

Fotoluminiscencia visible debida a capas de SiO₂ implantadas con silicio y con carbono

M. LÓPEZ, B. GARRIDO, S. FERRÉ, A. PÉREZ-RODRÍGUEZ, P. RUTERANA*, J.R. MORANTE

EME, Departamento de Física Aplicada y Electrónica, Universidad de Barcelona, Diagonal 645-647, 08028 Barcelona, España.

* LERMAT-ISMRA, URA CNRS 1317; 6, Bd Maréchal Juin, 1450 Caen, France

Se han realizado implantaciones de silicio y de carbono + silicio en matrices aislantes de SiO₂ térmico, las cuales, después de un recocido a alta temperatura precipitan en forma de nanocristales de tamaños comprendidos entre 30 y 60 Å. Estas estructuras presentan una intensa fotoluminiscencia en el rojo profundo (1.4-1.6 eV) y el verde (2.0-2.2 eV). La energía e intensidad de las bandas depende fuertemente de la temperatura y duración del recocido. Diferentes comportamientos se han encontrado para las bandas roja y verde, incluyendo la cinética de desexcitación y el origen estructural. Los experimentos de absorción infrarroja, Raman y microscopía electrónica demuestran que los nanocristales son los responsables de la banda roja mientras que agregados amorfos de carbono son los responsables de la verde.

Palabras clave : fotoluminiscencia, nanocristales, implantación iónica

Visible photoluminescence of SiO₂ layers implanted with silicon and carbon

Structures of SiO₂ have been implanted with silicon and silicon plus carbon. After the annealing this structures presented strong photoluminescence bands in the deep red (1.4-1.6eV) and green (2.0-2.2 eV) regions of the visible spectrum. The energy and intensity of the bands depended strongly on the temperature and duration of annealing. Different behaviours with post-processing were encountered for the red and green bands, including desexcitation kinetics and structural origin. The FTIR, Raman and HRTEM measurements showed that silicon cristallites were responsible of the red emitting band while carbon aggregates were probably the origin of the green one.

Key words: photoluminescence, nanocrystals, ion implantation

1. INTRODUCCION

Se han propuesto recientemente algunas técnicas para obtener materiales optoelectrónicos compatibles con la tecnología del silicio, muchos de ellos basados en las propiedades de estructuras nanocristalinas. Los efectos de confinamiento cuántico de los electrones debido al tamaño finito de los cristales (dimensiones del orden de 30-50 Å) pueden hacer que emitan intensamente en el visible. Diferentes autores han reportado fotoluminiscencia y electroluminiscencia visible de nanocristales de silicio y germanio en matrices amorfas de SiO₂ (1-8). De entre las técnicas posibles para la fabricación de estructuras nanocristalinas (pulverización catódica, deposición química en fase vapor e implantación iónica), la implantación iónica es una técnica adecuada para obtener este tipo de sistemas de forma controlada, ya que el tamaño de los nanocristales y su concentración viene determinado por los parámetros de la implantación y el recocido. El recocido es necesario para obtener precipitados cristalinos a partir de las muestras implantadas. Por otra parte, la temperatura y el tiempo de recocido son también valores críticos para el tamaño final de los nanocristales, lo cual tiene fuertes efectos en la fotoluminiscencia observada (7,9).

Además del Si y el Ge, y si tenemos en cuenta la emisión de fotoluminiscencia en el azul que ha sido reportada para nano-

cristales de SiC poroso (2,3), alternativamente, es de esperar que la síntesis de nanocristales de SiC en el interior del SiO₂ tenga propiedades optoelectrónicas interesantes. De esta manera, presentamos en este trabajo la observación de una fuerte fotoluminiscencia en el visible para estructuras formadas después de la implantación de grandes dosis de Si y de Si+C en una capa amorfa de SiO₂. Hemos estudiado la formación de precipitados y su naturaleza física en función de la temperatura y de la duración del recocido. Los resultados se comparan con los obtenidos por otros autores para capas de SiO₂ implantadas con Si y con Ge. La caracterización estructural se ha llevado a cabo a partir de medidas por HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy), espectroscopía Raman y espectroscopía FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).

2. MUESTRAS, IMPLANTACION Y TRATAMIENTOS TERMICOS

Las implantaciones se han realizado sobre capas de SiO₂ de unos 800 nm de grosor, las cuales fueron crecidas en obleas de silicio <100> mediante oxidación húmeda a 950 °C en un horno convencional. Se realizaron dos tipos de implantaciones

diferentes. Un primer conjunto de muestras fue implantado sólo con iones de silicio a una energía de 150 KeV y con una dosis de $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. El otro conjunto de muestras fue implantado secuencialmente, primero con iones de silicio (con una dosis de $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a 150 KeV) y después con iones de C (con una dosis de $3.10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a 60 KeV). Todas las implantaciones fueron realizadas a temperatura ambiente. La energía fué escogida de tal manera que los picos de concentración de las distribuciones de los iones implantados coincidieran a una profundidad de aproximadamente 2000 Å, de acuerdo con la simulación realizada mediante el programa TRIM [11]. Diferentes trozos de las muestras fueron recocidos a diferentes temperaturas en un horno convencional bajo atmosfera de nitrógeno. Las temperaturas de recocido están comprendidas entre 600 °C y 1100 °C, con unos tiempos de recocido entre 15 minutos y 2 horas.

3. RESULTADOS DE FOTOLUMINISCENCIA

Los experimentos de fotoluminiscencia fueron realizados excitando la muestra con un laser de Ar sintonizado a una longitud de onda de 457 nm (azul). Las medidas fueron realizadas según una geometría de retrodifusión, con la utilización de un monocromador Jobin Yvon y como detector un fotomultiplicador con respuesta plana en el intervalo entre 300 y 900 nm. Todas las muestras fueron medidas en un rango amplio de temperaturas comprendido entre 14 K y temperatura ambiente. En las figuras 1 y 2 hemos representado el espectro de fotoluminiscencia a temperatura ambiente obtenido de muestras implantadas con Si ($\text{SiO}_2\text{:Si}$) y de muestras implantadas con Si y C ($\text{SiO}_2\text{:Si+C}$), respectivamente. Hemos representado en cada figura las series correspondientes a diferentes temperaturas de recocido. El tiempo de recocido para todas estas muestras ha sido de 1 hora.

Con respecto a las muestras $\text{SiO}_2\text{:Si}$, la que no ha sido recocida presenta una amplia y débil banda situada entre 1.7 y 1.9 eV. Esta respuesta de fotoluminiscencia es similar a la de muestras implantadas con Ar estudiadas previamente (11). En el caso de la implantación con Ar se detectó una banda a 1.9 eV y su origen se relacionó con deformaciones y defectos producidos por la implantación iónica (defectos debidos a oxígenos no enlazantes, Non-Bridging Oxygen Hole centers, NBOH). Como muestra la figura 1, la intensidad de esta banda decrece, como era de esperar, después del recocido, cuyo efecto es el de eliminar dichos defectos. Por lo tanto, estos resultados sugieren que esta débil banda tiene su origen en el daño producido por la implantación iónica. Pero incluso en la recocidas a 900 °C se observa una pequeña señal remanente. Esto es razonable ya que el silicio implantado establece enlaces estables con la matriz de SiO_2 , y entonces algunos defectos no-estequiométricos (enlaces Si-Si) son de esperar que permanezcan incluso después del tratamiento térmico. Es probable que una capa rica en silicio con una composición SiO_x se forme dentro de la matriz amorfa después de la implantación, y defectos estructurales sean responsables de esta emisión.

Después del recocido a 1100 °C se producen modificaciones importantes en el espectro de fotoluminiscencia. Una fuerte y estrecha banda de aparece en el rojo con una intensidad superior en tres o cuatro ordenes de magnitud a la anterior (hubo que reducir la potencia del láser a la mitad del valor previo para evitar la saturación del detector). La luminiscencia era suficientemente intensa como para poder observarse a simple

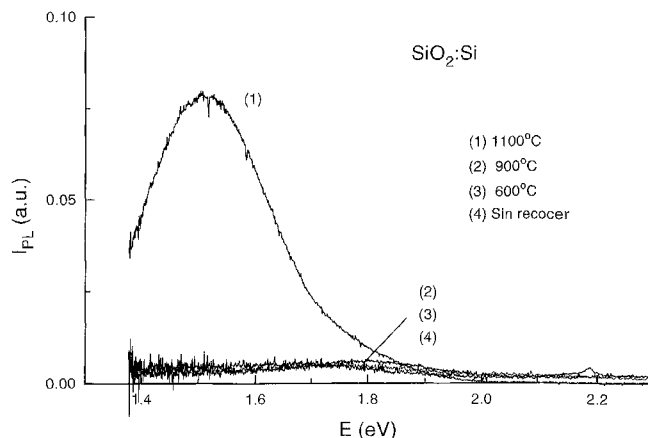


Fig. 1. Fotoluminiscencia visible de las capas de SiO_2 implantadas con Si, para diferentes temperaturas de recocido.

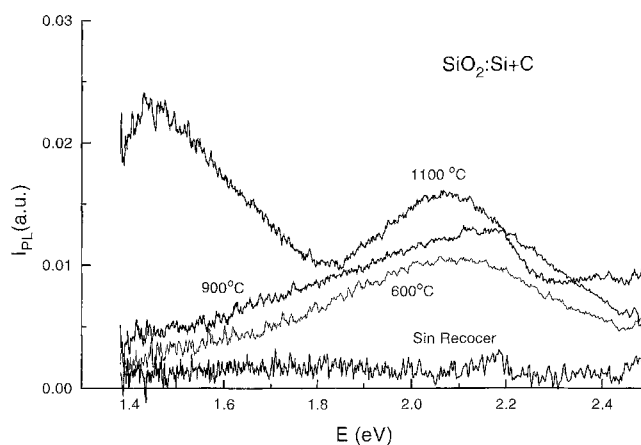


Fig. 2. Fotoluminiscencia visible de las capas de SiO_2 implantadas con Si y con C, para diferentes temperaturas de recocido.

vista. Esta banda estaba centrada a 1.5 eV con una anchura a la mitad del máximo de 0.27 eV. Aumentando el tiempo de recocido desde 15 min a 2 h, se observó que dicha banda se desplazaba ligeramente a energías menores. La intensidad integrada aumenta de forma lineal con el tiempo de recocido, de acuerdo con resultados anteriormente publicados.

Las muestras implantadas secuencialmente con silicio y carbono presentan un comportamiento luminiscente totalmente diferente (figura 2). Las muestras sin recocer de esta serie no presentan ninguna señal de luminiscencia en todo el rango visible, ni tan siquiera una débil señal debida al daño producido por la implantación. Parece como si la implantación de C posterior a la del Si relajase los defectos creados por el exceso de silicio («gettering»). Debido a la coincidencia del máximo para las dos implantaciones, es de esperar que se forme una capa de mezcla rica en Si y C y pobre en SiO_2 . Para las muestras recocidas, y en contraste con el caso previo, una fuerte luminiscencia aparece incluso para las temperaturas más bajas de recocido (600 °C). El espectro de esta banda es muy ancho y centrado en 2.1 eV (verde), en una región donde las otras muestras no presentaban ninguna señal de luminiscencia. Además, la intensidad de esta banda crece casi linealmente con la temperatura de recocido. No obstante, después del recocido a 1100 °C, en el espectro de fotoluminiscencia se destaca una

fuerte banda centrada a 1.45 eV (rojo) y de 0.33 eV de anchura, muy similar a la banda detectada para las muestras implantadas sólo con silicio. La dependencia de la banda en el rojo con el tiempo de recocido es similar a las muestras previas, por lo que es de esperar un origen similar. Además, tenemos que remarcar el hecho que el tiempo de decaimiento de la fotoluminiscencia, después de iluminar con un pulso, para la banda en el verde (<10² ns) es más de tres ordenes de magnitud más rápido que para la banda en el rojo (>90 μs).

4. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION ESTRUCTURAL

La preparación de las muestras para la microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizó por el método estándar de pulido y realización de un agujero central mediante un «ion milling». La observación fue realizada en un microscopio de alta resolución de 200 keV, modelo ABT 002B. Los resultados (figura 3) muestran la presencia de precipitados nanocristalinos en la capa de SiO₂ únicamente después del recocido a 1100 °C. Las dos series de muestras presentaban unas estructuras similares, con la presencia de nanocristales de silicio concentrados en una región estrecha situada a unos 2000 Å de profundidad, coincidiendo con el máximo de la implantación iónica. Después del análisis de un número elevado de nanoprecipitados, el tamaño medio de los nanocristales en las dos muestras estaba comprendido entre 30 y 50 Å. No obstante, la densidad de precipitados era mucho mayor en la serie de muestras implantadas únicamente con Si.

También se realizaron medidas de espectroscopía infrarroja y espectroscopía Raman para la caracterización del óxido y los nanocristales (figura 4). Los resultados de infrarrojo sugieren que no se forman precipitados de SiC, en concordancia con los resultados de microscopía electrónica de transmisión. Sin embargo, se detectaron a partir de la espectroscopía Raman una gran cantidad de enlaces C-C, lo cual sugiere que se forman acúmulos de carbono amorfo o de SiC_x amorfo con concentraciones importantes de carbono.

5. DISCUSION Y CONCLUSIONES

Debido a que no se detectó emisión en el rojo para muestras sin inclusiones cristalinas, la fotoluminiscencia en esta región tiene un origen claro en los nanocristales o su interfaz con la matriz de SiO₂. Con respecto a la banda verde situada a 2.1 eV, se presenta incluso después de la temperatura de recocido más baja, en contraste con la luminiscencia roja que sólo se presenta después del recocido a 1100 °C. Como no se han detectado trazas de enlaces Si-C y, por el contrario, sí se ha detectado una cantidad importante de enlaces C-C, esto sugiere que la banda verde se produce debido a la presencia de inclusiones de carbono amorfo. Esto viene apoyado por el hecho de que la luminiscencia verde se presenta después de procesos de recocido a baja temperatura, donde no se espera que se produzcan precipitados cristalinos. Además, estos resultados coinciden con luminiscencia en la región del verde (2.2 eV) que ha sido publicada en un reciente trabajo en el que se obtenían capas de SiO₂ con C mediante métodos de pulverización catódica (6).

Aunque la banda roja se atribuye a los nanocristales de silicio, ésta tiene la mitad de intensidad en las muestras coim-

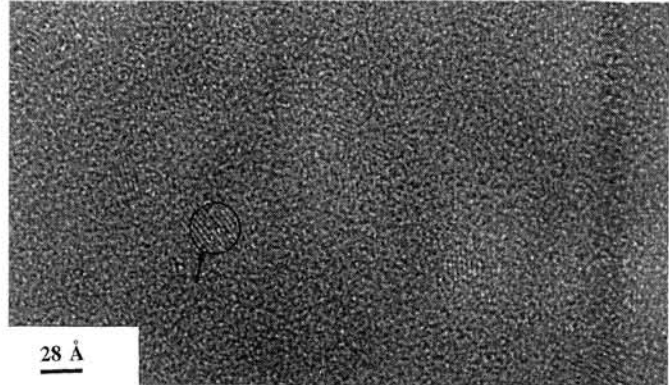


Fig. 3. Fotografía obtenida con el microscopio electrónico de transmisión, que muestra la presencia de precipitados nanocristalinos de silicio en las muestras implantadas con Si y C.

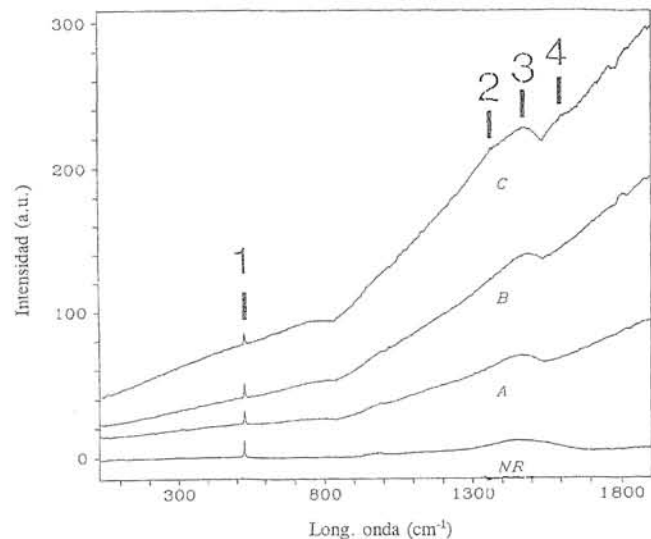


Fig. 4. Espectro de Raman de las muestras implantadas con Si+C, donde se observa la fotoluminiscencia de fondo y los picos debidos a los enlaces Si-Si (1), y Si-C (2,3 y 4). Para estos últimos se indican con números consecutivos las diferentes contribuciones a la estructura fina de la banda de C-C.

plantadas con Si+C que en las implantadas sólo con Si. Esto está de acuerdo con la densidad más pequeña de partículas encontradas para aquellas. Estos resultados sugieren que la incorporación del carbono en las capas constituye un obstáculo para el crecimiento y además modifica la morfología de las inclusiones de silicio. También tenemos que considerar que la presencia de defectos debidos al carbono da lugar a una peor pasivación de los nanocristales de silicio, dando lugar a posibles recombinaciones no radiativas. Por otro lado, el corrimiento de posición de la banda roja en función del tiempo de recocido puede ser interpretado como una indicación de los fenómenos de confinamiento cuántico, ya que mayor temperatura de recocido implica un mayor tamaño medio de los nanocristales y esto se traduce en una disminución del efecto de confinamiento, lo cual da lugar a corrimientos hacia el rojo de las bandas de fotoluminiscencia.

El origen de la banda en el verde no está todavía demasiado claro. Los resultados estructurales dan evidencias claras de que esta banda puede ser debida a los acúmulos de carbono amorfo o de SiC_x ricos en carbono. Después de un incremento de la temperatura de recocido se produce también un incremento de

la fotoluminiscencia, lo cual se puede atribuir a fenómenos de ordenamiento progresivo de las inclusiones amorfas y finalmente a la presencia de inclusiones de tipo grafitico, que han sido observadas a partir de los espectros Raman.

En conclusión, la implantación de Si y de Si+C en matrices aislantes de SiO₂ da lugar a la formación de precipitados cristalinos de Si y de precipitados amorfos ricos en C. Se observa una fuerte fotoluminiscencia de los dos tipos de precipitados en las regiones roja y verde del espectro visible. El origen físico de las dos emisiones parece ser diferente como se evidencia de los análisis estructurales. La independencia de las dos emisiones sugiere que la emisión visible se puede modular con la variación de las dosis implantadas. ♦

REFERENCIAS

1. L.T. Canham, «Silicon Quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers», *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046-1048 (1990).
2. T. Matsumoto, J. Takahashi, T. Tamiki, T. Futagi, H. Mimura, «Blue-green luminescence from porous silicon carbide», *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 226-228 (1994).
3. A.O. Konstantinov, A. Henry, C.I. Harris, E. Janzén, «Photoluminescence studies of porous silicon carbide», *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2250-2252 (1995).
4. T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitoh, T. Fujita, N. Itoh, «Visible photoluminescence in Si⁺-implanted silica glass», *J. Appl. Phys.*, **75**, 7779-7783 (1994).
5. Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa, Y. Kanemitsu, Y. Masumoto, «Visible photoluminescence of Ge microcrystals embedded in SiO₂ glassy matrices», *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 3169-3170 (1991).
6. S. Hayashi, M. Kataoka, K. Yamamoto, «Photoluminescence spectra of carbon clusters embedded in SiO₂», *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L274 (1993).
7. E.W. Forsythe, E.A. Whittaker, F.H. Pollak, B.S. Sywe, G.S. Tompa, B.A. Khan, J. Khurgin, H.W.H. Lee, F. Adar, H. Schaffer, *MRS Fall Meeting, Boston, December 1994*.
8. T. Komoda, J. Kelly, F. Cristiano, A. Nejim, P.L.F. Hemment, K.P. Homewood, R. Gwilliam, J.E. Mynard, B.J. Sealy, «Visible photoluminescence at room temperature from microcrystalline silicon precipitates in SiO₂ formed by ion implantation», *Nucl. Instr. & Methods*, **B96**, 387-391 (1995).
9. J.G. Zhu, C.W. White, J.D. Budai, S.P. Withrow, Y. Chen, «Growth of Ge, Si and SiGe nanocrystals in SiO₂ matrices», *J. Appl. Phys.*, **78**, 4386-4389 (1995).
10. J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, «The stopping of ions in solids», Pergamon, New York, 1985.
11. S. Bota, B. Garrido, A. Baravan, P.P. Koronov, J.R. Morante, «Electroluminescence analysis of the structural damage created in SiO₂/Si systems by Ar ion implantation», *Solid State Electronics*, **39**, 355-359 (1996).

