

# Влияние низкотемпературных отжигов на фотолюминесценцию кремниевых нанокластерных структур

© Б.Н. Романюк<sup>¶</sup>, В.П. Мельник, В.Г. Попов, И.М. Хацевич, А.С. Оберемок

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

(Получена 6 мая 2009 г. Принята к печати 3 июня 2009 г.)

Приведены результаты экспериментальных исследований спектров фотолюминесценции кремниевых нанокластерных структур, полученных после высокотемпературного отжига ( $1150^\circ\text{C}$ ) осажденных на Si пленок  $\text{SiO}_x$  и последующих низкотемпературных отжигов при температуре  $450^\circ\text{C}$  в разных средах. Показано, что интенсивность фотолюминесценции существенно возрастает после низкотемпературного отжига, причем максимальный эффект наблюдается после отжига в смеси кислорода и азота. При этом спектр фотолюминесценции сдвигается в длинноволновую область и имеет форму широкой полосы с максимумом в области 880 нм. Механизмы, ответственные за увеличение интенсивности фотолюминесценции при низкотемпературном отжиге в смеси кислорода и азота, связаны с реконструкцией границ раздела Si/SiO<sub>2</sub> и формированием на этих границах энергетических уровней, которые участвуют в рекомбинации неравновесных носителей заряда. В квазихимических реакциях создания таких уровней принимают участие атомы кислорода и азота, а начальными центрами реакций являются ненасыщенные валентные связи на границах раздела нанокластеров Si и матрицы SiO<sub>2</sub>.

## 1. Введение

Свойства кремниевых нанокластеров (НК), встроенных в диэлектрические матрицы (SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, оксинитрид кремния), активно исследуются в последние годы [1–3]. Для получения образцов с НК используются методы ионного внедрения кремния в слой SiO<sub>2</sub> [3] или нанесение слоев SiO<sub>x</sub> с последующим высокотемпературным ( $1000\text{--}1150^\circ\text{C}$ ) термическим отжигом [4]. В таких структурах наблюдается фотолюминесценция (ФЛ) в видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях спектра, что открывает возможности их применения в опто- и микроэлектронике. Для повышения эффективности ФЛ и управления спектром ФЛ используется дополнительное легирование примесями (азот, углерод, фосфор, бор, редкоземельные элементы) [2,5,6] или низкотемпературные обработки в разных средах [7–9].

В литературе обсуждается ряд моделей, которые объясняют механизмы излучательной рекомбинации в структурах с нанокластерами кремния. Среди них следует выделить следующие: рекомбинация неравновесных носителей заряда в нанокластере, обусловленная квантово-размерным эффектом [5,6]; поглощение света в нанокластере и рекомбинация через энергетические уровни на границах нанокластера Si/SiO<sub>2</sub> [2,10], а также рекомбинация, связанная с экситонами [11].

В работе [7] исследовалось влияние низкотемпературных отжигов на фотолюминесценцию в структурах с нанокластерами кремния и полосы ФЛ связывались с формированием разного типа термодонорных центров.

До настоящего времени, однако, не существует однозначной модели, которая позволяет объяснить все результаты по фотолюминесценции в таких структурах

при различных условиях их синтеза и технологических обработок.

В настоящей работе мы исследовали влияние среды при низкотемпературном отжиге на свойства структур Si–SiO<sub>2</sub> со встроенными в диэлектрик нанокластерами кремния с целью выяснения влияния квазихимических реакций на перестройку границ раздела фаз Si/SiO<sub>2</sub> и образование центров излучательной рекомбинации.

## 2. Методика эксперимента

Пленки SiO<sub>x</sub> ( $x = 1.5$ ) толщиной 320 нм осаждались на подложки Si (100) *p*-типа проводимости ( $10\text{--}20\text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) методом термического распыления порошка SiO<sub>x</sub> в вакууме ( $\sim 10^{-4}$  Па). Толщина и показатель преломления пленки определялись методом эллипсометрии, и толщины сравнивались со значениями, полученными методом профилометрии. Для формирования нанокластеров полученные пленки подвергались отжигу при температуре  $1150^\circ\text{C}$  в среде Ar или N<sub>2</sub>. Низкотемпературные отжиги проводились при температуре  $450^\circ\text{C}$  в вакууме или в разных средах: Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, смесь N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> (воздух). Длительность отжига варьировалась в интервале от 20 мин до 6 ч. Нами были проведены также серии последовательных отжигов.

Измерение спектров ФЛ образцов проводилось при комнатной температуре. Для возбуждения ФЛ использовалось излучение твердотельного лазера с длиной волны 473 нм. Мощность излучения составляла  $\sim 50$  мВт.

Структура пленок исследовалась на электронном микроскопе FEI Titan 80-300 при энергии электронов 300 кэВ.

Компонентный анализ пленок проводился методом масс-спектропии вторичных ионизированных нейтральных частиц (МСВН).

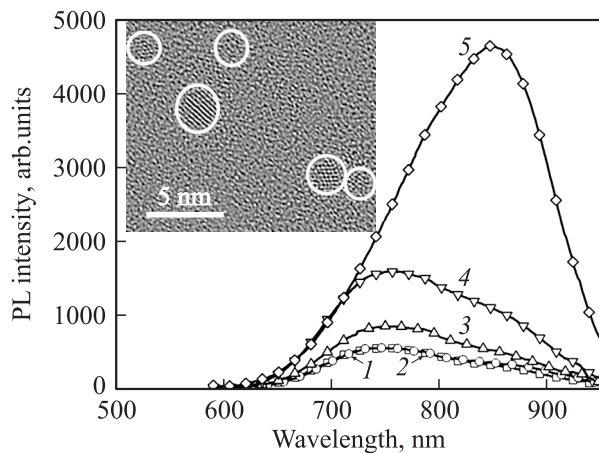
<sup>¶</sup> E-mail: romb@isp.kiev.ua

### 3. Экспериментальные результаты

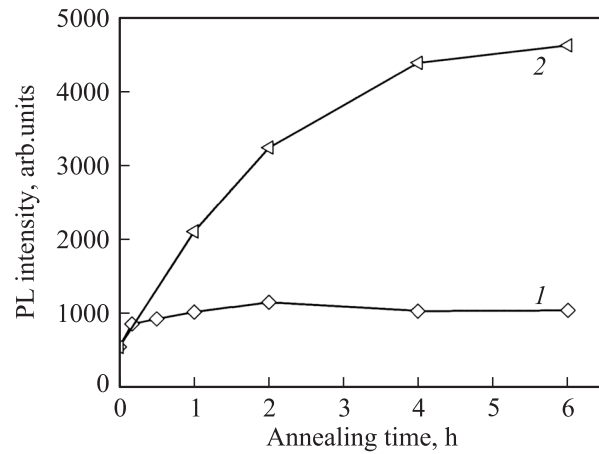
На рис. 1 приведены спектры ФЛ образцов после высокотемпературного (ВТ) отжига ( $1150^{\circ}\text{C}$ , Ar, 20 мин) и последующих низкотемпературных (НТ) обработок ( $450^{\circ}\text{C}$ , 6 ч) в разных средах. На вставке приведено электронно-микроскопическое изображение Si-НК в матрице  $\text{SiO}_2$ . После ВТ отжига в спектре ФЛ появляется широкая несимметричная полоса (кривая 1), которую можно аппроксимировать двумя гауссианами с максимумами при длинах волн  $\lambda_{\text{max}} \approx 750$  нм (1.65 эВ) и 880 нм (1.41 эВ). Последующий НТ отжиг таких образцов в вакууме или в атмосфере инертного газа (Ar) практически не изменяет спектр ФЛ (кривая 2). В то же время отжиг в атмосфере кислорода несколько увеличивает интенсивность ФЛ (кривая 3), при этом форма спектра практически не изменяется. Низкотемпературные обработки в среде  $\text{N}_2$  или  $\text{H}_2$  приводят к увеличению интенсивности ФЛ и незначительному изменению формы полосы ФЛ (кривая 4).

Существенный рост ФЛ наблюдается в образцах, которые после ВТ отжига отжигались в смеси  $\text{N}_2 + \text{O}_2$  при  $450^{\circ}\text{C}$ . Интенсивность ФЛ в этом случае возрастает в несколько раз, также наблюдается существенный сдвиг максимума ФЛ в длинноволновую область спектра (рис. 1, кривая 5).

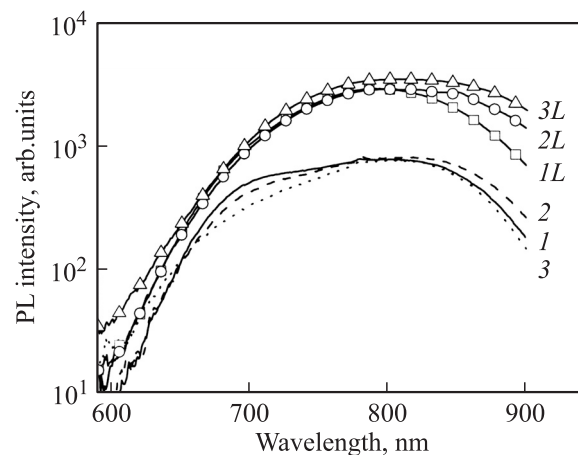
На рис. 2 приведена зависимость интенсивности ФЛ структур со сформированными нанокластерами от длительности НТ отжига в азоте и в смеси  $\text{N}_2 + \text{O}_2$ . С увеличением длительности отжига в смеси  $\text{N}_2 + \text{O}_2$  до 6 ч интенсивность ФЛ растет (кривая 2). При длительности отжига более 6 ч интенсивность ФЛ выходит практически на насыщение. При этом полоса ФЛ с увеличением длительности НТ отжига смещается в длинноволновую область. При длительных НТ отжигах в атмосфере азота интенсивность ФЛ оказывается в несколько раз меньше



**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции (PL) после ВТ отжига пленок  $\text{SiO}_{1.5}$  (1) и последующих НТ обработок в разных средах: 2 — вакуум, 3 —  $\text{O}_2$ , 4 —  $\text{N}_2$ , 5 — воздух. На вставке — электронно-микроскопическое изображение Si-НК в матрице  $\text{SiO}_2$ .



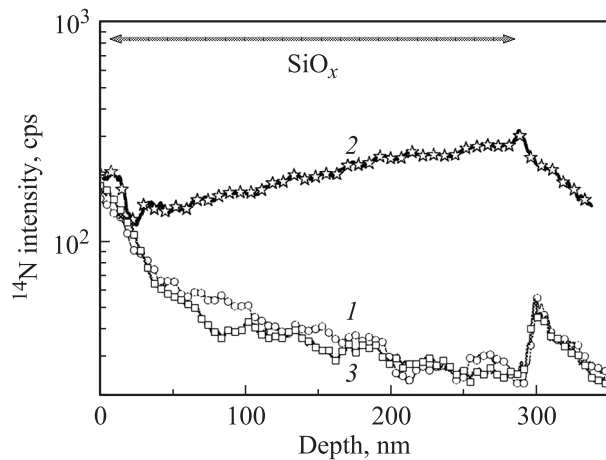
**Рис. 2.** Зависимость интенсивности фотолюминесценции (PL) от длительности НТ отжига в азоте (1) и на воздухе (2).



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции (PL) пленок  $\text{SiO}_{1.5}$  после ВТ отжига ( $1150^{\circ}\text{C}$ , Ar, 20 мин) (1, 2, 3) и последующей НТ обработки ( $450^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{N}_2 + \text{O}_2$ , 2 ч) (1L, 2L, 3L) в первом (1, 1L), втором (2, 2L) и третьем (3, 3L) циклах отжига.

и выходит на насыщение при длительности отжига  $\sim 1$  ч (кривая 1).

На рис. 3 представлены результаты измерения спектров ФЛ при проведении последовательных циклов отжига ( $1150^{\circ}\text{C}$ , Ar, 20 мин) + ( $450^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{N}_2 + \text{O}_2$ , 2 ч). После первого цикла отжига (ВТ + НТ) наблюдается широкая полоса ФЛ с максимумом при 800 нм (кривая 1L). Высокотемпературный отжиг образцов во втором цикле уменьшает интенсивность ФЛ до исходного уровня, при этом изменяется форма спектра: уменьшается интенсивность коротковолновой составляющей полосы ФЛ (в области 700 нм) (кривая 2). Последующий низкотемпературный отжиг в рамках второго цикла приводит к увеличению интенсивности ФЛ и уширению полосы в длинноволновую область спектра (кривая 2L). Такая цикличность изменения интенсивности ФЛ наблюдалась при 3-кратном повторении отжига, при этом интенсивность ФЛ после каждого низкотемпературного отжига



**Рис. 4.** Распределение азота в пленке на разных этапах последовательных отжига: 1 — (1150°C, Ar, 20 мин); 2 — (1150°C, Ar, 20 мин) + (450°C, N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, 2 ч); 3 — (1150°C, Ar, 20 мин) + (450°C, N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, 2 ч) + (1150°C, Ar, 20 мин).

несколько увеличивается, а полоса ФЛ уширяется в длинноволновую область (кривая 3L).

На рис. 4 приведены результаты послойного анализа состава на различных этапах последовательных отжига пленок SiO<sub>1.5</sub>: I — (1150°C, Ar, 20 мин); II — (1150°C, Ar, 20 мин) + (450°C, N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, 2 ч); III — (1150°C, Ar, 20 мин) + (450°C, N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, 2 ч) + (1150°C, Ar, 20 мин). После формирующего ВТ отжига в атмосфере Ar концентрация азота в пленке незначительна (кривая 1). Наблюдается увеличение концентрации азота на границе раздела пленка–подложка, что связано с его свойством накапливаться на интерфейсе [12]. После НТ отжига в смеси азота и кислорода (II) концентрация азота в пленке существенно увеличивается (кривая 2). Последующий ВТ отжиг (III) приводит к удалению азота из пленки (кривая 3).

#### 4. Обсуждение результатов

Как показали исследования наших структур методом просвечивающей электронной микроскопии, после высокотемпературного отжига в матрице SiO<sub>2</sub> формируются кластеры монокристаллического кремния с размерами (3 ± 0.4) нм. Эти размеры и концентрация Si-НК оставались неизменными при всех последующих термообработках. Согласно [10], ширина запрещенной зоны в нанокластере такого размера составляет ~ 1.7 эВ. Это дает основание считать, что высокоэнергетическая полоса ФЛ (1.65 эВ) связана с рекомбинацией носителей в нанокластерах. В работе [7] спектральные полосы при 1.7 и 1.5 эВ связывались с формированием кислородно-кремниевых (термодонорных) центров типа NL<sub>8</sub> и NL<sub>10</sub>. В наших экспериментах последующие длительные НТ отжики в вакууме или среде аргона не

приводят к изменению формы и положения спектральных линий ФЛ. Интенсивность ФЛ также не изменяется. Это свидетельствует о том, что структура пленки не изменяется и новые центры ФЛ (типа термодонорных) не формируются, хотя пленки содержат кислород и кремний.

Механизм, обуславливающий полосу при 1.5 эВ, по нашему мнению, связан с рекомбинацией носителей заряда через энергетические уровни на границах раздела Si-НК/SiO<sub>2</sub>. Мы предполагаем, что при низкотемпературных отжигах в смеси азота и кислорода вследствие протекания квазихимических реакций происходит реконструкция границ раздела фаз Si/SiO<sub>2</sub> и формирование энергетических уровней, через которые и происходит излучательная рекомбинация. На границах раздела фаз Si/SiO<sub>2</sub> существуют оборванные валентные связи (P<sub>b</sub>-центры), которые, как показано в [10], являются ответственными за процессы безызлучательной рекомбинации. При отжиге в кислороде или в азоте мы наблюдаем незначительное увеличение интенсивности ФЛ, что, скорее всего, связано с пассивацией этими примесями оборванных связей на границах раздела Si-НК/SiO<sub>2</sub> и ослаблением процессов безызлучательной рекомбинации.

Ситуация радикально изменяется после низкотемпературных отжига в смеси азота и кислорода: интенсивность ФЛ растет в ~ 8 раз, изменяется форма спектра. Следует отметить, что интенсивность полосы ФЛ после низкотемпературных отжига в смеси азота и кислорода зависит от того, в какой среде осуществляется предварительный формирующий ВТ отжиг. Если ВТ отжиг проводился в аргоне, то НТ отжиг приводит к более существенному росту интенсивности ФЛ по сравнению с образцами, отожженными в азоте. Последующий отжиг образцов в водороде при температуре 450°C приводит к большему относительному росту интенсивности ФЛ в образцах, предварительно отожженных в аргоне, по сравнению с образцами, отожженными в азоте. Это свидетельствует о том, что в образцах, отожженных в аргоне, на границах раздела фаз Si/SiO<sub>2</sub> существует большое количество оборванных связей, которые являются центрами безызлучательной рекомбинации. Эти центры пассивируются при отжигах в азоте, как было показано в [9].

При отжигах в смеси азота и кислорода происходит автокаталитический процесс формирования центров фотолюминесценции при участии как несвязанного кислорода, присутствующего в пленке, так и кислорода, который попадает в пленку в результате диффузии из атмосферы отжига. Важным фактором для протекания квазихимических реакций является наличие на границах раздела фаз оборванных связей, представляющих собой центры, с которых начинается реконструкция границ раздела. Если при отжиге в азоте происходит быстрый процесс (рис. 2) пассивации центров безызлучательной рекомбинации путем присоединения азота к оборванным связям на границах раздела нанокластер–матрица, то

при дополнительной диффузии кислорода в процессе отжига идет создание новых центров  $\text{Si}_x\text{NO}_y$  за счет формирования связей Si–O с последующим присоединением к ним азота. Гораздо более медленная (по сравнению с отжигами в азоте) кинетика такого процесса свидетельствует о том, что в формировании фотолюминесцентных центров принимает участие кислород, коэффициент диффузии которого при использованных температурах отжига достаточно низкий. Таким образом, фотолюминесцентную активность имеют центры типа Si–O–N, которые могут быть аналогичными центрам памяти структур  $\text{Si}_3\text{N}_4$ – $\text{SiO}_2$ –Si.

Проведение последовательных циклических отжигов при высокой ( $1150^\circ\text{C}$ ) и низкой ( $450^\circ\text{C}$ ) температурах приводит к созданию рекомбинационно-активных центров на границах раздела фаз и их отжигу, который частично происходит уже при температурах  $> 650^\circ\text{C}$ . По нашему мнению, разрушение фотолюминесцентных центров типа Si–O–N происходит за счет диффузии азота из пленки, что подтверждают профили распределения азота после ВТ отжига (рис. 4). После циклических отжигов происходит уменьшение интенсивности полосы с максимумом при 1.65 эВ и ее сдвиг в длинноволновую область, что может свидетельствовать об увеличении размера кластеров.

Таким образом, результаты данной работы свидетельствуют, что для получения эффективной фотолюминесценции пленок  $\text{SiO}_x$  требуется выполнение следующих условий.

Во-первых, необходимо сформировать пленки с высокой концентрацией нанокластеров Si, встроенных в матрицу  $\text{SiO}_2$ , для получения большой площади границ раздела фаз нанокластер–диэлектрик. Это достигается путем высокотемпературных отжигов. Использование атмосферы азота при этих отжигках увеличивает интенсивность фотолюминесценции за счет пассивации центров безызлучательной рекомбинации.

Во-вторых, требуются низкотемпературные длительные отжиги ( $450^\circ\text{C}$ ,  $> 2$  ч) в смеси азота и кислорода, которые позволяют создать центры Si–O–N с высокой плотностью, имеющие фотолюминесцентную активность. Важным фактором для формирования центров ФЛ является наличие на границах раздела Si–HK/ $\text{SiO}_2$  оборванных связей. Как показали наши исследования, формирование ненасыщенных валентных связей происходит одновременно с формированием нанокластеров кремния при высокотемпературном отжиге в атмосфере аргона.

## 5. Заключение

Проведено исследование влияния высокотемпературных ( $1150^\circ\text{C}$ ) и последующих низкотемпературных ( $450^\circ\text{C}$ ) отжигов структур пленок  $\text{SiO}_{1.5}$  на спектры ФЛ. После ВТ отжига в спектре ФЛ появляется широкая

несимметричная полоса, которую можно аппроксимировать двумя гауссианами с максимумами при длинах волн света  $\lambda_{\text{max}} \approx 750$  нм (1.65 эВ) и 880 нм (1.41 эВ). Коротковолновую полосу мы связываем с рекомбинацией носителей заряда в нанокластерах, а длинноволновую — с рекомбинацией через энергетические состояния на границах раздела Si–HK/ $\text{SiO}_2$ . НТ отжиги в вакууме и среде инертного газа не приводят к изменению спектров фотолюминесценции. Увеличение интенсивности ФЛ наблюдается при НТ отжигках в атмосфере азота, что связано с пассивацией центров безызлучательной рекомбинации. Существенное увеличение интенсивности ФЛ наблюдается при НТ отжигках в смеси кислорода и азота. При этом спектр фотолюминесценции сдвигается в длинноволновую область и имеет форму широкой полосы с максимумом в области 880 нм. Механизмы, ответственные за увеличение интенсивности ФЛ при НТ отжиге в смеси кислорода и азота, связаны с реконструкцией границ раздела Si–HK/ $\text{SiO}_2$  и формированием энергетических состояний, которые участвуют в рекомбинации неравновесных носителей заряда. В квазихимических реакциях создания таких состояний участвуют атомы кислорода и азота. Важным фактором для протекания реакций является наличие ненасыщенных валентных связей на границах раздела Si–HK/ $\text{SiO}_2$ .

Данная работа выполнена при поддержке МОН Украины (грант М/175-2007).

## Список литературы

- [1] L. Dal Negro, J.H. Yi, M. Hiltunen, J. Michel, L.C. Kimerling, S. Hamel, A.J. Williamson, G. Galli, T.-W.F. Chang, V. Sukhovatkin, E.H. Sargent. *J. Experimental Nanoscience*, **1** (1), 29 (2006).
- [2] Б.Н. Романюк, В.Г. Попов, В.П. Мельник, Д.В. Гамов, В.А. Юхимчук, А.С. Оберемок, А.А. Григорьев, И.М. Хацевич, Г.В. Калистый. В сб.: *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, под ред. С.В. Свечникова (Киев, Наук. думка, 2007) вып. 42, с. 96.
- [3] Г.А. Качурин, В.А. Володин, Д.И. Тетельбаум, Д.В. Марин, А.Ф. Лейер, А.К. Гутаковский, А.Г. Черков, А.Н. Михайлов. *ФТП*, **39** (5), 582 (2005).
- [4] N. Dalosso, G. Das, G. Larcheri, G. Mariotto, G. Dalba, L. Pavesi, A. Irrera, F. Priolo, F. Iacona, F. Rocca. *J. Appl. Phys.*, **101**, 113 510 (2007).
- [5] Д.И. Тетельбаум, О.Н. Горшков, В.А. Бурдов, С.А. Трушин, А.Н. Михайлов, Д.М. Гапонова, С.В. Морозов, А.И. Ковалев. *ФТТ*, **46** (1), 21 (2004).
- [6] D. Pacifici, A. Irrera, G. Franzo, M. Miritello, F. Iacona, F. Priolo. *Physica E*, **16**, 33 (2003).
- [7] Xiaochun Wu, A.M. Bittner, K. Kern, Ch. Eggs, S. Veprek. *Appl. Phys. Lett.*, **77** (5), 645 (2000).
- [8] M. Lopez, B. Garrido, C. Garcia, P. Pellegrino, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie. *Appl. Phys. Lett.*, **80** (9), 1637 (2002).
- [9] A.R. Wilkinson, R.G. Elliman. *J. Appl. Phys.*, **96** (7), 4018 (2004).

- [10] S.B. Garrido Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie. *J. Appl. Phys.*, **91** (2), 798 (2002).
- [11] И.М. Купчак, Ю.В. Крюченко, Д.В. Корбутяк, А.В. Саченко, Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, Е.В. Бегун. *ФТП*, **42** (10), 1213 (2008).
- [12] Б.Н. Романюк, В.Г. Попов, Р.И. Марченко, Н.И. Клюй, В.П. Мельник, А.Ю. Прокофьев, А.А. Евтух, Ю.В. Голтвянский, В.В. Андриевский, Д.Н. Москаль, С.И. Фролов. *Укр. физ. журн.*, **38** (4), 589 (1993).

*Редактор Л.В. Шаронова*

## **Influence of low-temperature annealing on the photoluminescence of silicon nanocluster structures**

*B.N. Romanyuk, V.P. Melnik, V.G. Popov, I.M. Khatsevich, A.S. Oberemok*

Institute of Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
03028 Kiev, Ukraine

**Abstract** The results of experimental study of photoluminescence spectra of silicon nanocluster structures obtained after high-temperature (1150°C) annealing of SiO<sub>x</sub> films deposited on Si and subsequent low-temperature annealing at the temperature 450°C in different environments are presented. It is shown that photoluminescence intensity substantially grows after low-temperature annealing, at that a peak effect is observed after annealing in the oxygen–nitrogen mixture. Thus the photoluminescence spectrum shifts to long-wave region and has the form of the wide band with a maximum at ~ 880 nm. Mechanisms in charge of photoluminescence intensity increase at low-temperature annealing in the oxygen–nitrogen mixture are related with reconstruction of Si/SiO<sub>2</sub> interfaces and formation at these interfaces of the energy levels, which take part in recombination of the non-equilibrium charge carriers. In the quasi-chemical reactions of such level creation oxygen and nitrogen atoms take part, and the unsaturated valence bonds at the interfaces between Si-nanoclusters and SiO<sub>2</sub> are initial centers of the reactions.