

Формирование нанокристаллов кремния в многослойных нанопериодических структурах $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$ по данным синхротронных исследований и фотолюминесценции

© С.Ю. Турищев[†], В.А. Терехов⁺, Д.А. Коюда⁺, Д.Е. Спирин⁺, Е.В. Паринаова⁺, Д.Н. Нестеров⁺, Д.А. Грачев^{*}, И.А. Карбанова^{*}, А.В. Ершов^{*}, А.И. Машин^{*}, Э.П. Домашевская⁺

⁺ Воронежский государственный университет, 394006 Воронеж, Россия

^{*} Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 22 апреля 2014 г. Принята к печати 12 мая 2014 г.)

Представлены результаты исследования методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (*X-ray absorption near edge structure spectroscopy technique*, XANES) с использованием синхротронного излучения многослойных нанопериодических структур (МНС) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$, отожженных при температурах 500–1100°C. По данным XANES, обнаружена модификация структур под действием высокотемпературного (~1100°C) отжига, объясняемая формированием нанокристаллов кремния в глубинных слоях. При этом наноструктуры характеризовались интенсивной размерно-зависимой фотолюминесценцией в области энергий ~ (1.4–1.52) эВ.

1. Введение

В 1990 г. было обнаружено, что наноструктурированный, в частности пористый, кремний даже при комнатной температуре обладает способностью излучать в видимой области спектра [1]. Наблюдение эффективной люминесценции вызвало колоссальный интерес к управлению запрещенной зоной и излучательной способностью непрямозонного кремния. Это связано в первую очередь с перспективами, которые открывает создание источников света, получаемых путем наноструктурирования непрямозонного кремния, в плане разработки оптоэлектронных устройств в рамках кремниевых технологий [2]. Поскольку электронные и оптические свойства подобных структур напрямую зависят от размеров нанокристаллов Si (*nc-Si*), то управление их размерами является ключевым для получения необходимых свойств наноструктур. По этой причине исследование структур, включающих периодические массивы нанокристаллов Si (*nc-Si*), вызывает большой научный и практический интерес. Вопрос о получении массивов *nc-Si* является достаточно сложной технологической задачей, которая сопряжена с формированием наночастиц кремния с заданными геометрическими размерами.

Одним из направлений формирования нанокристаллов кремния с заранее заданными размерами является создание многослойных нанопериодических структур (МНС) с фиксированными толщинами нанослоев, содержащих *nc-Si*, которые в свою очередь расположены между нанослоями другого материала (например, Al_2O_3) [3–5]. В качестве слоев, содержащих нанокристаллы кремния, могут быть использованы нанослои субоксида кремния (SiO_x). В условиях термического отжига они распадаются на элементарный кремний и диоксид кремния в

соответствии с реакцией диспропорционирования [3–5]. Процесс формирования *nc-Si* в таких структурах, а также размер образующихся нанокристаллов определяются прежде всего методом и условиями получения образцов, например, толщиной нанослоя SiO_x и температурой отжига структур. Для исследования особенностей процесса формирования многослойных наноструктур и влияния высокотемпературного отжига принципиально важно применять неразрушающие методы, которые были бы чувствительны к составу и структуре образцов.

В работе представлены исследования методом спектроскопии ближней тонкой структуры Si *K*-края рентгеновского поглощения (XANES *X-ray absorption near edge structure*), чувствительным к локальному окружению атомов заданного сорта (в данном случае кремния) в многослойных нанопериодических структурах $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$. Кроме того исследуются спектры фотолюминесценции данных структур в зависимости от температуры отжига.

В более ранних XANES-исследованиях МНС $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$ в области Si $L_{2,3}$ -края поглощения [6,7] при глубине информативного слоя в 5 нм не было однозначно установлено образования массивов нанокристаллов, хотя структуры и обладали фотолюминесценцией в области 1.4–1.52 эВ. Поэтому проведено исследование более глубоких (~65 нм) слоев МНС методом спектроскопии XANES в области *K*-края поглощения кремния.

2. Методика эксперимента

Аморфные МНС $\text{Al}_2\text{O}_3/a\text{-SiO}_x$ были осаждены на подложки из кремния КДБ-12 (100) методом поочередного вакуумного испарения соответствующих исходных мате-

[†] E-mail: tsu@phys.vsu.ru

Геометрические параметры исходных образцов МНС $\text{Al}_2\text{O}_3/a\text{-SiO}_x$

Обозначение (отношение толщин слоев)	Число слоев	Толщина диэлектрика, нм	Толщина $a\text{-SiO}_x$, нм	Общая толщина МНС, нм
5/4	18	5	4	80 ± 15
5/7	18	5	7	105 ± 15
5/11	18	5	11	140 ± 15

риалов из двух независимых источников при условиях, детально описанных в работе [5]. Слои $a\text{-SiO}_x$ формировались испарением SiO -порошка (марки ХЧ) из эффузионного источника, а слои Al_2O_3 — электронно-лучевым испарением поликристаллического корунда (поликор ВК-100-1). Температура подложки в процессе напыления поддерживалась равной $(150 \pm 10)^\circ\text{C}$. Толщина слоев Al_2O_3 для всех образцов этой партии была одинаковой и составляла 5 нм, но МНС различались толщиной слоев $a\text{-SiO}_x$, которая составляла 4, 7 и 11 нм. Число периодов во всех МНС было равным 9. Во всех случаях первым на подложку наносился слой субоксида кремния, затем Al_2O_3 , следующим $a\text{-SiO}_x$ и т.д., верхним был слой Al_2O_3 . В таблице представлены параметры экспериментально полученных образцов. Напыленные образцы МНС разделялись на чипы, каждый из которых был отожжен при температуре 500, 700, 900 или 1100°C в атмосфере осушенного азота в течение 2 ч с целью формирования массивов нанокристаллов и (или) нанокластеров кремния как результат реакции диспропорционирования: $2\text{SiO}_x \rightarrow x\text{SiO}_2 + (2-x)\text{Si}$, что и наблюдалось авторами [4,8].

Экспериментальные рентгеновские спектры XANES вблизи K -края поглощения кремния были получены на канале ДСМ синхротрона SRC (synchrotron radiation center) Университета Висконсин–Мэдисон, г. Стоутон, США. Согласно работе [9], глубина информативного слоя при получении указанных спектров составляет ~ 65 нм. Вакуум в экспериментальной камере спектрометра был на уровне остаточного давления $\sim 10^{-8}$ Торр, аппаратное уширение ~ 1 эВ.

Согласно [10], спектр тонкой структуры края рентгеновского поглощения в мягкой области спектра можно получить путем регистрации полного квантового выхода электронов (ТЕУ, total electron yield) внешнего рентгеновского фотоэффекта. Методически, в режиме ТЕУ фото- и оже-электроны регистрируются при помощи канального умножителя либо, как в нашем случае, измеряется ток, возникающий при компенсации выхода электронов с поверхности образца.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись в диапазоне длин волн $\lambda = 350\text{--}900$ нм (энергий $\sim 3.54\text{--}1.37$ эВ) при возбуждении импульсным азотным лазером (длина волны $\lambda_{\text{ex}} = 337$ нм, частота повторения импульсов ~ 26 Гц, длительность ~ 10 нс, энергия накачки в импульсе ~ 30 мкДж). Сигнал ФЛ детектировался фотоэлектронным умножителем ФЭУ-62 с исполь-

зованием решеточного монохроматора SP-150 (Stanford Research Systems). Все измерения были выполнены при комнатной температуре в одинаковых условиях.

3. Результаты и их обсуждение

Для корректного анализа результатов XANES-спектроскопии многослойных нанопериодических структур $\text{Al}_2\text{O}_3/a\text{-SiO}_x$ первоначально рассмотрим Si K -спектры эталонных образцов, т.е. образцов отдельных материалов, составлявших МНС или ожидаемых по структурному и химическому строению кремниевых фаз после проведенных отжигов. На рис. 1 приведены эти спектры

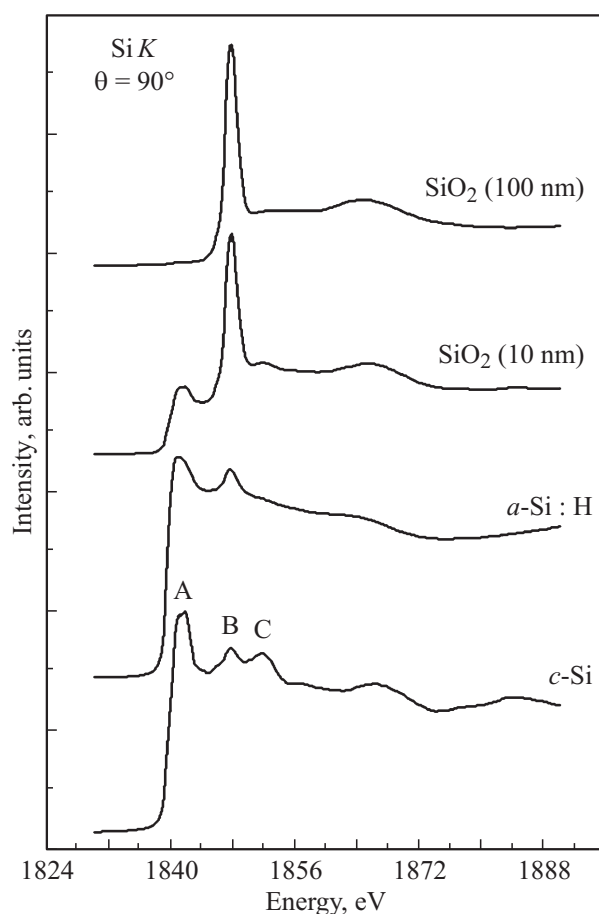


Рис. 1. Si K -спектры XANES эталонных образцов $c\text{-Si}$, $a\text{-Si:H}$, термических пленок SiO_2 .

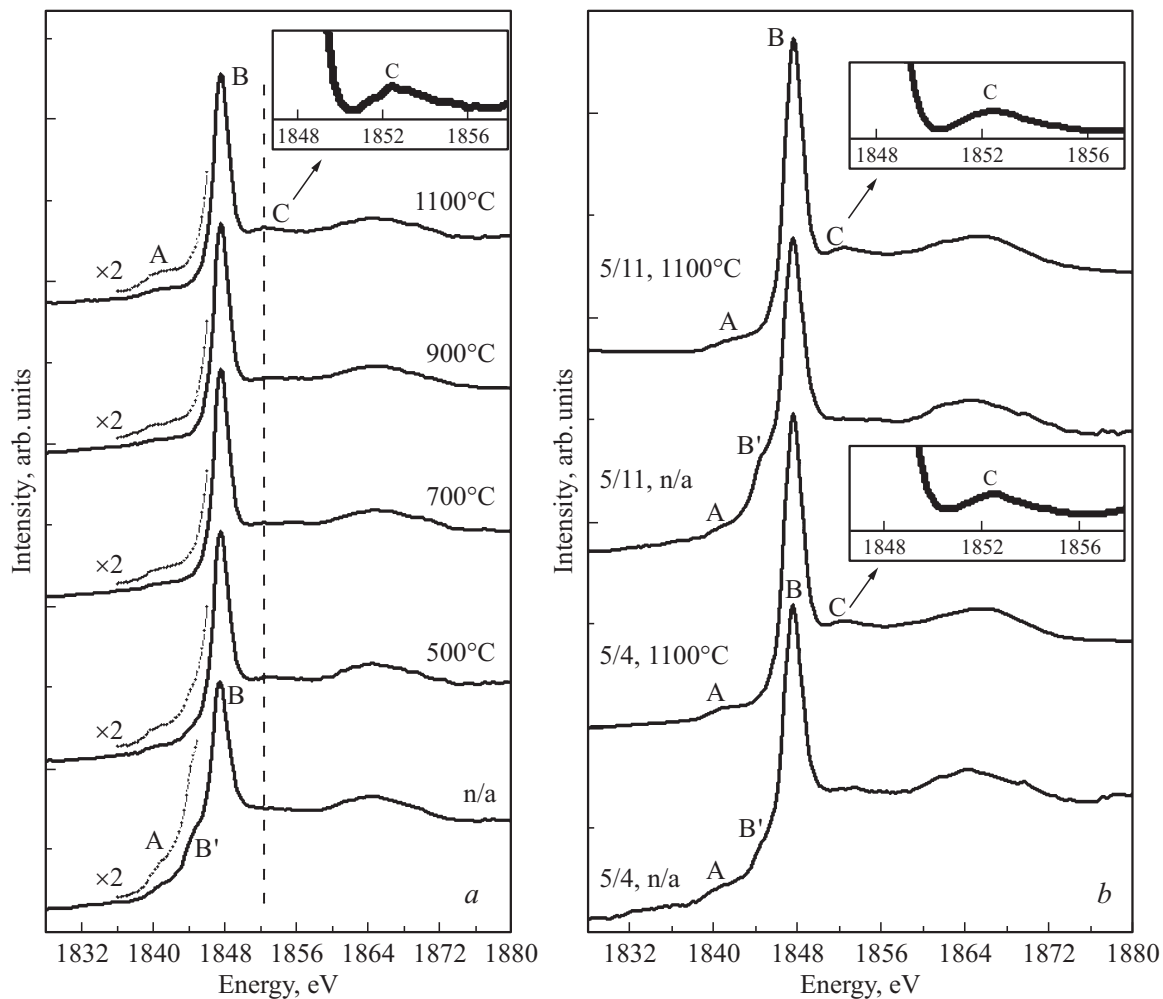


Рис. 2. Si *K*-спектры XANES МНС $\text{Al}_2\text{O}_3/a\text{-SiO}_x$, исходных (n/a) и отожженных. *a* — структура 5/7, температуры отжига указаны. *b* — структуры 5/11 и 5/4, температура отжига 1100°C. На вставках — полоса С в увеличенном масштабе.

для монокристаллического кремния (*c*-Si), аморфного кремния (*a*-Si) и термически выращенных пленок SiO_2 разной толщины (10–100 нм) на пластинах *c*-Si.

Пик поглощения главного *K*-края элементарного кремния (максимум А) в спектрах XANES (TEY) соответствует энергии ~ 1842 эВ, тогда как главный максимум *K*-края поглощения SiO_2 (максимум В) значительно сдвинут в сторону больших энергий и соответствует ~ 1848 эВ. Эта разница в ~ 6 эВ соответствует большей ширине запрещенной зоны SiO_2 . Наличие заметного пика поглощения при 1848 эВ во всех спектрах XANES кристаллического и аморфного кремния вызвано наличием естественного оксида на поверхности кремния. При толщине термически выращенного диоксидного слоя 100 нм на пластине *c*-Si (100) мы не наблюдаем в *K*-спектре „просвечивания“ от подложки *c*-Si в виде максимума А. При толщине пленки в 10 нм хорошо наблюдаются пики поглощения *c*-Si (максимум А) и SiO_2 (максимум В). Следующий максимум С с энергией ~ 1852 эВ характерен только для тонкой структуры кристаллического кремния *c*-Si. Такое энергетическое

распределение интенсивности в спектрах XANES эталонных образцов систем на основе кремния позволяет однозначно определить вклад оксида кремния в состав анализируемого слоя поверхности, а также возможность беспорядка в структурной сетке наночастиц кремния, учитывая тот факт, что спектральная особенность С (~ 1852 эВ), обусловленная многочастичным рассеянием на атомах кремния [11], свойственна лишь кристаллическому Si.

Перейдем к рассмотрению Si *K*-спектров XANES экспериментальных многослойных структур. На рис. 2, *a* представлены Si *K*-спектры XANES для образцов с соотношением толщин слоев (в нм) $\text{Al}_2\text{O}_3/a\text{-SiO}_x = 5/7$. На рис. 2, *b* приведены Si *K*-спектры XANES для МНС с другим соотношением толщин слоев для исходных образцов и структур, отожженных при максимальных температурах. Сопоставление экспериментальных данных с энергетическим положением основных спектральных особенностей и распределением их относительной интенсивности для эталонов (рис. 1) позволяет заключить следующее.

Спектры исходных неотожженных образцов МНС (рис. 2, *a* и *b*) включают основной пик при энергиях фотонов ~ 1848 эВ, свойственный диоксиду кремния. Однако заметный пик при энергии 1842 эВ позволяет говорить о наличии элементарного кремния в исследуемых слоях МНС, что находится в согласии с данными [6,7]. Присутствие спектральной особенности В' при энергии ~ 1845 эВ может соответствовать наличию субоксида кремния SiO_x [12,13], образование которого в исходных МНС также отмечалось в [6,7].

При отжигах в диапазоне температур 500–900°C наблюдается присутствие спектральной особенности А, что свидетельствует о наличии элементарного кремния и в отожженных МНС с соотношением толщин слоев 5/7 (рис. 2, *a*), тогда как спектральная особенность В' исчезает. Подобное поведение в спектральном распределении наблюдается для МНС и с другим соотношением толщин слоев, т. е. здесь мы можем говорить о наличии и сохранении элементарного кремния с ростом температуры отжига наноструктур. Тем не менее вплоть до отжига при 900°C спектральной особенности С не наблюдается, что говорит об отсутствии какого-либо упорядочения атомов кремния в МНС.

Анализ Si K-спектров XANES МНС 5/7, отожженных при максимальной температуре в 1100°C, позволяет сделать вывод, что в спектре квантового выхода усиливается интенсивность максимума А и появляется заметная спектральная особенность С при энергии ~ 1852 эВ (рис. 2, *a*, верхний спектр, вставка). Наличие данного пика свидетельствует о формировании фазовых областей из атомов кремния при данной температуре отжига, для которых наблюдается упорядочение, т. е. образование нанокристаллов. Данное предположение подтверждается наличием подобной спектральной особенности в спектре эталонного образца *c*-Si (пик С на рис. 1) и в спектрах МНС с соотношением толщин слоев 5/4 и 5/11, приведенных на вставках к рис. 2, *b*. В то же время все остальные спектральные особенности не претерпевают существенных изменений (рис. 2), что указывает на сохранение основной структуры МНС. Следовательно, анализ Si K-краев поглощения в МНС, отражающих ближний порядок атомов кремния в слое толщиной ~ 65 нм (как минимум 6 пар слоев $\text{Al}_2\text{O}_3/a\text{-SiO}_x$), свидетельствует об образовании нанокристаллов кремния при высокотемпературном отжиге структур (1100°C).

С учетом представленных выше новых данных становится возможным уточнить результаты, полученные нами ранее в работе [6]. Тот факт, что мы не наблюдали формирования нанокристаллов кремния, судя по Si $L_{2,3}$ -краям поглощения при отжиге МНС $\text{Al}_2\text{O}_3/a\text{-SiO}_x$, объясняется именно малостью глубины анализа спектров (~ 5 нм) и наличием верхнего слоя Al_2O_3 на поверхности структур. В результате этого была получена информация о самых верхних слоях с наночастицами кремния, находящимися под закрывающим слоем оксида алюминия, и их поверхностный слой может быть нарушен в результате взаимодействия с покрывающим слоем.

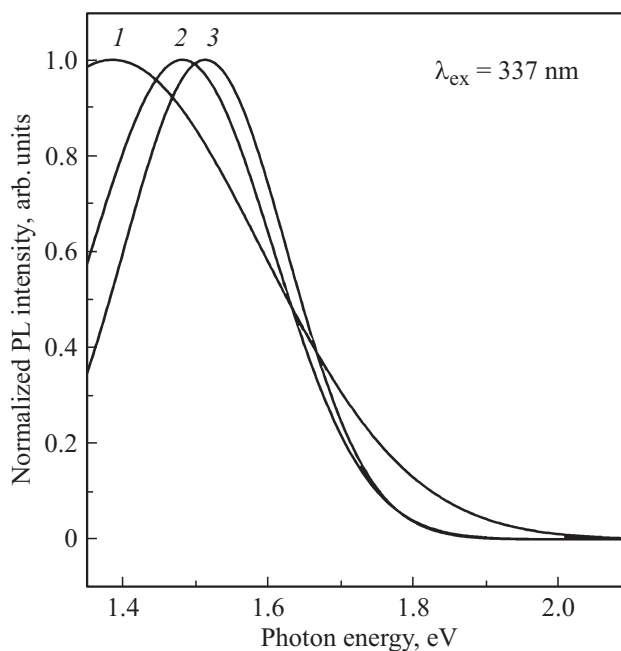


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции (PL) МНС $\text{Al}_2\text{O}_3/a\text{-SiO}_x$, отожженных при 1100°C. Структуры: 1 — 5/11, 2 — 5/7, 3 — 5/4.

Полученный результат хорошо согласуется с данными для МНС $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$ [4,8], $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ [5] или отдельных слоев $a\text{-SiO}_x$ [14], для которых установлено, что слои SiO_x при увеличении температуры отжига в указанном интервале сначала разлагаются на Si и SiO_2 с образованием „кислородо-дефицитных“ центров, затем формируются двумерные кремниевые образования — „нефазовые“ включения кремния, кремниевые аморфные кластеры, а при 1100°C — кристаллические нановключения кремния, что находится в хорошем согласии с данными по XANES, приведенными выше. О формировании нанокристаллов кремния в слоях SiO_x многослойных наноструктур $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x$ свидетельствует и перестройка спектров фотолюминесценции образцов под действием отжига при температурах 500–1100°C [6].

На рис. 3 представлены спектры ФЛ исследуемых МНС, отожженных при температуре 1100°C и имеющих разные соотношения толщин слоев Al_2O_3 и SiO_x при фиксированной толщине слоя оксида алюминия (5 нм). Видно, что уменьшение толщины слоев SiO_x МНС $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$ в последовательности 11, 7 и 4 нм приводит к „синему“ смещению пика ФЛ соответственно от 1.39 к 1.48 и затем к 1.52 эВ, что хорошо согласуется с результатами, полученными в [4,8] для структур $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$, тогда как при „фиксировании“ толщины слоев SiO_x вариация толщины „барьерных“ слоев Al_2O_3 не приводила к смещению пика ФЛ [6]. Таким образом, размерная зависимость положения пика ФЛ дает возможность сделать вывод о квантовом размерном эффекте в отожженных МНС $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$, т. е. при уменьшении

толщины исходного слоя SiO_x происходит увеличение энергетического зазора между занятыми и свободными состояниями в нанокристаллах, что приводит к высокоэнергетическому смещению пика ФЛ.

4. Заключение

В работе методом спектроскопии рентгеновского поглощения показано, что уже исходные неотожженные многослойные нанопериодические структуры в исследуемых слоях содержат элементарный кремний. Последовательное повышение температуры отжига МНС от 500 до 900°C показывает, что элементарный кремний сохраняется в промежуточных нанослоях субоксида кремния, однако находится в разупорядоченном состоянии и формирования нанокристаллов не происходит. Отжиг структур МНС при максимальной температуре в 1100°C приводит к образованию нанокристаллов кремния, для которого характерна интенсивная размерно-зависимая фотолюминесценция в области энергии излучения ~ (1.4–1.52) эВ.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014–2016 годы, проекты № 1606 и 757, программы стратегического развития Воронежского государственного университета. Работа частично поддержана грантом РФФИ, проект № 14-02-00119а.

Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57** (10), 1046 (1990).
- [2] R.J. Walters, G.I. Bourianoff, H.A. Atwater. Nature Materials, **4** (2), 143–146 (2005).
- [3] G.F. Grom, D.J. Lockwood, J.P. McCaffrey, H.J. Labbé, P.M. Fauchet, B. White, jr, J.D. Kovalev, F. Koch, L. Tsybeskov. Nature, **407**, 358 (2000).
- [4] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Blasing. Appl. Phys. Lett., **80**, 661 (2002).
- [5] А.В. Ершов, Д.И. Тетельбаум, И.А. Чугров, А.И. Машин, А.Н. Михайлов, А.В. Нежданов, А.А. Ершов, И.А. Карабанова. ФТП, **45** (6), 747 (2011).
- [6] С.Ю. Турищев, В.А. Терехов, Д.А. Коюда, К.Н. Панков, А.В. Ершов, Д.А. Грачев, А.И. Машин, Э.П. Домашевская. ФТП, **47** (10), 1327 (2013).
- [7] S.Yu. Turishchev, V.A. Terekhov, D.A. Koyuda, K.N. Pankov, E.P. Domashevskaya, A.V. Ershov, I.A. Chugrov, A.I. Mashin. Surf. Interface Analysis, **44** (8), 1182 (2012).
- [8] А.В. Ершов, И.А. Чугров, Д.И. Тетельбаум, А.И. Машин, Д.А. Павлов, А.В. Нежданов, А.И. Бобров, Д.А. Грачев. ФТП, **47** (4), 460 (2013).
- [9] M. Kasrai, W.N. Lennard, R.W. Brunner, G.M. Bancroft, J.A. Bardwell, K.H. Tan. Appl. Surf. Sci., **99** (4), 303 (1996).
- [10] М.А. Румш, А.П. Лукирский, В.Н. Щемелев. Изв. АН СССР. Сер. физ., **25** (8), 1060 (1961).
- [11] A. Bianconi, A. Di Cicco, N.V. Pavel, M. Benfatto, A. Marcelli, C.R. Natoli, P. Pianetta, J. Woicik. Phys. Rev. B, **36** (12), 6426 (1987).
- [12] V.A. Terekhov, D.I. Tetelbaum, D.E. Spirin, K.N. Pankov, A.N. Mikhailov, A.I. Belov, A.V. Ershov, S.Yu. Turishchev. J. Synchrotron Rad., **21**, 209 (2014).
- [13] F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff, G. Hollinger. Phys. Rev. B, **38**, 6084 (1988).
- [14] H. Rinnert, M. Vergnat, G. Marchal, A. Burneau. Appl. Phys. Lett., **72** (24), 3157 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

Synchrotron and photoluminescence investigation of silicon nanocrystals formation in multilayer nanoperiodical Al₂O₃/SiO_x/Al₂O₃/SiO_x/.../Si(100) structures

S.Yu. Turishchev⁺, V.A. Terekhov⁺, D.A. Koyuda⁺, D.E. Spirin⁺, E.V. Parinova⁺, D.N. Nesterov⁺, D.A. Grachev*, I.A. Karabanova*, A.V. Ershov*, A.I. Mashin*, E.P. Domashevskaya⁺

⁺ Voronezh State University, 394006 Voronezh, Russia

* Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract The results of multilayered nanoperiodical Al₂O₃/SiO_x/Al₂O₃/SiO_x/.../Si(100) structures (MNS) investigations with the use of X-ray absorption near edge structure spectroscopy technique (XANES) are presented. All the structures were annealed at 500–1100°C. Experimental XANES spectra were obtained with the use of synchrotron radiation. Silicon nanocrystals formation is shown in the deep layers of the structures under their high temperature (~1100°C) annealing. At the same time structures were characterized by intensive size-dependent photoluminescence at the energies ~ (1.4–1.52) eV.