

## ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ФОТОННОГО ОТЖИГА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПЛЕНОК $\text{SiO}_x$ , ИМПЛАНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДОМ

Д. Е. Спири<sup>1</sup>, В. А. Терехов<sup>1</sup>, А. В. Анисимов<sup>1</sup>, Д. Н. Нестеров<sup>1</sup>, Б. А. Агапов<sup>1</sup>, Н.А. Степанова<sup>1</sup>, И. Е. Занин<sup>1</sup>, О. В. Сербин<sup>1</sup>, С. А. Солдатенко<sup>2</sup>,  
Д. И. Тетельбаум<sup>3</sup>, А. И. Белов<sup>3</sup>, А. Н. Михайлов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет

<sup>2</sup> Воронежский государственный технический университет

<sup>3</sup> Научно-исследовательский физико-технический институт

Поступила в редакцию 05.09.2013 г.

**Аннотация:** методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии, рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной спектроскопии исследовано формирование нанокристаллов кремния и карбида кремния в процессе ИФО обработки пленок нестехиометрического оксида кремния  $\text{SiO}_x$  после имплантации углерода. Доказано формирование нанокристаллов кремния со средним размером 10 нм, а также образование нанокристаллов карбида кремния. Выявлен резкий рост фотолюминесценции в видимой области 460-800 нм после ИФО отжига.

**Ключевые слова:** нанокристаллы кремния, фотолюминесценция, эмиссионная спектроскопия, просвечивающая микроскопия, импульсно-фотонная обработка.

**Abstract:** silicon and silicon carbide nanocrystals formation under the pulsed photon annealing of carbon implanted non stoichiometric silicon oxide films  $\text{SiO}_x$  was investigated by means of X-ray emission spectroscopy, X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Silicon nanocrystals formation is shown with mean sizes of about 10 nm as well as silicon carbide nanocrystals formation. Rapid photoluminescence increasing in visible range of 460-800 nm is detected after pulsed photon annealing.

**Keywords:** silicon nanocrystals, photoluminescence, emission spectroscopy, transmission microscopy, pulsed photon annealing.

### ВВЕДЕНИЕ

Получение нанокристаллов кремния заданного размера является важной и актуальной задачей современной опто- и наноэлектронники. Такие нанокристаллы, помещенные в аморфную матрицу, обладают достаточно эффективной люминесценцией, в отличие от монокристаллического кремния, который является непрямозонным материалом. С уменьшением размеров кристаллов кремния до нанометровых величин начинает работать квантово-размерное ограничение, благодаря чему вероятность излучательной рекомбинации резко возрастает [1]. Одним из простых методов получения нанокристаллов кремния в аморфной матрице является нанесение пленок метастабильного монооксида кремния с последующим термическим

отжигом. Во время отжига происходит разложение монооксида на стабильный диоксид и элементарный кремний. При достаточно высокой температуре отжига этот элементарный кремний кристаллизуется, образуя нанокристаллы в аморфной матрице диоксида. Одной из проблем такой технологии является неконтролируемый рост нанокристаллов до десятков и сотен нанометров, несмотря на ограничивающую матрицу, что снижает выход излучательной рекомбинации носителей. В ряде работ показано [2,3], что имплантация углерода в такие пленки может препятствовать увеличению размеров нанокристаллов в процессе термического отжига, так как происходит сегрегация углерода на поверхности нанокристаллов кремния. Замена термического отжига на импульсный фотонный может сильно перестроить структурно-фазовые превращения в пленке, т.к. такой отжиг будет действовать в основном на включения кремния и углерода, практически не затрагивая оптически прозрачную матрицу. Кроме того, высокая скорость процесса такого отжига уменьшает вероятность разрастания нанокристаллов. Поэтому вызывает большой интерес исследование влияния такого отжига на особенности фазового состава, субструктуры, электронного строения и фотолюминесценции пленок  $\text{SiO}_x$  после имплантации углерода.

## МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки  $\text{SiO}_x$  были получены в ННГУ путем термического испарения порошка  $\text{SiO}$  на подложку кремния КДБ-12 ориентации (100) и КДБ-0.005 ориентации (111). Толщина пленки составила 300 нм. Далее проводилась имплантация углерода дозой  $1,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и энергией 40 кэВ, что соответствует среднему пробегу  $R_p \sim 150 \text{ нм}$ . Импульсный фотонный отжиг проводился с использованием излучения ксеноновых ламп типа ИНП 16/250 (диапазон длин волн излучения от 0,2 до 1,2 мкм) в вакууме  $10^{-3} \text{ Па}$ . Длительность импульсов ламп составляла 0,01 с, а общее время облучения 1,8 с, что соответствует дозе облучения  $135 \text{ Дж/см}^2$ . Для сопоставления исследованы образцы, отожженные термически при  $1100^\circ\text{C}$  в атмосфере азота [4].

Исследования плотности состояний в валентной зоне проводились на эмиссионном спектрометре-монохроматоре РСМ-500 при высоком вакууме ( $3 \cdot 10^{-6} \text{ мм. рт. ст.}$ ), энергетическое разрешение составило 0,3 эВ. Данная методика чувствительна к локальной парциальной плотности состояний атомов определенного сорта, благодаря чему возможна качественная оценка структурного состояния вещества и полуколичественная оценка его относительного содержания [5].

Дифракционные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 с монохроматизацией  $K\alpha_{1,2}$  - излучения медного анода [4].

Структурно морфологические исследования проводились на просвечивающих микроскопах ЭМВ-100 БР и Hitachi- H800. Ускоряющее напряжение электронов составило 100 и 150 кВ соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены  $\text{Si } L_{2,3}$  эмиссионные спектры пленок  $\text{SiO}_x/\text{Si}$  после имплантации углерода и последующего ИФО и термического отжига при разных ускоряющих напряжениях анода: 3 кВ и 6 кВ, что примерно соответствует глубине анализа 60 нм и 120 нм соответственно. Для сопоставления на рис. 2 представлены эмиссионные спектры эталонных структур  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_{1,3}$ ,  $\alpha\text{-Si}$ ,  $\beta\text{-SiC}$ . Для всех образцов главный максимум  $\text{Si } L_{2,3}$ -спектров находится при энергии  $\sim 95 \text{ эВ}$ , что соответствует  $3s$  состояниям кремния, гибридованным с  $O 2p$  состояниями кислорода. Второй максимум на всех спектрах лежит в области 89 эВ, что

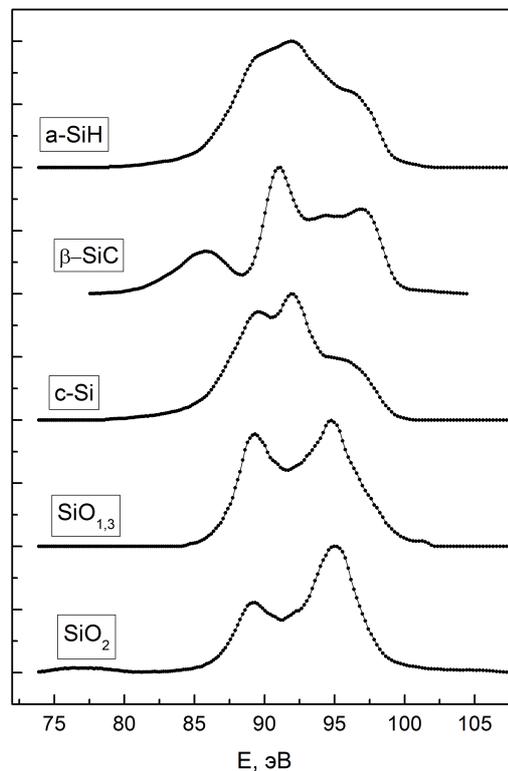
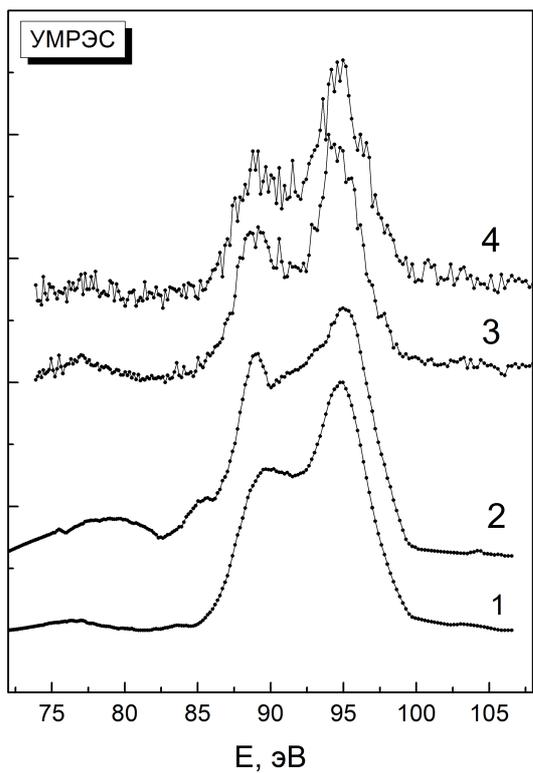


Рис. 1. Si L<sub>2,3</sub> эмиссионные спектры пленок SiO<sub>x</sub>, имплантированных C<sup>+</sup> после ИФО обработки (1 и 2 – глубина анализа 60 и 120 нм), после термического отжига (1 и 2 – глубина анализа 60 и 120 нм).

Рис. 2. Si L<sub>2,3</sub> эмиссионные спектры пленок эталонных структур.

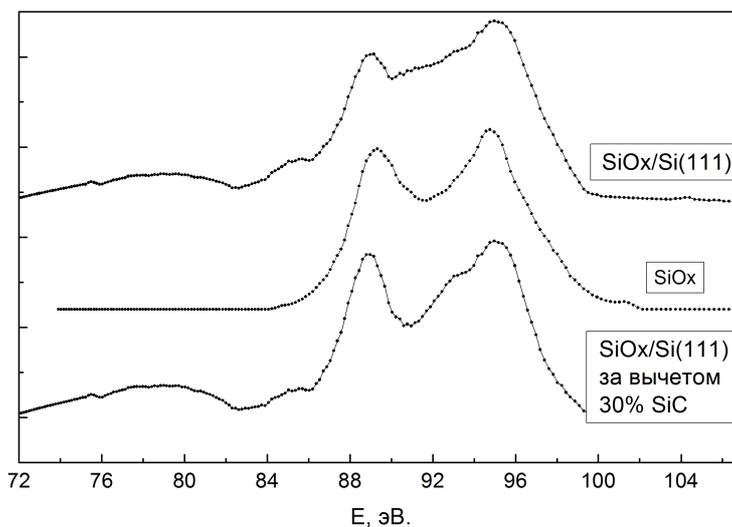


Рис. 3. Si L<sub>2,3</sub> спектры эталонной пленки SiO<sub>x</sub>, пленки SiO<sub>x</sub> после имплантации C<sup>+</sup> и ИФО отжига (верхний спектр), результат вычитания из верхнего спектра SiC с долей 0,3 (нижний спектр).

соответствует 3s состояниям атомов кремния в оксиде (рис. 2).

Таким образом, основные черты тонкой структуры спектров исследованных образцов в основном соответствуют оксидной фазе, но в образцах, прошедших импульсный фотонный отжиг (ИФО) интенсивность в области второго максимума ( $\sim 89$  эВ) существенно увеличена, а также выше интенсивность в области максимума при  $\sim 92$  эВ, причем на глубине 120 нм эта особенность более выражена. Такое изменение спектра можно объяснить наличием в пленке элементарного неокисленного кремния. Таким образом, после ИФО содержание элементарного кремния в слоях толщиной до 120 нм заметно выше, чем после термического отжига. Более того, у образца на подложке (111) после ИФО на глубине 120 нм обнаруживается дополнительная структура в области  $\sim 85$  эВ, а максимум при 89 эВ становится более выраженным и узким. Так как структура в области  $\sim 85$  эВ может быть обусловлена гибридизацией C 2s и Si 3s-состояний, как это наблюдается в SiC (рис. 2), мы вычли из обсуждаемого экспериментального спектра спектр SiC с коэффициентом по интенсивности, равным 0,3. На рис. 3 представлены Si L<sub>2,3</sub>-спектры образца SiO<sub>x</sub>/Si (111) после имплантации C<sup>+</sup> дозой  $1,6 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> и ИФО, результат вычитания из этого спектра карбидного спектра и спектр эталонного SiO<sub>1,3</sub>. Эти результаты показали, что пленка SiO<sub>x</sub>/Si(111) после имплантации и ИФО состоит из оксида кремния и, с большой долей вероятности, нанокристаллического кремния и его карбида.

Для оценки средних размеров нанокристаллов кремния был проведен рентгенодифракционный анализ. На рис. 4 для кремния приведены дифрактограммы в области рефлексов Si (111) структур SiO<sub>x</sub>: nc-Si/Si (111) без имплантации углерода, но с термическим отжигом, с имплантацией дозы  $6 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> и термическим отжигом, а также имплантацией той же дозы и импульсным фотонным отжигом. Для сравнения полученных результатов приведен также рефлекс (111) для поликремния. Съемка проводилась без вращения образца, а образец выставлялся так, чтобы исключить отражение от подложки [4].

Как видно из рис. 4, в структурах SiO<sub>x</sub>: nc-Si/Si (111) наблюдаются довольно широкие рефлексы в областях отражения Si (111), подтверждающие формирование в пленках нанокристаллов кремния, средние размеры которых рассчитаны по полуширине рефлексов. Для пленок SiO<sub>x</sub> после имплантации и отжигов эти значения приведены на дифрактограммах (рис. 4) и составляют около 10 нм. Возможность образования карбида кремния рентгеновской дифракцией обнаружить не удалось, видимо из-за достаточно малого его содержания.

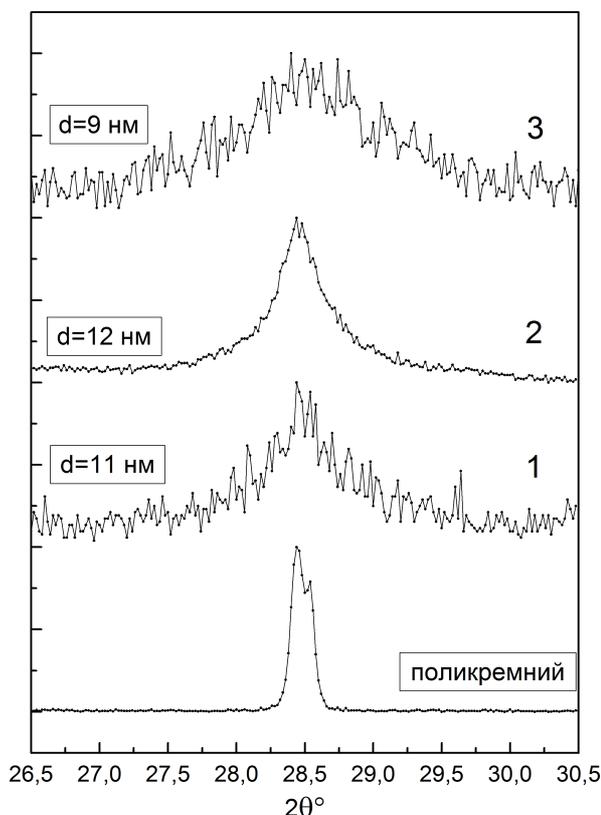


Рис. 4. Рефлекс плоскости Si (111) для пленок SiO<sub>x</sub> после термического отжига и без имплантации (1), после имплантации C<sup>+</sup> и отжигом при T=1100° C (2), после имплантации C<sup>+</sup> и ИФО обработки (3).

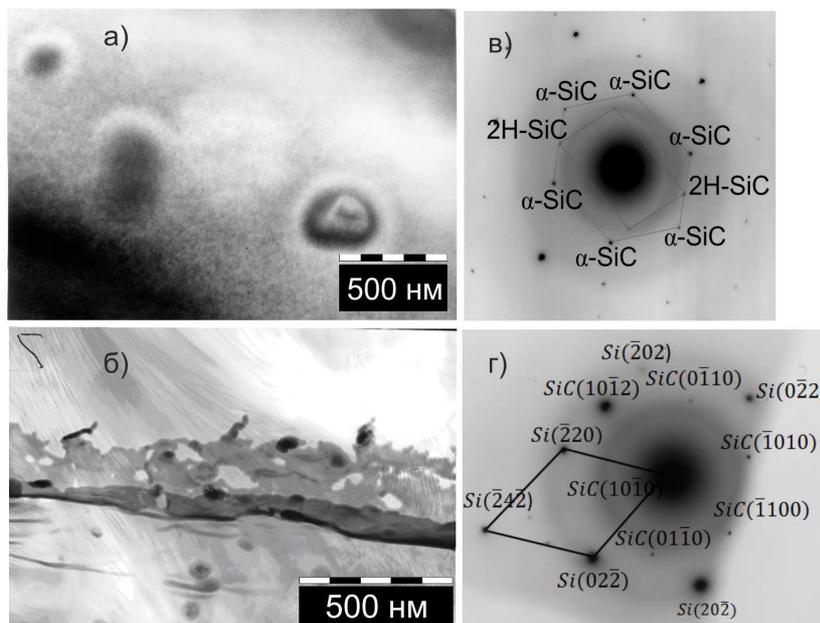


Рис. 5. Светлопольное изображение (а) и микродифракция (в), снятые ближе к вершине пленки. Светлопольное изображение (б) и микродифракция (г), снятые в глубине пленки.

Для подтверждения формирования карбида кремния в пленках  $\text{SiO}_x$  были проведены исследования этих пленок методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопах Hitachi-H800 и ЭМВ-100 БР. При этом образцы препарировались таким образом, чтобы вершина сформированного тонкого клина находилась примерно посередине пленки  $\text{SiO}_x$ , где максимально значение содержания углерода. На рис. 5 приведены светлопольные изображения и микродифракция для двух участков пленки  $\text{SiO}_x$ , ближе к вершине пленки (а) и в глубине (б). В последнем случае могла

просматриваться подложка. В первом случае видны достаточно крупные частицы, а микродифракция обнаруживает систему точечных рефлексов для немного искаженной гексагональной структуры, и расчет межплоскостных расстояний дает набор значений (1,62;1,55;1,52;1,34;0,981;0,928 Å), в основном соответствующий  $\alpha\text{-SiC}$ . Во втором случае также наблюдаются различные частицы (рис. 5б) с размером  $< 100$  нм, а микродифракция обнаруживает 2 системы рефлексов (рис. 5г), одна из которых соответствует кремнию, а другая – гексагональному карбиду кремния  $\alpha\text{-SiC}$ . Так как при этом рефлексы  $(\bar{2}20)$  симметрично расположены относительно рефлексов  $(\bar{1}100)$  (рис. 5г), то можно предположить, что в данном случае мы имеем эпитаксию SiC на c-Si. Таким образом, данные ПЭМ позволили подтвердить данные УМРЭС о формировании на глубине пленки  $\text{SiO}_x > 120$  нм нанокристаллов карбида кремния гексагональной модифи-

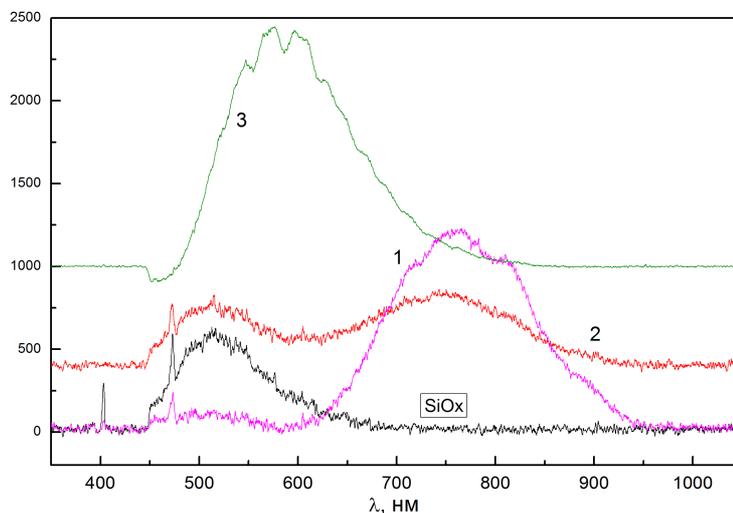


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции пленок  $\text{SiO}_x$  после термического отжига и без имплантации (1), после имплантации  $\text{C}^+$  и отжигом при  $T = 1100^\circ\text{C}$  (2), после имплантации  $\text{C}^+$  и ИФО обработки (3).

кации после ИФО. Аналогичные ПЭМ исследования образцов после термического отжига обнаруживают только размытые кольца, соответствующие нанокристаллическому кремнию.

Существенное отличие результатов ИФО от термического отжига показывает и измерение фотолюминесценции на базе волоконно-оптического спектрометра USB4000-VIS-NIR фирмы Ocean Optics. В качестве источников возбуждения люминесценции использовался лазерный диод, излучающий на длине волны 405 нм.

На рис. 6 представлены спектры люминесценции в интервале 350-1050 нм исходной пленки  $\text{SiO}_x$ , пленки  $\text{SiO}_x$  после отжига при  $1100^\circ\text{C}$ , этой же пленки после имплантации углерода дозой  $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и отжига при  $1100^\circ\text{C}$  и после имплантации  $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и ИФО. На рис. 6 видно, что если термический отжиг пленки  $\text{SiO}_x$  приводит к гашению люминесценции дефектного оксида ( $\lambda = 450\text{-}650 \text{ нм}$ ) и к резкому росту фотолюминесценции в области 660-950 нм в результате формирования нанокристаллов кремния [6,7], то после ионной имплантации углерода и ТО происходит гашение фотолюминесценции, связанной с  $\text{nc-Si}$ . ИФО приводит к радикальной перестройке спектра фотолюминесценции. Прежде всего, появляется интенсивная полоса фотолюминесценции в диапазоне  $\sim 460\text{-}800 \text{ нм}$  с максимумом при  $\sim 550 \text{ нм}$  и гаснет более длинноволновая с  $\lambda > 700 \text{ нм}$ . Подобное смещение спектра фотолюминесценции в коротковолновую сторону наблюдалось и после термического отжига [3], но не наблюдалось такое сильное гашение в длинноволновой стороне. При этом в [3] рост фотолюминесценции в области  $\lambda < 700 \text{ нм}$  связывался с фазовыми включениями, близкими по составу к SiC и C.

Таким образом, настоящие исследования показали, что ИФО пленок  $\text{SiO}_x$ , в которых предварительно проведена имплантация углерода, позволяет получить довольно интенсивную фотолюминесценцию в области 500-700 нм.

## ВЫВОДЫ

Импульсный фотонный отжиг качественно меняет оптические свойства и заметно перестраивает электронную структуру пленок  $\text{SiO}_x$ , имплантированных ионами углерода. В таких пленках после ИФО обработки возможен эпитаксиальный рост SiC на кремнии, который имеет заметную люминесценцию в видимой области. Оптимальные дозы, с которыми необходимо проводить ИФО, требуют отдельного рассмотрения.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.132.21.1682.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Качурин Г. А. Формирование кремниевых нанокристаллов в слоях  $\text{SiO}_2$  при имплантации ионов Si с промежуточными отжигами / Качурин Г.А., Володин В.А., Тетельбаум Д.И., Марин Д.В., Лейер А.Ф., Гутаковский А.К., Черков А.Г., Михайлов А.Н. // ФТП. — 2005. — Т. 39, № 5. — С. 582.

[2] Белов А. И. Формирование и “белая” фотолюминесценция нанокластеров в пленках  $\text{SiO}_x$ , имплантированных ионами углерода / Белов А.И., Михайлов А.Н., Николичев Д.Е., Боряков А.В., Сидорин А.П., Грачев А.П., Ершов А.В., Тетельбаум Д.И. // ФТП. — 2010. — Т. 44. — С. 1498.

[3] Боряков А. В. Химический и фазовый состав пленок оксида кремния с нанокластерами, полученными путем ионной имплантации углерода / Боряков А.В., Николичев Д.Е.,

*Д. Е. Спирин, В. А. Терехов, А. В. Анисимов, Д. Н. Нестеров, Б. А. Агапов...*

Тетельбаум Д.И., Белов А.И., Ершов А.В., Михайлов А.Н. // ФТТ. — 2012. — Т. 54, В. 2. — С. 370.

[4] Терехов В. А. Дифракционные исследования формирования нанокристаллов кремния в структурах  $\text{SiO}_x/\text{Si}$  с ионной имплантацией углерода / В. А. Терехов, Д. И. Тетельбаум, И. Е. Занин, К. Н. Панков, Д. Е. Спирин, А. Н. Михайлов, А. И. Белов, А. В. Ершов // *Материалы электронной техники*. — 2012. — № 4. — С. 54.

[5] Terekhov V. A. Determination of the phase composition of surface layers of porous silicon by ultrasoft X-ray spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy techniques / Terekhov V. A., Kashkarov V. M., Manukovskii E. Yu., Schukarev A.V., Domashevskaya E.P. // *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*. — 2001. — V. 114–116. — P. 895.

[6] Pavesi L. Influence of dispersive exciton motion on the recombination dynamics in porous silicon / Pavesi L // *J. Appl. Phys.* — 1996. — V. 80, № 1. — P. 216.

[7] Heitmann J. Excitons in Si nanocrystals: Confinement and migration effects / J. Heitmann, F. Muller, L. Yi, M. Zacharias, D. Kovalev, F. Eichhorn // *Phys. Rev. B*. — 2004. — V. 69, № 19. — P. 195309.

*Спирин Д.Е., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский Государственный Университет, аспирант  
E-mail: spirin@phys.vsu.ru  
Тел.: (473)-220-83-63*

*Spirin D.E., Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University, postgraduate student  
E-mail: spirin@phys.vsu.ru  
Tel.: (473)-220-83-63*

*Анисимов А. В., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский Государственный Университет, аспирант  
E-mail: xvoronegx@gmail.com  
Тел.: (473)-220-83-63*

*Anisimov A.V., Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University, postgraduate student  
E-mail: xvoronegx@gmail.com  
Tel.: (473)-220-83-63*

*Нестеров Д.Н., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский Государственный Университет, аспирант  
E-mail: ftt@phys.vsu.ru  
Тел.: (473)-220-83-63*

*Nesterov D.N., Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University, postgraduate student  
E-mail: ftt@phys.vsu.ru  
Tel.: (473)-220-83-63*

*Терехов В.А., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский Государственный Университет, профессор  
E-mail: ftt@phys.vsu.ru  
Тел.: (473)-220-83-63*

*Terekhov V.A., Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University, Professor  
E-mail: ftt@phys.vsu.ru  
Tel.: (473)-220-83-63*

*Агапов Б. Л., кафедра физики твердого тела и наноструктур, доцент, Воронежский Государственный Университет  
E-mail: b.agapov2010@yandex.ru  
Тел.: 8(915)-586-64-18*

*Agapov B. L., Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University, associate professor of department of physics  
E-mail: b.agapov2010@yandex.ru  
Tel.: 8(915)-586-64-18*

Степанова Н.А., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский Государственный Университет, аспирант  
E-mail: ftt@phys.vsu.ru  
Тел.: (473)-220-83-63

Stepanova N.A., Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University, postgraduate student  
E-mail: ftt@phys.vsu.ru  
Tel.: (473)-220-83-63

Занин И. Е., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский Государственный Университет, доцент  
E-mail: ftt@phys.vsu.ru  
Тел.: (473)-220-83-63

Zanin I.E., Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University, associate professor  
E-mail: ftt@phys.vsu.ru  
Tel.: (473)-220-83-63

Сербин О.В., Кафедра материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский Государственный Университет, доцент  
E-mail: deanery@chem.vsu.ru  
Тел.: (473)-220-87-97

Serbin O.V., chair of Materials science and Industry of nanosystem, Voronezh State University, associate professor  
E-mail: deanery@chem.vsu.ru  
Tel.: (473)-220-87-97

Солдатенко С.А., Кафедра физики, Воронежский государственный технический университет, доцент  
E-mail: ofrep@vorstu.ru  
Тел.: (473)-246-27-00

Soldatenko S.A., Physics department, Voronezh State Technical University, associate professor  
E-mail: ofrep@vorstu.ru  
Tel.: (473)-246-27-00

Тетельбаум Д.И., Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета имени Н.И. Лобачевского, ведущий научный сотрудник  
E-mail: tetelbaum@phys.unn.ru  
Тел.: +7(831)-462-31-88

Tetelbaum D.I., Physico-Technical Research Institute of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, leading research scientist  
E-mail: tetelbaum@phys.unn.ru  
Tel.: +7(831)-462-31-88

Белов А.И., Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета имени Н.И. Лобачевского, м.н.с.  
E-mail: belov@nifti.unn.ru  
Тел.: +7(831)-462-31-88

Belov A.I., Physico-Technical Research Institute of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Junior Researcher  
E-mail: belov@nifti.unn.ru  
Tel.: +7(831)-462-31-88

Михайлов А.Н., Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета имени Н.И. Лобачевского, с.н.с.  
E-mail: mian@nifti.unn.ru  
Тел.: +7(831)-462-31-88

Mikhaylov A.N., Physico-Technical Research Institute of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, senior research scientist  
E-mail: mian@nifti.unn.ru  
Tel.: +7(831)-462-31-88