

# Эволюция оптических свойств при отжиге многослойной нанопериодической системы $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$ , содержащей нанокластеры кремния

© А.В. Ершов<sup>¶</sup>, Д.И. Тетельбаум, И.А. Чугров, А.И. Машин, А.Н. Михайлов,  
А.В. Нежданов, А.А. Ершов, И.А. Карбанова

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 22 ноября 2010 г. Принята к печати 29 ноября 2010 г.)

Исследованы спектры фотолюминесценции, инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света многослойных нанопериодических аморфных структур  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ , полученных испарением в вакууме и затем отожженных при различных температурах 500–1100°С. Установлено, что эволюция оптических свойств по мере роста температуры отжига определяется трансформацией нанокластеров кремния, содержащихся в слоях  $\text{SiO}_x$  в последовательности: нефазовые включения — аморфные кластеры — нанокристаллы, при наличии ограничения размеров последних толщиной исходных слоев  $\text{SiO}_x$  и химических реакций с  $\text{ZrO}_2$ .

## 1. Введение

В настоящее время структуры с массивами квантовых точек кремния в матрице  $\text{SiO}_2$  интенсивно исследуются, поскольку эти объекты открывают новые возможности дизайна, интеграции и эффективности функционирования кремниевых устройств нового поколения — световых излучателей [1], планарных оптических усилителей [2], солнечных фотопреобразователей [3], элементов энерго-независимой памяти [4] и др.

Один из типов таких структур — многослойные системы „нанокристаллический кремний/оксид“ (nc-Si/оксид), полученные путем высокотемпературного отжига (ВТО) аморфных многослойных нанопериодических структур (МНС)  $a\text{-Si}$ /оксид или  $a\text{-SiO}_x$ /оксид (с периодом до 10 нм) — аморфных аналогов кристаллических композиционных сверхрешеток [5,6]. Формирование наноструктур данного типа связано со структурно-фазовыми превращениями при ВТО: в кремнийсодержащих слоях МНС образуются нанокристаллы кремния (НК Si), причем их размер в направлении роста может лимитироваться толщиной этих слоев (см., например, [7,8]).

Многослойные системы nc-Si/оксид обладают гибкими возможностями управления свойствами, в частности люминесцентными. Во-первых, можно изменять спектр и интенсивность полос фотолюминесценции (ФЛ) путем вариации соответственно толщины кремнийсодержащих слоев (т.е. размеров НК) и полной толщины МНС (суммарной слоевой концентрации НК). Во-вторых, можно варьировать параметры энергетической диаграммы и характер движения носителей с помощью регулирования высоты и ширины барьеров для электронов и дырок, локализованных в НК (изменения вероятности термической или туннельной эмиссии носителей) путем выбора материала барьерного слоя ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и др.) и его толщины [9]. Выбор материала оксида позволяет также регулировать величину эффективной диэлектри-

ческой проницаемости (или показателя преломления) наноструктуры как активной среды.

В данной работе исследована возможность синтеза и регулирования параметров ансамблей НК Si в *high-k* оксидной матрице  $\text{ZrO}_2$  (диэлектрическая постоянная  $k = 25$  [9], показатель преломления  $n \approx 2$  [10]) путем отжига МНС  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ . Изучено влияние термообработки на спектры ФЛ, инфракрасного (ИК) поглощения и комбинационного рассеяния света (КРС). Рассматривается возможность управления длиной волны пика ФЛ путем задания средних размеров НК Si при вариации толщины исходных слоев  $\text{SiO}_x$  в МНС. (Для системы  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$  возможность такого управления показана в работе [7], но автоматически не следует для структур с другими оксидами). В результате экспериментов установлено, что спектры ФЛ МНС, отожженных при температурах, которые недостаточны для формирования НК Si с типичными размерами более 2 нм (светящимися в области  $\sim 800$  нм), обусловлены наличием других видов нанокластеров кремния — нефазовых включений и аморфных кластеров.

## 2. Методика экспериментов

Аморфные МНС  $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$  были осаждены на подложки из кремния *p*-типа (2000 Ом·см) и пластины *R*-лейкосапфира методом попеременного вакуумного испарения соответствующих исходных материалов из двух независимых источников [11,12]. При формировании МНС слои  $\text{ZrO}_2$  осаждались электронно-лучевым испарением, а слои  $a\text{-SiO}_x$  — испарением  $\text{SiO}$ -пудры из танталового эффузионного источника. Давление остаточной атмосферы перед напылением составляло  $2 \cdot 10^{-4}$  Па. Давление паров  $\text{SiO}$  и  $\text{ZrO}_2$  в процессе напыления было примерно одинаковым и составляло  $9 \cdot 10^{-4}$  Па. При осаждении слоев  $\text{ZrO}_2$  для улучшения стехиометрии в паровую фазу добавлялся молекулярный кислород до суммарного давле-

<sup>¶</sup> E-mail: Ershov@phys.unn.ru

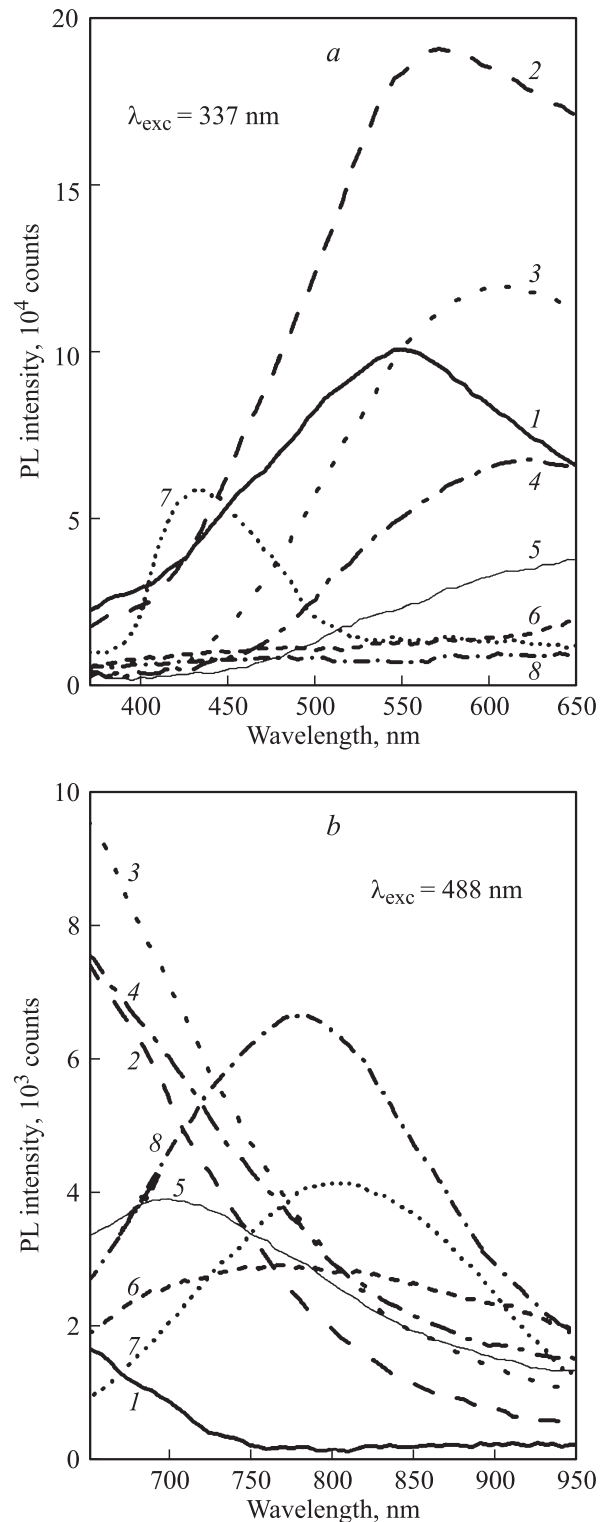
ния  $2 \cdot 10^{-3}$  Па. Температура подложки поддерживалась равной  $200 \pm 10^\circ\text{C}$ . Были сформированы две серии МНС  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ , которые имели примерно одинаковые величины толщины барьерных слоев  $\text{ZrO}_2$  ( $\sim 2.1$  нм), тогда как толщина слоев  $\text{SiO}_x$  была разной и составляла в первом случае 3.8 нм, а во втором 7.7 нм, общее число слоев 51 и 43 соответственно. Ниже для обозначения соответствующих периодических структур используются округленные значения толщины индивидуальных слоев:  $(4 \text{ нм})/(2 \text{ нм})$  и  $(8 \text{ нм})/(2 \text{ нм})$ . Определение величин периодов МНС проводилось методом малоугловой рентгеновской дифракции с использованием линии  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 0.154$  нм) [12]. Полные толщины МНС, определенные с помощью интерференционного микроскопа, составили 160 и 220 ( $\pm 15$ ) нм.

Образцы МНС разделялись на чипы, которые были отожжены в атмосфере азота в течение 2 ч. Каждый чип отжигался при своей температуре с шагом  $100 (\pm 10)^\circ\text{C}$  в диапазоне  $500\text{--}1100^\circ\text{C}$ . Спектры ФЛ измерялись при возбуждении импульсным азотным (337 нм) и непрерывным аргоновым (488 нм) лазерами с использованием решеточного монохроматора SP-150 (Stanford Research Systems). В качестве фотоприемника при накачке азотным лазером (для диапазона ФЛ 400–650 нм) использовался ФЭУ R928, а при возбуждении аргоновым лазером (для диапазона ФЛ 650–900 нм) — ФЭУ-62. Интенсивность ФЛ для каждого диапазона нормировалась с учетом спектральной чувствительности измерительного комплекса, которая определялась с помощью эталонированной лампы накаливания и нагретого черного тела. Измерения спектров ФЛ всех исследуемых образцов проводились при одинаковых условиях возбуждения каждым из лазеров геометрии оптической схемы и регистрации сигнала. Это позволяет сравнивать интенсивности ФЛ разных образцов при накачке одним и тем же источником излучения. Для измерения спектров рамановского рассеяния при комнатной температуре в диапазоне  $300\text{--}600 \text{ см}^{-1}$  со спектральным разрешением  $0.7 \text{ см}^{-1}$  использовался сканирующий конфокальный спектрометр „NTEGRA Spectra (NT MDT)“ с твердотельным лазером, излучающим на длине волны 473 нм. ИК спектры пропускания были измерены с помощью спектрометра FTIR „Varian 4100 Excalibur“ в диапазоне  $380\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ .

### 3. Результаты

На рис. 1 приведены спектры ФЛ для МНС  $(8 \text{ нм})/(2 \text{ нм})$ , подвергнутых отжигу в атмосфере азота. Спектры на рис. 1, *a* получены в диапазоне 400–650 нм при накачке  $\text{N}_2$ -лазером ( $\lambda_{\text{exc}} = 337$  нм), а на рис. 1, *b* — в диапазоне 650–900 нм при возбуждении Ar-лазером ( $\lambda_{\text{exc}} = 448$  нм). Спектры для МНС  $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$   $(4 \text{ нм})/(2 \text{ нм})$  приведены на рис. 2. Поскольку условия возбуждения и регистрации люминесценции при использовании лазеров  $\text{N}_2$  и Ar были разными, то

количественное сравнение интенсивностей ФЛ затруднено, но это не препятствует слежению за эволюцией полос эмиссии под действием термообработки.



**Рис. 1.** Спектр фотолюминесценции МНС  $(8 \text{ нм})/(2 \text{ нм})$  до отжига (1) и после отжигов при  $T, ^\circ\text{C}$ : 2 — 500, 3 — 600, 4 — 700, 5 — 800, 6 — 900, 7 — 1000, 8 — 1100 — при возбуждении азотным (а) и аргоновым (б) лазерами.

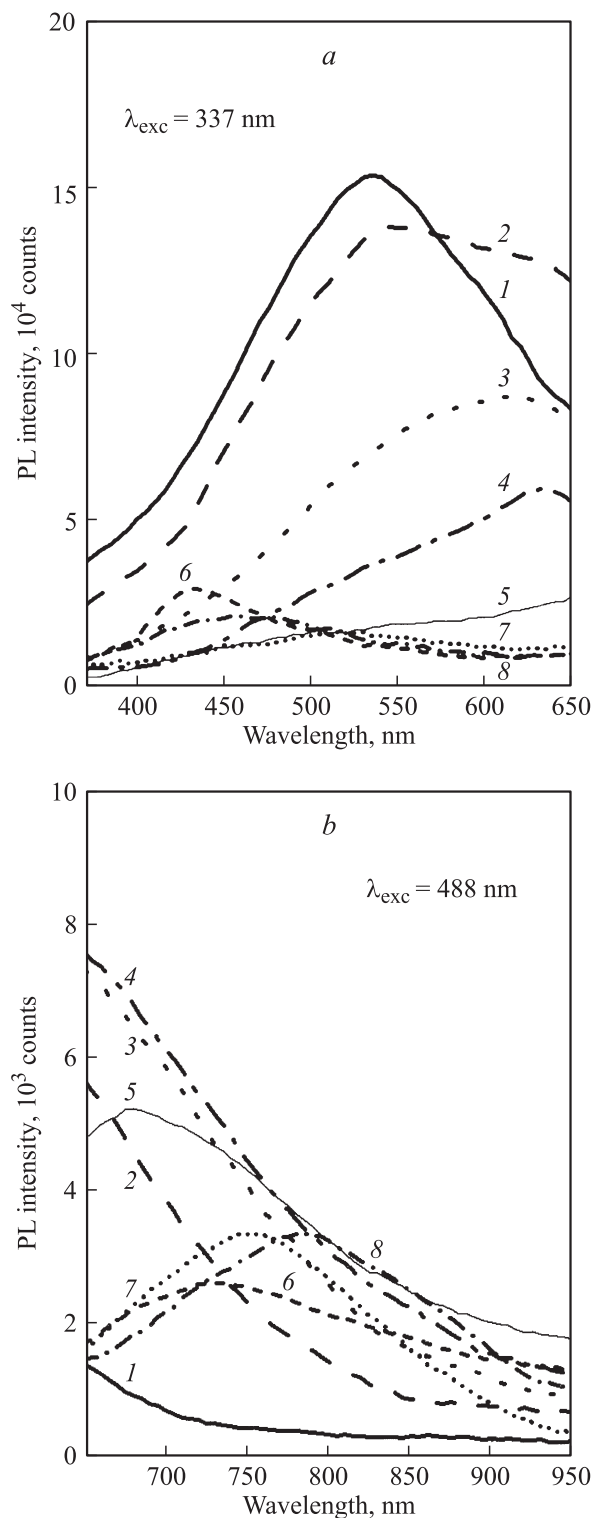
Спектры ФЛ обоих типов структур демонстрируют в целом идентичное влияние температуры отжига. В общем случае наблюдаются три основных полосы эмиссии — с пиками интенсивности при  $\sim 550$ ,  $\sim 600$ – $700$  и  $\sim 725$ – $825$  нм. Неотожженные образцы (нанесенные при  $200^\circ\text{C}$ ) дают широкую полосу ФЛ с максимумом на  $\lambda = 550$  нм (рис. 1, *a* и 2, *a*) и относительно слабую ФЛ при  $\sim 650$  нм, а ФЛ в области  $725$ – $825$  нм практически не выражена (рис. 1, *b* и 2, *b*). Отжиг при  $500^\circ\text{C}$  увеличивает интенсивность полосы при  $\sim 550$  нм (для МНС  $(8\text{ нм})/(2\text{ нм})$ ) и ФЛ при  $\sim 600$ – $700$  нм. Полоса с пиком при  $\sim 600$ – $700$  нм становится выраженной в случае отжигов при  $600$  и  $700^\circ\text{C}$  (кривые 3 и 4 на рис. 1 и 2), тогда как интенсивность ФЛ при  $550$  нм ослабляется. Дальнейшее повышение температуры отжига демонстрирует смещение длинноволнового максимума последовательно к  $700$ ,  $780$ ,  $800$ ,  $750$  нм для МНС  $(8\text{ нм})/(2\text{ нм})$  (рис. 1, *b*) и к  $675$ ,  $730$ ,  $750$ ,  $780$  нм для МНС  $(4\text{ нм})/(2\text{ нм})$  (рис. 2, *b*).

Пик при  $750$ – $800$  нм, присутствующий после отжига при  $1000$  и  $1100^\circ\text{C}$ , несомненно, обусловлен ФЛ нанокристаллов кремния, как это имеет место согласно многочисленным литературным данным при отжиге одиночных слоев SiO<sub>x</sub> (см., например, [13]), в системах *nc*-Si:SiO<sub>2</sub>, сформированных ионной имплантацией [14], и в МНС *a*-Si/SiO<sub>2</sub> [15], SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> [7] после ВТО при тех же температурах —  $1000$ – $1100^\circ\text{C}$ . Обратим внимание, что для структур  $(8\text{ нм})/(2\text{ нм})$  после отжига при  $1000^\circ\text{C}$  максимум полосы ФЛ приходится на длину волны  $800$  нм (рис. 1, *b*), а для МНС  $(4\text{ нм})/(2\text{ нм})$  с более тонким слоем SiO<sub>x</sub> пик соответствует меньшей длине волны —  $750$  нм (рис. 2, *b*): следовательно, уменьшение толщины слоев SiO<sub>x</sub> в структурах приводит к „синему“ смещению полосы. Это обстоятельство согласуется с квантово-размерным эффектом, при котором длина волны излучения уменьшается с уменьшением размеров нанокристаллов, т.е. в нашем случае имеет место ограничение среднего размера НК Si толщиной слоев SiO<sub>x</sub>.

Отметим еще два важных факта. Во-первых, для структуры  $(8\text{ нм})/(2\text{ нм})$  (рис. 1, *b*) рост интенсивности данной полосы при повышении температуры отжига с  $1000$  до  $1100^\circ\text{C}$  сопровождается „синим“ сдвигом. Во-вторых, для структуры  $(4\text{ нм})/(2\text{ нм})$  такое повышение температуры отжига вызывает уменьшение интенсивности полосы. Оба эти факта обсуждаются ниже.

Дополнительная информация о характере эволюции оптических свойств была получена путем измерения спектров ИК-пропускания. На рис. 3 представлены спектры неотожженного образца  $(8\text{ нм})/(2\text{ нм})$  и таких же образцов, отожженных при разных температурах. В области  $400$ – $1400\text{ см}^{-1}$  выявляется ряд полос поглощения, обусловленных различными колебательными модами связей кремний–кислород и цирконий–кислород. Для неотожженного образца видны три пика поглощения —  $435$ ,  $880$  и  $1021\text{ см}^{-1}$ . Последние два пика ранее наблюдались для системы SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> [8]. Согласно [16], пик при

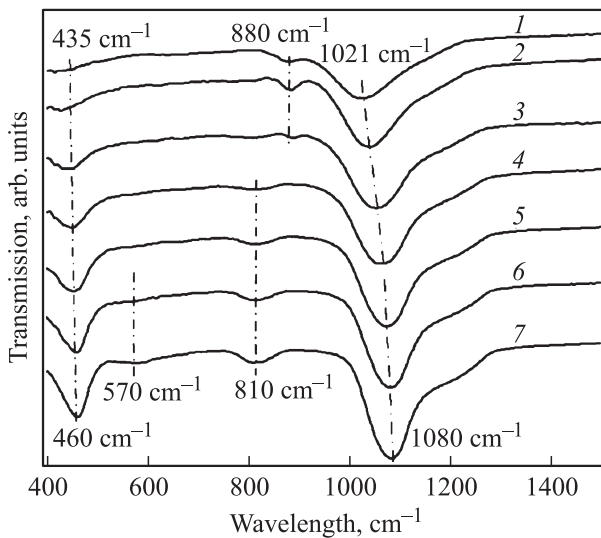
$880\text{ см}^{-1}$  в SiO<sub>x</sub> связан с кольцами из атомов кремния, изолированных друг от друга атомами кислорода. (Подобные конфигурации названы в работе [17] нефазовы-



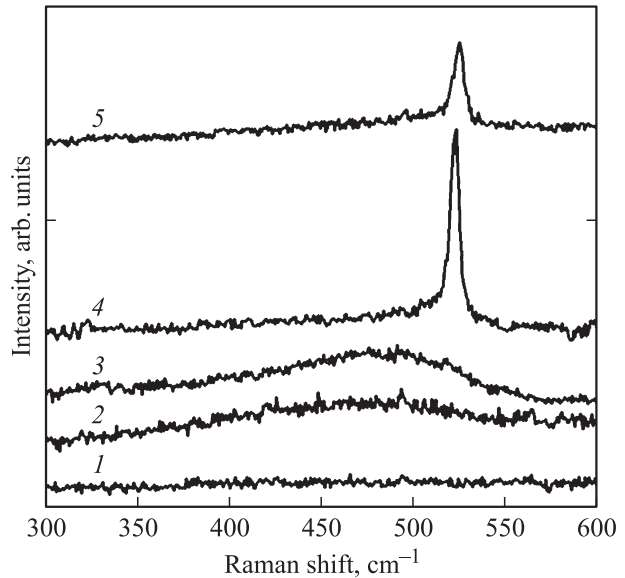
**Рис. 2.** Спектр фотолуминесценции многослойных нанопериодических структур  $(4\text{ нм})/(2\text{ нм})$  до отжига (1), и после отжигов при  $T, ^\circ\text{C}$ : 2 —  $500$ , 3 —  $600$ , 4 —  $700$ , 5 —  $800$ , 6 —  $900$ , 7 —  $1000$ , 8 —  $1100$  — при возбуждении азотным (а) и аргонным (б) лазерами.

ми включениями). Этот пик усиливается после отжига при  $500^\circ\text{C}$ , а при более высоких температурах отжига он ослабевает и исчезает при температуре отжига  $800^\circ\text{C}$ . После отжига при  $500^\circ\text{C}$  появляется пик поглощения при  $810\text{ см}^{-1}$ , соответствующий изгибным колебаниям групп Si–O–Si и наблюдавшийся для оксида  $\text{SiO}_2$  [18]. Этот пик усиливается по мере роста температуры отжига и становится наиболее интенсивным после отжига при  $1100^\circ\text{C}$ . По мере роста температуры отжига происходит некоторая трансформация полосы  $1021\text{ см}^{-1}$ : ее пик смещается к более высокому значению волнового числа и расположен при  $1080\text{ см}^{-1}$  для наивысшей температуры отжига. Данная ИК полоса соответствует асимметричным колебаниям атомов в группе Si–O–Si [19]. Пик  $435\text{ см}^{-1}$ , слабо выраженный для неотожженного образца, усиливается по мере отжига, смещаясь к  $460\text{ см}^{-1}$ . Согласно [20], последний пик соответствует поперечным оптическим колебаниям качания групп Si–O–Si. Из рисунка видно также слабое усиление поглощения в области  $1200\text{ см}^{-1}$ , которое обусловлено продольной оптической (ЛО) компонентой асимметричных валентных колебаний групп Si–O–Si [21]. Отметим, что высокотемпературный отжиг при  $1000$  и  $1100^\circ\text{C}$  приводит к появлению слабой полосы поглощения при  $570\text{ см}^{-1}$ , соответствующей моде колебаний растяжения групп O–Zr–O в моноклинном  $\text{ZrO}_2$  [22,23].

Структурно-фазовые превращения МНС под действием отжига были исследованы методом комбинационного рассеяния света. На рис. 4 приведены типичные спектры КРС структур на сапфировой подложке. Отжиг закономерно модифицирует спектры, отражая образование нанокристаллов кремния, подобно тому, как это имеет место в системах  $a\text{-Si/SiO}_2$  и  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$  при темпера-



**Рис. 3.** Влияние отжига на ИК-спектры пропускания многослойных нанопериодических структур  $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$  (8 нм)/(2 нм). Кривые соответствуют  $T, ^\circ\text{C}$ : 1 — без отжига, 2 — 500, 3 — 700, 4 — 800, 5 — 900, 6 — 1000, 7 — 1100.



**Рис. 4.** Влияние отжига на спектры комбинационного рассеяния света многослойных нанопериодических структур  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  (8 нм)/(2 нм) на сапфировой подложке. Температура отжига многослойных структур,  $^\circ\text{C}$ : кривая 1 — без отжига; 2 — 700, 3 — 900, 4 — 1000, 5 — 1100.

турах отжига  $1000$  и  $1100^\circ\text{C}$  [24,25]. В случае отжига при температурах менее  $1000^\circ\text{C}$  имеется широкий пик рассеяния со слабым максимумом при  $480\text{ см}^{-1}$ , а отжиг при  $1000^\circ\text{C}$  приводит к исчезновению этого пика и появлению узкого асимметричного пика с максимумом при  $521\text{ см}^{-1}$ . Для массивного монокристаллического Si характерен симметричный пик при  $521\text{ см}^{-1}$  [24,25].

#### 4. Обсуждение результатов

Как следует из данных по ИК поглощению (рис. 3) и комбинационному рассеянию (рис. 4), по мере отжига МНС  $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$  имеет место в целом та же последовательность структурно-фазовых переходов, что и для МНС  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$  [8]. В исходных МНС присутствуют точечные дефекты типа кислородно-дефицитных центров, а также цепочки из атомов Si, которые могут быть замкнуты в кольца [16] либо образовывать разветвленные (фрактальные) структуры [17] без фазовой границы. По мере отжига такие структуры формируют аморфные нановключения, а после отжигов при  $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$  аморфные нановключения кристаллизуются и преобразуются в нанокристаллы Si.

Данные ИК пропускания демонстрируют, что по мере отжига в слоях  $\text{SiO}_x$  происходит фазовое разделение на  $\text{SiO}_2$  и Si. Это приводит к все более выраженному проявлению пиков поглощения, характерных для стехиометрического  $\text{SiO}_2$ . Пик при  $880\text{ см}^{-1}$ , связанный с нефазовыми включениями, присутствует уже в исходной структуре, но он усиливается после отжига при  $500^\circ\text{C}$ , что указывает на формирование дополнительного коли-

чества таких включений путем коагуляции растворенных в исходном оксиде атомов Si. Ослабление этого пика и его исчезновение при более высоких температурах свидетельствует о превращении нефазовых включений в кластеры Si, имеющие четкие границы с матрицей [14].

Пик при  $480\text{ см}^{-1}$  (рис. 4) в спектре КРС структур, отожженных при  $700$  и  $900^\circ\text{C}$ , обусловлен аморфными кластерами Si [24,25]. После отжига при  $1000$ – $1100^\circ\text{C}$  этот пик исчезает, и появляется четкий несимметричный пик при  $\sim 521\text{ см}^{-1}$  (с плечом со стороны меньших значений рамановского сдвига), характерный для нанокристаллического Si [24,25].

Аналогичная последовательность фазовых переходов наблюдается при отжигах однослойных пленок  $\text{SiO}_x$  [14] и ионно-имплантированных кремнием слоев  $\text{SiO}_2$  [26].

Эволюция спектров ФЛ отражает указанную последовательность превращений (рис. 1 и 2). Различия между МНС  $(8\text{ нм})/(2\text{ нм})$  и  $(4\text{ нм})/(2\text{ нм})$  носят количественный, но не качественный характер. В исходных пленках доминирует пик при  $550\text{ нм}$ , связанный с нефазовыми кремниевыми включениями [8], а также существует заметная ФЛ в более коротковолновой области ( $\sim 400$ – $500\text{ нм}$ ), где обычно светятся кислородно-дефицитные центры в  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  [8,18]. При отжиге  $500$ – $600^\circ\text{C}$  ФЛ в этой области ослабляется, появляется полоса в районе  $600$ – $650\text{ нм}$ , связанная с аморфными нановключениями [27,28]. При более высоких температурах отжига эта полоса, в свою очередь, ослабляется, а максимум сдвигается к более высоким значениям длины волны, что наблюдалось и в работе [8] для системы  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ . Обе тенденции при температурах отжига ниже  $1000^\circ\text{C}$  можно объяснить укрупнением включений  $a$ -Si (в основном в латеральном направлении) вследствие присоединения оставшихся в оксиде кремния растворенных атомов Si. Поведение ФЛ при температурах отжига ниже  $1000^\circ\text{C}$  коррелирует с фактом относительно слабой люминесценции массивного аморфного кремния при комнатной температуре и положением пика ФЛ для сплошных пленок  $a$ -Si [29]. Наконец, при  $1000$ – $1100^\circ\text{C}$ , когда  $a$ -Si кристаллизуется, появляется интенсивное свечение при  $\sim 750$ – $800\text{ нм}$ , характерное для НК Si с диаметром  $2$ – $5\text{ нм}$  [7]. Как и в случае МНС  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$  [7], существует корреляция между средним размером НК Si и толщиной слоев  $\text{SiO}_x$  в МНС, проявляющаяся в коротковолновом сдвиге максимума ФЛ от НК Si с уменьшением толщины.

Отличие в поведении ФЛ от МНС  $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$  и ФЛ МНС  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$  выражено в основном для наиболее высокотемпературной области —  $1100^\circ\text{C}$ . Если для МНС  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$  [8] переход от отжига при  $1000$  к  $1100^\circ\text{C}$  характеризуется ростом интенсивности пика ФЛ, связанного с НК Si, то для МНС  $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$   $(8\text{ нм})/(2\text{ нм})$  наряду с ожидаемым ростом интенсивности происходит сдвиг пика в коротковолновую сторону. Для МНС с меньшим периодом  $(4\text{ нм})/(2\text{ нм})$  аналогичный сдвиг тоже наблюдается, но интенсивность ФЛ, будучи низкой

после отжига  $1000^\circ\text{C}$  (сравнимой с интенсивностью ФЛ в области  $\sim 750$ – $800\text{ нм}$  при отжиге  $800^\circ\text{C}$ ), еще больше уменьшается после отжига  $1100^\circ$  (рис. 2, *b*). Такое различие в поведении системы  $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$  (по сравнению с МНС  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ ) можно объяснить тем, что при высоких температурах отжига  $\text{ZrO}_2$  вступает в химическую реакцию с НК Si (или с  $\text{SiO}_x$ ) с образованием силицида циркония или силиката [30,31]. Это приводит к частичному „съеданию“ (скорее всего, неоднородному по площади образца) слоя  $\text{SiO}_x$  или НК Si и за счет этого к уменьшению средних размеров кристаллитов, что вызывает „синий“ сдвиг пика ФЛ для большепериодных  $(8\text{ нм})/(2\text{ нм})$  структур; для малопериодной структуры  $(4\text{ нм})/(2\text{ нм})$ , где размеры НК меньше, данный процесс приводит к исчезновению части НК Si и соответствующему снижению интенсивности ФЛ. Поскольку мелкие НК при  $1100^\circ\text{C}$  полностью исчезают, этим объясняется монотонное изменение положения пика с температурой отжига для данных структур. Снижение интенсивности ФЛ при высоких температурах отжига было замечено и в случае ВТО МНС  $\text{Si}/\text{ZrO}_2$ , когда уже в исходной структуре имел место контакт кремния с оксидом циркония [12]. Химические реакции  $\text{ZrO}_2$  с кремнийсодержащим слоем являются основной причиной того факта, что интенсивность ФЛ от НК Si в системе  $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$  слабее (до  $\sim 50$  раз) таковой для системы  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ , ранее полученной нами в условиях, подобных условиям получения системы  $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$  [32].

В пользу предположения о реакции между  $\text{ZrO}_2$  и слоями  $\text{SiO}_2:nc$ -Si свидетельствует снижение пика КРС после отжига при  $1100^\circ\text{C}$  по сравнению с отжигом при  $1000^\circ\text{C}$ . В [32] по данным ИК поглощения нами было обнаружено, что пленки  $\text{ZrO}_2$  толщиной  $300\text{ нм}$  на кремниевой подложке, сформированные и отожженные в условиях, подобных условиям формирования системы НК Si в  $\text{ZrO}_2$ , дают пики поглощения, соответствующие силикату циркония.

Отличие в поведении ФЛ МНС  $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$  от поведения ФЛ МНС  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$  при повышении температуры отжига состоит также в появлении коротковолнового пика ФЛ в районе  $450\text{ нм}$  при промежуточных температурах отжига  $900$ – $1000^\circ\text{C}$  (рис. 1, *a* и 2, *a*), обычно обусловленного кислородно-дефицитными центрами в диоксиде кремния [8,27]. Объяснение этого факта не тривиально, так как вхождение части атомов Si в состав силиката или силицида, казалось бы, должно сдвигать стехиометрию  $\text{SiO}_x$  в сторону относительного повышения значения  $x$ , т.е. понижать концентрацию кислородных вакансий. Можно предположить, что при температурах ниже  $1100^\circ\text{C}$  на начальной стадии реакции между  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_x$  выделяется металлический цирконий, который затем отнимает часть атомов кислорода у  $\text{SiO}_x$ , тем самым повышая концентрацию кислородных вакансий. При более высокой температуре отжига выделение металлического циркония, по-видимому, не успевает происходить, и пик ФЛ при  $450\text{ нм}$  не наблюдается.

## 5. Заключение

В работе показана возможность синтеза НК Si в диэлектрической матрице на базе МНС SiO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> путем высокотемпературного отжига. Поведение оптических свойств этой системы с повышением температуры отжига в основном совпадает с таковым для МНС SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> [8], а наблюдаемые отличия обусловлены химическими реакциями SiO<sub>x</sub> или Si с ZrO<sub>2</sub>. Это приводит к худшим люминесцентным свойствам данной системы. Однако этот недостаток в значительной степени компенсируется наличием в ней *high-k* диэлектрика (вместо SiO<sub>2</sub>), имеющего большие перспективы применения в микро- и оптоэлектронике. Можно ожидать, что создание трехкомпонентных структур МНС типа SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, где слой SiO<sub>x</sub> будет изолирован от слоя ZrO<sub>2</sub> тонкой прослойкой SiO<sub>2</sub>, предотвратит или ослабит химическое взаимодействие и позволит улучшить люминесцентные свойства системы.

Авторы выражают искреннюю признательность С.С. Андрееву, Ю.А. Вайнеру и А.И. Белову за методическую помощь при выполнении экспериментов.

Работа выполнена частично в рамках АВИЦП „Развитие научного потенциала высшей школы“, ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“, гранта президента РФ (МК-185.2009.2) и гранта РФФИ (№ 10-02-00995).

## Список литературы

- [1] D.J. Lockwood. In: *Spectroscopy of Emerging Materials*, ed. by E.C. Faulques et. al. (N.Y.—Boston—Dordrecht—Mockow, Kluwer Academic Publishers, 2004) p. 97.
- [2] P.M. Fauchet. *Mater. Today*, **8**, 26 (2005).
- [3] G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E.-C. Cho, C.-W. Jiang, T. Fangsuwannarak, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, T. Trupke, B. Richards, A. Shalav, K.-I. Lin. *Thin Sol. Films*, **511-512**, 654 (2006).
- [4] P. Panchaipech, Y. Uraoka, T. Fuyuki, A. Tomyo, E. Takahashi, T. Hayashi, A. Sano, S. Horii. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 093 502 (2006).
- [5] T. Zheng, Z. Li. *Superlat. Microstruct.*, **37**, 227 (2005).
- [6] М. Херман. *Полупроводниковые сверхрешетки* (М., Мир, 1989).
- [7] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Bläsing. *Appl. Phys. Lett.*, **80** (4), 661 (2002).
- [8] L.X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, M. Zacharias. *Appl. Phys. Lett.*, **81** (22), 4248 (2002).
- [9] G.D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony. *J. Appl. Phys.*, **89** (10), 5243 (2001).
- [10] Т.Н. Крылова. *Интерференционные покрытия* (Л., Машиностроение, 1973).
- [11] А.Ф. Хохлов, И.А. Чучмай, А.В. Ершов. *ФТП*, **34** (3), 349 (2000).
- [12] А.В. Ершов, И.А. Чугров, Д.И. Тетельбаум, С.С. Андреев, А.И. Белов, Ю.А. Вайнер, А.А. Ершов, И.А. Карабанова, А.И. Машин, А.Н. Михайлов. *Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского*, **4**, 45 (2009).

- [13] H.Rinnert, M. Vergnat, G. Marchal, A. Burneau. *Appl. Phys. Lett.*, **72** (24), 3157 (1998).
- [14] Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, В.А. Володин, В.Г. Кеслер, А.Ф. Лейер, М.-О. Ruault. *ФТП*, **36** (6), 685 (2002).
- [15] B.T. Sullivan, D.J. Lockwood, H.J. Labbe, Z.-H. Lu. *Appl. Phys. Lett.*, **69** (21), 3149 (1996).
- [16] M. Zacharias, D. Dimova-Malinovska, M. Stutzmann. *Philos. Mag. B*, **73**, 799 (1996).
- [17] А.Ф. Лейер, Л.Н. Сафронов, Г.А. Качурин. *ФТП*, **33** (4), 389 (1999).
- [18] D.V. Tsu, G. Lucovsky, B.N. Davidson. *Phys. Rev. B*, **40**, 1795 (1989).
- [19] H. Ono, T. Ikarashi, K. Ando, T. Kitano. *J. Appl. Phys.*, **84** (11), 6064 (1998).
- [20] P. Lange. *J. Appl. Phys.*, **66** (1), 201 (1989).
- [21] R.M. Almeida, A.C. Marques, S. Pelliz, G.C. Righini, A. Chiasera, M. Mattarelli, M. Montagna, V. Tosello, R.R. Goncales, H. Portales, S. Chaussedent, M. Ferrari, L. Zampedri. *Philos. Mag.*, **84**, 1659 (2004).
- [22] B.-O. Cho, S.X. Lao, J.P. Chang. *J. Appl. Phys.*, **93** (11), 9345 (2003).
- [23] X. Zhao, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, **65**, 075 105 (2002).
- [24] R. Tsu, H. Shen, M. Dutta. *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1), 112 (1992).
- [25] L. Tsybeskov, K.D. Hirschman, S.P. Duttagupta, M. Zacharias, P.M. Fauchet, J.P. McCaffrey, D.J. Lockwood. *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1), 43 (1998).
- [26] T. Inokuma, Y. Wakayama, T. Muramoto, R. Aoki, Y. Kurata, S. Hasegawa. *J. Appl. Phys.*, **83** (4), 2228 (1998).
- [27] Y. Cong, B. Li, B. Lei, W. Li. *J. Luminesc.*, **126**, 822 (2007).
- [28] H. Rinnert, M. Vergnat, A. Burneau. *J. Appl. Phys.*, **89** (1), 237 (2001).
- [29] *Аморфный кремний и родственные материалы*, под ред. Х. Фришше (М., Мир, 1991).
- [30] C.C. Fulton, T.E. Cook, G. Lucovsky, R.J. Nemanich. *J. Appl. Phys.*, **96** (5), 2665 (2004).
- [31] J.-P. Maria, D. Wicaksana, A.I. Kingon, B. Busch, H. Schulte, E. Garfunkel, T. Gustafsson. *J. Appl. Phys.*, **90** (7), 3476 (2001).
- [32] А.В. Ершов. *Тез. докл. VII Междунар. конф. по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе* (Кремний — 2010) (Н. Новгород, Изд-во Нижегород. гос. ун-та, 2010) с. 202.

Редактор Т.А. Полянская

## An evolution of the optical properties at annealing of multilayered nanopericodic SiO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> system contained silicon nanoclusters

*A.V. Ershov, D.I. Tetelbaum, I.A. Chugrov,  
A.I. Mashin, A.N. Mikhaylov, A.V. Nezhdanov,  
A.A. Ershov, I.A. Karabanova*

Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod,  
930950 Nizhni Novgorod, Russia

**Abstract** Investigation of photoluminescence, infrared absorption and Raman scattering spectra of multilayered nanopericodic amorphous  $a$ -SiO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> structures, prepared by the vacuum evaporation and post-annealed at different temperatures (500–1000°C) has been conducted. It was established that evolution of optical properties with increasing annealing temperature is determined by transformation of silicon nanoclusters contained in the SiO<sub>x</sub> layers in the sequence: non-phase inclusions—amorphous clusters—nanocrystals, the sizes of latter being limited by initial thickness of SiO<sub>x</sub> layers and chemical reactions with ZrO<sub>2</sub>.