

УДК 621.315.592

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКЛАСТЕРІВ КРЕМНІЮ В МАТРИЦІ SiO₂
М. І. Клюй, І. М. Хацевич, А. М. Лук'янов, А. В. Макаров

 Інститут фізики напівпровідників ім. В.С. Лашкар'єва НАН України, м. Київ
 просп. Науки, 41, м. Київ, 03028, Україна. E-mail: klyui@isp.kiev.ua

Ф. В. Фомовський

 Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського
 вул. Першотравнева, 20, м. Кременчук, 39600, Україна. E-mail: fill.fo@mail.ru

Досліджувались структури з кремнієвими нанокластерами (Si-нк), отримані імплантацією кремнію в кварцеву пластину та наступними термічними відпалами. Запропоновано механізм фотолюмінесценції нанокластерів кремнію, сформованих шляхом низькодозової імплантації ($5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), згідно з яким фотолюмінесценція обумовлена випромінювальною рекомбінацією при міжзонних переходах у кластерах. Наступний низькотемпературний відпал викликає ріст шарів SiO_x на границях кластерів Si-нк/SiO₂. У результаті появи центрів довгохвильової випромінювальної рекомбінації у шарах SiO_x виникає додаткова смуга фотолюмінесценції при $\lambda_{\text{max}} \approx 730 \text{ нм}$. Високодозова імплантація та високотемпературний відпал дозволяють сформувати стабільні рекомбінаційно активні центри в нанокластерах кремнію, максимум піку фотолюмінесценції яких не зсувається після низькотемпературного відпалу.

Ключові слова: кремнієві нанокластери, фотолюмінесценція, іонна імплантація.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКЛАСТЕРОВ КРЕМНИЯ В МАТРИЦЕ SiO₂
Н. И. Клюй, И. М. Хацевич, А. Н. Лукьянов, А. В. Макаров

 Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, г. Киев
 просп. Науки, 41, г. Киев, 03028, Украина. E-mail: klyui@isp.kiev.ua

Ф. В. Фомовский

 Кременчугский национальный университет имени Михаила Остроградского
 ул. Первомайская, 20, г. Кременчуг, 39600, Украина. E-mail: fill.fo@mail.ru

Исследовались структуры с кремниевыми нанокластерами (Si-нк), полученные имплантацией кремния в кварцевую пластину и последующими термическими отжигами. Предложен механизм фотолюминесценции нанокластеров кремния, сформированных путем низкодозовой имплантации ($5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), в соответствии с которым фотолюминесценция обусловлена излучательной рекомбинацией при межзонных переходах в кластерах. Последующий низкотемпературный отжиг вызывает рост слоев SiO_x на границах кластеров Si-нк/SiO₂. В результате появления центров длинноволновой излучательной рекомбинации в слоях SiO_x возникает дополнительная полоса фотолюминесценции при $\lambda_{\text{max}} \approx 730 \text{ нм}$. Высокодозовая имплантация и високотемпературный отжиг позволяют сформировать стабильные рекомбинационно активные центры в нанокластерах кремния, максимум пика фотолюминесценции которых не сдвигается после низкотемпературного отжига.

Ключевые слова: кремниевые нанокластеры, фотолюминесценция, ионная имплантация.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Люмінесцентні властивості кремнієвих нанокластерів, вбудованих у діелектричні матриці (SiO₂, Si₃N₄, оксинітрид кремнію) активно досліджуються впродовж останніх років через перспективність застосування таких структур в опто- та мікроелектроніці [1–3].

Стандартними процедурами для отримання експериментальних зразків є іонна імплантація кремнію в шар SiO₂ [4] або нанесення різними методами шарів SiO_x з наступним високотемпературним (1000–1150 °C) термічним відпалом [5, 6]. У ряді випадків для покращання люмінесцентних властивостей отриманих структур використовується додаткове легування домішками (азот, вуглець, рідкоземельні елементи) [3, 7, 8], пасивація P_b-центрів воднем [9, 10] або додаткові низькотемпературні обробки [11, 12]. Крім того, показано, що атмосфера відпалу також впливає на інтенсивність та положення смуг люмінесценції [13–15].

При поясненні фізичних механізмів впливу додаткових низькотемпературних обробок та/або атмосфери відпалу більшість авторів використовують моделі люмінесценції через рекомбінацію носіїв стру-

му в нанокластері (квантова модель) [4, 5, 10] або через електронні стани на інтерфейсах Si нанокластер–діелектрична матриця [2, 6, 9]. У роботі [11] для пояснення ефекту збільшення інтенсивності фотолюмінесценції при низькотемпературних відпалах запропоновано модель генерації термодонорних центрів на границі нанокластер–діелектрична матриця, які й є відповідальними за смуги фотолюмінесценції в області 1,5–1,75 еВ. Однак дотепер не існує загально визнаної моделі інтерфейсних або термодонорних центрів, а також пояснення впливу низькотемпературних обробок на інтенсивність та положення смуг люмінесценції.

Метою роботи є спроба дискримінувати механізми впливу додаткових низькотемпературних обробок на фотолюмінесценцію кремнієвих нанокластерних структур, створених іонною імплантацією кремнію в матрицю SiO₂.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.

Методика експерименту. Структури з кремнієвими нанокластерами (Si-нк) отримували шляхом імплантації іонів Si⁺ з енергією E = 100 кеВ і дозами $5 \cdot 10^{16}$ та $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ у кварцеву пластину.

Для формування кремнієвих нанокластерів усі зразки відпалювалися при температурі 1150 °С упродовж 20 хв. в атмосфері інертного газу (Ar). Для модифікації світловипромінюючих властивостей структури зі сформованими кремнієвими нанокластерами піддавалися наступному низькотемпературному відпалу при 450 °С у середовищі суміші азоту та кисню: N₂ (75% по об'єму) + O₂ впродовж двох годин. На отриманих зразках вимірювались спектри фотолумінесценції (ФЛ) при кімнатній температурі при збудженні випромінюванням твердотільним (473 нм) та HeCd (325 нм) лазерами. Спектри пропускання вимірювались в діапазоні 200–1100 нм.

Результати та обговорення. На рис. 1. наведено спектральні залежності пропускання отриманих зразків.

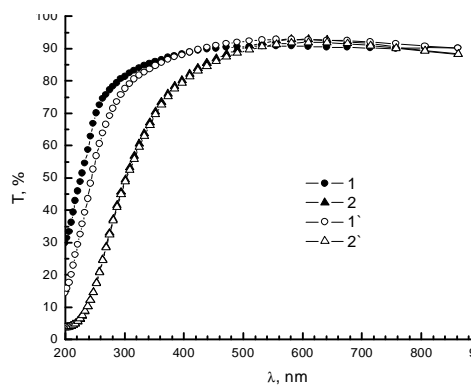


Рисунок 1 – Спектральні залежності пропускання структур із Si-нк, отриманих імплантацією Si⁺ у кварц після високотемпературного (1150 °С, Ar, 20 хв.) формуючого відпалу (1, 2) та після наступного низькотемпературного (450 °С, N₂+O₂, 2 год.) формуючого відпалу (1', 2'), з дозою D_{Si}: 1, 1' – 5·10¹⁶ іон/см²; 2, 2' – 1·10¹⁷ іон/см²

На рис. 2 наведено залежності Тауца ((αE)^{1/2} = f(E)), побудовані з даних, отриманих при вимірюванні пропускання, для зразків Si-нк в матриці SiO₂, отриманих методом іонної імплантації.

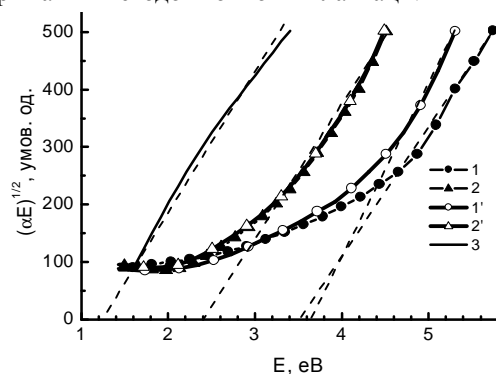


Рисунок 2 – Залежності Тауца структур із Si-нк, отриманих імплантацією Si⁺ у кварц, після високотемпературного (1150 °С, Ar, 20 хв.) формуючого відпалу (1, 2) та після наступного низькотемпературного (450 °С, N₂+O₂, 2 год.) формуючого відпалу (1', 2'), з дозою D_{Si}: 1, 1' – 5·10¹⁶ іон/см²; 2, 2' – 1·10¹⁷ іон/см²; 3 – залежність Тауца для полікристалічного кремнію

З аналізу лінійної ділянки даної залежності було визначено значення ширини забороненої зони структур із Si-нк залежно від дози імплантації (табл. 1). Для порівняння на графіку наведено аналогічну спектральну залежність для полі-Si, отриманого методом термохімічного напilenня на кварцову підкладку (товщина полі-Si ~ 150 нм). Лінійна апроксимація спектральної залежності коефіцієнта поглинання для полі-Si дає значення E_g ≈ 1,1 еВ, близьке до значення E_g для кремнію.

Таблиця 1 – Значення ширини забороненої зони та положення піків ФЛ структур Si-нк після формуючого ВТ і НТ відпалів

Термічні обробки	Формуючий ВТ відпал (1150°С, Ar, 20 хв.)		НТ відпал (450°С, N ₂ +O ₂ , 2 год.)	
	Доза, іон/см ²	Доза, іон/см ²	Доза, іон/см ²	Доза, іон/см ²
Доза, іон/см ²	5·10 ¹⁶	1·10 ¹⁷	5·10 ¹⁶	1·10 ¹⁷
E _g , еВ	3,5	2,4	3,7	2,4
Енергія піків ФЛ (325 нм), еВ	2,65; 3,2	2,25	1,7; 3,2	2,25
Енергія піків ФЛ (473 нм), еВ	1,68	1,59	1,66	1,60

У той же час, значення ширини забороненої зони Si-нк, визначені за даними оптичного поглинання світла, виявилися значно більшими за значення енергій полікристалічного кремнію. На рис. 3 наведено спектри ФЛ при збудженні короткохвильовим лазером.

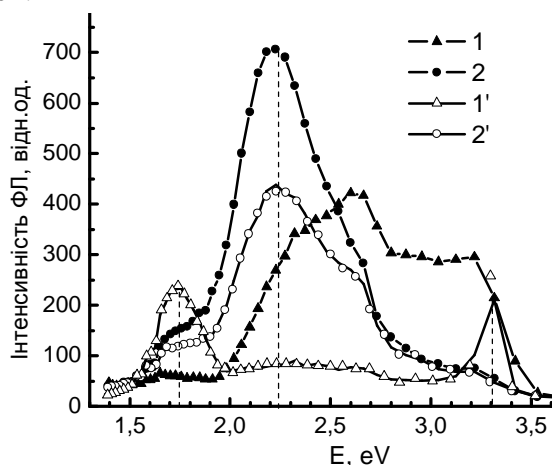


Рисунок 3 – Спектри ФЛ (λ_{ex}=325 нм) структур із Si-нк, отриманих імплантацією Si⁺ в кварц, після високотемпературного (1150 °С, Ar, 20 хв.) формуючого відпалу (1, 2) та після наступного низькотемпературного (450 °С, N₂+O₂, 2 год.) формуючого відпалу (1', 2'), з дозою D_{Si}: 1, 1' – 5·10¹⁶ іон/см²; 2, 2' – 1·10¹⁷ іон/см²

Видно, що зразки Si-нк, отримані при імплантації кремнію дозою 5·10¹⁶ см² та наступному високо-

температурному відпалі, мають складну структуру спектру ФЛ з положеннями двох основних піків на 2,65 і 3,2 еВ, а при низькотемпературному відпалі впродовж двох годин положення та інтенсивність низькоенергетичного піку змінюється в менш енергетичну сторону (1,7 еВ), а високоенергетичний пік змінює лише інтенсивність. При цьому смуга ФЛ між цими піками зникає, що може свідчити про відпал рекомбінаційно активних центрів у структурах Si-нк/SiO₂.

У той же час, зразки Si-нк, отримані імплантацією кремнію дозою $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ та наступному високотемпературному відпалі, мають основний пік ФЛ 2,25 еВ, і при низькотемпературному відпалі впродовж двох годин положення піку суттєво не змінюється, при цьому інтенсивність ФЛ падає приблизно в два рази. Це свідчить про стабільність отриманих рекомбінаційно-активних центрів.

Спектри ФЛ, отримані при збудженні світлом на довжині хвилі $\lambda_{\text{ex}}=473 \text{ нм}$, представлені на рис. 4.

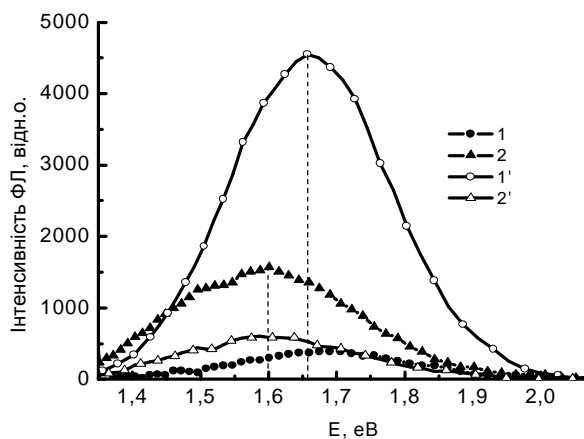


Рисунок 4 – Спектри ФЛ ($\lambda_{\text{ex}}=473 \text{ нм}$) структур з Si-нк, отриманих імплантацією Si⁺ в кварц, після високотемпературного (1150 °C, Ar, 20 хв.) формуючого відпалу (1, 2) та після наступного низькотемпературного (450 °C, N₂+O₂, 2 год.) формуючого відпалу (1', 2'), з дозою D_{Si}: 1, 1' – $5 \cdot 10^{16} \text{ іон/см}^2$; 2, 2' – $1 \cdot 10^{17} \text{ іон/см}^2$

Видно, що низькотемпературний відпал зразка Si-нк, отриманий імплантацією кремнію з дозою $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, суттєво збільшує інтенсивність ФЛ, у той час як зразок, отриманий імплантацією кремнію з дозою $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, при низькотемпературному відпалі зменшує інтенсивність ФЛ.

Спектри ФЛ, отримані на однакових структурах при збудженні світлом з різною довжиною хвилі, суттєво відрізняються (рис. 3, 4), що свідчить про складну структуру оптичних переходів у Si-нк, не двохрівневу – перехід із дна зони провідності у валентну зону Si-нк.

ВИСНОВКИ. Виходячи з вищенаведених даних, було запропоновано механізм, відповідно до якого фотолюмінесценція нанокластерів кремнію, сформованих шляхом низькодозової імплантації ($5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) кремнію в матрицю SiO₂, відбувається при ви-

промінювальній рекомбінації на довжині хвилі $\lambda_{\text{max}} \approx 470 \text{ нм}$ (2,64 еВ) при міжзонних переходах у кластерах. Після наступного низькотемпературного відпалу відбувається ріст шарів SiO_x на границях кластерів Si-нк/SiO₂, що призводить до появи центрів довгохвильової випромінювальної рекомбінації в шарах SiO_x ($\lambda_{\text{max}} \approx 730 \text{ нм}$).

У той же час, високі дози імплантованого кремнію ($1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) та високотемпературний відпал формують стабільні рекомбінаційно активні центри в нанокластерах кремнію, максимум піку фотолюмінесценції яких не зсувається після низькотемпературного відпалу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Pavesi L., Dal Negro L., Mazzoleni C., Franzo G. and Priolo F. Optical gain in silicon nanocrystals // *Nature*. – 2000. – 408. – PP. 440–444.
2. Ross G.G. et al. Effect of implanted Si concentration on the Si nanocrystal size and emitted PL spectrum // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2007. – 256. – PP. 211–215.
3. Романюк Б.М., Попов В.Г., Мельник В.П. и др. Фотолюмінесценція нанокластерів в шарах SiO₂, імплантованих іонами кремнію та вуглецю // *ОПТ*. – 2007. – Т. 42. – С. 96–102.
4. Sias U.S., Beha M., Boudinov H., Moreira E.C. Influence of the implantation and annealing parameters on the photoluminescence produced by Si hot implantation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2007. – 257. – PP. 51–55.
5. Daldosso N. et al. Silicon nanocrystal formation in annealed silicon-rich silicon oxide films // *J. Appl. Phys.* – 2007. – 101. – PP. 113510 (1–7).
6. Dal Negro L. et al. Light-emitting silicon-rich nitride system and photonic structures // *J. Experimental Nanoscience* 1 (1). – 2006. – PP. 29–50.
7. Zhao J. et al. Short-wavelength photoluminescence from silicon and nitrogen coimplanted SiO₂ films // *Appl. Phys. Letters*. – 1999. – 74 (10). – PP. 1403–1405.
8. Pacifici D. et al. Erbium-doped Si nanocrystals: optical properties and electroluminescent devices // *Physica E* 16. – 2003. – PP. 331–340.
9. Garrido Fernandez B. et al. Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO₂ // *J. Appl. Phys.* – 2002. – 91 (2). – PP. 798–807.
10. Cheylan S. and Elliman R.G. Effect of particle size on the photoluminescence from hydrogen passivated Si nanocrystals in SiO₂ // *Appl. Phys. Letters*. – 2001. – 78 (13). – PP. 1912–1914.
11. Xiaochun Wu et al. Kinetic oscillations of red photoluminescence from nanocrystalline Si/SiO₂ films // *Appl. Phys. Letters*. – 2000. – 77 (5). – PP. 645–647.
12. Lopez M. et al. Elucidation of the surface passivation role on the photoluminescence emission yield of silicon nanocrystals embedded in SiO₂ // *Appl. Phys. Letters*. – 2002. – 80 (9). – PP. 1637–1639.

13. Wilkinson A.R. and Elliman R.G. The effect of annealing environment on the luminescence of silicon nanocrystals in silica // *J. Appl. Phys.* – 2004. – 96 (7). – PP. 4018–4020.

14. Sias U.S. et al. The post-annealing environment effect on the photoluminescence recovery of ion-irradiated Si nanocrystals // *Nuclear Instruments and*

Methods in Physics Research B. – 2007. – 257. – PP. 6–10.

15. Wang X.X. et al. Origin and evolution of photoluminescence from Si nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix // *Physical Review B.* – 2005. – 72. – PP. 195313 (1–6).

OPTICAL PROPERTIES OF SILICON NANOCLUSTERS IN SiO₂ MATRIX

N. Klyui, I. Khatsevich, A. Lukyanov, A. Makarov

V. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics National Academy of Sciences of Ukraine
 prosp. Nauki, 41, Kiev, 03028, Ukraine. E-mail: klyui@isp.kiev.ua

F. Fomovskii

Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskiy National University

vul. Pershotravneva, 20, Kremenchuk, 39600, Ukraine. E-mail: fill.fo@mail.ru

Structures with silicon nanoclusters (Si-nc) obtained by silicon implantation into quartz wafer followed by thermal annealings were studied. The mechanism of the Si-nc photoluminescence was proposed for the structures formed by low-dose ion implantation ($5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$). In accordance with the mechanism the photoluminescence is stipulated by radiative recombination under internand transition in the clusters. The following low-temperature annealing leads to growth of SiO_x layers at the Si-nc/SiO₂ interface. As a result, long-wave centers of radiative recombination in the SiO_x layers are formed and an additional photoluminescence band at $\lambda_{\text{max}} \approx 730 \text{ nm}$ appears. High dose ion implantation and high temperature annealing allows us to form stable recombination active centers in the silicon nanoclusters. The centers are responsible for photoluminescence band which does not move after low temperature annealing.

Key words: silicon nanoclusters, photoluminescence, ion implantation.

REREFERENCES

1. Pavesi L., Dal Negro L., Mazzoleni C., Franzo G. and Priolo F. Optical gain in silicon nanocrystals // *Nature.* – 2000. – 408. – PP. 440–444.

2. Ross G.G. et al. Effect of implanted Si concentration on the Si nanocrystal size and emitted PL spectrum // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* – 2007. – 256. – PP. 211–215.

3. Romanyuk B.M., Popov V.G., Mel'nyk V.P. et al., Photoluminescence of nanoclusters in SiO₂ layers implanted with silicon and carbon ions // *OPT.* – 2007. – Vol. 42. – PP. 96–102. [in Ukrainian]

4. Sias U.S., Beha M., Boudinov H., Moreira E.C. Influence of the implantation and annealing parameters on the photoluminescence produced by Si hot implantation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* – 2007. – 257. – PP. 51–55.

5. Daldosso N. et al. Silicon nanocrystal formation in annealed silicon-rich silicon oxide films // *J. Appl. Phys.* – 2007. – 101. – PP. 113510 (1–7).

6. Dal Negro L. et al. Light-emitting silicon-rich nitride system and photonic structures // *J. Experimental Nanoscience.* – 2006. – 1 (1). – PP. 29–50.

7. Zhao J. et al. Short-wavelength photoluminescence from silicon and nitrogen coimplanted SiO₂ films // *Appl. Phys. Letters.* – 1999. – 74 (10). – PP. 1403–1405.

8. Pacifici D. et al. Erbium-doped Si nanocrystals: optical properties and electroluminescent devices // *Physica E 16.* – 2003. – PP. 331–340.

9. Garrido Fernandez B. et al. Influence of average size and interface passivation on the spectral emission

of Si nanocrystals embedded in SiO₂ // *J. Appl. Phys.* – 2002. – 91 (2). – PP. 798–807.

10. Cheylan S. and Elliman R.G. Effect of particle size on the photoluminescence from hydrogen passivated Si nanocrystals in SiO₂ // *Appl. Phys. Letters.* – 2001. – 78 (13). – PP. 1912–1914.

11. Xiaochun Wu et al. Kinetic oscillations of red photoluminescence from nanocrystalline Si/SiO₂ films // *Appl. Phys. Letters.* – 2000. – 77 (5). – PP. 645–647.

12. Lopez M. et al. Elucidation of the surface passivation role on the photoluminescence emission yield of silicon nanocrystals embedded in SiO₂ // *Appl. Phys. Letters.* – 2002. – 80 (9). – PP. 1637–1639.

13. Wilkinson A.R. and Elliman R.G. The effect of annealing environment on the luminescence of silicon nanocrystals in silica // *J. Appl. Phys.* – 2004. – 96 (7). – PP. 4018–4020.

14. Sias U.S. et al. The post-annealing environment effect on the photoluminescence recovery of ion-irradiated Si nanocrystals // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* – 2007. – 257. – PP. 6–10.

15. Wang X.X. et al. Origin and evolution of photoluminescence from Si nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix // *Physical Review B.* – 2005. – 72. – PP. 195313 (1–6).

Стаття надійшла 17.09.2012.

Рекомендовано до друку
 д.т.н., проф. Оксаничем А.П.