

# Фотолуминесцентное исследование структурной эволюции аморфных и кристаллических нанокластеров кремния при термическом отжиге слоев субоксида кремния различной стехиометрии

© Д.М. Жигунов<sup>†</sup>, Н.В. Швыдун<sup>+</sup>, А.В. Емельянов<sup>+</sup>, В.Ю. Тимошенко<sup>+</sup>,  
П.К. Кашкаров<sup>+\*</sup>, В.Н. Семиногов<sup>‡</sup>

<sup>+</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (физический факультет),  
119991 Москва, Россия

<sup>\*</sup> Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,  
123182 Москва, Россия

<sup>‡</sup> Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук,  
140700 Шатура, Россия

(Получена 17 августа 2011 г. Принята к печати 12 сентября 2011 г.)

Методом фотолуминесценции изучено влияние стехиометрии тонких пленок субоксида кремния  $\text{SiO}_x$  на процессы формирования и эволюции кремниевых нанокластеров при термическом отжиге. Образцы получены путем термического распыления мишени  $\text{SiO}$  в атмосфере кислорода с последующим осаждением слоя  $\text{SiO}_x$  толщиной 500 нм на подложку из кремния. Морфология и размер кремниевых нанокластеров определялись путем анализа спектров и кинетики фотолуминесценции. Проведено сравнительное исследование люминесцентных свойств тонких слоев  $\text{SiO}_x$  с параметром стехиометрии  $x = 1.10, 1.29, 1.56$  и  $1.68$ , отожженных при различных температурах в диапазоне от 850 до 1200 °С. Изучено влияние температуры отжига, параметра стехиометрии исходной пленки субоксида кремния, а также размеров нанокластеров кремния на времена спада фотолуминесценции.

## 1. Введение

В настоящее время одной из основных тенденций развития оптоэлектроники является поиск возможных путей использования кремния — основного материала современной микроэлектроники. Главной проблемой при этом остается низкая эффективность люминесценции объемного кремния, недостаточная для создания оптоэлектронных элементов интегральных схем — источников и приемников излучения, а также усилителей и лазеров. За последнее десятилетие исследователями, однако, был найден способ, позволяющий использовать кремний в качестве основы для оптоэлектронных приборов. Он заключается в создании нанокристаллов кремния (*c*-Si-NCs), способных эффективно излучать свет при комнатной температуре за счет квантово-размерного эффекта [1]. К наиболее распространенным методам создания светоизлучающих *c*-Si-NCs относятся следующие: получение пористого кремния [2], лазерная абляция [3], плазмохимическое осаждение из газовой фазы пленок нестехиометричного оксида  $\text{SiO}_x$  [4], имплантация в матрицу  $\text{SiO}_2$  ионов  $\text{Si}^+$  [5], резистивное распыление порошка  $\text{SiO}$  в атмосфере кислорода [6] и одновременное магнетронное распыление мишеней  $\text{Si}$ ,  $\text{SiO}_2$  [7]. Значительным усовершенствованием, позволившим осуществлять контроль над размерами образующихся *c*-Si-NCs, стало создание многослойных структур, в которых слои с нанокристаллами кремния разделены слоями диоксида кремния [8–10]. При этом в боль-

шинстве случаев необходимым условием формирования нанокристаллов кремния является последующий отжиг полученных структур, приводящий к самоорганизации и кристаллизации аморфных нанокластеров  $\text{Si}$  (*a*-Si-NCs).

В настоящей работе проведено комплексное исследование фотолуминесцентных свойств как аморфных, так и кристаллических нанокластеров кремния в матрице оксида кремния, полученных путем термического отжига пленок субоксида кремния ( $\text{SiO}_x$ ) с различной стехиометрией. Ранее нами было показано, что при термическом отжиге исходная пленка  $\text{SiO}_x$  трансформируется в матрицу  $\text{SiO}_y$  ( $y > x$ ) с внедренными в нее нанокластерами  $\text{Si}$ , причем начиная с определенных температур отжига параметр  $y$  достигает значения 2, т.е. процесс разделения фаз завершается формированием кремниевых нанокристаллов в матрице  $\text{SiO}_2$  [11]. При изучении процессов кристаллизации *a*-Si-NCs в тонких пленках  $\text{SiO}_x$  и дальнейшего роста образовавшихся *c*-Si-NCs необходимо учитывать влияние различных параметров, таких как содержание кремния в пленке, температура отжига, время отжига и т.д., которые определяют процесс фазового перехода в нанокластерах *a*-Si-NC/*c*-Si-NC. Так, например, было показано, что время отжига незначительно влияет на характеристики образующихся *c*-Si-NCs (их распределение и средний размер), так как при высокотемпературном отжиге, достаточном для полной кристаллизации, формирование *c*-Si-NC происходит уже в первые минуты отжига. В дальнейшем идет „созревание по Оствальду“, которое происходит очень медленно ввиду малости коэффициента диффузии  $\text{Si}$  в  $\text{SiO}_2$  [12]. Не менее важным представляется и

<sup>†</sup> E-mail: dmzhigunov@physics.msu.ru

Параметры исследуемых серий образцов

Номер серии	Параметр стехиометрии $x$	Объемная доля „избыточного“ кремния $V_{Si}$	Размеры $c$ -Si-NCs при $T_{ann} = 1100^\circ\text{C}$ , нм	Размеры $c$ -Si-NCs при $T_{ann} = 1200^\circ\text{C}$ , нм
1	$1.10 \pm 0.06$	$0.26 \pm 0.02$	$4.7 \pm 0.2$	$5.4 \pm 0.2$
2	$1.29 \pm 0.09$	$0.19 \pm 0.03$	$4.0 \pm 0.3$	$5.2 \pm 0.2$
3	$1.56 \pm 0.11$	$0.11 \pm 0.03$	$3.8 \pm 0.3$	$4.7 \pm 0.2$
4	$1.68 \pm 0.11$	$0.08 \pm 0.03$	$2.9 \pm 0.1$	$3.8 \pm 0.3$

определение температуры кристаллизации, при которой происходит упомянутый выше фазовый переход. На сегодняшний день разработан ряд теорий, описывающих зависимость температуры кристаллизации от параметров пленки  $\text{SiO}_x$  и в первую очередь от содержания кремния в пленке [13,14]. Кроме того, существенное влияние на люминесцентные свойства подобных структур (положение и интенсивность пика фотолюминесценции) оказывают средние размеры образующихся  $c$ -Si-NCs [15].

Несмотря на то что процессы кристаллизации  $a$ -Si-NCs в оксидной матрице и роста образовавшихся  $c$ -Si-NCs при термическом отжиге были рассмотрены в ряде работ, как экспериментальных, так и теоретических, в большинстве таких исследований варьировался лишь один из существенных параметров процесса: либо температура отжига, либо содержание кремния в исходной пленке  $\text{SiO}_x$ . Цель данной работы заключается в осуществлении комплексного анализа структурной эволюции аморфных и кристаллических нанокластеров кремния при термическом отжиге слоев субоксида кремния, включающего в себя исследование основных закономерностей данного процесса в зависимости как от стехиометрии исходного слоя  $\text{SiO}_x$  (содержания „избыточного“ кремния), так и от температуры отжига пленок.

## 2. Исследуемые образцы и методика эксперимента

Исследуемые в работе тонкие пленки субоксида кремния  $\text{SiO}_x$  ( $1 < x < 2$ ) были изготовлены путем резистивного распыления порошка монооксида кремния SiO в вакуумной камере напылительной установки Sputter-Coater (Tetra, Германия). Осаждение  $\text{SiO}_x$  происходило в атмосфере кислорода на подложку из кристаллического кремния, температура которой поддерживалась равной  $200^\circ\text{C}$ . Общая толщина пленок составляла 500 нм. Варьирование параметра стехиометрии  $x$  в напыляемых слоях  $\text{SiO}_x$  достигалось изменением давления кислорода в камере в процессе напыления, в результате чего были получены 4 серии образцов с параметром стехиометрии исходной пленки субоксида кремния  $x = 1.10, 1.29, 1.56$  и  $1.68$ . После приготовления различные образцы каждой серии отжигались в трубчатой печи STF 1200 (Garbolite, Англия) в атмосфере азота в течение 1 ч

при температурах  $T_{ann} = 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150$  и  $1200^\circ\text{C}$ .

Определение параметра стехиометрии  $x$  неотожженных пленок  $\text{SiO}_x$  осуществлялось с использованием методов инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии резерфордского обратного рассеяния (ROP). По спектрам поглощения в области  $700\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ , полученным с помощью инфракрасного спектрометра IFS-66v/S (Bruker, Германия), были найдены положения пика поглощения для каждой серии образцов. На основании связи между составом пленок  $\text{SiO}_x$  и положением пика ИК поглощения, полученной экспериментально в работе [16] радиоаналитическим методом, были определены соответствующие значения параметра стехиометрии  $x$  для исследуемых серий образцов. Методом ROP были получены спектры, по которым в дальнейшем также были вычислены значения параметра  $x$  для каждой серии образцов. Конечное значение параметра стехиометрии определялось как среднее от найденных с помощью двух методов величин  $x$ .

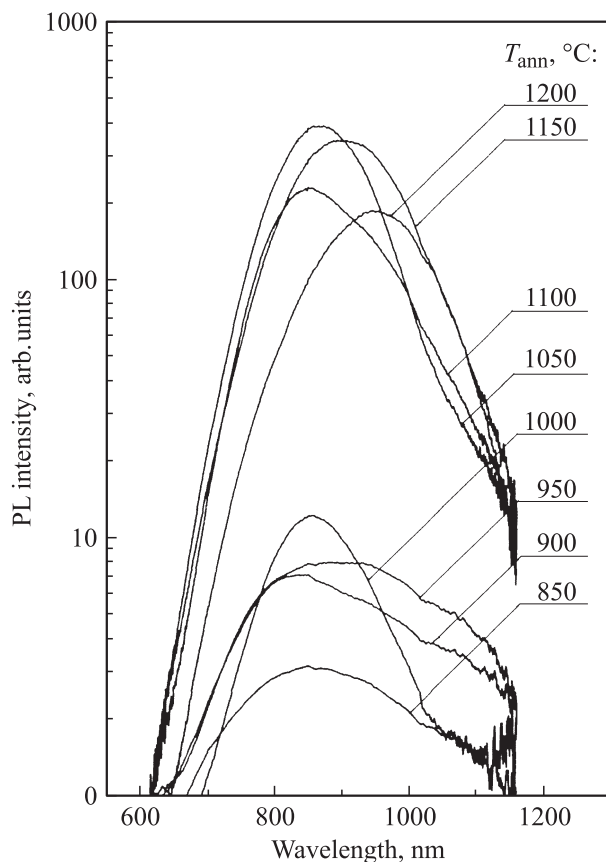
Параметры изготовленных серий образцов представлены в таблице. Для удобства сопоставления с другими литературными данными значение параметра стехиометрии  $x$  исходных пленок  $\text{SiO}_x$  было пересчитано в значение объемной доли  $V_{Si}$  „избыточного“ кремния (способного выделиться в процессе отжига в виде нанокристаллов) с помощью формулы, приведенной в работе [11].

Спектры и кинетика фотолюминесценции (ФЛ) измерялись при возбуждении излучением непрерывного Ar-лазера (длина волны 364 нм, мощность 60 мВт) и импульсного  $\text{N}_2$ -лазера (длина волны 337 нм, длительность импульса 10 нс, энергия в импульсе 40 мкДж, частота повторений 10 Гц) соответственно. Лазерное излучение фокусировалось на образце в пятно диаметром  $\sim 2$  мм. Спектры ФЛ регистрировались с помощью спектрографа MS-3504i (SOLAR III, Белоруссия) и цифровой камеры с ПЗС матрицей (Hamamatsu, Япония). Полученные спектры корректировались с учетом спектрального отклика системы. Кинетика ФЛ была измерена с использованием спектральной системы, состоящей из автоматизированного спектрометра МДР-12 (ЛОМО, Россия), фотоэлектронного умножителя (Hamamatsu, Япония) и запоминающего цифрового осциллографа TDS 3032 (Tektronix, США). Временное разрешение системы ре-

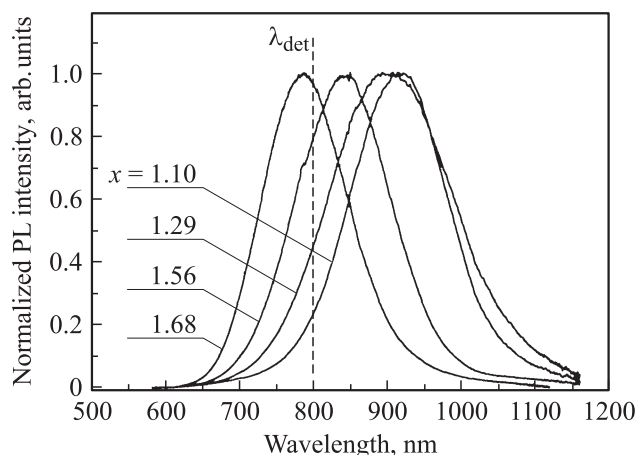
гистрации составляло  $\sim 30$  нс. Все эксперименты проводились на воздухе при температуре 300 К.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры ФЛ для образцов серии 2 ( $x = 1.29$ ), отожженных в интервале температур 850–1200°C. Спектры представляют собой характерную для люминесценции отожженных тонких пленок  $\text{SiO}_x$  полосу свечения в видимой и ближней ИК областях спектра [10]. Анализ приведенных спектров показывает, что начиная с некоторой температуры отжига (для образцов данной серии  $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) происходит существенное изменение вида спектров ФЛ, которое заключается в их заметном сужении, а также резком росте интенсивности ФЛ. Такая модификация спектров ФЛ при увеличении температуры отжига является характерной для образцов всех серий и указывает, очевидно, на трансформацию структуры самих образцов, а именно на кристаллизацию сформировавшихся в результате отжига аморфных нанокластеров кремния и образование массива нанокристаллов Si в матрице  $\text{SiO}_2$ , которые характеризуются более яркой по сравнению с *a*-Si-NCs



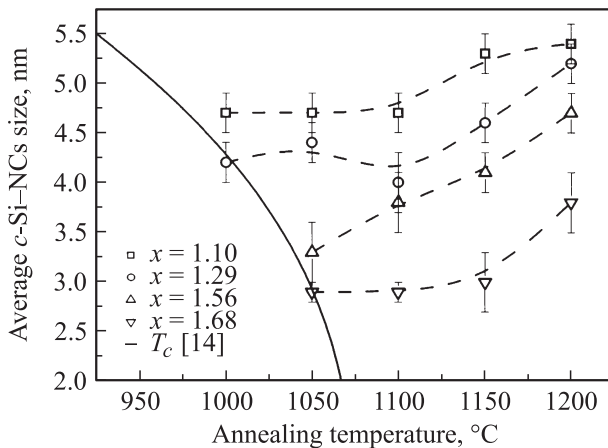
**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции (PL) образцов серии 2 ( $x = 1.29$ ), отожженных в интервале температур  $T_{\text{ann}} = 850\text{--}1200^\circ\text{C}$ .



**Рис. 2.** Нормированные спектры фотолюминесценции (PL) образцов, полученных путем отжига исходных пленок  $\text{SiO}_x$  с различными значениями показателя стехиометрии  $x$  при температуре  $1100^\circ\text{C}$ . Показана длина волны регистрации кинетики фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{det}} = 800$  нм).

люминесценцией в более узком спектральном диапазоне, вызванной излучательной рекомбинацией экситонов [10]. Следовательно, по скачку интенсивности и сужению спектра ФЛ можно приблизительно определить температуру кристаллизации *a*-Si-NCs при различных значениях параметра стехиометрии исходной пленки  $\text{SiO}_x$ . В результате для образцов серии 1 ( $x = 1.10$ ) и серии 2 ( $x = 1.29$ ) порогом кристаллизации *a*-Si-NCs можно считать температуру  $\sim 1000^\circ\text{C}$ , тогда как для образцов оставшихся двух серий ( $x = 1.56$  и  $1.68$ ) с меньшим содержанием „избыточного“ кремния  $\sim 1050^\circ\text{C}$ . Таким образом, температура кристаллизации аморфных нанокластеров кремния повышается с увеличением параметра стехиометрии (уменьшением содержания „избыточного“ кремния) исходной пленки  $\text{SiO}_x$ .

Нормированные спектры ФЛ образцов, полученных путем отжига исходных пленок  $\text{SiO}_x$  с различными значениями показателя стехиометрии  $x$  при температуре  $1100^\circ\text{C}$ , представлены на рис. 2. Как было показано выше, данная температура отжига является достаточной для формирования *c*-Si-NCs при любых исследуемых нами значениях  $x$ . Наблюдаемое на рис. 2 „красное“ смещение максимума спектра ФЛ при уменьшении параметра  $x$ , очевидно, указывает на рост среднего размера образующихся нанокристаллов кремния [15]. Подобная зависимость положения максимума спектра ФЛ от стехиометрии слоя  $\text{SiO}_x$  является характерной и повторяется для более высоких температур отжига образцов, что позволяет сделать вывод о прямом влиянии содержания „избыточного“ кремния в пленке исходного субоксида кремния на средний размер образующихся *c*-Si-NCs. Для оценки размеров нанокристаллов кремния, образующихся в образцах в процессе высокотемпературного отжига, нами были использованы результаты работы [15], в которой представлена зависимость среднего

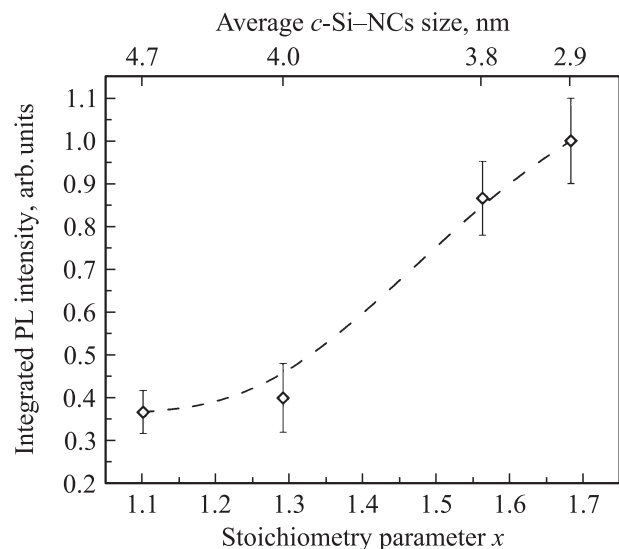


**Рис. 3.** Зависимость средних размеров нанокристаллов кремния от температуры отжига пленок  $\text{SiO}_x$  с различными значениями показателя стехиометрии  $x$ . Сплошная кривая соответствует теоретической зависимости радиуса кристаллизации [14] (параметры модели:  $A = 5.5$  нм,  $T_c = 1075^\circ\text{C}$ ). Штриховые линии проведены для наглядности.

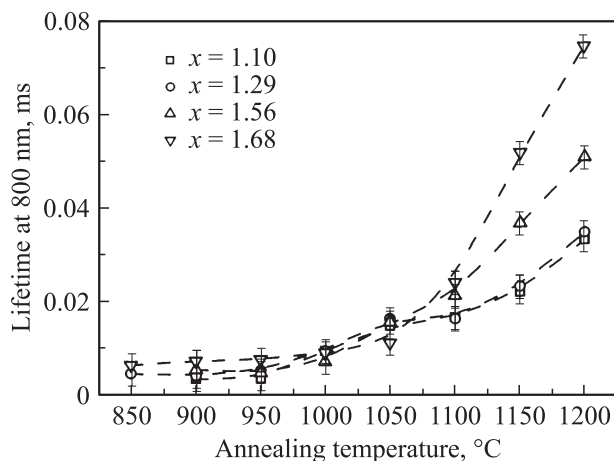
диаметра  $c$ -Si-NCs от положения максимума спектра ФЛ для структур, полученных похожим методом и также отожженных в атмосфере азота для формирования нанокристаллов Si в матрице  $\text{SiO}_2$ . В результате подобного анализа положения максимума спектра ФЛ для исследуемых структур, содержащих  $c$ -Si-NCs (т.е. отожженных при температурах выше  $1000$  или  $1050^\circ\text{C}$  в зависимости от стехиометрии исходной пленки  $\text{SiO}_x$ ), нами была получена зависимость среднего размера нанокристаллов Si в исследуемых образцах от параметра  $x$  при различных температурах отжига (см. рис. 3). Приведенные зависимости наглядно показывают, что при увеличении содержания кремния в пленке  $\text{SiO}_x$  (при уменьшении параметра  $x$ ) средний размер  $c$ -Si-NCs увеличивается. Это объясняется тем, что при большом избытке кремния плотность нановключений кремния высока, что приводит к их более активному взаимодействию в процессе роста и формированию нанокристаллов. Для наглядности средние размеры  $c$ -Si-NCs, образованных в ходе отжига тонких пленок  $\text{SiO}_x$  при температурах  $T_{\text{ann}} = 1100$  и  $1200^\circ\text{C}$ , для каждой из серий образцов занесены в таблицу. Как следует из данных, представленных на рис. 3, минимальная температура отжига, необходимая для формирования кремниевых нанокристаллов из аморфных нанокластеров, увеличивается с уменьшением их средних размеров (следовательно, с уменьшением содержания „избыточного“ кремния в исходной пленке  $\text{SiO}_x$ ). Этот результат хорошо согласуется с имеющимися в литературе расчетами „радиуса кристаллизации“, что подтверждает нанесенная на рис. 3 теоретическая кривая. Приведенная расчетная зависимость критического радиуса, при превышении которого нанокластеры Si кристаллизуются при заданной температуре отжига, получена с использованием следующих парамет-

ров модели, предложенной в работе [14]:  $A = 5.5$  нм,  $T_c = 1075^\circ\text{C}$  (при этом учитывалось, что в [14] все формулы выводились для среднего радиуса  $c$ -Si-NCs, а в настоящей работе рассматривается средний диаметр нанокластеров). Данная теоретическая кривая делит условно пространство на рис. 3 на области, соответствующие аморфному (ниже кривой) и кристаллическому (выше кривой) фазовым состояниям нанокластеров кремния.

Анализируя приведенные на рис. 3 кривые, следует также отметить характер изменения средних размеров  $c$ -Si-NCs с увеличением температуры отжига образцов с фиксированным параметром стехиометрии  $x$  исходного субоксида кремния, а именно: при относительно небольших температурах отжига средний размер нанокристаллов кремния остается практически постоянным, в то время как при дальнейшем росте  $T_{\text{ann}}$  наблюдается существенное укрупнение  $c$ -Si-NCs. Данный факт может быть объяснен в рамках описанной выше температурной зависимости „радиуса кристаллизации“ аморфных нанокластеров Si. Действительно, как было показано, для кристаллизации более крупных  $a$ -Si-NCs требуется более низкая температура отжига. Учитывая существующую дисперсию размеров нанокластеров в пленке, можно сделать вывод, что при относительно небольших  $T_{\text{ann}}$  кристаллизуются сначала более крупные из сформированных  $a$ -Si-NCs и лишь с увеличением  $T_{\text{ann}}$  более мелкие, и это в результате приводит к уменьшению среднего размера  $c$ -Si-NCs. Параллельно с этим с ростом температуры отжига увеличивается коэффициент диффузии кремния в матрице  $\text{SiO}_2$ , а с ним и все большую роль начинает играть процесс коалесценции, что приводит к росту среднего размера  $c$ -



**Рис. 4.** Зависимость интегральной интенсивности фотолюминесценции (PL) образцов с нанокристаллами кремния от параметра стехиометрии исходной пленки  $\text{SiO}_x$  и от среднего размера  $c$ -Si-NCs (температура отжига  $1100^\circ\text{C}$ ). Штриховая линия проведена для наглядности.



**Рис. 5.** Зависимость среднего времени жизни ФЛ аморфных и кристаллических нанокластеров кремния от температуры отжига для образцов с различными значениями показателя стехиометрии  $x$  исходной пленки  $\text{SiO}_x$ . Длина волны регистрации кинетики  $\lambda_{\text{det}} = 800$  нм. Штриховые линии проведены для наглядности.

$\text{Si-NCs}$  [12]. Таким образом, по-видимому, до достижения температуры полной кристаллизации всех аморфных нанокластеров  $\text{Si}$  в пленке перечисленные выше процессы частично компенсируют друг друга и, следовательно, средний размер нанокристаллов  $\text{Si}$  остается более или менее постоянным. При дальнейшем повышении температуры отжига (после достижения полной кристаллизации  $a\text{-Si-NCs}$ ) он начинает увеличиваться за счет коалесценции.

Наряду с „красным“ смещением положения пика ФЛ также наблюдается существенный спад интенсивности ФЛ при увеличении размеров  $c\text{-Si-NCs}$ . На рис. 4 отображена зависимость интегральной интенсивности люминесценции образцов с нанокристаллами кремния от параметра стехиометрии исходной пленки  $\text{SiO}_x$ , отожженной при температуре  $1100^\circ\text{C}$ . Для наглядности на верхней оси абсцисс приведены соответствующие значения средних размеров  $c\text{-Si-NCs}$  в исследуемых пленках. Подобная зависимость является характерной и для более высоких температур отжига, что позволяет сделать вывод о росте интенсивности ФЛ при уменьшении среднего размера нанокристаллов кремния. Этот факт обусловлен тем, что интенсивность ФЛ пропорциональна вероятности излучательной рекомбинации экситонов [4], которая увеличивается с уменьшением размера излучающих  $c\text{-Si-NCs}$  за счет растущего вклада „прямых“ переходов вследствие увеличения неопределенности квазиимпульса носителей заряда.

Зависимость среднего времени жизни ФЛ от температуры отжига образцов представлена на рис. 5. Кинетика ФЛ измерялась на длине волны 800 нм для структур с различным содержанием кремния в исходных слоях  $\text{SiO}_x$ , отожженных при различных температурах, что позволило определить время жизни ФЛ для каждого из

образцов путем аппроксимации кривых спада ФЛ с помощью функции „растянутой“ экспоненты [4]. Как видно из рис. 5, при температурах отжига выше  $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$  происходит заметный рост времени жизни ФЛ, в то время как при более низких температурах отжига оно остается практически неизменным. Подобное увеличение времени жизни ФЛ естественно связать с возникновением  $c\text{-Si-NCs}$ , кинетика затухания люминесценции которых характеризуется большей постоянной времени по сравнению с  $a\text{-Si-NCs}$  [17,18]. Этот вывод хорошо коррелирует с анализом зависимости ширины спектров и интенсивности ФЛ от температуры отжига образцов и в целом подтверждает сделанные выше оценки температуры кристаллизации  $a\text{-Si-NCs}$ . Стоит также отметить, что, несмотря на постоянную длину волны регистрации кинетики ФЛ (что подразумевает детектирование сигнала люминесценции от кремниевых нанокластеров одного и того же размера), для образцов различных серий, отожженных при одинаковых температурах, времена жизни ФЛ существенно различаются в области  $T_{\text{ann}} > 1100^\circ\text{C}$  (см. рис. 5). Таким образом, время жизни ФЛ кремниевых нанокристаллов одного и того же размера оказывается зависимым тем не менее от параметра  $x$ . Для объяснения данного эффекта необходимо вновь принять во внимание вариацию размеров  $c\text{-Si-NCs}$  в пленке и учесть возможность безызлучательной передачи энергии от более мелких нанокристаллов к более крупным вследствие различия в ширинах запрещенных зон. В этом случае, ввиду наличия „красного“ смещения максимума спектра ФЛ при уменьшении параметра  $x$ , одна и та же длина волны регистрации кинетики ФЛ ( $\lambda_{\text{det}} = 800$  нм) будет соответствовать нанокристаллам с различным окружением в образцах с различными значениями параметра  $x$ . Действительно, как следует из рис. 2, для образца с  $x = 1.68$  длина волны, фиксируемая монохроматором, превышает длину волны максимума спектра ФЛ. Следовательно, размер детектируемых при измерении кинетики ФЛ нанокристаллов  $\text{Si}$  будет превышать (при данной температуре отжига) средний размер  $c\text{-Si-NCs}$  в пленке. Это в свою очередь ограничивает возможные каналы безызлучательной передачи энергии от детектируемой группы  $c\text{-Si-NCs}$  к нанокристаллам с большим средним размером (следовательно, с более узкой запрещенной зоной) ввиду относительно небольшого количества последних. В то же время при других значениях параметра стехиометрии  $\lambda_{\text{det}}$  будет тем меньше длины волны максимума спектра ФЛ, чем меньше  $x$  (см. рис. 2). Соответственно при уменьшении параметра стехиометрии исходной пленки  $\text{SiO}_x$  средний размер  $c\text{-Si-NCs}$  в ней будет все более доминировать над размером  $c\text{-Si-NCs}$ , детектируемых при измерении кинетики ФЛ. Это в свою очередь приводит к росту относительного числа нанокристаллов, для которых детектируемая группа нанокристаллов может выступать в роли эффективного донора энергии за счет большей ширины запрещенной зоны. Как следствие, вероятность безызлучательной рекомбинации экситонов для детек-

тируемых *c*-Si-NCs увеличивается, а время жизни ФЛ уменьшается с уменьшением *x*. Эта закономерность и приводит, по-видимому, к наблюдаемой на рис. 5 зависимости среднего времени жизни ФЛ нанокристаллов Si от параметра *x* при высоких температурах отжига.

Заметим, что, согласно приведенным выше рассуждениям, при фиксированном параметре стехиометрии исходной пленки SiO<sub>x</sub> среднее время жизни ФЛ *c*-Si-NCs должно уменьшаться с ростом температуры отжига. Действительно, как следует из рис. 3, в области  $T_{\text{ann}} > 1100^\circ\text{C}$  средний размер нанокристаллов Si начинает расти с увеличением температуры отжига. Следовательно, детектируемая при измерении кинетик ФЛ группа нанокристаллов фиксированного размера будет иметь возможность отдавать все больше энергии вследствие роста числа более крупных нанокристаллов в пленке, и соответствующее среднее время жизни ФЛ должно уменьшаться. Этого, однако, не происходит, и, как видно из рис. 5, наблюдается рост среднего времени жизни ФЛ *c*-Si-NCs с увеличением температуры отжига образцов. Этот факт можно объяснить наличием конкурирующего по отношению к описанному выше более эффективного процесса пассивации дефектов на границе Si/SiO<sub>2</sub> при высоких температурах отжига [19], который и приводит к увеличению среднего времени жизни ФЛ нанокристаллов кремния за счет уменьшения вероятности безызлучательной рекомбинации экситонов. Доминирование этого эффекта с ростом  $T_{\text{ann}}$  над эффектом укрупнения нанокристаллов объясняется, по-видимому, тем, что различие в средних размерах *c*-Si-NCs для образцов одной серии, отожженных при различных температурах, является не таким большим по сравнению с различием в размерах *c*-Si-NCs в пленках с разным содержанием кремния, отожженных при фиксированной температуре (см. рис. 3).

#### 4. Заключение

В ходе работы изготовлены светоизлучающие структуры с аморфными и кристаллическими кремниевыми нанокластерами в матрице оксида кремния. Проведено комплексное исследование фотолюминесцентных свойств образцов, полученных путем термического отжига тонких пленок SiO<sub>x</sub> со значениями параметра стехиометрии  $x = 1.10, 1.29, 1.56$  и  $1.68$  при температурах в интервале от  $850$  до  $1200^\circ\text{C}$ . Определена температура кристаллизации аморфных нанокластеров кремния в зависимости от параметра *x*. Получена зависимость размеров кремниевых нанокристаллов как от температуры отжига, так и от стехиометрии исходной пленки SiO<sub>x</sub>. Обнаружено, что рост средних размеров кристаллических нановключений кремния при увеличении температуры отжига начинается с момента полной кристаллизации аморфных нанокластеров кремния. При более низких температурах отжига средний размер нанокристаллов Si в пленке остается относи-

тельно неизменным ввиду конкуренции двух процессов: уменьшения размеров кристаллизующихся аморфных нанокластеров Si и укрупнения уже образовавшихся кремниевых нанокристаллов. Показано, что с ростом температуры отжига пленок SiO<sub>x</sub> среднее время жизни ФЛ нанокристаллов кремния резко возрастает, что, по-видимому, объясняется пассивацией дефектов на границе Si/SiO<sub>2</sub>. Установлено, что при уменьшении параметра *x* исходной пленки субоксида кремния время жизни ФЛ нанокристаллов Si, детектируемой на длине волны  $800$  нм, уменьшается (при фиксированной температуре отжига образцов). Данный эффект объясняется наличием процесса безызлучательной передачи энергии от более мелких нанокристаллов к более крупным при учете дисперсии их размеров в пленке.

Авторы выражают благодарность П.Н. Черных (НИИЯФ МГУ) за проведенные эксперименты по POP.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП МГУ им. М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-02-01342-а).

#### Список литературы

- [1] P.M. Fauchet. *Mater. Today*, **8**, 26 (2005).
- [2] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 909 (1997).
- [3] I. Umez, K. Shibata, S. Yamaguchi, A. Sugimura, Yu. Yamada, T. Yoshida. *J. Appl. Phys.*, **84**, 6448 (1998).
- [4] F. Iacona, C. Bongiorno, C. Spinella, S. Boninelli, F. Priolo. *J. Appl. Phys.*, **95**, 3723 (2004).
- [5] M. Lopez, B. Garrido, C. Bonafos, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, A. Claverie. *Nucl. Instrum. Meth. A*, **178**, 89 (2001).
- [6] U. Kahler, H. Hofmeister. *Appl. Phys. A*, **74**, 13 (2002).
- [7] R.K. Soni, L.F. Fonseca, O. Resto, M. Buzaiianu, S.Z. Weisz. *J. Luminesc.*, **83–84**, 187 (1999).
- [8] X. Portier, C. Ternon, F. Gourbilleau, C. Dufour, R. Rizk. *Physica E*, **16**, 439 (2003).
- [9] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Blasing. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 661 (2002).
- [10] L.X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, M. Zacharias. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4248 (2002).
- [11] В.Н. Семиногов, В.И. Соколов, В.Н. Глебов, А.М. Малютин, Е.В. Троицкая, С.И. Молчанова, А.С. Ахманов, В.Я. Панченко, В.Ю. Тимошенко, Д.М. Жигунов, П.А. Форш, О.А. Шальгина, Н.Е. Маслова, С.С. Абрамчук, П.К. Кашкаров. *Динамика сложных систем*, **2** (3), 3 (2009).
- [12] B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, C. Garcia, P. Pellegrino, R. Ferre, J.A. Moreno, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie, J. de la Torre, A. Souifi. *Nucl. Instrum. Meth. B*, **213** (2004).
- [13] M. Zacharias, P. Streitenberger. *Phys. Rev. B*, **62**, 8391 (2000).
- [14] В.И. Емельянов, В.Н. Семиногов. *Письма ЖТФ*, **32** (24), 18 (2006).
- [15] S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi. *Phys. Rev. B*, **62**, 16820 (2000).

- [16] M. Nakamura, Y. Mochizuki, K. Usami, Y. Itoch, T. Nozaki. Sol. St. Commun., **50**, 1079 (1984).
- [17] *Аморфные полупроводники*, пер. с англ. под ред. М. Бродски (М., Мир, 1982).
- [18] C. Garcia, B. Garrido, P. Pellegrino, R. Ferre, J.A. Moreno, J.R. Morante, L. Pavesi, M. Cazzanelli. Appl. Phys. Lett., **82**, 1595 (2003).
- [19] L. Tsybeskov, K.D. Hirschman, S.P. Duttagupta, M. Zacharias, P.M. Fauchet, J.P. McCaffrey, D.J. Lochwood. Appl. Phys. Lett., **72** (1), 43 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

### Photoluminescence study of structural evolution of amorphous and crystalline silicon nanoclusters under thermal annealing of silicon suboxide films with different stoichiometry

D.M. Zhigunov<sup>+</sup>, N.V. Shvydun<sup>+</sup>, A.V. Emelyanov<sup>+</sup>, V.Yu. Timoshenko<sup>+</sup>, P.K. Kashkarov<sup>+\*</sup>, V.N. Seminogov<sup>≠</sup>

<sup>+</sup>M.V. Lomonosov Moscow State University (Physics Department), 119991 Moscow, Russia

\* National Research Centre „Kurchatov Institute“, 123182 Moscow, Russia

<sup>≠</sup>Institute of Laser and Information Technologies, Russian Academy of Sciences, 140700 Shatura, Russia

**Abstract** Influence of the stoichiometry of silicon suboxide ( $\text{SiO}_x$ ) thin films on the formation and evolution of silicon nanoclusters during thermal annealing was studied by photoluminescence method. Samples were obtained by thermal sputtering of  $\text{SiO}$  powder in an oxygen atmosphere and subsequent deposition of  $\text{SiO}_x$  film of 500 nm thickness on a silicon substrate. Determination of silicon nanoclusters morphology and size was performed by analyzing both spectra and kinetics of photoluminescence. Comparative study of luminescent properties of  $\text{SiO}_x$  thin layers with the values of the stoichiometry parameter  $x = 1.10, 1.29, 1.56$  and  $1.68$ , annealed at different temperatures in the range from 850 to 1200°C was carried out. Influence of annealing temperature, stoichiometry of the initial silicon suboxide film, as well as silicon nanoclusters size on their photoluminescence lifetime was studied.