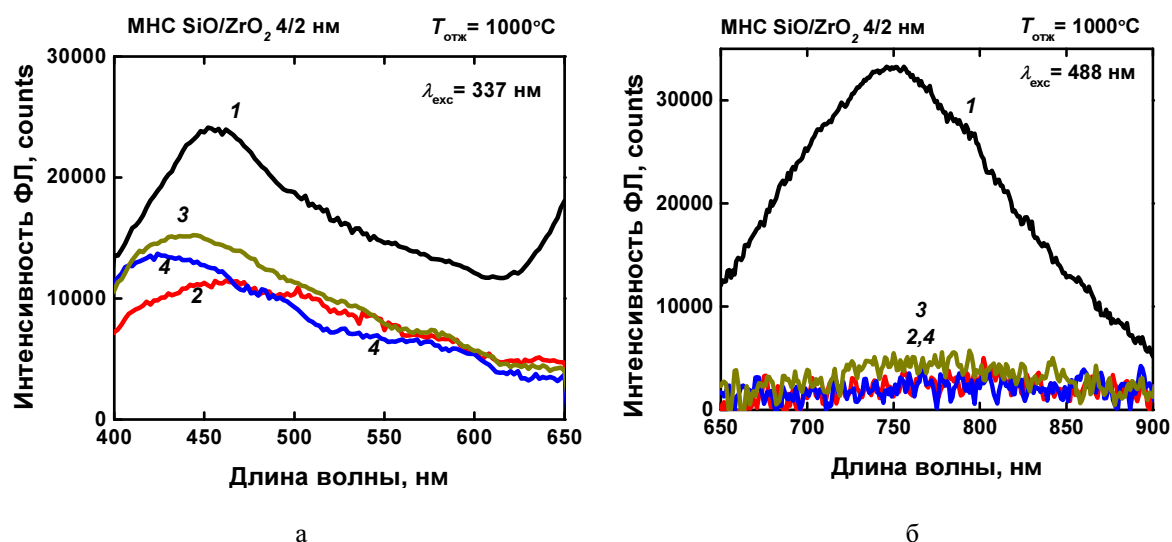


Рис. 1. Спектры ФЛ МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ (4/2 нм) после отжига при 1000 °С: нелегированных (кривая 1) и легированных путем имплантации P^+ , B^+ и $(\text{P}^+ + \text{B}^+)$ (кривые 2–4). Возбуждение азотным (а) и аргоновым (б) лазерами

мом при 750 нм, очевидно, связана с образованием НК Si в слоях SiO_x наноструктур, тогда как коротковолновая полоса (рис. 1а), согласно [19], вызвана излучательными переходами с участием состояний вакансионных дефектов типа F-центров в слоях ZrO₂ (~ 470 нм).

Линиями 2–4 на рис. 1 представлены спектры ФЛ МНС, легированных P⁺, B⁺ и (P⁺ + B⁺), соответственно, с применением постимплантационного отжига при температуре 1000°C. Видно, что для обеих полос и используемых условий легирование приводит к гашению ФЛ.

В табл. 2 приведены средние значения интенсивности ФЛ и длины волн, соответствующие максимальной интенсивности в коротковолновой и длинноволновой областях спектра, в зависимости от толщины слоев SiO_x МНС

a-SiO_x/ZrO₂ для нелегированных и легированных образцов, отожженных при 1000 и 1100°C. Видно, что во всех рассматриваемых случаях (без гидрогенизации) легирование с последующим ВТО приводит к снижению интенсивности обеих полос ФЛ. Интенсивность ФЛ при легировании МНС *a*-SiO_x/ZrO₂ в области 700–900 нм почти во всех случаях приближается к уровню чувствительности измерения.

Иная ситуация наблюдалась для МНС типа *a*-Si/ZrO₂. На рис. 2 приведены спектры ФЛ для структуры с толщиной слоев *a*-Si 8 нм при возбуждении азотным и аргоновым лазерами для отжига при 1100°C. Как и в [17], нелегированные МНС *a*-Si/ZrO₂, подвергнутые ВТО, имеют только коротковолновую полосу ФЛ (в области 400–500 нм).

Таблица 2

Величины интенсивности $I_{\text{ФЛ}}$ и длины волны λ_{max} максимумов ФЛ МНС *a*-SiO_x/ZrO₂ при возбуждении азотным и аргоновым лазерами* в зависимости от толщины слоев SiO_x, условий легирования и температуры отжига

Лазер накачки, λ_{exc} , нм	$T_{\text{отж}}$, °C	МНС <i>a</i> -SiO _x /ZrO ₂	Без легирования		P ⁺		B ⁺		(P ⁺ + B ⁺)	
			$I_{\text{ФЛ}}$, 10 ² counts	λ_{max} , нм	$I_{\text{ФЛ}}$, 10 ² counts	λ_{max} , нм	$I_{\text{ФЛ}}$, 10 ² counts	λ_{max} , нм	$I_{\text{ФЛ}}$, 10 ² counts	λ_{max} , нм
N ₂ , 337	1000	4/2 нм	230	460	120	470	150	430	145	440
		8/2 нм	150	500	70	460	100	470	130	470
	1100	4/2 нм	240	460	120	430	180	430	210	430
		8/2 нм	290	430	70	480	100	470	90	470
Ar, 488	1000	4/2 нм	340	750	<50		<50		<50	
		8/2 нм	400	800	100	780	<50		<50	
	1100	4/2 нм	160	760	<50		<50		<50	
		8/2 нм	380	760	<50		70		<50	

* Сравнение величин интенсивности ФЛ справедливо только при одинаковых условиях возбуждения, т.е. для каждого лазера в отдельности.

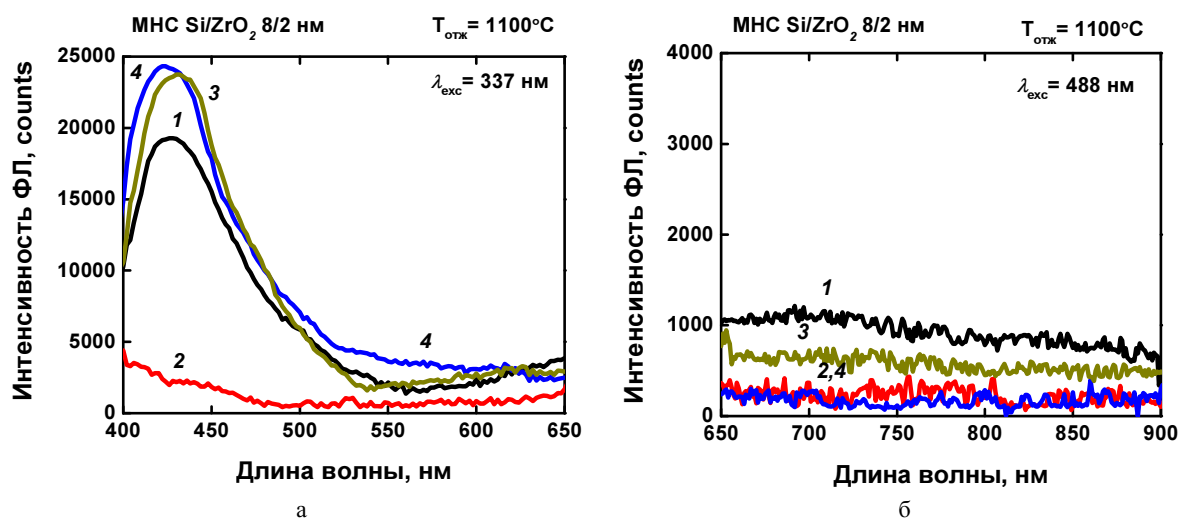


Рис. 2. Спектры ФЛ МНС *a*-Si/ZrO₂ (8/2 нм) после отжига при 1100°C: без легирования (кривая 1) и облученных P⁺, B⁺ и (P⁺ + B⁺) (соответственно кривые 2–4). Возбуждение азотным (а) и аргоновым (б) лазерами

Легирование не приводит к появлению длинноволновой полосы. Что касается коротковолновой полосы, связанной с дефектами в ZrO_2 , то легирование V^+ и $(P^+ + V^+)$ слабо влияет на её интенсивность, а легирование P^+ практически полностью гасит её. Для структур с более тонкими (4 нм) слоями α -Si, отожжённых при 1100°C , легирование V^+ и $(V^+ + P^+)$ тоже снижает интенсивность коротковолновой полосы. В случае отжига при 1000°C ситуация зависит от толщины слоев ZrO_2 , но общая тенденция характеризуется отсутствием положительного влияния легирования на ФЛ в длинноволновой области и преимущественно отрицательным влиянием в коротковолновой области (хотя для структуры 4/2, легированной V^+ , наблюдалось усиление коротковолновой ФЛ). Параметры коротковолновой ФЛ для серии МНС α -Si/ ZrO_2 (при возбуждении азотным лазером) в зависимости от толщины слоев α -Si и легирования с последующим ВТО при температурах 1000 и 1100°C приведены в табл. 3.

Обработка МНС путем отжига в водороде (гидрогенизация) позволяет пассивировать оборванные связи – центры безызлучательной рекомбинации (ЦБР) – и тем самым не только усиливать ФЛ, но и более полно выявить особенности поведения люминесцентных центров при тех или иных режимах. Влияние гидрогенизации на спектры ФЛ отожжённых при 1000°C облученных ионами P^+ , V^+ и $(P^+ + V^+)$ МНС α -SiO_x/ ZrO_2 (8/2 нм) представлено на рис. 3.

Действие водорода на ФЛ в обеих полосах спектра подобно случаю нелегированного образца [17]. Максимум коротковолновой полосы ФЛ при введении водорода смещается к ~ 550 нм, а её интенсивность увеличивается в несколько раз (см. рис. 3а и табл. 2). При этом интенсивность в максимуме оказывается в 2–3 раза выше, чем в отсутствие легирования без гидрогенизации, и близка к интенсивности для нелегированного гидрогенизированного образца.

Таблица 3

Величины интенсивности $I_{\text{ФЛ}}$ и длины волны λ_{max} для максимумов ФЛ МНС α -Si/ ZrO_2 при возбуждении азотным лазером в зависимости от толщины слоев α -Si, степени легирования и температуры отжига

Лазер накачки, λ_{exc} , нм	$T_{\text{отж}}$, $^\circ\text{C}$	МНС α -Si/ ZrO_2	Без легирования		P^+		V^+		$(P^+ + V^+)$	
			$I_{\text{ФЛ}}$, 10^2 counts	λ_{max} , нм	$I_{\text{ФЛ}}$, 10^2 counts	λ_{max} , нм	$I_{\text{ФЛ}}$, 10^2 counts	λ_{max} , нм	$I_{\text{ФЛ}}$, 10^2 counts	λ_{max} , нм
N_2 , 337	1000	3/2 нм	120	430	100	430	60	440	60	430
		4/2 нм	60	430	45	430	95	430	70	430
		8/2 нм	<30	–	<30	–	<30	–	<30	–
	1100	3/2 нм	140	460	40	430	60	430	70	440
		4/2 нм	50	440	50	430	30	430	30	430
		8/2 нм	190	430	30	430	230	430	240	425

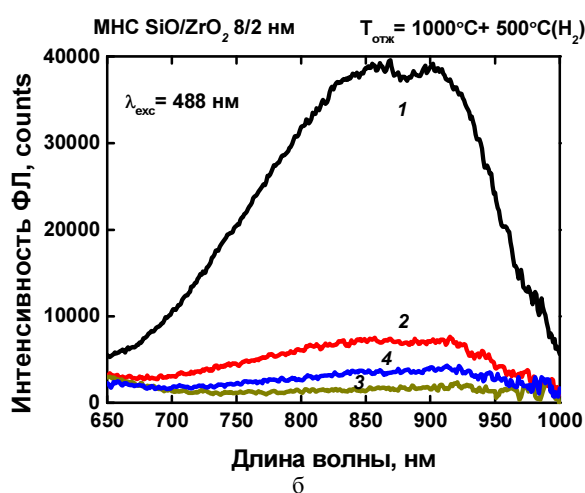
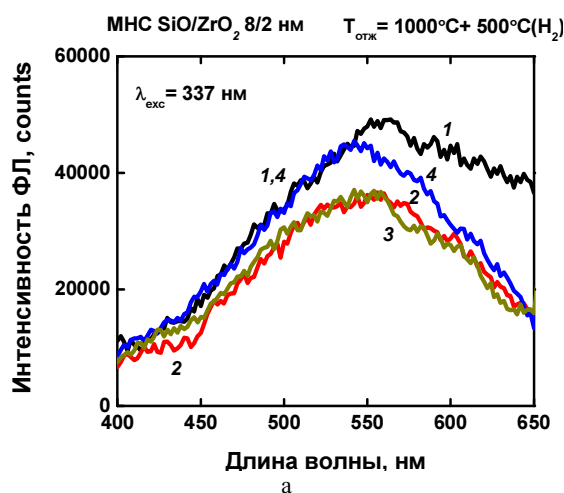


Рис. 3. Спектры ФЛ отожжённых при 1000°C и затем подвергнутых гидрогенизации при 500°C МНС α -SiO_x/ ZrO_2 (8/2 нм), нелегированных (кривая 1), легированных P^+ (кривая 2), легированных V^+ (кривая 3) и $(P^+ + V^+)$ (кривая 4)

Пик при ~ 550 нм нельзя связать с дефектами, так как пассивация водородом должна была привести к ослаблению или исчезновению связанной с ними полосы ФЛ. Этот пик, скорее всего, обусловлен малыми (с размером менее 2–3 нм) нанокристаллами или нефазовыми включениями Si [20], и их пассивация приводит к усилению ФЛ.

Для длинноволновой полосы ФЛ (рис. 3б), измеренной после гидрогенизации, легирование МНС приводит к ослаблению ФЛ за счет уменьшения безызлучательной рекомбинации на интерфейсных оборванных связях, которое минимально для случая введения фосфора. Здесь наблюдается заметное смещение пика ФЛ в длинноволновую сторону (850–900 нм) по сравнению с негидрогенизированными образцами (ср. рис. 3б и 1б). Последний факт объясняется большим влиянием на интегральную ФЛ пассивации оборванных связей, локализованных на интерфейсах крупных НК, излучающих на более длинных волнах, чем мелкие. Это обусловлено большей поверхностью крупных НК и, следовательно, большим числом оборванных связей. Фосфор, в отличие от системы $nc\text{-Si/SiO}_2$, где он усиливает длинноволновую ФЛ при отжиге 1000°C [10,13], не обеспечивает такого же эффекта в нашем случае. Хотя интенсивность ФЛ при легировании фосфором после дополнительной гидрогенизации выше, чем при легировании бором или (P + B), она существенно ниже, чем в нелегированном образце, даже не подвергнутом гидрогенизации (ср. с рис. 1б).

Для МНС $\alpha\text{-Si/ZrO}_2$ гидрогенизация не приводит к появлению пика ФЛ при 700–800 нм (рис. 4б), но, как видно из рис. 4а и табл. 3, имеется сильное влияние гидрогенизации на ФЛ легированных МНС $\alpha\text{-Si/ZrO}_2$ в коротковолновом диапазоне спектра (400–450 нм). Интересным фактом является возникновение сильной широкой полосы с максимумом при 430 нм для случая гидрогенизации легированной бором МНС, отожженной при 1000°C (кривая 4 рис. 4а). В области 400–550 нм интенсивность ФЛ в этой полосе значительно превосходит интенсивность нелегированной МНС.

В случае отжига МНС $\alpha\text{-Si/ZrO}_2$ при более высокой температуре – 1100°C – нелегированные и легированные образцы, подвергнутые гидрогенизации, дают приблизительно одинаковые спектры ФЛ как по интенсивности, так и по форме полос (рис. 4б).

Обсудим результаты с точки зрения различия систем $\alpha\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ и $\alpha\text{-Si/ZrO}_2$. Как отмечалось в [17], люминесцентные свойства двух типов МНС – $\alpha\text{-Si/ZrO}_2$ и $\alpha\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ – отличаются

в основном, соответственно, наличием или отсутствием длинноволновой полосы (700–800 нм), которая связана с излучением НК Si с диаметром 3–5 нм. Предполагалось, что различие вызвано разными химическими свойствами этих МНС. При ВТО системы $\alpha\text{-Si/ZrO}_2$ химическая реакция между слоями, в которой образуется силицид или силикат циркония [21–23], может приводить к частичному или полному «съеданию» слоев $\alpha\text{-Si}$. В результате либо НК Si достаточно крупных размеров не образуются (что, однако, не согласуется с приведенными ниже результатами по КРС структур), либо между ними отсутствуют потенциальные барьеры, необходимые для проявления квантово-размерных свойств. Ионное легирование с последующей гидрогенизацией (для пассивации оборванных связей – ЦБР) позволяет в известной степени проверить эту гипотезу, так как в случае ее справедливости легирование не должно привести к появлению длинноволновой полосы. Из приведенных данных видно, что это действительно имеет место. Однако в случае ионного легирования следует иметь в виду еще один фактор – атомное перемешивание. Попадание вследствие этого атомов Zr внутрь НК Si может привести к формированию ЦБР, не устранимых путем гидрогенизации. Кроме того, ионная имплантация способствует протеканию химических реакций с участием ZrO_2 , что тоже является в нашем случае отрицательным фактором.

У системы $\alpha\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ для длинноволновой ФЛ складывается более благоприятная обстановка: в ней НК Si образуются путем фазового разделения в SiO_x , и если этот процесс пройдет быстрее, чем «съедание» слоя SiO_x за счет химической реакции с ZrO_2 , то НК, выросшие до размеров 3–5 нм, будут окружены оболочками SiO_2 , которые служат разделительными барьерами между НК (латерально и вертикально) и одновременно их защитой от химического разрушения. В слоях $\alpha\text{-SiO}_x$ размеры НК в направлении роста будут ограничены толщиной исходного слоя SiO_x [17]. Действительно, мы видим, что для этой МНС длинноволновый пик ФЛ, обусловленный такими НК, присутствует. Это согласуется с данными для МНС $\alpha\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$ [8] и для МНС $\alpha\text{-SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ [24]. После ионной имплантации ФЛ в области 700–800 нм гаснет (см. табл. 2), по-видимому, вследствие попадания внутрь НК атомов Zr (ЦБР) и наличия оборванных связей на границах НК с матрицей. После гидрогенизации, благодаря пассивации этих связей, длинноволновая полоса возникает, но ее интенсивность остается ниже, чем для нелегированных образцов (ср. данные

рис. 3б и табл. 2). Из рис. 3б видно также, что, несмотря на ослабление ФЛ при легировании, положительное влияние фосфора, по сравнению с бором, известное для системы *nc*-Si:SiO₂ [13–15], всё же имеет место.

Перейдем к обсуждению поведения ФЛ в коротковолновой области при имплантации. Поведение ФЛ подтверждает эффекты образования ЦБР и атомного перемешивания под действием имплантации и образование кремний-циркониевого соединения при отжиге, что приводит к уменьшению интенсивности ФЛ. Для МНС *a*-SiO_x/ZrO₂ наблюдается (рис. 1а и табл. 2) также тенденция к смещению пика ФЛ от положения вблизи 470 нм, характерного для *F*-центров в ZrO₂ [19], к 430 нм. Пик при 430 нм известен как присущий дефектам в цирконе ZrSiO₄ [25, 26]. Это смещение более регулярно проявляется для ионно-легированных структур *a*-Si/ZrO₂ (рис. 2а и табл. 3) и свидетельствует в пользу образования силиката ZrSiO₄ на гетерограницах МНС. Подобно случаю МНС *a*-SiO_x/ZrO₂, легирование P⁺, B⁺ и (P⁺ + B⁺) системы *a*-Si/ZrO₂ приводит в большинстве случаев к уменьшению коротковолнового пика ФЛ, что наиболее выражено для случая легирования фосфором и вызвано внесением при ионном легировании центров безызлучательной рекомбинации (рис. 2а и табл. 3). Фосфор как более тяжелый ион вызывает более сильное перемешивание.

После гидрогенизации отожженных легированных МНС *a*-SiO_x/ZrO₂ рост интенсивности ФЛ в коротковолновой области спектра (см. табл. 2 и рис. 3а) сопровождается смещением максимума излучения к 550 нм. Выше уже го-

ворилось, что эта полоса связана с излучением от мелких НК Si или нефазовых включений Si. Она проявляется при наличии пассивации водородом дефектов типа оборванной связи (ЦБР). Гидрогенизация отожженных легированных структур *a*-Si/ZrO₂ влияет на их ФЛ подобным же образом, в области 500–650 нм (рис. 4а), усиливая интенсивность. Для этой системы легирование бором (с последующей гидрогенизацией) приводит к появлению интенсивного максимума при 430 нм, который наблюдается в силикатных слоях и связан с излучательными центрами дефектной природы [25, 26]. Можно предположить, что в силу отмеченных особенностей системы *a*-Si/ZrO₂ эта фаза образуется и в нашем случае, а бор способствует образованию указанных центров. Однако большая ширина обсуждаемой полосы ФЛ не исключает и влияния бора на формирование нефазовых включений Si и мелких НК Si, которые могут давать данную полосу излучения.

Полезную информацию о фазовом составе могут дать спектры КРС. На рис. 5 приведены типичные спектры КРС на примере МНС *a*-Si/ZrO₂, сформированных на сапфировых подложках. Отжиг закономерно модифицирует спектры КРС, отражая образование НК Si в структурах, подобно системам *a*-Si (*a*-SiO_x)/SiO₂ [27, 28]. До отжига и после отжига при 700°C структуры *a*-Si/ZrO₂ демонстрируют один широкий пик рассеяния с максимумом при 480 см⁻¹, обусловленный аморфной фазой кремния [27, 28]. Отжиг при 900°C приводит к ослаблению этого экстремума и появлению несимметричного пика с максимумом при 521 см⁻¹. Это свидетельствует о появлении кристаллической фазы крем-

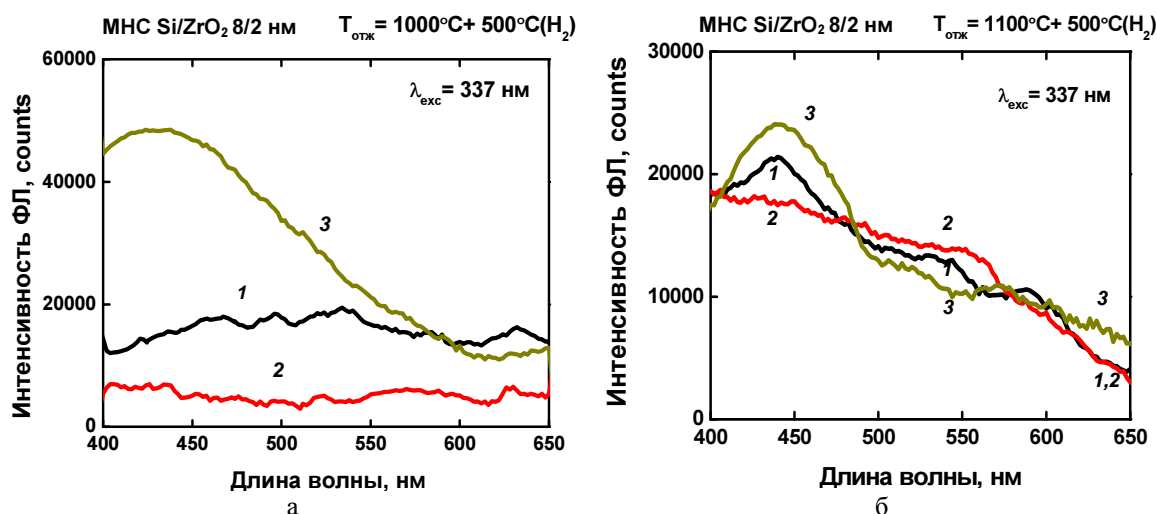


Рис. 4. Спектры ФЛ МНС *a*-Si/ZrO₂ (8/2 нм), нелегированных (кривая 1), ионно-легированных P⁺ (2), B⁺ (3), отожженных при 1000 (а) и 1100 (б)°C и подвергнутых гидрогенизации при 500°C

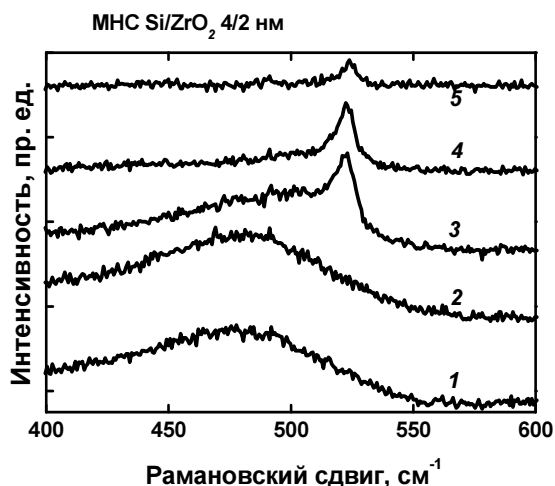


Рис. 5. Спектры КРС нелегированных МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$ (4/2 нм) без отжига (кривая 1) и отожженных при температурах 700, 900, 1000 и 1100°C (кривые 2 – 5, соответственно)

ния ($c\text{-Si}$) [27, 28]. Несимметричность пика КРС указывает на наличие значительного разброса НК по размерам, в том числе на присутствие НК с размерами 4–5 нм (в сферическом приближении, при сравнении наших данных с данными [29] по КРС²). После ВТО при 1100°C этот пик резко уменьшается по высоте, свидетельствуя в пользу отмеченного выше «соединения» НК Si из-за «химического» перемешивания с ZrO₂.

Спектры КРС МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, отожженных при температурах 1000 и 1100°C, были, в целом, подобны спектрам, приведенным на рис. 5, но пик от кристаллической фазы Si возникает при более высокой температуре (1000°C). Это и понятно, так как в системе $a\text{-Si/ZrO}_2$ кристаллическая фаза является продуктом кристаллизации слоев $a\text{-Si}$, а в $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ – результатом фазового разделения в SiO_x, требующего более высоких температур [4].

Итак, данные КРС указывают на формирование НК Si в обеих системах. Отсутствие «красной» ФЛ для системы $a\text{-Si/ZrO}_2$ показывает, что эти НК (с размером 3–5 нм) не люминесцируют. Это либо происходит из-за конкуренции ЦБР (например, связанных с попаданием в НК атомов Zr), либо связано с отсутствием достаточно высоких барьеров для носителей между НК. Как уже говорилось, для системы $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ НК Si частично защищены от попадания Zr оболочками SiO₂, которые одновременно служат барьерами, обеспечивающими квантовый конфайнмент.

Заключение

МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ и $a\text{-Si/ZrO}_2$ демонстрируют более сложное поведение ФЛ по сравнению с МНС SiO_x/SiO₂ [8], зависящее от наличия кислорода в исходных кремнийсодержащих слоях, их толщины и температуры отжига. На их поведение оказывает сильное влияние возможность

протекания химической реакции (реактивного перемешивания между слоями МНС) в процессе ВТО. Влияние этого механизма на результирующие люминесцентные свойства сильнее выражено для МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$ и приводит к отсутствию характерной для НК Si с диаметром ~ 3–5 нм «красной» полосы ФЛ, тогда как для МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ такая полоса получена. Гидрогенизация приводит к усилению этой полосы (как и других полос в обеих системах). Ионное легирование ослабляет её вплоть до полного гашения вследствие интенсификации реактивного перемешивания и не приводит к появлению «красной» полосы для МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$. Вместе с тем спектры КРС указывают на формирование НК Si при ВТО в обеих системах.

Полосы ФЛ в сине-зеленой области, присутствующие для этих МНС после ВТО и усиливающиеся при гидрогенизации, обусловлены «нефазовыми» включениями Si и/или мелкими (с размером менее 2–3 нм) НК Si, а также, возможно, силикатом циркония. Ионное легирование бором при некоторых условиях приводит к усилению этой ФЛ, природа которого подлежит дальнейшему исследованию. Влияние легирования фосфором по сравнению с бором не однозначно и определяется, с одной стороны, донорными и/или пассивирующими свойствами этого элемента в НК Si, с другой стороны, – большей способностью к ионному перемешиванию из-за большей массы иона.

Таким образом, ионная имплантация бора и фосфора в МНС $a\text{-Si}(a\text{-SiO}_x)/\text{ZrO}_2$ с последующим высокотемпературным отжигом, в отличие от «однослойных» систем НК Si в матрице SiO₂, в большинстве случаев оказывает отрицательное влияние на ФЛ. Исключение составляют случаи имплантации бора с гидрогенизацией, которые подлежат более подробному исследованию, так как химизм системы Zr–Si–O–B не изучен.

Авторы выражают искреннюю благодарность Б.Н. Звонкову за проведение экспериментов по гидрогенизации наноструктур.

Работа выполнена частично в рамках АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП 2.1.1.933), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК № 1414 и ГК № П2086), гранта РФФИ (09-02-01365-а) и гранта Президента РФ (МК-185.2009.2).

Примечания

1. Обозначения $a\text{-Si}$ и $a\text{-SiO}_x$ относятся к начальному (аморфному) состоянию пленок и в дальнейшем сохранены для отожжённых МНС, безотносительно к структуре слоев.

2. Такие размеры получены путем разложения пика на две гауссианы и сравнения положения коротковолнового пика с данными [29] по зависимости рамановского сдвига от диаметра НК Si.

Список литературы

1. Герасименко Н.Н., Пархоменко Ю.Н. Кремний – материал нанoeлектроники. М.: Техносфера, 2007. 352 с.
2. Lockwood D.J. Progress in light emission from silicon nanostructures // Spectroscopy of Emerging Materials / Ed. by E.C. Faulques et al. – NATO Science Series. NY – Boston – Dordrecht – Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2004. P. 97–114.
3. Fauchet P.M. // Materials Today. 2005. P. 26–33.
4. Conibeer G., Green M., Corkish R. et al. // Thin Solid Films. 2006. V. 511–512. P. 654–662.
5. Punaichetch P., Uraoka Y., Fuyuki T. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 093502-(1-3).
6. Zheng T., Li Z. // Superlattices and Microstructures. 2005. V. 37. P. 227–247.
7. Херман М. Полупроводниковые сверхрешетки. М.: Мир, 1989. 240 с.
8. Jambois O., Rinnert H., Devaux X. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 046105-(1-3).
9. Wilk G.D., Wallace R.M., Anthony J.M. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89, № 10. P. 5243–5275.
10. Tetelbaum D.I., Trushin S.A., Burdov V.A. et al. // Nucl. Instr. Meth. B. 2001. V. 174. P. 123–129.
11. Качурин Г.А., Черкова С.Г., Володин В.А. и др. // ФТП. 2006. Т. 40. Вып. 1. С. 75–81.
12. Patrone L., Nelson D., Safarov V.I. et al. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87, № 8. P. 3829–3837.
13. Makimura T., Yamamoto Y., Mitani S. et al. // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 197–198. P. 670–673.
14. Fujii M., Yamaguchi Y., Takase Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85, № 7. P. 1158–1160.
15. Fujii M., Yamaguchi Y., Takase Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 211919-(1–3).
16. Тетельбаум Д.И., Михайлов А.Н., Горшков О.Н. и др. // Нанотехника 2006. № 3. С. 36–52.
17. Ершов А.В., Чугров И.А., Тетельбаум Д.И. и др. // Вестник ННГУ 2009. № 4. С. 45–52.
18. Ziegler J.F. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85, № 3. P. 1249–1272.
19. Cong Y., Li B., Lei B., Li W. // J. Luminescence. 2007. V. 126. P. 822–826.
20. Yi L.X., Heitmann J., Scholz R. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81, № 22. P. 4248–4251.
21. Fulton C.C., Cook T.E.Jr, Lucovsky G. et al. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. № 5. P. 2665–2673.
22. Perkins C.M., Triplett B.B., McIntyre P.C. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81, № 8. P. 1417–1419.
23. Maria J.-P., Wicaksana D., Kingon A.I., et al. // J. Appl. Phys. 2001. V. 90, № 7. P. 3476–3482.
24. Белов А.И., Ершов А.В., Гапонова Д.М. и др. // Вестник ННГУ. 2007. № 1. С. 33–39.
25. Timms N.E., Reddy S.M. // Chemical Geology. 2009. V. 261. P. 12–24.
26. Turkin A.A., van Es H.J., Vainshtein D.I. et al. // Nucl. Instr. Meth. B. 2002. V. 191. P. 37–43.
27. Tsu R., Shen H., Dutta M. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60, № 1. P. 112–114.
28. Tsybeskov L., Hirschman K.D., Dutttagupta S.P., et al. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72, № 1. P. 43–45.
29. Ferrari A.C., Piscanec S., Hofmann S., et al. // Molecular Nanostructures: XVII Int. Winterschool / Euroconference on Electronic Properties of Novel Materials. 2003. AIP. 2003. P. 507–510.

EFFECT OF ION DOPING, ANNEALING AND HYDROGENATION ON PHOTOLUMINESCENCE OF $a\text{-Si/ZrO}_2$ AND $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ NANOPERIODIC MULTILAYERED STRUCTURES

A.V. Ershov, D.I. Tetelbaum, I.A. Chugrov, A.I. Belov, V.K. Vasiliev, A.A. Ershov, I.A. Karabanova, A.I. Mashin, A.N. Mikhaylov, A.V. Nezhdanov

The results of investigation of photoluminescence (PL) of $a\text{-Si/ZrO}_2$ and $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ multilayered nanoperiodic (5–10 nm) structures (MNSs) prepared by vacuum evaporation, doped by implantation of boron, phosphorus ions and co-doped by boron and phosphorus ions as dependent on high-temperature (1000–1100°C) annealing (HTA) and hydrogenation are reported. Raman scattering studies of MNSs have shown the formation of Si nanocrystals (NCs) responsible for size-dependent visible PL. Implantation of boron and phosphorus ions combined with HTA leads to MNS PL quenching, but post-hydrogenation gives rise to PL enhancement in short-wave spectrum band due to the contribution of radiative defects and small-size Si NCs.

Keywords: nanoperiodic structure, silicon nanocrystal, zirconia, ion implantation, annealing, hydrogenation, photoluminescence.