УДК 539.25;538.91;538.97

СТРУКТУРА, ФОТО- И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ВЫСОКИМИ ДОЗАМИ ИОНОВ ОЛОВА

***И. А. РОМАНОВ*[1)], *М. А. МОХОВИКОВ*[2)], *Ф. Ф. КОМАРОВ*[2)], *О. В. МИЛЬЧАНИН*[2)], *И. Н. ПАРХОМЕНКО*[1)], *Л. А. ВЛАСУКОВА*[1)], *Э. ВЕНДЛЕР*[3)], *А. В. МУДРЫЙ*[4)], *В. Д. ЖИВУЛЬКО*[4)]**

[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*
[2)]*Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова, 7, 220108, г. Минск, Беларусь*
[3)]*Йенский университет им. Ф. Шиллера, пл. Макс-Виен, 1, 07743, г. Йена, Германия*
[4)]*Научно-практический центр материаловедения НАН Беларуси, ул. П. Бровки, 19, 220072, г. Минск, Беларусь*

Образцы SiO_2/Si имплантировались ионами олова с энергией 200 и 80 кэВ дозами $5 \cdot 10^{16}$ и $1 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ с последующим отжигом при 800 и 900 °C в течение 60 мин на воздухе. Структурные и излучательные свойства сформированных композитов (SiO_2 + нанокластеры на основе Sn) изучались методами резерфордовского обратного рассеяния, просвечивающей электронной микроскопии в технике *cross-section*, фото- и электролюминесценции.

Образец цитирования:
Романов ИА, Моховиков МА, Комаров ФФ, Мильчанин ОВ, Пархоменко ИН, Власукова ЛА, Вендлер Э, Мудрый АВ, Живулько ВД. Структура, фото- и электролюминесценция диоксида кремния, имплантированного высокими дозами ионов олова. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2018;3:54–64.

For citation:
Romanov IA, Makhavikou MA, Komarov FF, Milchanin OV, Parkhomenko IN, Vlasukova LA, Wendler E, Mudryi AV, Zhivulko VD. Structure, photo- and electroluminescence of silicon dioxide implanted with high fluensies of tin ions. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2018;3:54–64. Russian.

Авторы:
Иван Александрович Романов – аспирант кафедры физической электроники и нанотехнологий факультета радиофизики и компьютерных технологий. Научный руководитель – Ф. Ф. Комаров.
Максим Александрович Моховиков – младший научный сотрудник лаборатории элионики.
Фадей Фадеевич Комаров – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор физико-математических наук, профессор; заведующий лабораторией элионики.
Олег Владимирович Мильчанин – старший научный сотрудник лаборатории элионики.
Ирина Николаевна Пархоменко – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории материалов и приборных структур микро- и наноэлектроники.
Людмила Александровна Власукова – кандидат физико-математических наук; заведующий научно-исследовательской лабораторией материалов и приборных структур микро- и наноэлектроники.
Эльке Вендлер – кандидат физических наук; профессор факультета физики и астрономии Института физики твердого тела.
Александр Викторович Мудрый – кандидат физико-математических наук; главный научный сотрудник.
Вадим Дмитриевич Живулько – младший научный сотрудник.

Authors:
Ivan A. Romanov, postgraduate student at the department of physical electronics and nanotechnology, faculty of radiophysics and computer technologies.
romivan@bsu.by
Maxim A. Makhavikou, junior researcher at the elionics laboratory.
m.mohovikov@gmail.com
Fadei F. Komarov, corresponding member of National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (physics and mathematics), full professor; head of the elionics laboratory.
komarovf@bsu.by
Oleg V. Milchanin, senior researcher at the elionics laboratory.
milchanin@tut.by
Irina N. Parkhomenko, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the research and development laboratory of materials and device structures for micro- and nanoelectronics.
parhomir@yandex.by
Liudmila A. Vlasukova, PhD (physics and mathematics); head of the research and development laboratory of materials and device structures for micro- and nanoelectronics.
vlasukova@bsu.by
Elke Wendler, PhD (physics); professor at the faculty of physics and astronomy, Institute of Solid State Physics.
elke.wendler@uni-jena.de
Alexander V. Mudryi, PhD (physics and mathematics); chief researcher.
mudryi@ifttp.bas-net.by
Vadim D. Zhivulko, junior researcher.
mudryi@ifttp.bas-net.by

В оксидной матрице сразу после имплантации формируется слой нанокластеров β-Sn. Термообработка в окисляющей атмосфере приводит к структурной перестройке имплантированных слоев – деформации изначально гладкой поверхности оксидной пленки и формированию в приповерхностной области дендритов, предположительно связанных с образованием фазы SnO_2. Для образцов SiO_2<Sn>/Si после отжига наблюдается интенсивная фотолюминесценция в фиолетовой области спектра (~3,1 эВ), а также интенсивная электролюминесценция при плотности тока через структуру более 2 мА/см^2. Корреляция спектров фото- и электролюминесценции позволяет сделать вывод о том, что и фото-, и электролюминесценция пленки SiO_2, обогащенной оловом, обусловлены одними и теми же центрами свечения. Обсуждается природа наблюдаемого свечения.

***Ключевые слова*:** пленки SiO_2; высокодозная имплантация Sn^+; отжиг на воздухе; нанокластеры; фото- и электролюминесценция.

Благодарность. Авторы благодарят Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований (грант № Ф17М-053) за частичную финансовую поддержку.

STRUCTURE, PHOTO- AND ELECTROLUMINESCENCE OF SILICON DIOXIDE IMPLANTED WITH HIGH FLUENSIES OF TIN IONS

***I. A. ROMANOV*[a], *M. A. MAKHAVIKOU*[b], *F. F. KOMAROV*[b], *O. V. MILCHANIN*[b], *I. N. PARKHOMENKO*[a], *L. A. VLASUKOVA*[a], *E. WENDLER*[c], *A. V. MUDRYI*[d], *V. D. ZHIVULKO*[d]**

[a]*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*
[b]*A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University, 7 Kurčatava Street, Minsk 220108, Belarus*
[c]*Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1 Max-Wien-Platz, Jena 07743, Germany*
[d]*Scientific and Practical Material Research Center, National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Broŭki Street, Minsk 220072, Belarus*

Corresponding author: I. A. Romanov (romivan@bsu.by)

Samples of SiO_2/Si have been implanted with tin ions (200 and 80 keV, $5 \cdot 10^{16}$ and $1 \cdot 10^{17}$ cm^{-2}) at room temperature and afterwards annealed at 800 and 900 °C for 60 min in air ambient. The structural and light emission properties of (SiO_2 + Sn-based nanoclusters) composites have been studied using Rutherford backscattering spectroscopy, transmission electron microscopy in *cross-section* geometry, photo- and electroluminescence. For the as-implanted samples it has been shown the formation of metal β-Sn nanoclusters layer in oxide matrix. The heat treatment in oxidation ambient results in structural transformation of implanted layers. The initially flat surface of the sample becomes irregular (wave-like) and dendrites are formed in subsurface region of oxide film. The appearance of dendrites is most probably due to the SnO_2 phase formation. Strong «violet» photo- and electroluminescence (~3.1 eV) is observed for SiO_2<Sn>/Si sample after annealing. One could conclude from photo- and electroluminescence spectra correlation that the emission centers are the same for the both cases. The nature of the observed emission is discussed.

Key words: SiO_2 films; high-fluence Sn^+ implantation; annealing in air; nanoclusters; photo- and electroluminescence.

Acknowledgements. This research was partly supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. Ф17М-053).

Введение

Для обогащенных оловом пленок SiO_2 характерна интенсивная фотолюминесценция (ФЛ) в синей, фиолетовой и ультрафиолетовой областях спектра. Это делает их перспективными материалами для оптоэлектроники. Для формирования пленок SiO_2 с нанокластерами олова (Sn) или диоксида олова (SnO_2) применяют распыление из двух источников [1], золь-гель метод [2; 3], импульсное лазерное осаждение [4], термическое испарение [5]. Одним из наиболее удобных и эффективных методов создания нанокластеров в кристаллических и аморфных материалах является ионная имплантация. В работах [6–11] представлены результаты использования данного метода для создания наночастиц Sn или SnO_2, диспергированных в матрице аморфного диоксида кремния. Термообработка пленки SiO_2, имплантированной ионами Sn, может приводить к образованию различных фаз на основе Sn. Так, после отжига в вакууме или азоте при температурах 600–1100 °C в матрице SiO_2 формируются преципитаты металлического β-Sn или наночастицы SnO_x [8; 9], а также преципитаты типа *ядро* (Sn)/*оболочка* (SnO_{2-x}) [8]. После отжига

в окисляющей атмосфере (на воздухе или в чистом кислороде) при температурах 400–1000 °С наблюдается формирование наночастиц SnO_2 [10; 12]. Природа свечения диоксида кремния, обогащенного оловом, до сих пор не выяснена. Авторы работы [6] считают преобладающим механизмом свечения рекомбинацию через излучательные центры, связанные с нейтральными кислородными вакансиями (≡Sn—Si≡ или ≡Sn—Sn≡). Последние создаются в матрице SiO_2 в результате ионной имплантации. Предполагается, что такие излучательные центры локализованы вблизи нанокластеров Sn. В то же время формирование маленьких (3–4 нм) аморфных кластеров SnO_{2-x} или оболочек из SnO_{2-x} вокруг больших кластеров Sn при термообработке в вакууме или в азоте может препятствовать образованию кислородных вакансий и, следовательно, заметно снижать интенсивность ФЛ [8; 9].

При отжиге в окисляющей атмосфере в обогащенной оловом матрице SiO_2 формируется фаза SnO_2. В спектрах ФЛ тонких нанокристаллических пленок [13; 14] или наночастиц SnO_2 [15] регистрируется широкая полоса с максимумом при 390 нм. Такая же интенсивная фиолетовая полоса при 388 нм наблюдается в спектрах ФЛ пластинок плавленого кварца, имплантированных ионами Sn^+ и отожженных в чистом кислороде при 800 °С в течение часа [10]. Авторы [10] связали наблюдаемую эмиссию с формированием в отожженных образцах нанокристаллов SnO_2. Превращение нанокристаллов β-Sn в преципитаты SnO_2 при отжиге подтверждалось данными рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

В настоящее время уже опубликован ряд работ по исследованию структуры и светоизлучающих свойств системы (SiO_2 + нанокластеры на основе Sn). Но, учитывая вероятность формирования нескольких фаз на основе олова и наличие по крайней мере двух альтернативных механизмов свечения данного нанокомпозита, для создания эффективного светоизлучающего материала на основе SiO_2<Sn> необходимо проводить дальнейшие исследования в этом направлении.

В большинстве публикаций изучение световой эмиссии слоев SiO_2<Sn> ограничивается исследованием ФЛ. Однако для использования в интегральных схемах следует добиться свечения светоизлучающего материала под действием приложенного электрического поля, т. е. электролюминесценции (ЭЛ). Сведений об ЭЛ системы (SiO_2 + нанокластеры на основе Sn) в литературе очень мало. Известны работы группы Л. Реболе и др. (см., например, [1]). Поиск факторов, обеспечивающих эффективную ЭЛ, является важнейшей задачей при разработке светоизлучающих материалов на кремнии. Для демонстрации ЭЛ необходимо создать диодную структуру на основе исследуемого слоя, причем верхний проводящий контакт в идеальном случае должен быть прозрачным, чтобы возбуждаемое излучение можно было регистрировать фотоприемником. Использование тестовых приборных структур с контактными площадками из проводящего материала типа оксида индия-олова (ITO) или тонких слоев поликристаллического кремния позволяет, наряду с регистрацией спектров ЭЛ, проводить измерения вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик, а также определять напряжения пробоя. Другой метод регистрации спектров ЭЛ заключается в использовании электролита в качестве прозрачного электрода. Преимуществом данного метода при разработке новых светоизлучающих материалов является возможность стабильного возбуждения ЭЛ благодаря высокой прозрачности электролита в широком спектральном диапазоне.

В данной работе приводятся результаты изучения структурных и светоизлучающих свойств композитов (SiO_2 + нанокластеры на основе Sn), созданных методом высокодозной имплантации ионов Sn^+ в структуру SiO_2/Si с последующим окислением на воздухе. Цель – установить корреляцию между концентрационными профилями внедренной примеси, распределением преципитатов на основе Sn в слоях SiO_2 и фотолюминесценцией композитов, а также получить ЭЛ слоев SiO_2<Sn>.

Методика эксперимента

Из термически оксидированных кремниевых пластин вырезались исходные для имплантации ионов олова образцы SiO_2/Si размером 2×2 см^2, из имплантированных структур – образцы меньшего размера (1×1 см^2) для термообработок и дальнейших исследований. Было проведено два эксперимента по имплантации ионов олова в SiO_2. В первом эксперименте толщина слоя SiO_2, измеренная методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), составляла 600 нм. Этот набор образцов имплантировался ионами Sn^+ с энергией 200 кэВ дозами $5 \cdot 10^{16}$ и $1 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$. Как показали результаты компьютерного моделирования (SRIM), имплантация в данном режиме должна привести к распределению концентрации Sn по глубине имплантированного слоя в виде гауссиан с максимальной концентрацией около 11 ат. % (для дозы $5 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$) и около 22 ат. % (для $1 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$) на глубине 100 нм в оксидной матрице. Затем часть образцов отжигалась при 800 или 900 °С в течение 60 мин в воздушной среде. В дальнейшем образцы, имплантированные в этом режиме, использовались для структурных исследований и изучения ФЛ.

Поскольку центры свечения в диоксиде кремния возбуждаются электронами, ускоренными в сильных электрических полях (5–15 МВ/см), для получения ЭЛ имплантированных образцов SiO_2(600 нм)/Si потребовалось бы подавать на тестовые структуры очень высокие напряжения. Поэтому при изучении ЭЛ в качестве исходных образцов для имплантации олова использовались структуры SiO_2/Si с меньшей толщиной оксидного слоя (117 нм по данным эллипсометрии). Энергия и доза ионов Sn^+ в этом случае были 80 кэВ и $5 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$ соответственно. При этом по данным компьютерного моделирования максимальная концентрация Sn в SiO_2 должна составлять примерно 25 ат. %. Это близко к максимальному значению 22 ат. % для образцов из первой группы, имплантированных Sn^+ (200 кэВ дозой $1 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$). В обоих случаях имплантация проводилась при комнатной температуре.

Концентрационные профили внедренной примеси в имплантированных и отожженных образцах анализировались методом резерфордовского обратного рассеяния при энергии ионов He^+ 1,5 МэВ. Структурно-фазовые превращения изучались методом ПЭМ в технике *cross-section* на микроскопе Hitachi H-800 (Япония) с ускоряющим напряжением 200 кэВ. Спектры ФЛ записывались в интервале энергий 1,77–3,54 эВ на дифракционном монохроматоре с фокусным расстоянием 0,6 м при комнатной температуре. Для возбуждения ФЛ использовался He—Cd-лазер ($\lambda = 325$ нм).

Один из образцов, имплантированных дозой $1 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$, после отжига при 900 °С был дополнительно обработан в 4 % водном растворе фтористо-водородной кислоты (HF) при комнатной температуре. Часть образца во время травления была защищена от воздействия травителя. Толщина удаленного во время химической обработки слоя SiO_2 оценивалась путем сравнения цвета оксидной пленки на защищенном и незащищенном участках образца. Как известно, толщину прозрачной диэлектрической пленки можно оценить, сравнивая ее цвет с таблицами цветности [16]. Даже незначительные изменения толщины (~30 нм) приводят к изменению цвета пленки SiO_2.

Регистрация спектров ЭЛ тестовой структуры SiO_2<Sn>/Si проводилась в системе электролит – диэлектрик – полупроводник при комнатной температуре. В качестве электролита использовался 1 моль/л водный раствор Na_2SO_4, регистрация спектров ЭЛ проводилась в гальваностатическом режиме. Для записи спектра применялся дифракционный монохроматор S100 (SOLAR) с кремниевой ПЗС-линейкой. Поскольку работа выхода для ITO составляет ~4,5 эВ [17], а потенциал ионизации многих находящихся в воде ионов превышает 6 эВ, величина потенциального барьера на границе электролит/SiO_2 может оказаться значительно выше, чем в случае использования контакта ITO. Применение электролита позволяет расширить область исследуемых полей, ограниченную обычно пробоем диэлектрика при инжекции электронов из металлического контакта.

Результаты и их обсуждение

Состав и структура композитов (SiO_2 + *нанокластеры на основе* Sn)

Микрофотографии нанокластеров Sn в образцах после имплантации и после отжига представлены на рис. 1–3. На каждом показан концентрационный профиль внедренной примеси. Для образца, имплантированного дозой $5 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$ (см. рис. 1, *а*), на глубинах 40–180 нм наблюдается слой преципитатов со средним размером частиц ~5 нм. Образец характеризуется гауссоподобным профилем концентрации.

У имплантированного дозой $1 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ (см. рис. 1, *б*) образца область преципитатов расположена ближе к поверхности и состоит из двух слоев. Первый слой из относительно крупных (5–20 нм) кластеров высокой плотности простирается от поверхности до глубины 100 нм. Второй слой мелких кластеров (2–3 нм) находится на глубинах 130–180 нм. Максимум концентрации олова для дозы $1 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ также сдвинут к поверхности. Поскольку даже для такой высокой дозы заметной потери олова в сравнении с расчетным значением не обнаружено, этот эффект можно объяснить радиационно усиленной диффузией во время имплантации. Нужно отметить уширение концентрационного профиля вглубь оксида до ~200 нм. В работе [10] представлены сходные результаты исследований методом ПЭМ образцов кварцевого стекла, имплантированных высокой дозой ионов Sn. По данным [10], в приповерхностной области имплантированных образцов наблюдался слой из кластеров со средним размером ~9 нм, ниже находился слой более мелких включений. Кластеры в приповерхностной области были идентифицированы методом рентгеновской дифракции как включения металлического β-Sn. С учетом этого можно заключить, что включения темного контраста на ПЭМ-микрофотографиях имплантированных образцов (см. рис. 1, *а*, *б*) представляют собой преципитаты металлического β-Sn.

Термообработка при 800 °С (см. рис. 2, *а*, *б*) приводит к перераспределению внедренной примеси и, соответственно, к структурной перестройке имплантированного диоксида кремния.

В образце, имплантированном меньшей дозой (см. рис. 2, *а*), после отжига формируются два слоя крупных (20–25 нм) преципитатов на глубинах ~40 и ~100 нм. На концентрационных профилях примеси наблюдаются два пика (8 и 12 ат. % на глубинах ~40 и ~95 нм соответственно). На поверхности

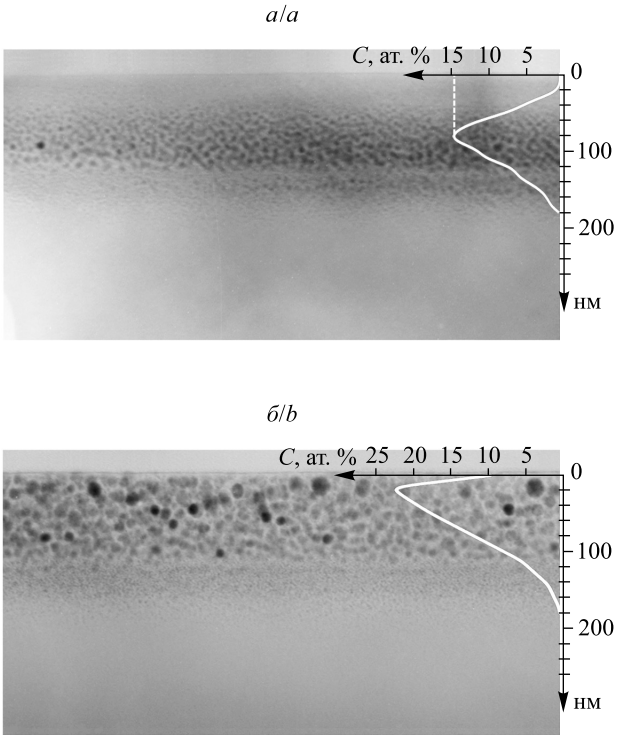


Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии образцов SiO_2(600 нм)/Si, имплантированных Sn^+ (200 кэВ, $5 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$ (*а*) и $1 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ (*б*)). В правом верхнем углу – концентрационные профили Sn

Fig. 1. XTEM images of SiO_2(600 nm)/Si samples implanted with 200 keV Sn^+ to fluencies of $5 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} (*a*) and $1 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} (*b*). In the right of each XTEM image, the depth distribution of Sn is shown as detected by RBS

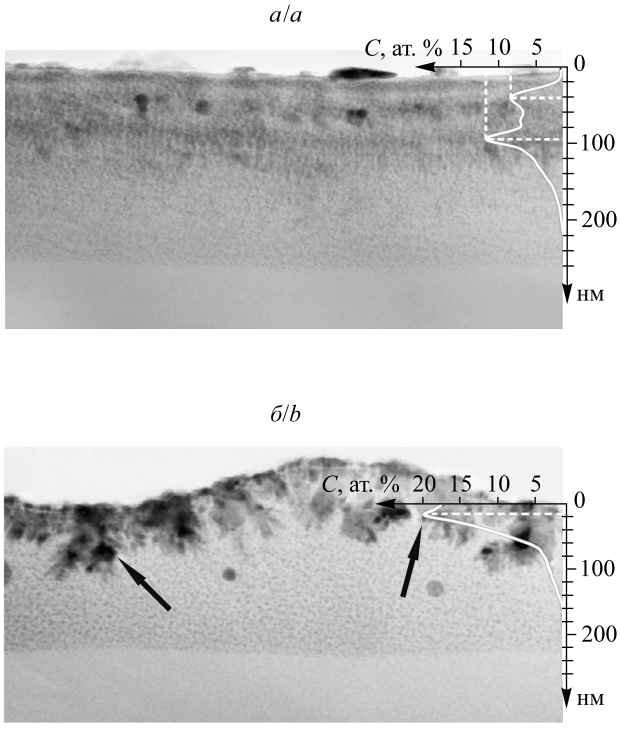


Рис. 2. ПЭМ-микрофотографии образцов SiO_2(600 нм)/Si, имплантированных Sn^+ (200 кэВ, $5 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$ (*а*) и $1 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ (*б*)) и отожженных при 800 °С. В правом верхнем углу – концентрационные профили Sn

Fig. 2. XTEM images of SiO_2(600 nm)/Si samples implanted with 200 keV Sn^+ to fluencies of $5 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} (*a*) and $1 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} (*b*) and annealed for 60 min at 800 °C. In the right of each XTEM image, the depth distribution of Sn is shown as detected by RBS

видны темные частицы β-Sn, которые, по-видимому, образуются в результате «выдавливания» олова на поверхность из оксидной пленки. В случае дозы $1 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ (см. рис. 2, *б*) термообработка приводит к кардинальному изменению глубинного распределения примеси и наночастиц, а также к изменению морфологии поверхности. В результате миграции к поверхности во время отжига в приповерхностном слое толщиной примерно 20 нм концентрация Sn достигает 18–20 ат. %. На ПЭМ-микрофотографии данного образца видно, что накопление Sn под поверхностью приводит к «распуханию» и, соответственно, к сильной деформации приповерхностной области: прежде гладкая поверхность становится волнообразной, причем разброс по высоте неровностей достигает 50 нм. В приповерхностной области формируются дендриты из слившихся наночастиц серого контраста, иногда с включениями темного контраста (показаны стрелками на рис. 2, *б*). Дендриты вытянутой формы ориентированы перпендикулярно поверхности и простираются вглубь образца до ~100 нм. Под ними на глубинах 100–260 нм расположен слой мелких (2–4 нм) преципитатов.

Чтобы объяснить возникновение дендритов, рассмотрим структурные перестройки под действием повышенных температур в обогащенной оловом матрице SiO_2. Система $SnO-SiO_2$ изучалась в работах [18; 19], где отмечена чрезвычайно высокая (до 70 об. %) растворимость оксида олова (SnO) в матрице SiO_2. Однако SnO является метастабильным и разлагается на β-Sn и SnO_2 при температуре выше 550 °С. При этом может образовываться и метастабильный силикат $SiSnO_3$. В свою очередь, $SiSnO_3$ при температуре выше 700 °С разлагается с образованием β-Sn, SnO_2 и SiO_2. Растворимость диоксида олова в SiO_2 незначительна. Так, в кварце растворяется только 0,2–2,0 об. % SnO_2 [19]. Низкая растворимость SnO_2 связана с различной длиной связей олова и кремния с кислородом в SiO_2. К тому же четырехвалентное олово (Sn^{4+}) образует с атомами кислорода структуру в виде 6-координационной полигранной ячейки (на основе асимметричного блока SnO_4^{6-}), тем самым нарушая трехмерную тетраэдрическую структуру ячеек сетки SiO_2 [19]. Учитывая вышеизложенное, можно заключить, что в нашем

эксперименте появление дендритов в приповерхностной области отожженных образцов, скорее всего, связано с формированием фазы SnO_2. По данным [10], в слое SiO_2 после высокодозной имплантации Sn^+ и отжига в кислороде (800 °C, 60 мин) также формируются дендриты в приповерхностной области и даже тонкий (~8 нм) сплошной слой SnO_2 на поверхности. Вдобавок по всему имплантированному слою SiO_2 образуются кластеры с муаровым контрастом, идентифицированные методом рентгеновской дифракции как нанокристаллы SnO_2.

В нашем эксперименте повышение температуры отжига до 900 °C приводит к значительным изменениям концентрационных профилей Sn в образце, имплантированном дозой $5 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$ (см. рис. 3, *а*).

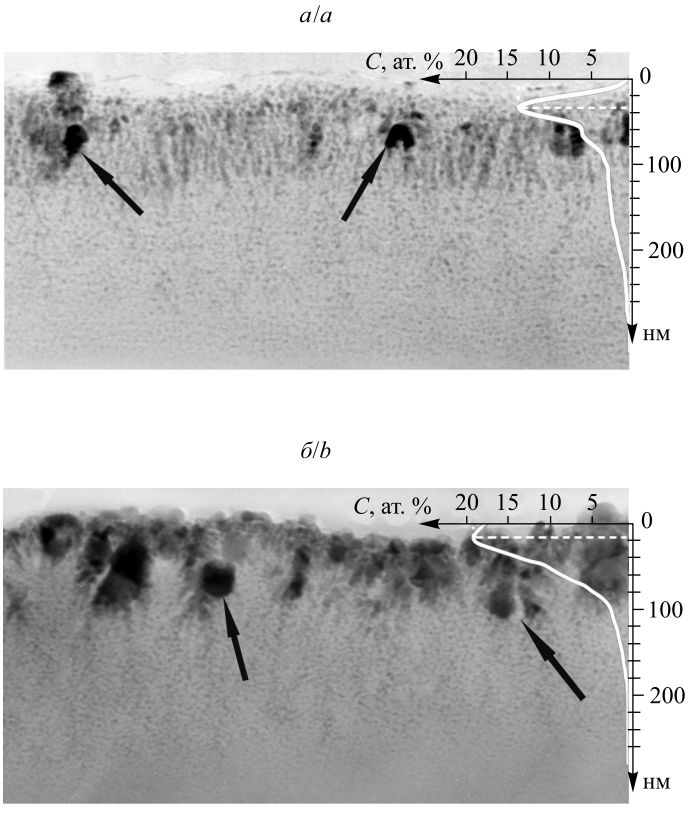


Рис. 3. ПЭМ-микрофотографии образцов SiO_2(600 нм)/Si, имплантированных Sn^+ (200 кэВ, $5 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$ (*а*) и $1 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ (*б*)) и отожженных при 900 °C. В правом верхнем углу – концентрационные профили Sn

Fig. 3. XTEM images of SiO_2(600 nm)/Si samples implanted with 200 keV Sn^+ to a fluence of $5 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} (*a*) and $1 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} (*b*) and annealed in air atmosphere for 60 min at 900 °C. In the right of each XTEM image, the depth distribution of Sn is shown as detected by RBS. The braces are there to guide the eyes

Концентрация олова в приповерхностном максимуме на глубине ~40 нм возрастает до 11 ат. %, а второй максимум примеси на глубине 100 нм трансформируется в диффузионный «хвост», простирающийся вглубь до 300 нм. Концентрация олова в этой области не превышает 5 ат. %. Как видно из соответствующих ПЭМ-микрофотографий, после отжига при 900 °C в приповерхностной области формируется плотный слой преципитатов с вкрапленными крупными темными частицами (показаны стрелками на рис. 3, *а*). Толщина слоя составляет ~120 нм. Для образца, имплантированного дозой $1 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ и отожженного при 900 °C, заметных изменений концентрационного профиля и структуры в сравнении с образцом, имплантированным той же дозой и отожженным при 800 °C, не обнаружено (см. рис. 3, *б*). Следует отметить интересную особенность образцов, имплантированных обеими дозами и отожженных при 900 °C: однородное распределение нанокластеров размером несколько нанометров в области глубин 100–300 нм (см. рис. 3, *а* и *б*), в которой концентрация Sn менее 5 ат. %. Вероятно, когда концентрация примеси низка, диффузия атомов Sn к границе SiO_2/Si начинает преобладать над преципитацией Sn. Поэтому мелкие Sn-содержащие кластеры могут формироваться в более глубоких областях матрицы SiO_2, чем можно было бы ожидать из анализа концентрационных профилей Sn

образцов сразу после имплантации. О таком же распределении кластеров по оксидному слою сообщается в работе [8], посвященной процессам преципитации примеси в матрице SiO_2 со сравнительно низкой концентрацией внедренных атомов Sn. Образцы SiO_2(180 нм)/Si имплантировались ионами олова (200 кэВ, $1{,}5 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$), при этом формировался гауссоподобный концентрационный профиль Sn с максимальной концентрацией около 3 ат. % на глубине 90 нм в оксиде. По данным ПЭМ, после отжига при 900 °С в вакууме формировались нанокластеры Sn со средним размером 2,2 нм, однородно распределенные по всему объему матрицы SiO_2. Авторы [8] пришли к выводу о том, что такое распределение связано с отсутствием центров преципитации, приводящим к диффузии Sn к поверхности и границе SiO_2/Si и, соответственно, к «размытию» исходного гауссоподобного концентрационного профиля.

Фотолюминесценция композитов (SiO_2 + *нанокластеры на основе* Sn)

Спектры ФЛ образцов после имплантации и после отжига представлены на рис. 4. Во всех доминирует полоса сложной формы в диапазоне 2,0–3,5 эВ. Спектры неотожженных образцов характеризуются слабой эмиссией с максимумом в голубой области (2,9 эВ). Интенсивность ФЛ существенно возрастает после термообработки. Спектры ФЛ отожженных образцов можно разложить на три гауссианы. Максимум наиболее узкой и интенсивной полосы локализован при ~3,1 эВ. Интенсивность фиолетовой полосы возрастает с увеличением дозы имплантации и температуры отжига, а ее ширина уменьшается с увеличением дозы. Положение и ширина на полувысоте максимума (FWHM) второй и третьей гауссиан в спектральном интервале 1,8–2,9 эВ зависят от дозы ионов и температуры отжига. Сложная форма спектров ФЛ связана, вероятно, с наличием нескольких типов излучательных центров. Наиболее интересна природа узкой фиолетовой полосы (~3,1 эВ). Как упоминалось выше, появление интенсивной полосы ФЛ в области 3,18–2,97 эВ характерно как для массивного, так и для наноструктурированного SnO_2 [1; 6; 10; 20; 21]. Ширина запрещенной зоны объемного SnO_2 составляет 3,6 эВ, боровский радиус экситона диоксида олова, равный 2,7 нм, существенно меньше размеров преципитатов в нашем эксперименте. Следовательно, проявление квантового эффекта в спектрах ФЛ маловероятно. В то же время энергия лазера, использованного для возбуждения ФЛ (3,8 эВ), достаточна для возбуждения краевой эмиссии SnO_2.

Необходимо также учитывать высокий уровень концентрации кислородных вакансий, характерный для SnO_2. Этот дефект (кислородная вакансия) наиболее характерен для наноструктурированного диоксида олова и фактически определяет его электрические (*n*-тип проводимости) и оптические свойства. Кислородные вакансии в SnO_2 образуют донорный уровень ниже края зоны проводимости [10]. Свечение композитов SnO_2, соответствующее полосе с максимумом при ~3,1 эВ, можно приписать краевой эмиссии SnO_2 [1; 21], а также объяснить рекомбинацией электронов, локализованных на кислородных вакансиях, с дырками из валентной зоны [10; 20]. Как показано в работе [22], высокая концентрация

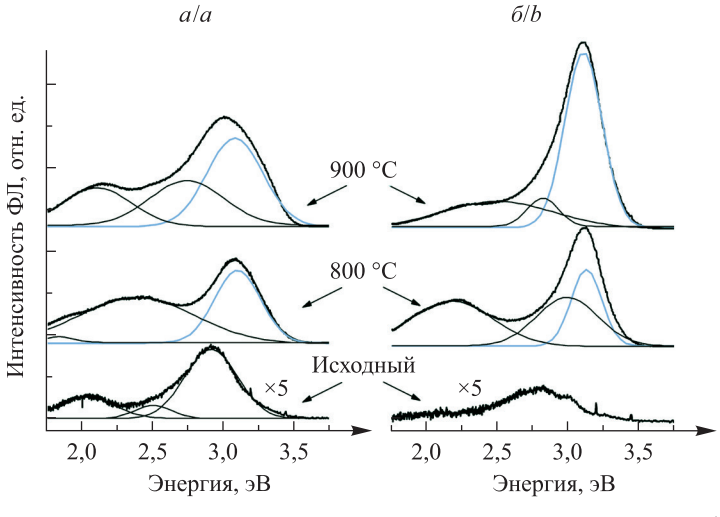


Рис. 4. Спектры ФЛ образцов SiO_2(600 нм)/Si, имплантированных Sn^+ с энергией 200 кэВ дозами $5 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$ (*а*) и $1 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ (*б*) и отожженных при 800 и 900 °С в течение 60 мин

Fig. 4. PL spectra of the of SiO_2(600 nm)/Si samples implanted with 200 keV Sn^+ to a fluence of $5 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} (*a*) and $1 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} (*b*) and annealed for 60 min at 800 and 900 °C

кислородных вакансий – характерная особенность наносфер Sn, покрытых оболочками из SnO_2. Учитывая это, наблюдаемую в нашем эксперименте интенсивную люминесценцию при ~3,1 эВ можно связать с наличием преципитатов SnO_2 и (или) оболочек SnO_2, окружающих нанокластеры Sn.

Однако возможно другое объяснение происхождения фиолетовой полосы. Свечение в данной спектральной области может быть обусловлено молекулоподобными центрами [1; 6–8], соответствующими связанным с Sn дефектам дефицита кислорода в самой матрице SiO_2. Обычно узкая интенсивная полоса излучения от этих центров регистрируется при возбуждении фотонами с энергией ~5 эВ (248 нм) и выше [9]. В таком случае возбуждение обсуждаемых центров рекомбинации происходит через разрешенный электронный переход из основного состояния S_0 в состояние S_1 (~5 эВ). Энергия возбуждающего люминесценцию лазера в нашем эксперименте ниже (3,8 эВ). Поэтому возбуждение связанных с Sn центров дефицита кислорода осуществляется посредством запрещенного электронного перехода из основного состояния S_0 в триплетное состояние T_1 (~3,7 эВ). После безызлучательной релаксации происходит обратный переход из состояния T_1 в основное состояние S_0 с испусканием фотона с энергией 3,2 эВ. Поскольку переход между триплетным и синглетным состоянием является спин-запрещенным, интенсивность такой эмиссии слабее [1]. Однако замещение одного или двух атомов Si в нейтральной кислородной вакансии более тяжелой изоэлектронной примесью, такой как Sn, приведет к увеличению спин-орбитального спаривания и, следовательно, к возрастанию вероятности перехода $T_1 \rightarrow S_0$ и интенсивности соответствующей полосы ФЛ. Следовательно, узкую фиолетовую полосу ФЛ можно связать с наличием в матрице SiO_2 дефектов дефицита кислорода типа ≡Sn—Si≡, ≡Sn—Sn≡. Наблюдаемый сдвиг максимума ФЛ к 3,1 эВ от ожидаемой величины 3,2 эВ можно объяснить ограничениями регистрации ФЛ в нашем эксперименте.

Таким образом, полоса при 3,1 эВ может быть обусловлена наличием фазы SnO_2 (в форме отдельных кластеров или оболочек кластеров Sn) или же связанным с Sn центром дефицита кислорода в матрице SiO_2 (атомы Sn, растворенные в SiO_2). Для получения дополнительной информации проведен эксперимент по травлению образца, имплантированного дозой $1 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ и прошедшего термообработку при 900 °C, с целью удалить приповерхностный слой толщиной около 50 нм. Как показывают данные ПЭМ, во время термообработки формирование фазы SnO_2 за счет диффузии кислорода из воздуха в имплантированный оловом слой SiO_2 происходит преимущественно в приповерхностной области. Поэтому количество атомов Sn, не затраченных на образование фазы SnO_2, а остающихся растворенными в матрице SiO_2, в этой зоне должно быть ниже, чем в более глубоких областях оксидной пленки. Удаление тонкого верхнего слоя с высоким содержанием SnO_2 должно привести к уменьшению интенсивности фиолетовой полосы, если она связана с фазой SnO_2. С другой стороны, если эта эмиссия обусловлена дефектами дефицита кислорода, связанными с Sn, интенсивность ФЛ заметно не уменьшится. Спектры ФЛ образца без травления и образца со снятым верхним слоем приведены на рис. 5.

Как видно из рис. 5, обработка в травителе приводит к уменьшению интенсивности полосы при 3,1 эВ. Это позволяет предположить, что ее происхождение, скорее всего, связано с образованием фазы SnO_2, а не с дефектами дефицита кислорода в SiO_2. Одновременно можно видеть возрастание интенсивности свечения в спектральном диапазоне 1,8–2,9 эВ. Свечение в этом диапазоне можно приписать дефектам

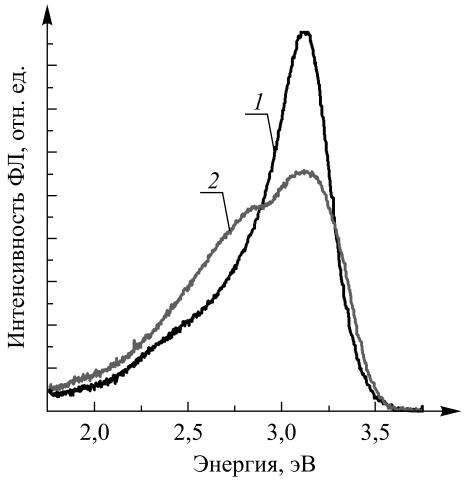


Рис. 5. Спектры ФЛ пленки SiO_2, имплантированной ионами Sn^+ ($1 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$) и отожженной при 900 °C, до (*1*) и после (*2*) стравливания верхнего слоя

Fig. 5. PL spectra of the SiO_2 samples implanted with Sn^+ ion ($1 \cdot 10^{17}$ cm^{-2}) and annealed at 900 °C, before (*1*) and after (*2*) etching of upper layer

как в SnO_2 (межузельные атомы Sn и O, оборванные связи или кислородные вакансии) [1; 5; 20; 21], так и в матрице SiO_2 [20], а также образованию фазы SnO_x [23]. Можно предположить, что вклад дефектов матрицы SiO_2 и фазы SnO_x в свечение выше в более глубоких областях оксидной пленки, так как в них концентрация внедренных атомов Sn и атомов O, диффундировавших из воздуха, ниже. Интересно отметить, что для двух доз соотношение интенсивности свечения в области 1,8–2,9 эВ и интенсивности свечения при 3,1 эВ уменьшается при возрастании температуры отжига от 800 до 900 °C. В работе [20], посвященной композитам аэрогелей SnO_2–SiO_2, описано похожее свойство: возрастание отношения интенсивности свечения в УФ-диапазоне к интенсивности свечения в видимом диапазоне с ростом температуры отжига. Это приписывалось модификации структуры композитов SnO_2–SiO_2 во время отжига. В частности, с ростом температуры термообработки увеличивается степень кристалличности наночастиц оксида олова, а концентрация дефектов уменьшается. Подробный эффект имеет место у наших образцов.

Еще одно наблюдение дополнительно подтверждает формирование фазы SnO_2. Ранее было установлено, что скорость травления в 4 % растворе HF пленок SiO_2, термически выращенных на Si, составляет примерно 18 нм/мин [24]. Следовательно, можно ожидать, что толщина слоя SiO_2, удаленного в течение 3 мин травления, будет около 50 нм. Это, в свою очередь, должно привести к изменению цвета оксидной пленки на протравленном участке поверхности образца. Однако изменение цвета пленки отмечено только после дополнительного четырехкратного повторения 3-минутной обработки в 4 % растворе HF (общая продолжительность травления 15 мин). Известно, что пленки SnO_2 практически не растворяются в растворах HF (см., например, [25]). Низкая скорость травления дополнительно подтверждает наличие плохо растворимой фазы SnO_2 в приповерхностном слое нашего образца.

Электролюминесценция композитов (SiO_2 + *нанокластеры на основе* Sn)

Для получения ЭЛ были изготовлены структуры ITO/SiO_2<Sn>/Si. Однако зарегистрировать ЭЛ в этом случае не удалось из-за пробоя диэлектрического слоя при относительно низкой напряженности поля в диэлектрике ~3 МВ/см. В системе электролит – диэлектрик – полупроводник наблюдалась интенсивная ЭЛ структуры SiO_2<Sn>/Si при плотностях тока, протекающего через структуру, свыше 2 мА/см^2. При этом в процессе записи спектра увеличивалось напряжение от 50 до 60 В. Рост напряженности поля при постоянной плотности тока обусловлен экранирующим действием отрицательного заряда в оксиде, накапливающегося в результате захвата инжектированных электронов на ловушки [26]. При дальнейшем пропускании тока через образец напряжение на структуре возрастало до 110 В, после чего наступала деградация имплантированного оксида, сопровождавшаяся уменьшением интенсивности ЭЛ и падением напряжения на структуре. Средняя напряженность электрического поля в слое SiO_2 составляла 4–9 МВ/см.

На рис. 6 показан спектр ЭЛ, зарегистрированный при плотности тока через образец 3 мА/см^2. Он представляет собой широкую полосу в спектральном диапазоне 2,0–4,0 эВ с максимумом при ~3,1 эВ.

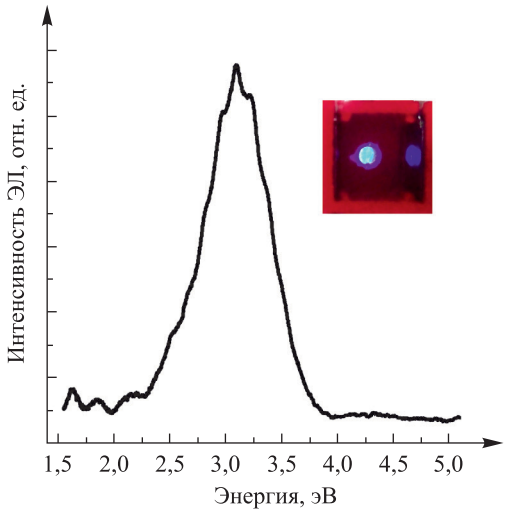


Рис. 6. Спектр ЭЛ образца SiO_2(117 нм)/Si, имплантированного Sn^+ (80 кэВ, $5 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$) и прогретого на воздухе (900 °C, 60 мин). На вставке – свечение образца при подаче напряжения 60 В

Fig. 6. EL spectrum of the sample SiO_2(117 nm)/Si implanted with Sn^+ (80 keV, $5 \cdot 10^{16}$ cm^{-2}) and annealed in air (900 °C, 60 min). The inset shows the corresponding picture of the sample's glowing

Сопоставление ФЛ и ЭЛ имплантированных оловом образцов, отожженных при 900 °С в течение 60 мин (см. рис. 5, 6), показало их сходство: в обоих случаях в спектрах доминирует широкая полоса с максимумом при ~3,1 эВ. Следует отметить бóльшую протяженность данной полосы в коротковолновую область в спектре ЭЛ в сравнении с ФЛ. Это может быть связано с различием энергии возбуждения. Спектр ФЛ возбуждался лазером с энергией 3,8 эВ, а средняя энергия электронов в системе электролит – диэлектрик – полупроводник может значительно превышать величину 4 эВ [27]. Поскольку существует хорошая корреляция между спектрами ФЛ и ЭЛ, можно предположить, что ЭЛ пленки SiO_2, обогащенной примесью олова, обусловлена теми же центрами свечения, что и ФЛ.

Заключение

Изучены структурные и излучающие свойства композитов (SiO_2 + нанокластеры на основе Sn), созданных высокодозной имплантацией ионов Sn^+ в структуру SiO_2/Si с последующей термообработкой на воздухе. Показано, что сразу после имплантации в оксидной пленке формируется слой нанокластеров β-Sn размерами 2–10 нм, толщина которого составляет ~180 нм. Термообработка приводит к структурным перестройкам в имплантированных слоях в результате диффузии внедренной примеси к поверхности и вглубь оксидной матрицы и окисления нанокластеров β-Sn. Для образца, имплантированного дозой $1 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ и прогретого при 800 °С, накопление примеси в тонком приповерхностном слое приводит к распуханию и деформации изначально гладкой поверхности оксидной пленки. При этом в приповерхностной области формируются дендриты, предположительно связанные с образованием фазы SnO_2. Для образцов, отожженных при 900 ºС, под слоем дендритов на глубинах 100–300 нм наблюдается область мелких кластеров размерами несколько нанометров. Этот диапазон глубин обеднен примесью олова в сравнении с приповерхностным слоем (концентрация Sn < 5 ат. %).

Спектры ФЛ образцов сразу после имплантации характеризуются полосой низкой интенсивности с максимумом при 2,9 эВ. Термообработка в окисляющей среде приводит к существенному (на порядок) возрастанию интенсивности свечения образцов в фиолетовой области (~3,1 эВ). Сделан вывод о том, что свечение обусловлено формированием фазы SnO_2 (в форме отдельных кластеров или оболочек преципитатов Sn) в приповерхностной области оксидной пленки. Зарегистрирована интенсивная ЭЛ структуры SiO_2<Sn>/Si в фиолетовой области спектра при плотностях тока, протекающего через структуру, свыше 2 мА/см^2. Корреляция между спектрами ФЛ и ЭЛ позволяет предположить, что ЭЛ пленки SiO_2, обогащенной примесью олова, обусловлена теми же центрами свечения, что и ФЛ.

Библиографические ссылки / References

1. Huang Sh, Cho EC, Conibear G, Green M. Structural and photoluminescence properties of superlattice structures consisting of Sn-rich SiO_2 and stoichiometric SiO_2 layers. *Thin Solid Films*. 2011;520:641–645. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.08.027.

2. Chiodini N, Paleari A, DiMartino D, Spinolo G. SnO_2 nanocrystals in SiO_2: A wide-band-gap quantum-dot system. *Applied Physics Letters*. 2002;81(9):1702–1704. DOI: 10.1063/1.1503154.

3. Brovelli S, Chiodini N, Lorenzi R, Lauria A, Romagnoli M, Paleari A. Fully inorganic oxide-in-oxide ultraviolet nanocrystal light emitting devices. *Nature Communications*. 2012;3:690(9). DOI: 10.1038/ncomms1683.

4. Park JJ, Kim KK, Roy M, Panks SM. Characterization of SnO_2 thin films grown by pulsed laser deposition under transverse magnetic field. *Rapid Communication in Photoscience*. 2015;4(3):50–53. DOI: 10.5857/RCP.2015.4.3.50.

5. Kim HW, Kim NH, Myung JH, Shim SH. Characteristics of SnO_2 fishbone-like nanostructures prepared by the thermal evaporation. *Physica Status Solidi A*. 2005;202(9):1758–1762. DOI: 10.1002/pssa.200520031.

6. Rebohle L, von Borany J, Fröb H, Skorupa W. Blue photo- and electroluminescence of silicon dioxide layers ion-implanted with group IV elements. *Applid Physics B*. 2000;71(2):131–151. DOI: 10.1007/PL00006966.

7. Spiga S, Mantovan R, Fanciuli M, Ferretti N, Boscherini F, d'Acapito F, et al. Local structure of Sn implanted in thin SiO_2 films. *Physical Review B*. 2003;68(20):205419(10). DOI: 10.1103/PhysRevB.68.205419.

8. Lopes JMJ, Zawislak FC, Fichtner PFP. Effect of annealing atmosphere on the structure and luminescence of Sn-implanted SiO_2 layers. *Applied Physics Letters*. 2005;86(2):023101(1–3). DOI: 10.1063/1.1849855.

9. Lopes JMJ, Kremer F, Fichtner PFP, Zawislak FC. Correlation between structural evolution and photoluminescence of Sn nanoclusters in SiO_2 layers. *Nuclean Instruments and Methods in Physics Research Section B*. 2006;242(1–2):157–160. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.08.013.

10. Tagliente MA, Bello V, Pellegrini G, Mattei G, Mazzoldi P, Massaro M. SnO_2 nanoparticles embedded in silica by ion implantation followed by thermal oxidation. *Journal of Applied Physics*. 2009;106(10):104304(5). DOI: 10.1063/1.3257157.

11. Zatsepin DA, Zatsepin AF, Boukhvalov DW, Kurmaev EZ, Gavrilov NV. Sn-loss effect in a Sn-implanted a-SiO_2 host-matrix after thermal annealing: A combined XPS, PL, and DFT study. *Applied Surface Science*. 2016;367:320–326. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.01.126.

12. Kuiri PK, Lenka HP, Ghatak J, Sahn G, Jaseph B, Mahapatra DP. Formation and growth of SnO_2 nanoparticles in silica glass by Sn implantation and annealing. *Journal Applied Physics*. 2007;102(2):024315(5). DOI: 10.1063/1.2761778.

13. Kim TW, Lee DU, Yoon YS. Microstructural, electrical, and optical properties of SnO_2 nanocrystalline thin films grown on InP (100) substrates for applications as gas sensor devices. *Journal of Applied Physics*. 2000;88(6):3759–3761. DOI: 10.1063/1.1288021.

14. Jeong J, Choi SP, Chang CI, Shin DC, Park JS, Lee B-T, et al. Photoluminescence properties of SnO_2 thin films grown by thermal CVD. *Solid State Commun.* 2003;127(9–10):595–597. DOI: 10.1016/S0038-1098(03)00614-8.

15. Liu LZ, Wu XL, Xu JQ, Li TH, Shen JC, Chu PK. Oxygen-vacancy and depth-dependent violet double-peak luminescence from ultrathin cuboid SnO_2 nanocrystals. *Applied Physics Letters.* 2012;100(12):121903(4). DOI: 10.1063/1.3696044.

16. Henrie J, Kellis S, Schultz SM, Hawkins A. Electronic color charts for dielectric films on silicon. *Optics Express.* 2004;12(7): 1464–1469. DOI: 10.1364/OPEX.12.001464.

17. Park Y, Choong V, Gao Y, Hsieh BR, Tang CW. Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*. 1996;68(19):2699–2701. DOI: 10.1063/1.116313.

18. Karim MM, Holland D. Physical Properties of Glasses in the System $SnO-SiO_2$. *Physics and Chemistry of Glasses.* 1995; 36(5):206–210.

19. Volf MB. *Chemical Approach to Glass.* Oxford: Elsevier; 1984.

20. Wei T-Y, Lu S-Y, Chang Y-C. Rich photoluminescence of SnO_2-SiO_2 composite aerogels prepared with a co-fed precursor sol-gel process. *Journal Chinese Institute of Chemical Engineers.* 2007;38(5–6):477–481. DOI: 10.1016/j.jcice.2007.05.002.

21. Chen R, Xing GZ, Gao J, Zhang Z, Wu T, Sun HD. Characteristics of ultraviolet photoluminescence from high quality tin oxide nanowires. *Applied Physics Letters.* 2009;95(6):061908(3). DOI: 10.1063/1.3205122.

22. Li Sh, Zhong Xi, Song Y, Shen X, Sun J, Song Y, et al. Controlled hybridization of $Sn-SnO_2$ nanoparticles via simple-programmed microfluidic processes for tunable ultraviolet and blue emissions. *Journal of Materials Chemistry C.* 2014;2(36):7687–7694. DOI: 10.1039/C4TC00842A.

23. An HH, Lee SJ, Baek SH, Han WB, Kim YH, Yoon CS, et al. Effect of plasma etching on photoluminescence of SnO_x/Sn nanoparticles deposited on DOPC lipid membrane. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2012;368(1):257–262. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.11.076.

24. Vlasukova LA, Komarov FF, Yuvchenko VN, Kislitsin S. Threshold and criterion for ion track etching in SiO_2 layers grown on Si. *Vacuum*. 2014;105:107–110. DOI: 10.1016/j.vacuum.2014.01.005.

25. Morosanu CE. *Thin Films by Chemical Vapour Deposition.* New York: Elsevier; 1990.

26. DiMaria DJ, Stasiak JW. Trap creation in silicon dioxide produced by hot electrons. *Journal of Applied Physics*. 1989;65(6): 2342–2356. DOI: 10.1063/1.342824.

27. Baraban AP, Egorov DV, Askinazi AY, Mieloglyadova LV. Electroluminescence of $Si-SiO_2-Si_3N_4$ structures. *Technical Physics Letters.* 2015;28(12):978–980. DOI: 10.1134/1.1535507.

Статья поступила в редколлегию 14.05.2018.
Received by editorial board 14.05.2018.