

06.3;07;12

©1994

ИССЛЕДОВАНИЕ ВИДИМОЙ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИЗ ТОНКИХ ПЛЕНOK SiO_x , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

*Ф.Н. Тимофеев, А.Айдинли, Ш.Сюзар, Р.Эллиолтиоглы,
М.Гюре, К.Тюркоглы, В.Н.Михайлов, И.Н.Тимофеев*

В последнее время появилось значительное количество публикаций, посвященных исследованию фотолюминесценции (ФЛ) в видимом диапазоне длин волн из непрямозонных материалов, содержащих кремний в виде наноразмерных кристаллитов — пористый кремний [1,2], кластеры кремния в матрице SiO_2 [3,4] и т. д. Двуокись кремния-кремний являются естественной и достаточно хорошей гетеропарой, что позволяет надеяться на эффективную локализацию волновых функций носителей заряда в “квантовых точках” из Si, помещенных в матрицу SiO_2 . Плазмохимическое осаждение (ПХО), а также различные модификации этой технологии являются одним из наиболее гибких и простых методов, позволяющих получать на поверхности различных материалов планарные пленки субокислов кремния (в частности, SiO_2) с различной стехиометрией [5] при пониженной температуре роста [6]. В данной работе мы приводим результаты исследования люминесцентных свойств пленок SiO_x , полученных методом ПХО при температуре осаждения 100°C , и влияние на них последующего фотонного отжига пленок в атмосфере аргона.

Пленки SiO_x толщиной 70–1000 нм выращивались на поверхности $p\text{-Si}(100)$ и $n^+\text{-GaAs}(100)$ подложек методом ПХО (PECVD) на установке Plasmalad μP из газов: чистый N_2O и смесь $\text{SiH}_4(2\%)+\text{Ar}(98\%)$. Циклы нанесения пленок проводились при давлении в рабочей камере 1.0 Тор, мощности ВЧ генератора 7 Вт, температуре подложкодержателя 100°C и различной величине газового потока N_2O (0–900 $\text{см}^3/\text{мин}$). Величина газового потока смеси силана с аргоном во всех экспериментах была постоянной (180 $\text{см}^3/\text{мин}$). Скорость роста пленок определялась из измерений их толщины с помощью профилометра “Dectak” (либо оптическим способом на установке “NanoSpec/AFT”) и известного времени выра-

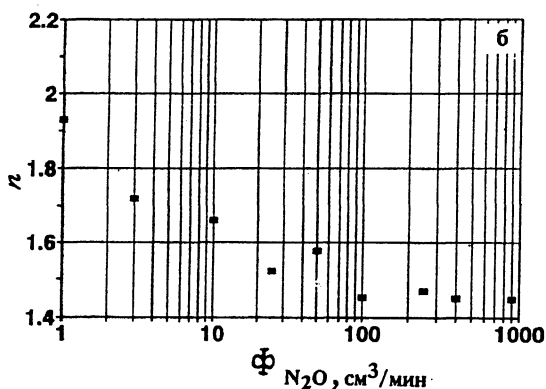
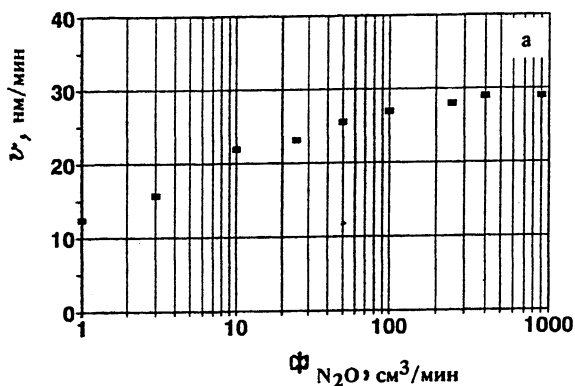


Рис. 1. Зависимости: *a* — скорости роста, *б* — показателя преломления пленок SiO_x от величины газового потока N_2O . Пленки выращены методом ПХО при $T = 100^\circ C$, $P = 1.0$ Тор, постоянном потоке смеси газов (2%) $SiH_4 + Ar(98\%)$ $180\text{ см}^3/\text{мин}$ и мощности ВЧ разряда 7 Вт.

щивания. На рис. 1, *a* приведена зависимость скорости роста пленок SiO_x на подложке $p\text{-Si}(100)$ от величины газового потока N_2O . Видно, что увеличение парциального давления кислорода в камере (при увеличении газового потока N_2O) приводит к увеличению скорости роста пленок. На рис. 1, *б* показана зависимость показателя преломления пленок SiO_x от величины газового потока N_2O . Пленки, выращенные при максимальном потоке N_2O соответствуют совершенной двуокиси кремния (что подтверждается исследованием их инфракрасных спектров поглощения и скорости химического травления). Как это и ожидалось, уменьшение содержания ионов кислорода в камере при уменьшении газового потока N_2O приводит к увеличению показателя преломления пленок за счет увеличения концентрации в них кремния

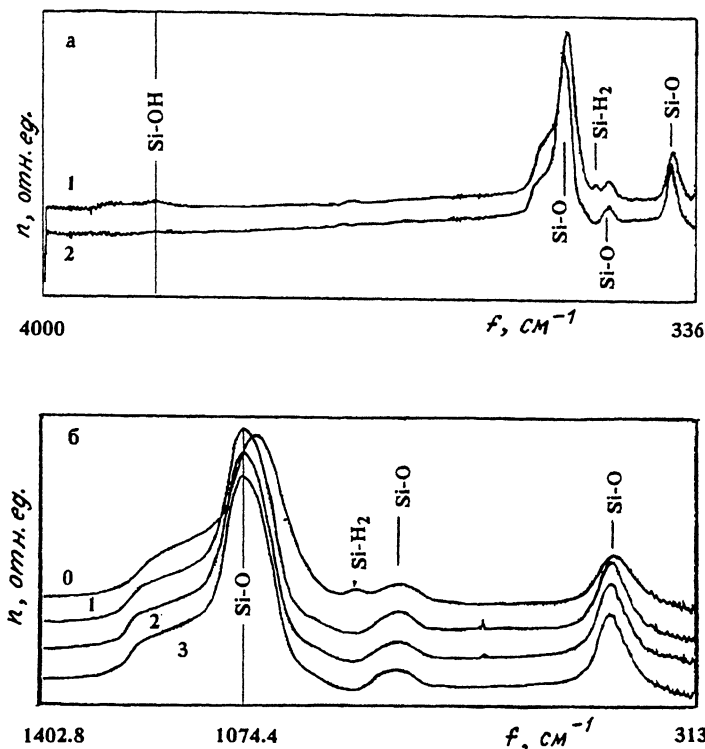


Рис. 2. Спектры ИК поглощения пленок SiO_x , полученных при газовом потоке N_2O .

a — $10 \text{ см}^3/\text{мин}$: 1 — сразу после выращивания, 2 — после 5-минутного фотонного отжига в атмосфере Ag при температуре 750°C ; *b* — $50 \text{ см}^3/\text{мин}$: 0 — сразу после выращивания, 1-3 — после отжига в Ag при 750°C в течение 1.5 и 10 мин соответственно.

Пленки выращены методом ПХО на Si подложке при $T = 100^\circ\text{C}$, $P = 1.0 \text{ Тор}$, ВЧ мощности 7 Вт, при газовом потоке $(2\%)\text{SiH}_4 + \text{Ar}(98\%) 180 \text{ см}^3/\text{мин}$.

($x < 2$). Избыточный кремний в матрице стекла при определенных условиях имеет тенденцию к образованию кластеров, что было продемонстрировано, например, в работе [4]. Исследования инфракрасных спектров поглощения пленок SiO_x ($x < 2$), проведенные в диапазоне $200\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра (ИКФС) "Bomem" с разрешением 2 см^{-1} и усреднением по 100 сканированиям, показали наличие в пленках кремния, частично связанного с кислородом (высокочастотное "плечо" у основного пика поглощения Si-O связи 1065 см^{-1} , рис. 2, а,

кривая 1). Величина этого "плеча" увеличивалась в спектрах поглощения пленок, выращенных при малом потоке газа N_2O , что сопровождалось некоторым уширением пиков поглощения Si-O связи ($1065, 820, 460 \text{ см}^{-1}$). Отметим, что в спектрах ИК поглощения исследуемых пленок мы обнаружили очень слабые полосы, соответствующие наличию химических связей Si-O-H ($3300-3600 \text{ см}^{-1}$) и Si-H₂ ($910-920 \text{ см}^{-1}$). Эти слабые полосы практически исчезли после 1-3-минутного отжига пленок в атмосфере аргона (рис. 2,а, кривая 2). На рис. 2,б приведена серия спектров ИК поглощения в пленке SiO_x , выращенной при величине газового потока N_2O $10 \text{ см}^3/\text{мин}$ до (спектр 0) и после фотонного отжига в атмосфере Ag в течение одной (спектр 1), пяти (спектр 2) и десяти (спектр 3) минут. Процесс фотонного отжига привел к существенному уплотнению структуры пленки, которое видно из сдвига положения пика поглощения Si-O связи с 1059 до 1074 см^{-1} , а также сужения пиков поглощения. Интересно отметить, что стабилизация основных структурных изменений в пленке, а также десорбция водорода (исчезновение пика Si-H₂ связи) произошли уже после первой минуты фотонного отжига (рис. 2,б, спектры 0, 1).

Исследование ФЛ свойств пленок SiO_x проводилось при комнатной температуре на стандартной установке, состоящей из Ag^+ лазера, двойного монохроматора и системы регистрации со счетом фотонов. Сигнал ФЛ в образцах возбуждался лазерной линией 476.5 нм . Излучение лазера фокусировалось на образец в виде полосы размером $0.2 \times 10 \text{ мм}$. Все спектры приведены без коррекции на спектральную чувствительность измерительной установки. Проведенные нами исследования фотolumинесценции показали, что практически все выращенные пленки SiO_x излучают свет в видимом диапазоне длин волн, причем уменьшение газового потока N_2O приводит к постепенному смещению максимума полосы люминесценции в красную область, а интенсивность сигнала ФЛ для пленок, выращенных при величине газового потока N_2O $25-150 \text{ см}^3/\text{мин}$, оказалась максимальной и уменьшалась для пленок, полученных при газовом потоке N_2O , отличном от указанных. На рис. 3,а приведен спектр ФЛ пленки SiO_x толщиной около 1000 нм , выращенной на подложке n^+ -GaAs (спектр 1) при описанных выше условиях и величине газового потока N_2O $10 \text{ см}^3/\text{мин}$. Широкая полоса с максимумом около 520 нм соответствует люминесценции из SiO_x , а пик большей интенсивности с максимумом в районе 865 нм связан с ФЛ из GaAs подложки. На рис. 3,а приведен спектр ФЛ этой же пленки SiO_x , но после 5-минутного фотонного отжига при температуре 750°C

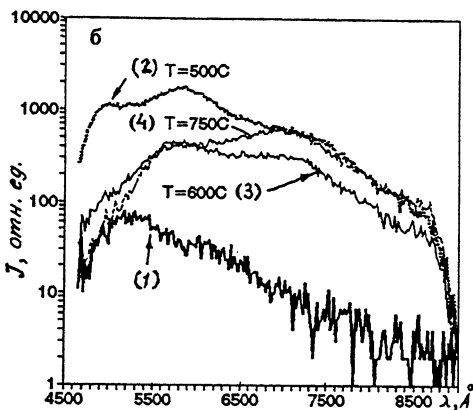
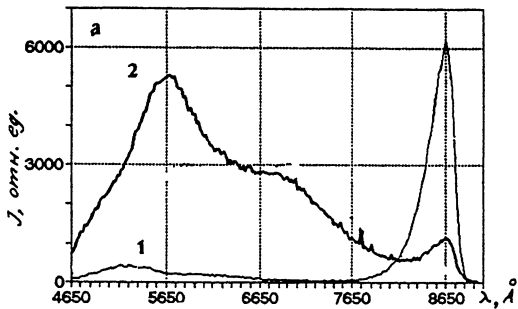


Рис. 3. Спектры ФЛ пленки SiO_x , выращенной методом ПХО на подложках.

a — n^+ -GaAs: 1 — сразу после выращивания, 2 — после 5 мин отжига в Ag при 750°C ; *b* — p -Si: 1 — сразу после выращивания, 2-4 — после отжига в Ag в течение 5 мин при температуре 500, 600 и 750°C соответственно.

(спектр 2) в атмосфере Ag. Видно, что интенсивность полосы, связанной с люминесценцией из SiO_x увеличилась после отжига примерно на порядок, что свидетельствует об увеличении эффективности излучательной рекомбинации в этом материале, в то время как интенсивность полосы люминесценции из GaAs (865 нм) уменьшалась из-за увеличения коэффициента поглощения в пленке SiO_x излучения Ag лазера. Отметим также, что отжиг в Ag привел к сдвигу в красную область спектрального положения максимума полосы ФЛ из пленки SiO_x , а также к появлению заметного длинноволнового "хвоста". Исследования показали, что осцилляции интенсивности в спектре ФЛ SiO_x имеют интерференционную природу.

Рис. 3,б иллюстрирует влияние фотонного отжига в атмосфере Ag на спектры ФЛ пленок SiO_x , выращенных в аналогичных условиях на кремниевой подложке. Максимум спектра ФЛ из неотожженной пленки также находился около 520 нм. Отжиг всех пленок проводился в течение 5 мин. Из рисунка видно, что (как и в случае пленок SiO_x на GaAS) отжиг уже при температуре 500°C приводит к резкому росту интенсивности сигнала фотолюминесценции из SiO_x , а также к сдвигу максимума спектра в красную область и уширению полосы фотолюминесценции за счет роста интенсивности в спектральной области 600–900 нм. Разница в положении максимумов спектров ФЛ для исходной и отожженной при 750°C пленок составила около 180 нм. При увеличении температуры отжига свыше 500°C наблюдается некоторое уменьшение амплитуды интенсивности ФЛ в максимуме спектрального распределения, в то время как интегральный сигнал ФЛ растет вплоть до температуры отжига 800°C. Интересно также отметить, что интегральный сигнал ФЛ в пленках SiO_x , не подвергнутых процедуре фотонного отжига, имел тенденцию к деградации во времени. Эта деградация сигнала ФЛ практически отсутствовала в пленках, подвергнутых фотонному отжигу в атмосфере Ag.

Наблюдаемая фотолюминесценция в видимом диапазоне длин волн из пленок SiO_x , выращенных методом низкотемпературного ПХО, может быть объяснена в рамках модели, подразумевающей наличие в матрице окисла кремния наноразмерных кремниевых кластеров, образующихся в матрице окисла в процессе роста из газовой фазы, обедненной кислородом. Последующий отжиг пленок в атмосфере Ag приводит к частичному “залечиванию” интерфейса Si кластеров с окружающей матрицей окисла Si, а также к рекристаллизации структуры нанокластеров. Увеличение температуры фотонного отжига приводит, с одной стороны, к увеличению вероятности процесса объединения мелких кластеров в более крупные образования, а с другой стороны, увеличивается вероятность полного окисления и исчезновения мелких кластеров Si. Таким образом, процесс отжига пленок должен приводить к смещению распределения по размерам нанокластеров в область больших и средних размеров, а также к улучшению структуры и интерфейса отдельных кластеров. Экспериментально наблюдаемые увеличение интенсивности ФЛ и “красный сдвиг” максимума спектрального распределения ФЛ из пленок SiO_x находят объяснения в рамках изложенной модели. Исследования ИК спектров поглощения пленок SiO_x показали отсутствие в их структуре других химических веществ, которые могли бы быть ответственны за наблюдаемую полосу ФЛ в видимом диапазоне. Исследования структуры пленок метода-

ми рентгеновской дифрактометрии показали наличие в них кремниевых нанокластеров, находящихся в упорядоченном виде. Результаты более подробных исследований видимой ФЛ из пленок SiO_x (температурные, временные и структурные) будут опубликованы в отдельной работе.

Авторы признательны Б.В.Егорову, Н.Н.Фалееву, О.А.Лавровой за помощь в проведении исследований пленок.

Список литературы

- [1] *Canham L.T.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. P. 1046–1048.
- [2] *Takagahara T., Takeda K.* // Physical Review B. 1992. V. 46. N 23. P. 15 578–15 581.
- [3] *Osaka Y., Tsunetomo K., Toyomura F., Myoren H., Kohno K.* // Jap. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. P. L365–L366.
- [4] *Shimizu-Iwayama T., Ohshima M., Niimi T., Nakao S., Saitoh K., Fujita T., Itoh N.* // J. Phys. Condens. Matter. 1993. V. 5. P. L375–L380.
- [5] *Adams A.C., Alexander F.B., Capio C.D., Smith T.E.* // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. P. 1545–1549.
- [6] *Fernandez D., Gonzalez P., Pou J., Leon B., Perez-Amor M.* // Applied Surface Science. 1992. V. 54. P. 112–116.

Физико-технический
институт им. А.Ф.Иоффе
Санкт-Петербург
Билкентский университет
Анкара, Турция

Поступило в Редакцию
30 апреля 1994 г.