

**ФИЗИКА**

УДК 539.2:669

**Ф. Ф. Комаров<sup>1</sup>, О. В. Мильчанин<sup>1</sup>, Л. А. Власукова<sup>1</sup>, М. А. Моховиков<sup>1</sup>,  
И. Н. Пархоменко<sup>1</sup>, А. В. Мудрый<sup>2</sup>, В. Веш<sup>3</sup>**<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск<sup>2</sup>Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск<sup>3</sup>Университет имени Ф. Шиллера, Йена, Германия**СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ InAs  
И InSb, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ВЫСОКОДОЗНОЙ ИОННОЙ  
ИМПЛАНТАЦИЕЙ В КРЕМНИИ**

Проведены исследования формирования наноразмерных кристаллитов InAs и InSb в кристаллическом кремнии методом высокодозной имплантации ионов InAs и InSb попарно и последующей высокотемпературной обработки. Установлено, что размеры кристаллитов и распределение внедрённых примесей по глубине образцов зависят от условий отжига. В спектрах фотолюминесценции образцов с нанокристаллитами зарегистрирована широкая полоса в диапазоне энергий квантов 0,75...1,10 эВ.

**Введение.** Одним из подходов к решению проблемы увеличения быстродействия будущих интегральных схем является оптическая передача данных внутри кремниевого кристалла. Однако Si — полупроводник с непрямой электронной зонной структурой, в связи с чем он характеризуется низкой квантовой эффективностью межзонной излучательной рекомбинации. Оптимальным решением является светоизлучающий источник на основе самого кремния. Один из путей создания такого источника — формирование массивов нанокристаллов  $A^3B^5$  в матрице кристаллического кремния методом ионной имплантации с последующим отжигом. В данной работе представлены результаты исследования воздействия режимов имплантации и постимплантационного отжига на процессы диффузионного перераспределения внедрённых примесей, а также на структурные и оптические свойства кремния, имплантированного высокими дозами ионов (Sb + In) и (As + In).

**Экспериментальные методики.** В качестве объектов исследования использовались кристаллы Si и структуры  $SiO_2(40\text{ нм})/Si$ , имплантированные ионами (Sb + In) и (As + In) соответ-

ственно. Имплантация проводилась при температуре 500°C с целью предотвратить аморфизацию кремния, облучаемого высокими дозами тяжёлых ионов. Первая группа образцов имплантировалась последовательно ионами Sb, а затем ионами In с энергиями 350 кэВ и дозами  $3,5 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$ ; другая — сначала ионами As с энергией 170 кэВ дозой  $3,5 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$ , а потом ионами In с энергией 250 кэВ дозой  $2,8 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$ . Затем образцы проходили процедуру быстрой термобработки (БТО) или печной отжиг в инертной атмосфере в диапазоне температур от 1050 до 1100°C. Для уменьшения потерь внедрённых примесей на части имплантированных образцов был выращен тонкий (~70 нм) слой оксида кремния методом анодного окисления. Для анализа распределения внедрённых примесей по глубине кристаллов Si и структурного совершенства облучённых образцов использовали методы резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов  $He^+$  с энергией 1,4 МэВ и 2,5 МэВ.

Структурно-фазовые превращения исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Hitachi H-800 с ускоряющим напряжением 200 кэВ в геометрии «plan-view».

Оптические свойства имплантированных образцов исследовались методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света и низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ). Спектры КР получались с использованием дисперсионного спектрометра RAMANOR U-1000 в геометрии обратного рассеяния при возбуждении Nd-лазером с длиной волны 532 нм. Запись спектров КР проводилась при комнатной температуре в интервале волновых чисел от 90 до 600  $\text{см}^{-1}$ . Для возбуждения ФЛ использовался аргоновый лазер ( $\lambda = 514,5$  нм), спектры записывались в спектральном интервале (0,7...2,0) эВ при температуре жидкого гелия с использованием решёточного монохроматора с фокусным расстоянием 0,6 м и охлаждаемого InGaAs-детектора.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Процессы формирования нанокластеров внедрённых примесей можно разделить по времени на этапы: 1) собственно внедрение ускоренных ионов; 2) диффузия внедрённых атомов в процессе имплантации и при термообработках; 3) зарождение и рост наночастиц. Расчёт профиля концентрации внедряемых атомов по глубине выполнен методом Монте-Карло, например, с помощью компьютерных программ TRIM

(The Transport of Ions in Matter) или SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [1].

На рисунке 1 представлен спектр POP подложки кремния, имплантированной ионами (In + Sb). Энергия зондирующего пучка ионов гелия составляла 1,4 МэВ. Пики от примесей не разрешаются, это связано с близостью масс атомов In и Sb.

На рисунке 2 представлен спектр POP подложки кремния, имплантированной ионами (In+As). На спектрах POP, снятых при энергии 2,5 МэВ и двух углах ( $0^\circ$  и  $50^\circ$ ), пики от примесей As и In хорошо разрешаются. Это связано с тем, что, во-первых, атомы внедряемых примесей не так близки по массе, как атомы In и Sb, а во-вторых, спектры POP сняты с более высокой энергией зондирующего пучка.

На рисунке 3 приведены результаты моделирования (SRIM'2003), а также вычисленные методом Монте-Карло из экспериментальных спектров POP профили распределения внедрённой примеси в образцах кремния. Как отмечалось выше, профили распределения In и Sb на спектрах POP не разрешаются. Поэтому рассчитывалось распределение атомов Sn (элемент в таблице Менделеева занимает позицию между In и Sb) для дозы, эквивалентной суммарной дозе Sb и In. Моделирование спектров POP проводилось

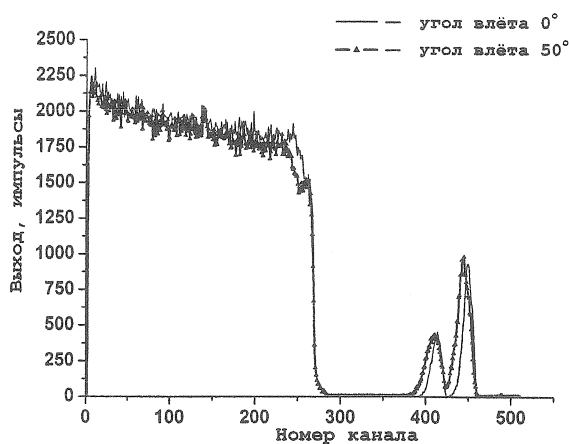


Рисунок 1 — Спектр POP образца кремния, имплантированного ионами  $\text{In}^+$  ( $350 \text{ кэВ}$ ,  $3,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ )  $\text{Sb}^+$  ( $350 \text{ кэВ}$ ,  $3,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ )

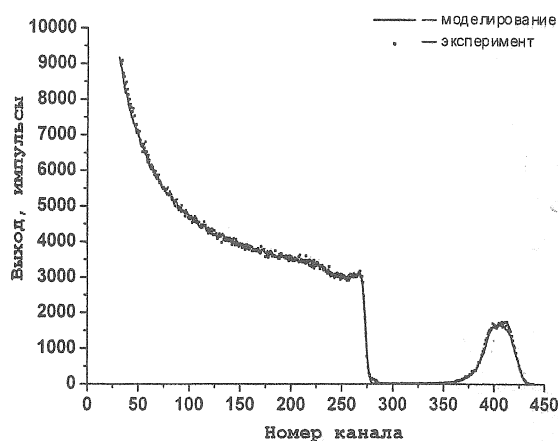
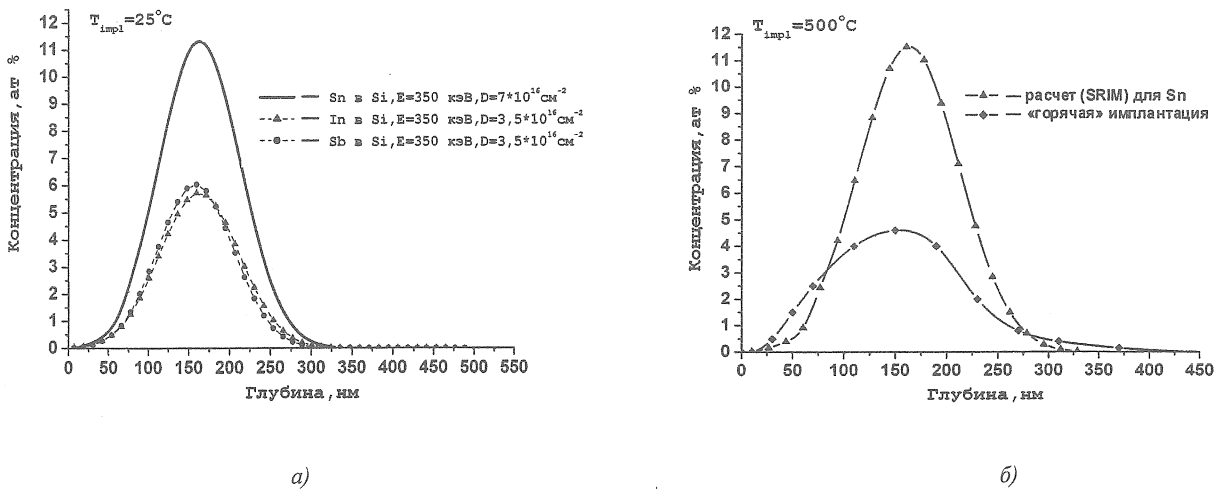


Рисунок 2 — Спектр POP образца кремния, имплантированного ионами  $\text{In}^+$  ( $250 \text{ кэВ}$ ,  $2,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ )  $\text{As}^+$  ( $170 \text{ кэВ}$ ,  $3,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ), для двух различных влётов ионов гелия



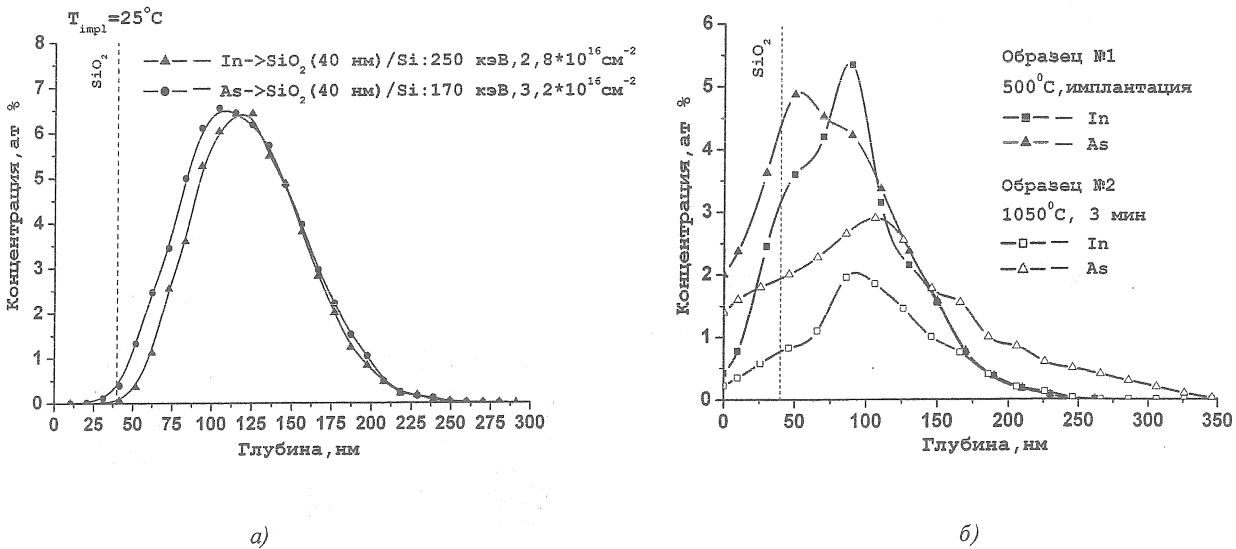
а — расчётные температуры SRIM; б — температуры, определённые экспериментально

Рисунок 3 — Влияние температуры имплантируемых кристаллов Si на концентрационные профили внедрённых атомов

с помощью программного комплекса HEAD до полного совпадения с экспериментальными данными. «Горячие» условия имплантации (см. рисунок 3, б) приводят к заметной потере примеси (около 45%) и к уширению профилей In и Sb в сравнении с результатами моделирования (SRIM). При

этом концентрация имплантированной примеси в пике заметно снижается по сравнению с расчётными данными.

На рисунке 4 приведены результаты моделирования (SRIM'2003), а также вычисленные из экспериментальных спектров POP профили распределения As и In



а — расчётные температуры SRIM; б — температуры, определённые экспериментально

Рисунок 4 — Влияние температуры имплантируемых кристаллов Si на концентрационные профили внедрённых атомов

в образцах кремния до и после отжига. Как и в предыдущем опыте, «горячие» условия имплантации приводят к уширению профилей In и As, при этом концентрация имплантированной примеси в пике заметно снижается по сравнению с расчётными данными. За счёт распыления облучаемой мишени и неравновесной диффузии профили концентрации примесей сдвигаются к поверхности образца. При «горячей» имплантации суммарные потери для In и As составляют примерно 12%. Последующий высокотемпературный отжиг имплантированных образцов приводит к существенному перераспределению атомов примеси (см. рисунок 4). После термообработки суммарная потеря примеси для InAs составила примерно 44%.

Результаты ПЭМ-исследований представлены на рисунках 5 и 6. В образцах, имплан-

тированных ионами In и Sb (см. рисунок 5), после термообработки (1 100°C, 30 мин) наблюдаются преципитаты, размеры которых колеблются от 5 до 100 нм. Однако большинство нанокристаллов имеют размеры 15...20 нм. Муаровый контраст от преципитатов, наблюдаемый на ПЭМ-изображениях, подтверждает их кристаллическую природу.

На ПЭМ-микрофотографиях образцов, имплантированных ионами In и As, после термообработки при 1 050°C в течение 3 мин также наблюдаются преципитаты (см. рисунок 6), минимальный размер которых 2...5 нм, а максимальный — около 100 нм. На приведённой дифракционной картине (см. рисунок 6, а) обнаруживаются рефлексы от микродвойников. Следует отметить, что на тёмнополюсной ПЭМ-микрофотографии размеры нанокластеров кажутся большими по сравнению с светло-

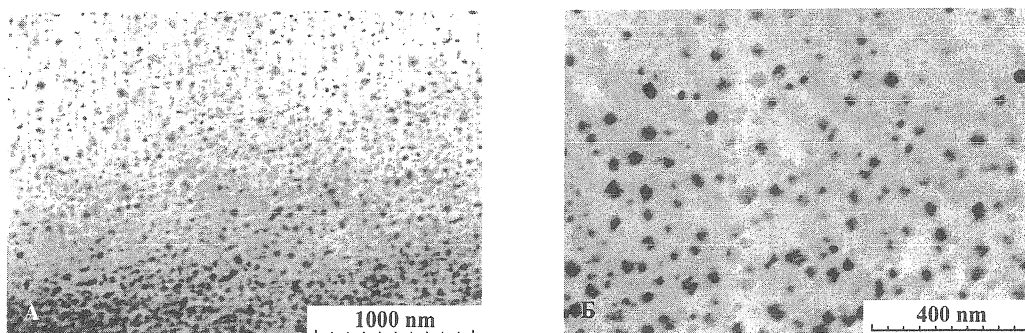


Рисунок 5 — Светлополюсные ПЭМ-микрофотографии и гистограммы распределения размеров нанокластеров Sb (350 кэВ,  $3,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и In (350 кэВ,  $3,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) после отжига при температуре 1 100°C в течение 30 мин

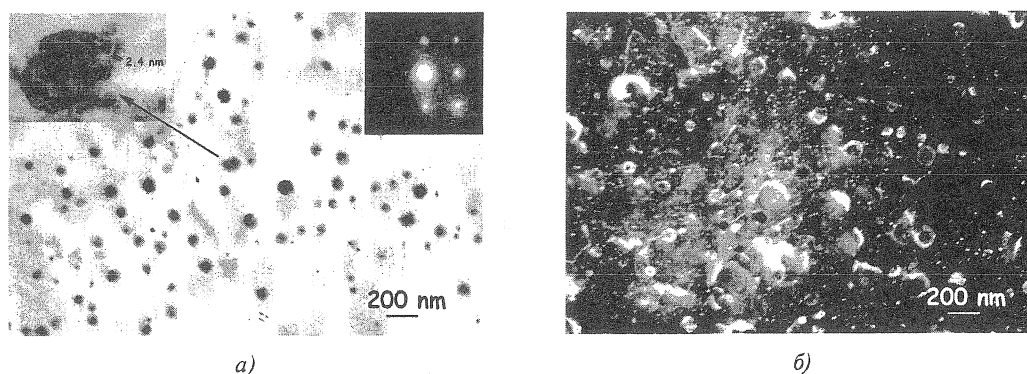


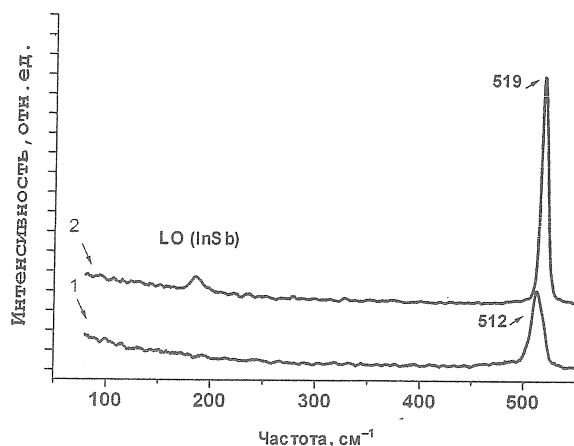
Рисунок 6 — Светлополюсная (а) и тёмнополюсная (б) ПЭМ-микрофотографии после имплантации ионов As (170 кэВ,  $3,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и In (250 кэВ,  $2,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и последующего отжига при температуре 1 050°C в течение 30 мин

польным изображением (см. рисунок 6, а, б). Этот эффект обусловлен «свечением» от границ нанокристалл-кристаллического Si.

Для идентификации кластеров, наблюдаемых методом ПЭМ, использовался метод комбинационного рассеяния. На рисунке 7 представлены спектры КР имплантированных ионами In и Sb и отожжённых образцов. В спектре образцов сразу после имплантации (кривая 1) проявляется один пик при  $512\text{ см}^{-1}$ , соответствующий рассеянию на длинноволновом оптическом фоне центра зоны Бриллюэна в кристаллическом кремнии, но смещённый на  $9\text{ см}^{-1}$  в сторону меньших энергий. Для монокристаллического кремния этот пик находится на частоте  $521\text{ см}^{-1}$  [2]. Присутствие в спектре пика кристаллического кремния подтверждает кристаллическое состояние кремниевой матрицы после высокодозной «горячей» имплантации тяжёлых ионов (Sb и In). Сдвиг положения пика кристаллического кремния в область низких частот для неотожжённых образцов свидетельствует о существовании значительных механических напряжений в имплантированном слое. Похожий сдвиг LO-моды GaAs в сторону низких частот наблюдали Ю. А. Алещенко и Л. К. Водопьянов [3] в подложках GaAs вблизи границы аморфизованной области, созданной в GaAs ионной

имплантацией. Авторы [3] 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 формируется, как показывают данные просвечивающей электронной дифракции и КР. Механические напряжения могут быть вызваны накоплением значительного количества атомов тяжёлых примесей в приповерхностном слое. Отжиг (рисунок 7) приводит к смещению положения пика кристаллического кремния в сторону больших частот (до  $519\text{ см}^{-1}$  в случае отжига при  $1\ 100^\circ\text{C}$ ) и возрастанию его интенсивности. Однако опробованные режимы отжига не приводят к полному снятию механических напряжений в имплантированном слое. Отжиг приводит к появлению в спектрах КР дополнительного пика при  $187\text{ см}^{-1}$ , соответствующего характеристическому рассеянию на LO-фоне кристаллического InSb [2].

В спектре КР (рисунок 8) образца, имплантированного ионами As и In в  $\text{SiO}_2(40\text{ нм})/\text{Si}$ , проявляется один пик при  $520\text{ см}^{-1}$  соответствующий рассеянию на длинноволновом оптическом фоне центра зоны Бриллюэна в кристаллическом кремнии. Также регистрируются очень слабые сигналы



1 — без отжига; 2 — отжиг при температуре  $1\ 100^\circ\text{C}$  в течение 30 мин

Рисунок 7 — Спектры КР образцов, имплантированных ионами Sb и In и отожжённых в различных режимах

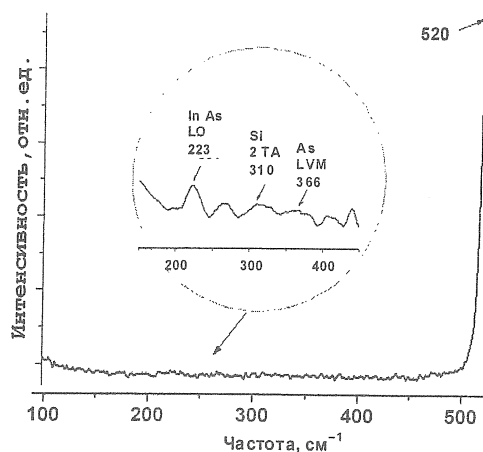


Рисунок 8 — Спектры КР образца, имплантированного ионами As и In в  $\text{SiO}_2(40\text{ нм})/\text{Si}$  и отожжённого при температуре  $1\ 050^\circ\text{C}$  в течение 30 мин

в области частот ( $200 \dots 370$ )  $\text{см}^{-1}$ . Пик при  $223 \text{ см}^{-1}$  соответствует характеристическому рассеянию на LO-фононе для кристаллического InAs. Кроме пика, характерного InAs, в спектре КР регистрируются два пика при  $310$  и  $366 \text{ см}^{-1}$ . Мы приписываем их рассеянию на 2TA- и LVM-фононах кристаллического кремния и мышьяка соответственно.

В спектре низкотемпературной люминесценции имплантированного (Sb + In) и отожжённого образца кремния (рисунок 9) наблюдается полоса в диапазоне энергий фотонов  $0,75 \dots 1,05$  эВ, которую можно представить как суперпозицию двух полос с максимумами при  $0,94$  и  $0,99$  эВ.

Спектр ФЛ образца, имплантированного (As + In) и отожжённого при  $1050^\circ\text{C}$  в течение 3 мин (рисунок 10) представляет собой узкую линию на  $1,09$  эВ, соответствующую краевой люминесценции на Si, и интенсивную широкую полосу в области  $0,75 \dots 1,05$  эВ, которую можно представить как суперпозицию двух полос с максимумами при  $0,94$  и  $0,99$  эВ. Следует отметить, что для обеих комбинаций пар примесей (As + In) и (Sb + In) положение и форма широких полос люминесценции практически

совпадает. Ширина запрещённой зоны для кристаллов InSb составляет всего  $0,18$  эВ, а InAs —  $0,354$  эВ. Следовательно, полосы люминесценции, характерные для этих прямозонных полупроводников, должны лежать в далёком и среднем ИК-диапазоне. Значительную роль здесь играет квантово-размерный эффект (quantum confinement effect), определяющий зависимость частоты излучения от размеров нанокристаллов, — так называемый голубой сдвиг полосы люминесценции. Следует учесть, что структурные дефекты дислокационного типа, наличие которых в наших образцах подтверждаются данными ПЭМ, также могут вносить вклад в люминесценцию в данном спектральном диапазоне. Для выяснения природы этих полос люминесценции требуются дополнительные исследования.

**Заключение.** В ходе работы мы выяснили, что:

1. «Горячие» условия имплантации вызывают «размытие» профилей внедрённых примесей (Sb и In, а также As и In) и снижение их максимальной концентрации по сравнению с данными моделирования с использованием программы SRIM.

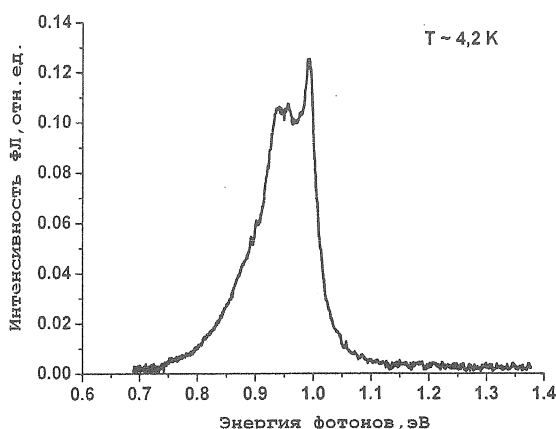


Рисунок 9 — Снятый при  $4,2 \text{ K}$  спектр ФЛ образца Si, имплантированного ионами Sb и In при  $\text{Sb}^+ \rightarrow \text{Si}$ :  $350 \text{ кэВ}$ ,  $3,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$   $\text{In}^+ \rightarrow \text{Si}$ :  $350 \text{ кэВ}$ ,  $3,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ;  $T_{\text{импл}} = 500^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{обр}} = 1100^\circ\text{C}$ ,  $30 \text{ мин}$

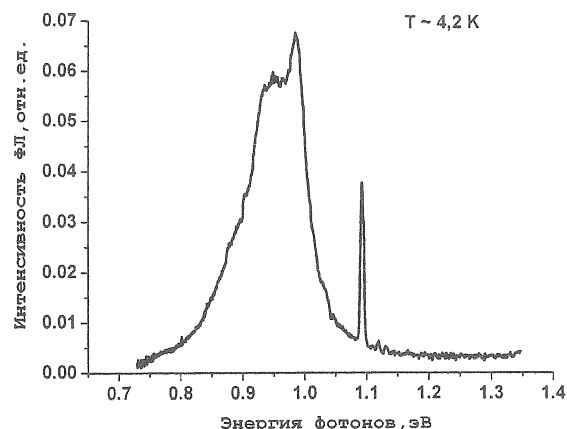


Рисунок 10 — Снятый при  $4,2 \text{ K}$  спектр ФЛ образца  $\text{SiO}_2(40 \text{ нм})/\text{Si}$ , имплантированного ионами As и In при  $\text{As}^+ \rightarrow \text{SiO}_2(40 \text{ нм})/\text{Si}$ :  $170 \text{ кэВ}$ ,  $3,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$   $\text{In}^+ \rightarrow \text{SiO}_2(40 \text{ нм})/\text{Si}$ :  $250 \text{ кэВ}$ ,  $2,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ;  $T_{\text{импл}} = 500^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{обр}} = 1050^\circ\text{C}$ ,  $3 \text{ мин}$

2. В результате термообработки ионно-имплантированных образцов наблюдается большая потеря внедрённой примеси. Эффект наиболее выражен для атомов In.

3. В случае имплантации As и In показано, что уменьшение времени отжига и наличие тонких слоёв оксида кремния на поверхности кристаллов Si позволяют снизить потери примеси из-за диффузии через поверхность.

4. Методом ПЭМ выявлено, что высокодозная ионная имплантация с последующим отжигом позволяет формировать в матрице кристаллического кремния нанокластеры с размерами от 5 до 60 нм. Нанокластеры идентифицированы методом комбинационного рассеяния света как кристаллические преципитаты InAs (в случае имплантации As + In) и InSb (в случае имплантации Sb + In).

5. Для двух исследованных систем (Si + нанокластеры InAs) и (Si + нанокластеры InSb) в спектре низкотемпературной фотолюминесценции регистрируется широкая полоса при 0,75...1,1 эВ, которую можно представить как суперпозицию двух полос с максимумами при 0,94 и 0,99 эВ. Для более детального выяснения природы данной полосы требуются дополнительные исследования.

#### Список цитируемых источников

1. Ziegler, J. F. SRIM — The Stopping and Range of Ions in Matter / J. F. Ziegler, J. P. Biersack, M. D. Ziegler // SRIM Co. — 2008.
2. Formation of InAs nanocrystals in Si by high-fluence ion implantation / F. Komarov [et al.] // Nucl. Instrum. Meth. — 2008. — В. 266. — P. 3557.
3. Heitz, R. Optical properties of InAs quantum dots in a Si matrix / R. Heitz, N. N. Ledentsov, D. Bimberg // Physica E. — 2000. — V. 7. — P. 317—321.

Материал поступил в редакцию 12.12.2012 г.

The processes of ion synthesis of InAs and InSb nanocrystals in crystalline Si and SiO<sub>2</sub>/Si structure have been investigated by RBS, TEM, RS and low temperature photoluminescence.

TEM gives a proof of nanocluster creation in crystalline silicon by means of high-ion implantation followed by heat treatment. Nanoclusters are characterized by size from 5 to 60 nm. Precipitates have been identified as InAs (in the case of implantation of As + In) and InSb (in the case of implantation of Sb + In) crystalline precipitates by RS. "Hot" implantation conditions lead to "broadening" profiles of implanted impurities and to reduction of their maximum concentration in comparison with the simulated data (SRIM). The heat treatment of ion-implanted samples leads to a greater loss of the implanted impurity. The effect is most frequent for the In atom. It has been shown for the case of As and In implantation that annealing duration decrease and the presence of thin silicon oxide layer on the Si surface can reduce the impurity losses due to diffusion through the surface. A broad band at 0.75...1.10 eV was detected in low-temperature PL spectra for two systems under investigation (Si + nanoclusters InAs and Si + nanoclusters InSb). This band can be considered as a superposition of two bands with maxima at 0.94 and 0.99 eV. For a more detailed explanation of the nature of this band further investigation is required.