

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/SiO<sub>2</sub>, формирование структур Si/Ge, целенаправленного создания в кремниевой матрице дислокаций [1], создание нанокластеров в Si и SiO<sub>2</sub>. 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  $2,8\text{--}5\cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. После этого выполнялся отжиг в инертной атмосфере.

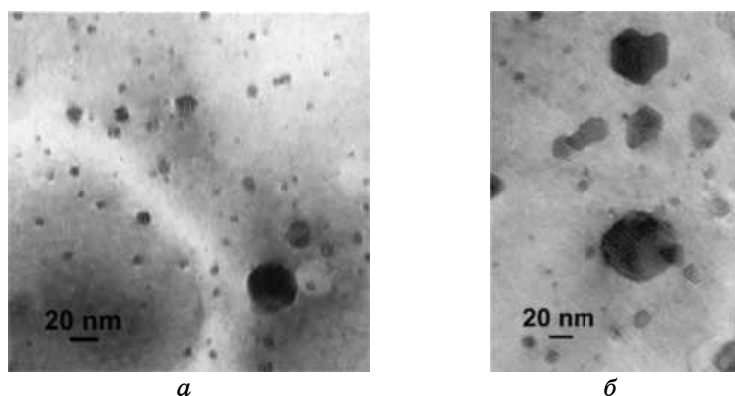
ре в интервале температур (600–1100°C) в печи сопротивления или в установке быстрого термического отжига (БТО). Часть образцов, имплантированных «кластерообразующими» примесями, дополнительно облучалась ионами  $H_2^+$  с энергией 100 кэВ и дозой в пересчете на атомарный водород  $1,2 \cdot 10^{16} \text{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

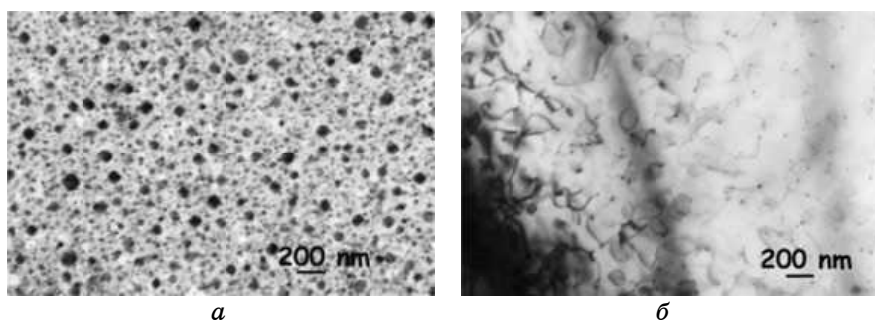


**Рис. 1.** Преципитаты InAs в Si после «горячей» имплантации ионов As ( $245 \text{ кэВ}$ ,  $4,1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и In ( $350 \text{ кэВ}$ ,  $3,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и отжига при  $900^\circ\text{C}$ . Время отжига 45 мин (а) и 60 мин (б).

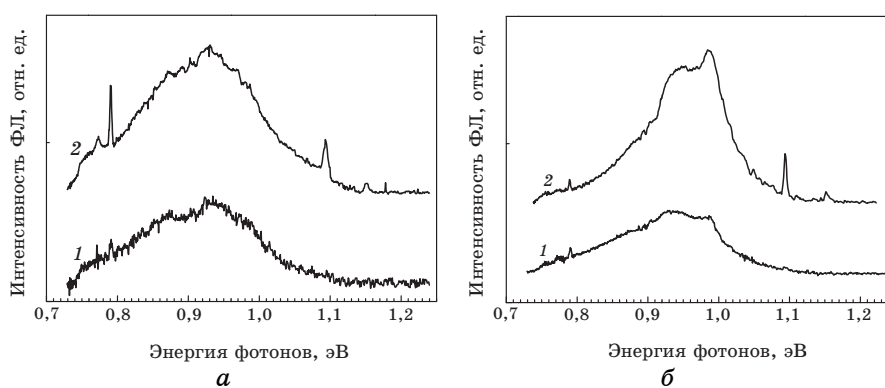
распределения внедренных примесей показал вхождение части примеси (до 50%) в узлы решетки кремния после «горячей» имплантации и последующего отжига [2]. Высокотемпературный отжиг приводит также к существенному перераспределению атомов примеси и снижению ее концентрации в сравнении с профилями внедренной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



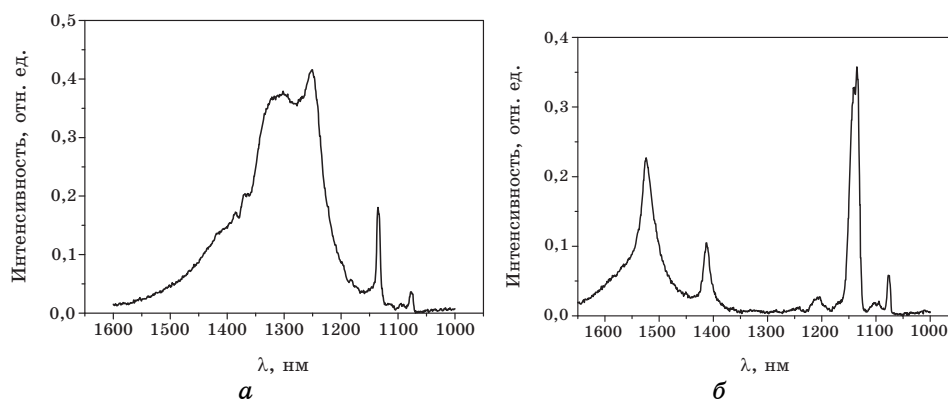
**Рис. 2.** «Plan-view» микрофотографии на двух глубинах в образцах Si, имплантированных Sb ( $350 \text{ кэВ}$ ,  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и Ga ( $250 \text{ кэВ}$ ,  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) при  $500^\circ\text{C}$  и отожженных ( $900^\circ\text{C}$ , 45 минут). *a* — образец 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 ( $245 \text{ кэВ}$ ,  $4,1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и In ( $350 \text{ кэВ}$ ,  $3,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) при  $25^\circ\text{C}$  (*a*) и  $500^\circ\text{C}$  (*б*, кривая 1) и отжига ( $900^\circ\text{C}$ , 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 ( $245 \text{ кэВ}$ ,  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и In ( $350 \text{ кэВ}$ ,  $4,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и отжига ( $900^\circ\text{C}$ , 45 мин).

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

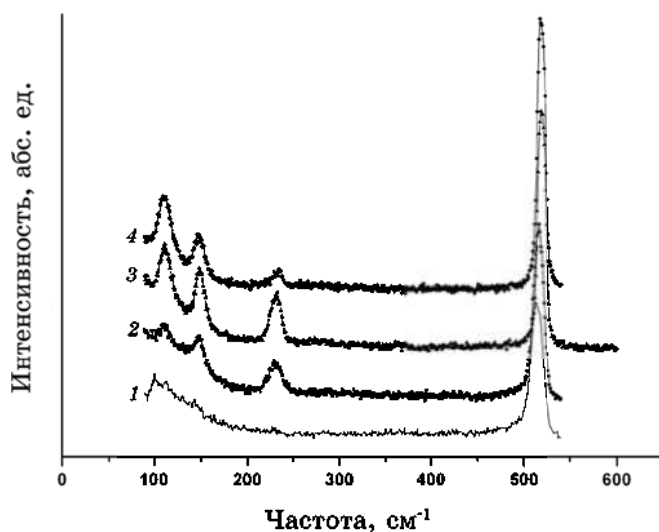
На рисунке 3 представлены снятые при  $4,2 \text{ К}$  спектры ФЛ образцов Si после имплантации (As + In) и отжига. Как следует из рисунка, в спектрах ФЛ регистрируется широкая полоса в области  $0,75\text{--}1,1 \text{ эВ}$  с максимумом  $0,93 \text{ эВ}$ . Интенсивность этой полосы зависит от условий 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 ( $170 \text{ кэВ}$ ,  $3,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и In ( $250 \text{ кэВ}$ ,  $2,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) при  $500^\circ\text{C}$  и БТО в течение 3 минут при  $1050^\circ\text{C}$  (а) и  $950^\circ\text{C}$  (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  $1050^\circ\text{C}$  приводит к формированию структуры с нанокристаллами InAs, характеризующейся достаточно высоким совершенством, которой соответствует весьма высокий выход фотолюминесценции (рис. 4, а). БТО при  $950^\circ\text{C}$  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  $512 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий рассеянию на длинноволновом оптическом фоне центра зоны Бриллюэна кристаллического кремния, но смещенный на  $9 \text{ см}^{-1}$  в сторону меньших энергий. Для неповрежденного монокристаллического кремния этот пик находится на частоте  $521 \text{ см}^{-1}$  [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  $518 \text{ см}^{-1}$  после термообработки при  $1100^\circ\text{C}$ ) 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  $900^\circ\text{C}$  в течение 45 мин, находится на частоте  $521 \text{ см}^{-1}$ , 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  $235 \text{ см}^{-1}$ . Пик в области частот 230–233  $\text{см}^{-1}$  соответствует рассеянию на *LO*-фононе кристаллического GaSb [5]. Интенсивность его изменяется с увеличением температуры и длительности отжига, достигая максимума для образца, отожженного при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 3 минут. Кроме пика, характерного GaSb, в спектрах КР отожженных образцов регистрируются пики при 112 и  $149 \text{ см}^{-1}$ . 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  $500^\circ\text{C}$  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).