

УДК 621.382

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ В КРЕМНИИ, ИМПЛАНТИРОВАННОМ ЦИНКОМ, ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ОТЖИГОВ

© 2012 г. В. В. Привезенцев¹, М. В. Чукичев², Р. В. Миронов³, Ю. В. Кривенков⁴

E-mail: privezentsev@ftian.ru

Исследованы изменения в процессе термических отжигов оптических свойств нарушенного в результате имплантации ионами Zn слоя Si. Исследования проводились методами комбинационного рассеяния света (КРС), эллипсометрии и катодолюминесценции (КЛ). В имплантированных образцах образуется нарушенная область с частичной аморфизацией толщиной около 60 нм. Термообработка при 400°C приводит к частичному отжигу радиационных точечных дефектов, при этом толщина нарушенного слоя уменьшилась до 40 нм. После высокотемпературного отжига при 700°C нарушенный слой полностью восстановился ZnO.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время важное значение для оптоэлектроники приобретает использование металлических и оксидных нанокластеров (НК) в различных матрицах, особенно на кремниевой подложке [1]. Среди таких материалов НК из ZnO играют особую роль, поскольку ZnO является прямозонным материалом с шириной запрещенной зоны 3.37 эВ и имеет большую энергию связи электрона и дырки в экситоне 60 мэВ. Такие НЧ могут найти широкое применение в таких современных оптоэлектронных устройствах, как лазеры [2], солнечные элементы [3] и электролюминесцентные дисплеи [4]. НК из ZnO могут быть сформированы термообработкой в инертно-окислительной среде Si, содержащего преципитаты Zn. Методом ионного внедрения можно получать концентрации Zn гораздо больше его предельной равновесной растворимости в Si, которая составляет $6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [5] при температуре диффузии 1250°C. В данной работе представлены результаты исследования влияния термообработки на оптические свойства приповерхностного слоя Si, имплантированного Zn. Исследования проводились методами комбинационного рассеяния света (КРС), эллипсометрии и катодолюминесценции (КЛ).

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пластины монокристаллического CZ-n-Si (100) толщиной 350 мкм и концентрацией электронов $n_0 = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ были имплантированы ионами $^{64}\text{Zn}^+$ с дозой $D = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и энергией $E = 100 \text{ кэВ}$. После имплантации пластины были отожжены в N_2 при $t = 400^\circ\text{C}$ в течение 60 мин, а затем при $t = 700^\circ\text{C}$ в Ar в течение 20 мин. Спектры КЛ снимались при температуре $T = 80 \text{ К}$ на импульсной пушке с ускоряющим напряжением 20 кВ при длительности импульса 0.2 мкс, скважности 2.5×10^4 и токе в импульсе 250 мА. Спектры КРС были измерены на установке Т 64000 (Jobin Yvon). Спектры эллипсометрии исследовались с помощью спектрального прибора “Эллипс-1891” (ИФП СО РАН) на длине волны $\lambda = 5145 \text{ Å}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры КРС для исследованных образцов. Были исследованы следующие образцы: 4 – исходный кремний КЭФ 4.5; 1 – as implanted, 2 – отжиг при 400°C, 3 – отжиг при 400°C + 700°C, 5 – поликристаллический природный кремний (к-Si). Спектры разнесены по вертикали для наглядности. Спектр КРС образца после имплантации соответствует спектру аморфного кремния, поскольку на нем можно выделить полосы с максимумами в районе 150, 290, 390, 470 см^{-1} , которые принадлежат аморфному Si [6]. Узкий пик в районе 520 см^{-1} принадлежит неаморфизированным областям кристаллической подложки кремния. Рост этого пика после термообработки при 400°C свидетельствует о частичном отжиге радиационных дефектов. Спектр КРС после отжига при 700°C почти совпадает со спектром исходного кремния, это озна-

¹ Учреждение Российской академии наук Физико-технологический институт РАН, Москва.

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.

³ Учреждение Российской академии наук Научный центр волоконной оптики РАН, Москва.

⁴ Научно-исследовательский институт молекулярной электроники и завод “Микрон”, Москва.

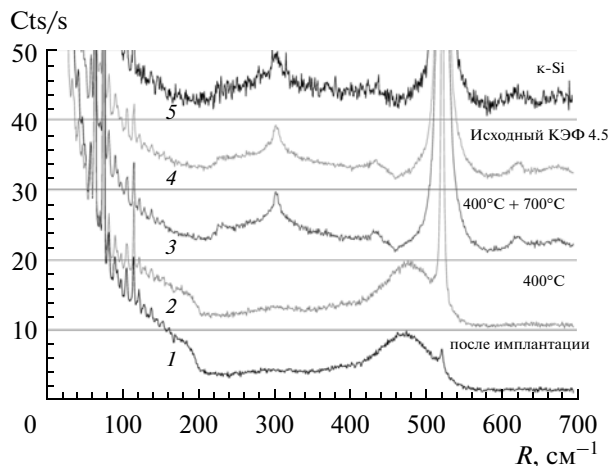


Рис. 1. Спектры КРС исследуемых образцов: 1 — после имплантации, 2 — отжиг при 400°C, 3 — отжиг при 400°C + 700°C, 4 — исходный кремний КЭФ 4.5, 5 — поликристаллический природный кремний (к-Si).

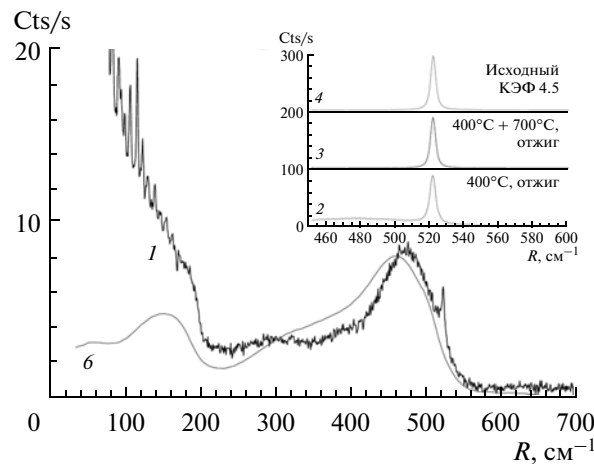


Рис. 2. Спектры КРС исследуемых образцов: 1 — после имплантации, 6 — аморфный кремний. На вставке: спектры КРС исследуемых образцов в области основного пика связи Si-Si на длине 521 см⁻¹: 2 — отжиг при 400°C, 3 — отжиг при 400°C + 700°C, 4 — исходный кремний КЭФ 4.5.

чает почти полную рекристаллизацию нарушенного в результате имплантации слоя.

Широкий спектр образца “после имплантации” похож на спектр аморфного кремния (рис. 2), поскольку в нем можно четко выделить широкие полосы с максимумами в районе 290, 390, 470 см⁻¹ + низкочастотная полоса в диапазоне от 100 до 200 см⁻¹. Эти полосы можно соотнести со спектром КРС аморфного кремния. Небольшое видимое различие в спектрах можно объяснить степенью аморфизации и технологией получения исследованных образцов. Узкий пик на 521 см⁻¹ с малой интенсивностью может принадлежать неаморфизированным (кристаллическим) областям, оставшимся в исследованном образце после технологических процессов.

Как видно из рис. 1, отжиг при 400°C приводит к частичной (постепенной) кристаллизации образца, отжиг при 700°C — к полной кристаллизации образца, поскольку, как видно на рис. 1, спектр КРС такого отожженного образца идентичен спектру исходного кремния. Спектр КРС исходного образца кремния идентичен спектру поликристаллического природного кремния, представленного на рис. 1, поскольку интенсивный пик на 521 см⁻¹ принадлежит природному кристаллическому кремнию (рис. 2, вставка).

При методе эллипсометрии на исследуемый образец падает плоскополяризованная волна, которая после отражения от исследуемой поверхности становится в общем случае эллиптически поляризованной. Параметры эллипса поляризации, т.е. ориентация его осей и эксцентриситет, определяются оптическими свойствами структуры от-

ражающей поверхности и углом падения света. В эксперименте измерялось отношение комплексных коэффициентов отражения для двух типов поляризации световой волны: в плоскости падения (p) и перпендикулярно к ней (s). Это отношение выражается через эллипсометрические параметры Ψ (амплитудный) и Δ (фазовый), которые характеризуют относительное изменение амплитуд для p - и s -поляризаций и сдвиг фаз между ними [7]:

$$\operatorname{tg} \Psi \exp i \Delta = \frac{R_p}{R_s}, \quad (1)$$

поэтому из уравнения (1) можно определить любые два параметра модели, описывающей коэффициенты отражения R_p и R_s , которые зависят от оптических свойств исследуемой структуры, а также от угла падения света и длины волны [8]:

$$R_{p,s}^{j+1} = \frac{r_{p,s}^{j+1} + R_{p,s}^j \exp(-i2\beta_j)}{1 + r_{p,s}^{j+1} R_{p,s}^j \exp(-i2\beta_j)}, \quad (2)$$

где $R_{p,s}^{j+1}$ — комплексные коэффициенты отражения для p - и s -поляризаций на границе j -го и $(j+1)$ -го слоя, выраженные рекуррентно через $R_{p,s}^j$, френелевские коэффициенты на границе j -го и $(j+1)$ -го слоя r_p и r_s

$$\begin{aligned} r_p^{j+1} &= \frac{N^{j+1} \cos(\varphi_j) - N^j \cos(\varphi_{j+1})}{N^{j+1} \cos(\varphi_j) + N^j \cos(\varphi_{j+1})}, \\ r_s^{j+1} &= \frac{N^j \cos(\varphi_j) - N^{j+1} \cos(\varphi_{j+1})}{N^j \cos(\varphi_j) + N^{j+1} \cos(\varphi_{j+1})}, \end{aligned} \quad (3)$$

где N — комплексный показатель преломления соответствующего слоя, $\cos(\varphi_j)$ — комплексный косинус угла преломления j -го слоя, а параметр β суть

$$\beta_j = \frac{2\pi d^j N^j \cos(\varphi_j)}{\lambda}, \quad (4)$$

причем $(J+1)$ -тый слой находится над J -тым слоем, а тот в свою очередь над $(J-1)$ -тым, где λ — длина волны излучения, d — толщина J -ого слоя.

Из уравнения (1) можно определить любые два параметра модели, описывающей коэффициенты отражения R_p и R_s , которые зависят от оптических свойств исследуемой структуры, а также от угла падения света и длины волны. При данном эксперименте были проведены измерения спектров Ψ и Δ при сканировании длины волны света (спектральная эллипсометрия) в диапазоне длин волн от 250 до 900 нм для всех трех образцов: после имплантации (№ 1), после предварительного отжига (№ 2) и после высокотемпературного отжига (№ 3).

Спектры эллипсометрии представлены на рис. 3. Для их интерпретации была выбрана физическая модель для описания созданной в результате имплантации и отжига реальной структуры. Физическая модель представляет собой четырехслойную структуру, состоящую из пленки окисла SiO_2 , нарушенного слоя кремния и ненарушенной кремниевой подложки, причем структура находится в воздухе (имеем три границы раздела). Для модели исследованной структуры принимаем $N = n - i \times k$, где n — коэффициент преломления, а k — коэффициент поглощения ($i = \sqrt{-1}$) для каждой длины волны и для всех четырех слоев (подложка, нарушенный слой, окисел, воздух). Искомые величины суть толщины слоев “ d_{am} ” и “ d_{SiO_2} ”. Далее провели математическое моделирование правой части уравнения (1) на основе системы уравнений (2)–(4), описывающих выбранную физическую модель, в которой оптические свойства нарушенного слоя считались аналогичными свойствам аморфного кремния. Затем было проведено численное решение системы уравнений для выбранной модели, в результате чего были определены искомые параметры выбранной физической модели: толщина нарушенного слоя и толщина оксидной пленки.

Было установлено, что

1) сразу после имплантации для длин волн 650–850 нм расчетные и экспериментальные зависимости совпадают количественно с достаточным приближением. Было определено, что толщина пленки окисла SiO_2 составляет 2.5 нм, а толщина нарушенного слоя кремния равна 60 нм;

2) после отжига при 400°C в диапазоне длин волн 650–850 нм экспериментальные и расчетные зависимости совпадают лишь качественно по характеру зависимости; при этом было определе-

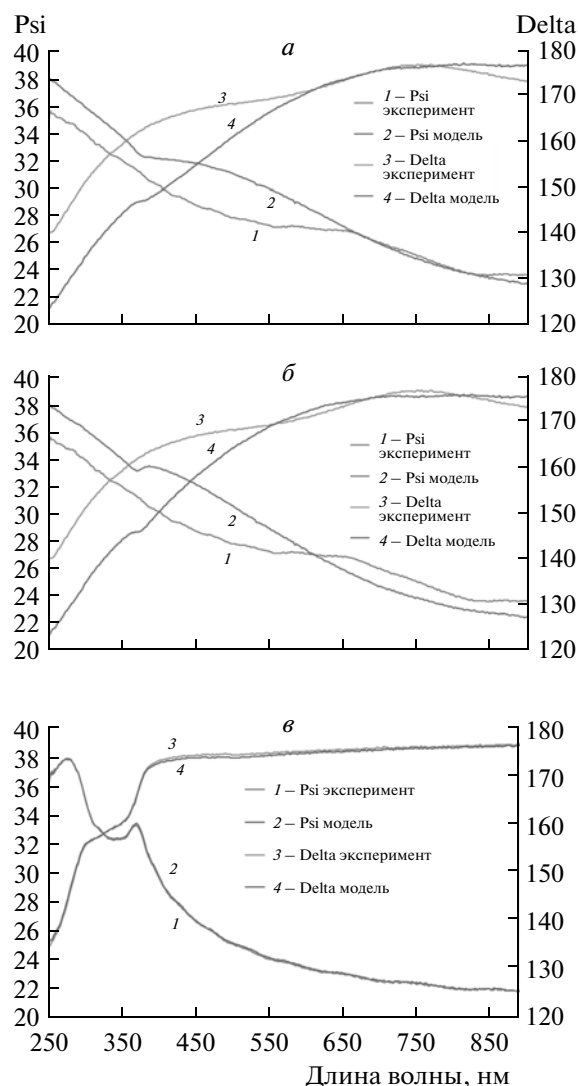


Рис. 3. Спектры эллипсометрии: а — после имплантации, б — отжиг при 400°C, в — отжиг при 400°C + 700°C.

но, что толщина пленки SiO_2 не изменилась, а толщина нарушенного слоя уменьшилась до значения 40 нм.

3) После отжига при 700°C экспериментальные и расчетные эллипсометрические спектры совпадают с достаточно большой точностью; установлено, что нарушенный слой отсутствует, а имеется лишь пленка окисла SiO_2 толщиной 3.5 нм.

Оптические свойства нарушенного слоя были взяты из таблицы для аморфного кремния, имеющейся в программном обеспечении спектрального эллипсометра. Очевидно, что реальный нарушенный слой не вполне эквивалентен аморфному кремнию. Этим можно объяснить очень хорошее совпадение модельных и экспериментальных спектров эллипсометрии для случая, когда нарушенного слоя нет вовсе после отжига при 700°C, полуколичественное совпадение спектров

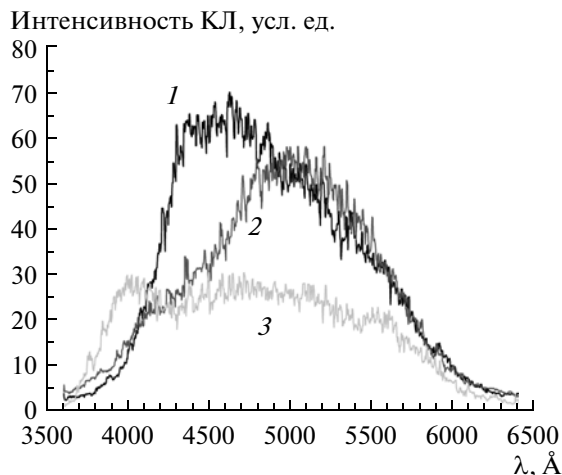


Рис. 4. Спектры КЛ: 1 — после имплантации, 2 — отжиг при 400°C, 3 — отжиг при 400°C + 700°C.

для образца сразу после имплантации и лишь их качественное соответствие в случае отжига при 400°C, когда реальный образец описывается, по-видимому, более сложной структурой.

На рис. 4 представлены спектры КЛ. На спектре образца после имплантации (1) имеется широкий максимум на длине волны $\lambda = 4600 \text{ \AA}$, обусловленный дефектами. После отжига при 400°C происходит уменьшение сигнала КЛ, вызванного этими дефектами, а максимум сигнала сдвигается к $\lambda = 5000 \text{ \AA}$. После отжига при 700°C на спектре КЛ на фоне уменьшившегося уширенного максимума в диапазоне $\lambda = 4500\text{--}5000 \text{ \AA}$ появляется заметный пик на длине волны $\lambda = 4000 \text{ \AA}$. Этот пик может быть вызван появлением новой фазы, а именно ZnO. Обычно для окиси цинка наблюдается уширенный пик люминесценции в диапазоне от 450 до 650 нм. Этот пик связывают с глубокими примесными уровнями, обусловленными нестехиометрией образца: междоузельными атомами цинка и вакансиями кислорода. Он также может быть вызван внутрицентровыми переходами в атомах меди, которая часто присутствует в окиси цинка в качестве неконтролируемой технологической примеси.

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что кремний, имплантированный ионами цинка, содержит включения металлического цинка. По мере роста температуры отжига металлическая фаза цинка превращается в его ок-

сидную фазу, т.е. в форму окиси цинка ZnO. Возможно также присутствие в имплантированных цинком и отожженных слоях кремния и силицида цинка в форме ZnSiO_3 .

ВЫВОДЫ

Из спектров КРС и КЛ следует, что в результате имплантации образуется нарушенная область с частичной долей аморфизации. Из спектров эллипсометрии следует, что исследованный образец после имплантации представляет собой по существу трехслойную структуру, состоящую из монокристаллической подложки, нарушенного приповерхностного слоя кремния толщиной около 60 нм и поверхностного слоя окиси кремния толщиной 3.5 нм.

Термообработка при 400°C в течение 60 мин приводит к частичному отжигу радиационных дефектов и восстановлению кристаллической структуры образца. Толщина нарушенного слоя кремния уменьшилась до значения 40 нм, а толщина пленки окисла не изменилась. После отжига при 700°C в течение 20 мин нарушенный из-за имплантации поверхностный слой кремния полностью восстановил свою кристаллическую структуру. Толщина поверхностной пленки SiO_2 при этом составила 3.5 нм. Из спектров КЛ следует, что после отжига при 700°C в образце сформировались частицы окиси цинка ZnO.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nanoclusters and Nanocrystals / Ed. H. Singh Nalwa, Hitachi, Japan, 2003.
2. Chu S., Olmedo M., Yang Zh. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. 181106.
3. Jiang C.Y., Sun X.W., Lo G.Q. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. 263501.
4. Li C., Yang Y., Sun X.W. et al. // Nanotechnology. 2007. V. 18. 135604.
5. Милнс А.Г. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М.: Мир, 1977.
6. Баграташвили В.Н. и др. Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2010. № 2. С. 79.
7. Швец В.А., Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В., Михайлов Н.Н. // Рос. нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 3–4. С. 72.
8. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981.