

PACS numbers: 61.72.uj, 68.37.Lp, 78.30.Fs, 78.55.Cr, 79.20.Rf, 81.07.Bc, 81.40.Wx

Ионный синтез нанокристаллов узкозонных полупроводников A^3B^5 в кремниевой матрице для систем оптоэлектроники

Ф. Ф. Комаров, Л. А. Власукова, О. В. Мильчанин, А. Ф. Комаров,
А. В. Мудрый*, Б. С. Дунец

*Белорусский государственный университет,
просп. Независимости, 4,
220030 Минск, Беларусь*

**Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки, 19,
220072 Минск, Беларусь*

Изучено влияние режимов ионной имплантации и постимплантационных термообработок на структурные и оптические свойства кремниевой матрицы ионносинтезированными нанокластерами InAs и GaSb. Показано, что введением геттера, а также изменением температуры подложки и флюенса ионов, температуры и длительности последующего отжига удаётся сформировать нанокластеры InAs и GaSb с размерами 2–80 нм и создать различную концентрацию и форму глубинных распределений вторичных дефектов структуры. Последний фактор обуславливает появление линий дислокационной люминесценции D_1 , D_2 и D_4 с энергией квантов 0,807, 0,87 и 0,997 эВ.

Вивчено вплив режимів йонної імплантації та постімплантаційних термооброблень на структурні і оптичні властивості кремнієвої матриці йонносинтезованими нанокластерами InAs і GaSb. Показано, що введенням гетера, а також зміною температури підложжя та флюенсу йонів, температури та тривалості наступного відпалу вдається сформуванати нанокластери InAs і GaSb з розмірами 2–80 нм та створити різну концентрацію і форму глибинних розподілів вторинних дефектів структури. Останній фактор обумовлює появу ліній дислокаційної люмінесценції D_1 , D_2 і D_4 з енергією квантів 0,807, 0,87 і 0,997 еВ.

The influence of ion implantation and post-implantation annealing behaviours on the structural and optical properties of silicon matrix with ion-beam synthesized InAs and GaSb nanocrystals is studied. As demonstrated, by introducing getter, varying the ion-implantation temperature, ion fluence, and post-implantation annealing duration and temperature, it is possible to form InAs and GaSb nanocrystals in the range of sizes of 2–80 nm and create vari-

ous concentrations and distributions of secondary defects. The last factor causes the appearance of dislocation luminescence lines, D_1 , D_2 and D_4 , at 0.807, 0.87 and 0.997 eV, respectively.

Ключевые слова: кремний, ионная имплантация, нанокристаллы, люминесценция.

(Получено 18 ноября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие кремниевой оптоэлектроники сдерживается отсутствием эффективного источника света — светодиода или лазера. Кремний — материал с непрямой запрещенной зоной и не способен эффективно излучать свет. Вместе с тем кремний является основным материалом микроэлектроники, и в настоящее время активно изучаются возможные способы улучшения его светоизлучающей способности: создание слоев пористого Si, сверхрешеток Si/SiO₂, формирование структур Si/Ge, целенаправленного создания в кремниевой матрице дислокаций [1], создание нанокластеров в Si и SiO₂. Перспективным подходом может стать формирование нанокристаллов (квантовых точек) узкозонных полупроводников A^3B^5 в кремниевой матрице. Одним из методов формирования нанокластеров в кристаллических и аморфных матрицах является ионный синтез методом ионной имплантации с последующим отжигом [2]. Сначала ионной имплантацией создается сверхвысокая концентрация примеси в приповерхностной области матрицы. Последующий отжиг приводит к преципитации и формированию нанокластеров, вкрапленных в материал матрицы.

Целью настоящей работы являются комплексные исследования структурных и оптических свойств систем «нанокристаллы InAs–кристаллический кремний» и «нанокристаллы GaSb–кристаллический кремний» и возможности управления процессами формирования нанокристаллов и структурных дефектов путем изменения режимов имплантации и отжига.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Для создания слоев с нанокристаллами кремниевые подложки кристаллографической ориентации (100) имплантировались сначала ионами пятой (As или Sb), а затем ионами третьей (In или Ga) группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева при комнатной или повышенной (500°C) температуре. Энергии и дозы ионов изменялись, соответственно, в диапазонах 170–350 кэВ и $2,8\text{--}5\cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$. После этого выполнялся отжиг в инертной атмосфере.

ре в интервале температур (600–1100°C) в печи сопротивления или в установке быстрого термического отжига (БТО). Часть образцов, имплантированных «кластерообразующими» примесями, дополнительно облучалась ионами H_2^+ с энергией 100 кэВ и дозой в пересчете на атомарный водород $1,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Эта процедура выполнялась для создания на глубине порядка 500 нм внутреннего геттера во время последующего отжига.

Распределение внедренных примесей, структурные и оптические свойства имплантированных слоев исследовались с помощью методов резерфордовского обратного рассеяния (РОР), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) и комбинационного рассеяния (КР).

Распределение внедренных примесей в образцах контролировалось методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов He^+ с энергией 1,3 МэВ. Спектры резерфордовского обратного рассеяния с каналированием ионов использовались для оценки уровня радиационного повреждения имплантированных кремниевых слоев. Структурно-фазовые превращения в слоях кремния исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием электронного микроскопа Hitachi H-800 с ускоряющим напряжением 200 кВ в геометрии «plan-view». Образцы, пригодные для электронно-микроскопических исследований, должны быть достаточно тонкими, чтобы быть почти прозрачными для электронного пучка. В случае кремниевой матрицы при энергии электронов 200 кэВ допустимая толщина образцов составляет порядка 150–200 нм. Поэтому при выполнении исследований в технике «plan-view» для областей кристалла, лежащих на глубинах свыше 200 нм от поверхности образца, перед препарированием выполнялось удаление приповерхностных слоев с помощью анодирования (окисления) и последующего травливания оксида кремния. Оптические свойства имплантированных образцов исследовались методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) и фотолюминесценции (ФЛ). Спектры КР регистрировались на дисперсионном спектрометре RAMANOR U-1000 в геометрии обратного рассеяния при возбуждении Nd-лазером с длиной волны 532 нм. Запись спектров КР выполнялась при комнатной температуре в интервале волновых чисел от 90 до 600 см^{-1} . Для возбуждения ФЛ использовался аргоновый лазер ($\lambda = 514,5 \text{ нм}$), спектры записывались в спектральном интервале 0,7–2 эВ при температуре жидкого гелия с использованием решеточного монохроматора с фокусным расстоянием 0,6 м и охлаждаемого InGaAs детектора.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ спектров РОР и вычисленных из данных РОР профилей

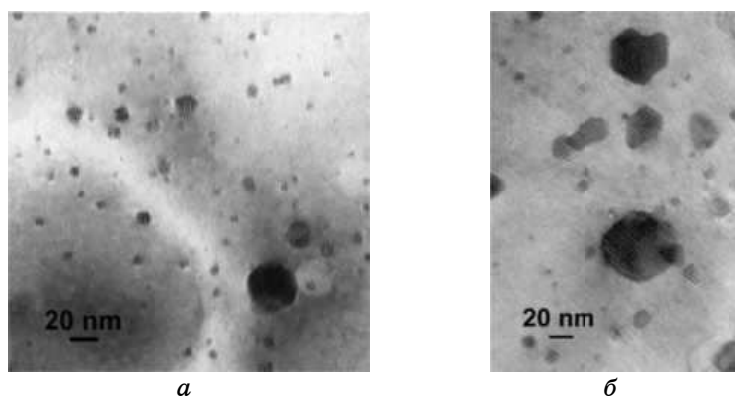


Рис. 1. Преципитаты InAs в Si после «горячей» имплантации ионов As (245 кэВ, $4,1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и In (350 кэВ, $3,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и отжига при 900°C . Время отжига 45 мин (а) и 60 мин (б).

распределения внедренных примесей показал вхождение части примеси (до 50%) в узлы решетки кремния после «горячей» имплантации и последующего отжига [2]. Высокотемпературный отжиг приводит также к существенному перераспределению атомов примеси и снижению ее концентрации в сравнении с профилями внедренной примеси, моделированными с использованием программы SRIM 2003 [2].

Высокодозная ионная имплантация с последующим отжигом позволяет формировать в матрице кристаллического кремния наноразмерные кристаллиты, идентифицированные методами ПЭМ и КР как преципитаты InAs (в случае имплантации As + In) и GaSb (в случае имплантации Sb + Ga). Увеличение температуры и длительности термообработки приводит к возрастанию средних размеров преципитатов (рис. 1).

Введение геттера позволяет создавать слой из мелких (менее 10 нм) преципитатов даже при больших (60 мин) длительностях отжига. При имплантации в Si ионов (As + In) и последующей термообработке могут быть получены образцы, в которых дефектные слои и область преципитатов пространственно разделены. В таких образцах первый дефектный слой с микропорами и микродвойниками локализован в тонкой приповерхностной области. В более глубоком дефектном слое (400–450 нм) регистрируются дислокационные петли. Между дефектными слоями в области глубин 80–350 нм расположена бездефектная область кремния, содержащая преципитаты (рис. 1). В случае имплантации (Sb + Ga) получить преципитаты, вкрапленные в бездефектную кремниевую матрицу, не удалось (рис. 2). Даже в условиях «горячей» имплантации внедрение высоких доз Sb и Ga вносит существенные повреждения в кристалличе-

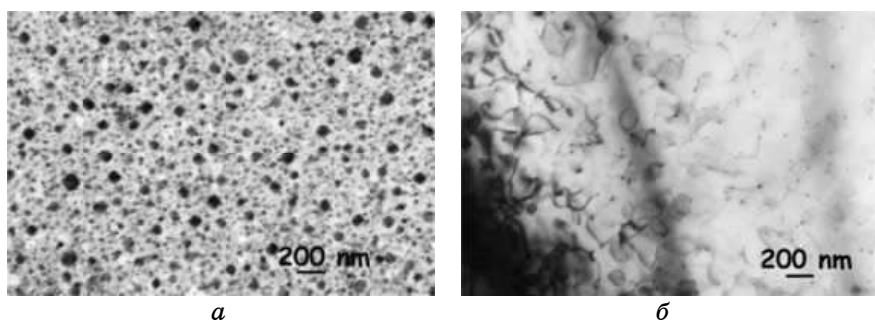


Рис. 2. «Plan-view» микрофотографии на двух глубинах в образцах Si, имплантированных Sb (350 кэВ , $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и Ga (250 кэВ , $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) при 500°C и отожженных (900°C , 45 минут). *a* — образец без удаления поверхностного слоя; *б* — после удаления слоя толщиной 190 нм.

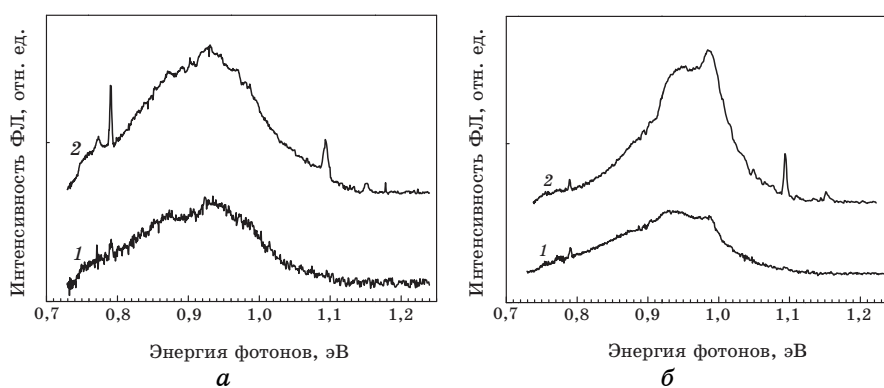


Рис. 3. Снятые при $4,2 \text{ К}$ спектры ФЛ образцов кремния после имплантации As (245 кэВ , $4,1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и In (350 кэВ , $3,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) при 25°C (*a*) и 500°C (*б*, кривая 1) и отжига (900°C , 60 мин). *a* — образец без геттера (кривая 1) и с геттером (кривая 2); кривая 2 на рисунке *б* — спектр ФЛ образца после «горячей» имплантации As (245 кэВ , $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и In (350 кэВ , $4,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и отжига (900°C , 45 мин).

скую решетку кремния. Отжиг не приводит к приемлемому восстановлению кристаллической структуры.

На рисунке 3 представлены снятые при $4,2 \text{ К}$ спектры ФЛ образцов Si после имплантации (As + In) и отжига. Как следует из рисунка, в спектрах ФЛ регистрируется широкая полоса в области $0,75\text{--}1,1 \text{ эВ}$ с максимумом $0,93 \text{ эВ}$. Интенсивность этой полосы зависит от условий имплантации и отжига. Следует отметить, что в спектрах образцов кремния с нанокристаллами GaSb (не приводятся), как и для системы «нанокристаллы InAs–кристаллический кремний», также наблюдается полоса в области $0,75\text{--}1,1 \text{ эВ}$. Полоса в этой обла-

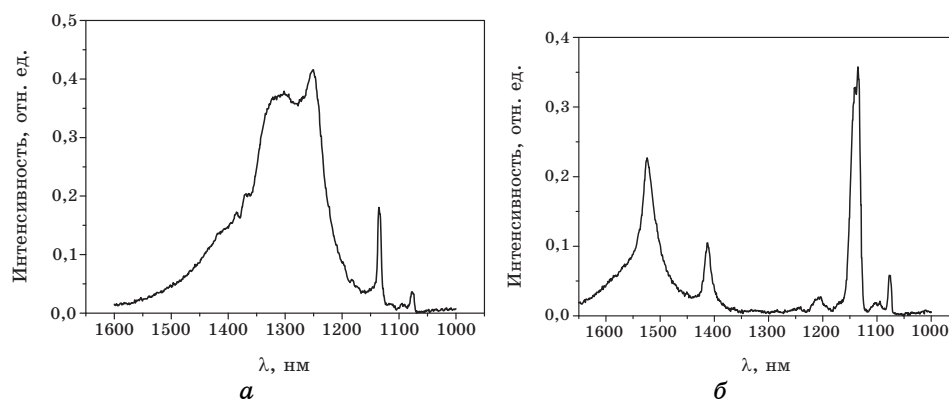


Рис. 4. Спектры низкотемпературной ФЛ образцов кремния после имплантации As (170 кэВ , $3,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и In (250 кэВ , $2,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) при 500°C и БТО в течение 3 минут при 1050°C (а) и 950°C (б).

сти ранее наблюдалась в спектрах ФЛ для системы нанокристаллитов InAs, выращенных молекулярно-лучевой эпитаксией (МЛЭ) на подложке Si [3] или синтезированных высокодозной имплантацией в матрице кристаллического кремния [2, 4], и связывалась с формированием квантовых точек InAs в кремнии. В нашем эксперименте та же полоса наблюдается в спектре ФЛ кремния, имплантированного (Sb + Ga). После термообработки в такой системе могут формироваться нанокристаллы GaSb. Возникает вопрос о природе обсуждаемой полосы. Если основной вклад в люминесценцию в данной области спектра вносит рекомбинация носителей в нанокристаллах GaSb, то интенсивность ее в образце с более совершенной кристаллической структурой (после длительного отжига) должна быть выше, чем в образце после кратковременной термообработки. Более вероятным представляется предположение о связи обсуждаемой полосы с излучательной рекомбинацией на межфазных границах кристаллических преципитатов с кремниевой матрицей. При такой интерпретации можно ожидать, что положение связанной с нанокластерами полосы в спектре ФЛ как для GaSb, так и для InAs, независимо от способа получения (МЛЭ или ионная имплантация), будет определяться свойствами межфазных границ нанокристалл/кремний, а квантово-размерный эффект в ФЛ будет вторичным эффектом.

Для системы «нанокристаллы InAs–кристаллический кремний» обнаружена полная перестройка спектра ФЛ при изменении режима БТО (рис. 4). Термообработка в течение 3 минут при 1050°C приводит к формированию структуры с нанокристаллами InAs, характеризующейся достаточно высоким совершенством, которой соответствует весьма высокий выход фотолюминесценции (рис. 4, а). БТО при 950°C является недостаточным для полного восстано-

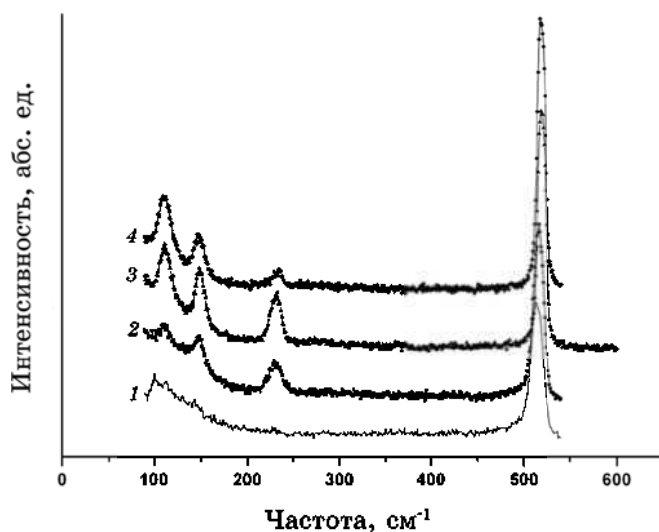


Рис. 5. Спектры КР образцов, имплантированных ионами Sb и Ga и отожженных в разных режимах. Имплантация Sb + Ga (500°C): 1 — без отжига; 2 — 700°C, 45 минут; 3 — 1100°C, 3 минуты (БТО); 4 — 1100°C, 60 минут.

ния кристаллической решётки кремния и в спектре ФЛ наряду с полосой краевой люминесценции наблюдаются линии дислокационной люминесценции D_1 и D_2 , которым соответствуют энергии квантов 0,807 и 0,87 эВ.

Для идентификации кластеров GaSb использовался метод комбинационного рассеяния. На рисунке 5 представлены спектры КР имплантированных и отожженных образцов. В спектре образца сразу после имплантации (кривая 1) проявляется пик при 512 см^{-1} , соответствующий рассеянию на длинноволновом оптическом фоне центра зоны Бриллюэна кристаллического кремния, но смещенный на 9 см^{-1} в сторону меньших энергий. Для неповрежденного монокристаллического кремния этот пик находится на частоте 521 см^{-1} [5]. Его присутствие в спектре подтверждает кристаллическое состояние кремниевой матрицы после высокотемпературной «горячей» имплантации тяжелых ионов (Sb и Ga). Сдвиг положения пика кристаллического кремния в область низких частот для неотожженных образцов, вероятно, свидетельствует о существовании значительных механических напряжений в имплантированном слое. Похожий сдвиг LO -моды GaAs в сторону низких частот наблюдали Алещенко и Водопьянов [6] в подложках GaAs вблизи границы аморфизованной области, созданной в GaAs ионной имплантацией. Авторы [6] показали, что низкочастотный сдвиг LO -моды обусловлен упругими механическими напряжениями, вызванными различием структур аморфного и кристаллического GaAs. В нашем случае аморфный слой после имплантации не форми-

руется, как показывают данные РОР, просвечивающей электронной дифракции и КР. Механические напряжения могут быть вызваны накоплением значительного количества атомов тяжелых примесей (в основном, сурьмы) в приповерхностном слое. Как видно из рисунка, отжиг приводит к смещению положения пика кристаллического кремния в сторону больших энергий (до 518 см^{-1} после термообработки при 1100°C) и возрастанию его интенсивности. Однако, опробованные режимы отжига, по-видимому, все же не приводят к полному снятию механических напряжений в имплантированном слое. В то же время пик кремния для утоненного образца, прошедшего отжиг при 900°C в течение 45 мин, находится на частоте 521 см^{-1} , соответствующей справочному значению для монокристаллического кремния (на рисунке не приводится). При утонении с поверхности образца было удалено 190 нм материала. Значит, можно предположить, что область напряжений локализована в слое толщиной менее 190 нм.

Отжиг приводит к появлению в спектрах КР дополнительных полос в области частот от 110 до 235 см^{-1} . Пик в области частот 230–233 см^{-1} соответствует рассеянию на *LO*-фононе кристаллического GaSb [5]. Интенсивность его изменяется с увеличением температуры и длительности отжига, достигая максимума для образца, отожженного при 1100°C в течение 3 минут. Кроме пика, характерного GaSb, в спектрах КР отожженных образцов регистрируются пики при 112 и 149 см^{-1} . Мы приписываем их рассеянию на *TO*- и *LO*-фононах кристаллической сурьмы. Для масс $\approx 152 \text{ см}^{-1}$ [7]. Следовательно, отжиг имплантированных при повышенной температуре высокими дозами сурьмы и галлия образцов приводит к формированию в кремниевой матрице не только соединения GaSb, но и кристаллической сурьмы. Сходная ситуация наблюдалась авторами [8] для кремния, имплантированного при 500°C высокими дозами As и In. Для всех отожженных образцов методом РГ-дифракции регистрировалась не только фаза InAs, но и кристаллический In. Формирование фазы In авторы [8] объясняли его низкой растворимостью в кремнии (для сравнения, растворимость In и As в кристаллическом кремнии составляют, соответственно, $\approx 4 \cdot 10^{17}$ и $1,5 \cdot 10^{21} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$) [9]. В нашем случае формирование кристаллической сурьмы в результате постимплантационной термообработки, по-видимому, также связано с преципитацией пересыщенного твердого раствора (равновесная растворимость Sb в кремниевой матрице составляет $\approx 8 \cdot 10^{19} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$ [9], в то время как при использованной высокой дозе имплантации концентрация ионов Sb в кремниевой матрице достигала значений $\approx 5 \cdot 10^{21} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$).

4. ВЫВОДЫ

Изучено влияние ионной имплантации и постимплантационных термообработок (равновесных и БТО) на структуру и оптические

свойства кремниевой матрицы с синтезированными нанокристаллами InAs и GaSb. Продемонстрирована возможность управления размером нанокластеров и генерацией вторичных дефектов структуры за счёт изменения температуры и длительности термообработки, а так же введения внутреннего геттера. Наблюдаемые в имплантированных образцах полосы люминесценции обусловлены выходом как от нанокристаллов, так и дефектов дислокационного типа. Межфазные границы нанокристалла полупроводника A^3B^5 с кремнием может быть эффективной зоной излучательной рекомбинации носителей тока, так как несоответствие решёток обуславливает формирование областей сильных напряжений.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Lorenço, M. Milosavljević, R. M. Gwilliam, K. P. Homewood, and G. Shao, *Appl. Phys. Lett.*, **87**: 201105 (2005).
2. F. Komarov, L. Vlasukova, W. Wesch, A. Komarov, O. Milchanin, S. Grechnyi, A. Mudryi, and A. Ivaniukovich, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B266**: 3557 (2008).
3. R. Heitz, N. N. Ledentsov, D. Bimberg et al., *Physica E*, **7**: 317 (2000).
4. Ф. Ф. Комаров, О. В. Мильчанин, Л. А. Власукова, В. Веш, А. Ф. Комаров, А. В. Мудрый, *Известия РАН. Сер. Физическая*, **74**: 323 (2010).
5. M. Landölt and J. Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* (Berlin–Heidelberg: Springer–Verlag: 1982).
6. Ю. А. Алещенко, Л. К. Водопьянов, *Физика и техника полупроводников*, **27**: 1259 (1991).
7. J. Michael Pelletier, *Science*, 478 (1999).
8. A. L. Tchegotareva, J. L. Brebner, S. Roorda, and C. W. White, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B175–177**: 187 (2001).
9. *Properties of Crystalline Silicon. The Institution of Electric Engineers* (Ed. R. Hull) (London: INSPEC: 1999).