



УДК 539.216.2:539.23:535.37

*Д.А. Грачёв, А.И. Бобров, И.А. Чугров,
А.В. Ершов, Д.А. Павлов***МАССИВЫ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ В МАТРИЦЕ SiO₂:
СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА***D.A. Grachev, A.I. Bobrov, I.A. Chugrov,
A.V. Ershov, D.A. Pavlov***ARRAYS OF SILICON NANOCRYSTALS IN SiO₂ MATRIX:
STRUCTURE AND LUMINESCENT PROPERTIES**

Исследовано влияние высокотемпературного (500–1100 °С) отжига на структурные и люминесцентные свойства многослойных нанопериодических структур (МНС) a -SiO_x/SiO₂, полученных испарением из двух независимых источников. Результаты изучения структуры методом высоко-разрешающей просвечивающей электронной микроскопии показали, что после отжига при 1000–1100 °С в SiO_x-слоях МНС формируются массивы вертикально упорядоченных нанокристаллов кремния с диаметрами, не превышающими исходной толщины слоев a -SiO_x, с поверхностной плотностью $\sim 10^{12}$ см⁻². Полученные структуры с массивами нанокристаллов кремния характеризуются размернозависимой фотолюминесценцией при комнатной температуре в диапазоне длин волн 700–850 нм.

НАНОПЕРИОДИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА. ОТЖИГ. НАНОКРИСТАЛЛ КРЕМНИЯ. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ.

The effect of high temperature (500–1100 °C) annealing of a -SiO_x/SiO₂ multilayered nanoperiodic structures (MNS) formed by evaporation from two independent sources have been investigated. With results of analyzing the structure by high-resolution transmission electron microscopy it was concluded that during annealing at 1000–1100 °C in a -SiO_x-layers of MNS vertically ordered arrays of silicon nanocrystals with a diameter not exceeding the initial thickness of a -SiO_x-layers, with surface density $\sim 10^{12}$ cm⁻² are formed. The resulting structure with arrays of silicon nanocrystals in SiO₂ characterized size-dependent photoluminescence at room temperature in 700–850 nm- wavelength range.

MULTILAYERED STRUCTURE. ANNEALING. SILICON NANOCRYSTAL. ELECTRON MICROSCOPY. PHOTOLUMINESCENCE.

Считается [1], что упорядоченные массивы нанокристаллов кремния в широкозонной диэлектрической матрице позволят преодолеть принципиальные ограничения в технологии ряда кремниевых устройств (энергонезависимые элементы памяти [2] и светоизлучающие приборы [3, 4], интегрированные в типовой планарный процесс).

Интерес представляет изучение эволюции структурных и оптических свойств многослойных нанопериодических структур, полученных последовательным осаждением соответствующих аморфных пленок субоксида кремния (a -SiO_x) и диэлектрика, под действием высокотем-

пературного отжига [5, 6]. Термообработка при температурах 1000–1100 °С приводит к формированию в слоях SiO_x массивов нанокристаллов Si, разделенных диэлектриком (SiO₂) и упорядоченных в направлении роста структуры. Контролируемая вариация размеров и концентрации нанокристаллов в системе должны позволить управлять такими свойствами, как спектр и интенсивность люминесценции. Необходимость контроля структурно-морфологических свойств массивов нанокристаллов Si требует применения трудоемких структурных исследований, в частности просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВР ПЭМ)

в комплексе с оптическими спектральными методиками (см., например, [1]).

В данной статье представлены результаты исследования влияния высокотемпературного отжига на оптические и структурные свойства многослойных нанопериодических структур $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$, полученных при осаждении методом испарения в вакууме из отдельных источников.

Методы исследования

Аморфные многослойные нанопериодические структуры $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$ были осаждены на подложки из кремния p -типа (БКД 2300) методом попеременного вакуумного испарения соответствующих исходных материалов из двух независимых источников с применением косвенного фотометрического контроля толщины, как это описано в [6, 7]. Слои $a\text{-SiO}_x$ формировались испарением SiO -пудры (марка ХЧ) из эффузионного источника, а слои $a\text{-SiO}_2$ — электронно-лучевым испарением плавленого кварца (марка С5—1). Температура подложки поддерживалась равной 200 ± 10 °С.

В табл. 1 приведены расчетные толщины слоев полученных наноструктур. Толщина слоев SiO_2 задавалась одинаковой — 2,8 нм, а отличались структуры толщиной слоев $a\text{-SiO}_x$. Во всех случаях первым на подложку наносился слой субоксида кремния, затем SiO_2 , следующим — $a\text{-SiO}_x$ и т. д., верхним был слой SiO_2 . Общая толщина структур контролировалась с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4.

Образцы разделялись на чипы, которые термически отжигались в атмосфере азота в течение двух часов. Каждый чип был отожжен при своей температуре в диапазоне 500 ± 1100 °С с шагом (100 ± 10) °С.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись при комнатной температуре в диапазоне 350–900 нм при возбуждении азотным лазером (337 нм). Сигнал ФЛ детектировался с помощью ФЭУ-62 с использованием решеточного монохроматора SP-150 (Stanford Research Systems). Все измерения были выполнены в одинаковых условиях и с учетом спектральной чувствительности оптической схемы.

Исследование образцов методом инфракрасной (ИК) Фурье-спектроскопии проводилось на спектральном комплексе Varian 4100 Excalibur (США) со спектральным разрешением 2 см^{-1} . Спектры коэффициента пропускания снимались при комнатной температуре с временным накоплением сигнала для повышения отношения «сигнал/шум».

Для получения изображений поперечных сечений многослойных структур методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения был использован микроскоп JEM-2100 F (JEOL, Япония). Масштабы снимков выбирались из условия достижения разрешения атомных плоскостей в нанокристаллах кремния и максимальной информативности об объектах. Предварительно образцы препарировались на оборудовании Gatan (США) по оригинальной методике утонения [8], включающей этапы последовательной механической обработки и финишного прецизионного ионного травления.

Определение структурно-морфологических параметров исследуемых структур из полученных с помощью ВР ПЭМ изображений включало статистическую обработку последних, построение кривых контраста и обратных Фурье-образов и проводилось с применением

Таблица 1

Характеристика исходных образцов $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$

| Номер образца | Обозначение* | Число слоев | Толщина слоев SiO_x , нм | Общая толщина МНС, нм |
|---------------|--------------|-------------|-----------------------------------|-----------------------|
| 1 | 8/3 нм/нм | 50 | 8,4 | 280 ± 15 |
| 2 | 4/3 нм/нм | 62 | 4,4 | 225 ± 15 |
| 3 | 2/3 нм/нм | 64 | 2,2 | 170 ± 15 |

* П р и м е ч а н и е. Для обозначения многослойных нанопериодических структур (МНС) использованы средние величины толщин слоев $a\text{-SiO}_x$ и SiO_2 (в нм), округленные до целых единиц.

программы анализа GWYDDION 2.26 [9]. Для определения размеров нанокристаллов использовались алгоритм «водораздела» и сглаживание изображения.

Результаты и обсуждение

Данные ИК-спектроскопии дают информацию о фазовых превращениях в многослойных наноструктурах $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ под действием отжига [5, 6]. Поэтому рассмотрим сначала эти результаты. В табл. 2 приведены типичные наблюдаемые в этих структурах полосы ИК-поглощения и их идентификация по характерным, известным по публикациям (см. [5, 6] и ссылки там) пикам колебательных мод в отдельных фазах SiO и SiO_2 . Видно, что по мере роста температуры отжига пики поглощения, характерные для Si-O-Si — мод колебаний в монооксиде кремния, трансформируются (при $T_{\text{отж}} \geq 700^\circ\text{C}$) в пики поглощения, свойственные модам колебаний в SiO_2 . Это свидетельствует о том, что увеличение температуры отжига (в исследуемом интервале $T_{\text{отж}}$) приводит к последовательности физико-химических процессов в слоях SiO_x многослойных структур (как это подробно рассматривалось в [1, 5, 6]). Первоначально происходит фазовое разделение субоксида кремния на Si и SiO_2 по реакции: $2\text{SiO}_x \rightarrow x\text{SiO}_2 + (2-x)\text{Si}$. Затем идет образование нефазовых включений Si (кольце-

вые и латеральные), формирование аморфных, а в завершении — кристаллических нановключений кремния [1, 5, 6].

Отметим, что данные ИК-спектроскопии (см. табл. 2) однозначно подтверждают только образование отдельной фазы SiO_2 в слоях SiO_x при высокотемпературном отжиге. Подтверждение образования фазы и нанокристаллов кремния было установлено при изучении спектров ФЛ и результатов ВР ПЭМ отожженных структур $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$.

На рис. 1 представлены нормированные спектры ФЛ структур $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$ с разными периодами, отожженных при 1100°C . Спектры фотолюминесценции характеризуются широкой линией излучения на длинах волн 650–850 нм — в области, типичной для световой эмиссии в результате излучательной рекомбинации экситонов в нанокристаллах кремния [1, 3–5]. Правильность идентификации этой полосы подтверждается и наличием эффекта «синего» смещения пика ФЛ при уменьшении толщины слоев SiO_x многослойных структур, как это можно увидеть на рис. 1.

Таким образом, при высокотемпературном отжиге в структурах $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ формируются нанокристаллы кремния с поперечными размерами, ограниченными исходной толщиной слоев субоксида кремния. Уменьшение толщины слоев

Таблица 2

Полосы спектров ИК-поглощения многослойной нанопериодической структуры (образец № 2) и их фазовая идентификация при вариации температуры отжига

| Положение пика, cm^{-1} | | | | | | Идентификация фазы по моде колебаний в Si–O–Si (положение пика поглощения) |
|----------------------------------|-----------------------------------|------|------|------|------|--|
| Без отжига | При температурах $^\circ\text{C}$ | | | | | |
| | 500 | 600 | 700 | 1000 | 1100 | |
| <i>Для фазы SiO</i> | | | | | | |
| 440 | 440 | 440 | — | — | — | ТО-типа (435 cm^{-1}) в SiO |
| 880 | 880 | 880 | — | — | — | Валентные колебания в изолированных Si-кольцах (880 cm^{-1}) |
| 1039 | 1050 | 1050 | — | — | — | В гомогенном монооксиде SiO (1021 cm^{-1}) |
| <i>Для фазы SiO₂</i> | | | | | | |
| — | — | — | 450 | 460 | 460 | ТО-типа (460 cm^{-1}) в SiO_2 |
| — | — | — | 810 | 810 | 810 | Изгибные (810 cm^{-1}) в SiO_2 |
| — | — | — | 1060 | 1089 | 1089 | Асимметричные валентные в SiO_2 (1080 cm^{-1}) в SiO_2 |
| 1150 | 1150 | 1200 | 1200 | 1250 | 1250 | Асимметричные LO-типа в SiO_2 ($1100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$) в SiO_2 |

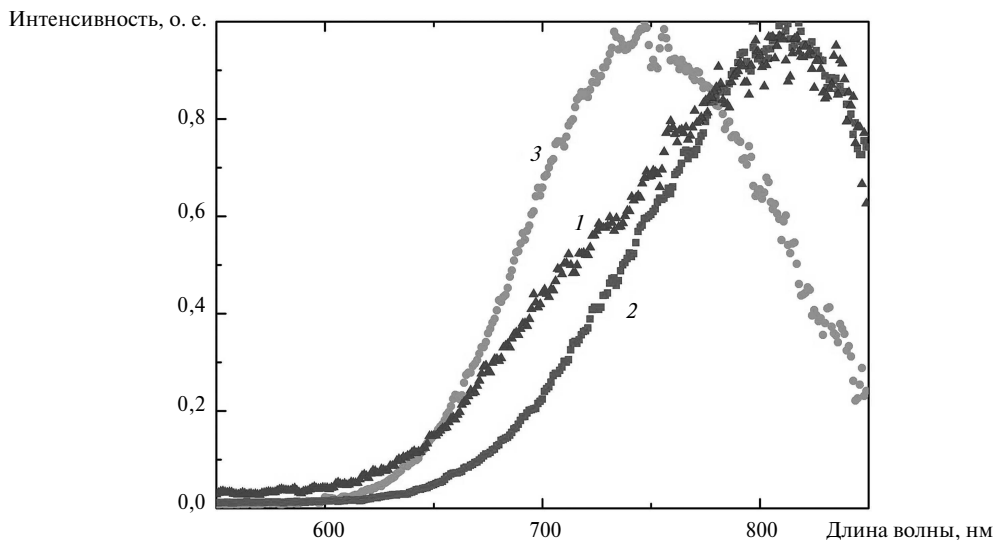


Рис. 1. Нормированные спектры фотолюминесценции многослойных наноструктур $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$ с разными периодами после отжига при $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

$a\text{-SiO}_x$ в наноструктурах от 8 до 2 нм приводит к снижению размера нанокристаллов Si и соответствующему уменьшению длины волны пика ФЛ от 800 до 750 нм (см. рис. 1). Синее смещение пика ФЛ структур сопровождается сужением спектров, что говорит об уменьшении дисперсии нанокристаллов по размерам. Ширина спектров на полувысоте составила 180, 130 и 120 нм, соответственно для образцов с периодами 8/3, 4/3 и 2/3 нм.

На рис. 2 представлено ПЭМ-изображение поперечного среза отожженной при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ МНС $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$ с периодом 4/3 нм. На изображении светло-серый оттенок соответствует матрице SiO_2 , в то время как нановключения Si представляются в виде более темных образований круглой формы. Подложка находится в нижней правой стороне рисунка и отделена от многослойной структуры темной границей.

Это ПЭМ-изображение дает, однако, несколько неожиданный результат. Из него не так очевидно, что нановключения Si формируются в слоях SiO_x , разделенных аморфными SiO_2 слоями, о чем сообщалось в [10]. Массивы нановключений Si не выглядят периодически упорядоченными в направлении роста, т. е. в направлении нормальном к подложке. Подобные проблемы интерпретации ПЭМ-изображений

многослойных систем $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ отмечались и ранее (см., например, [11]). В связи с этим нами был предпринят дополнительный методический подход в обработке ПЭМ-изображения. Исходя из предположения о параллельном расположении слоев SiO_2 и SiO_x к подложке было выбрано типичное изображение участка поперечного среза размером 70×70 нм и найдены значения интегральных интенсивностей контраста (почернение) в полосах шириной $\Delta z = 0,05$ нм, параллельных подложке. Математически данная процедура представляла собой поиск суммы значений в каждой строке двумерного массива чисел, соответствующего изображению. На рис. 2 результат представлен в виде шкалы интенсивности контраста по направлению нормали к подложке. Видно, что интенсивность контраста изменяется по направлению роста структур периодически. Период составил величину $7,5 \pm 0,5$ нм для отожженной структуры $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$ с периодом 4/3 нм, что хорошо согласуется с расчетным значением 7,2 нм для структуры перед напылением (см. табл. 1).

Изучение ПЭМ-изображений с более высоким разрешением (рисунки не приведены) показало, что обсуждаемые нановключения являются кристаллическими; в них четко выделяются атомные плоскости. Ориентация нанокристаллов

носит случайный характер. Таким образом, высокотемпературный отжиг многослойных нанопериодических структур $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$, полученных испарением из отдельных источников по нашей методике, приводит к формированию массивов случайно ориентированных нанокристаллов кремния в матрице SiO_2 , положение которых упорядочено в направлении роста наноструктур.

Структурно охарактеризовать нанокристаллы кремния было возможно либо путем прямого измерения межплоскостных расстояний отдельных нанокристаллов, либо из Фурье-образа снимка, полученного методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Последний имеет аналог изображения электронной дифракционной картины в обратном пространстве и позволяет определять величины межплоскостных расстояний в нанокристаллах, попавших в поле снимка. На рис. 3 представлено изображение Фурье-образа снимка структуры № 2. Видны кольца, соответствующие определенным пространственным частотам. Четко выраженные «рефлексы» дают Фурье-образы межатомных плоскостей нанокристаллов. Для исследуемого образца наноструктуры $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$ с периодом $4/3$ нм хорошо выделяются межплоскостные расстояния со значениями $0,32 \pm 0,01$, $0,191 \pm 0,002$ и $0,135 \pm 0,004$ нм, которые согласуются [1] со значениями межплоскостных расстояний в кристаллическом кремнии в направлениях [111], [220], [311]. Таким образом, мы имеем дело именно с кремниевыми нанокристаллами.

Определение размера кремниевых нанокристаллов Si по ВР ПЭМ-изображению (см. рис. 2) дало средний диаметр нанокристаллов, равный $4,6 \pm 1,5$ нм. Оценка поверхностной плотности нанокристаллов кремния на единицу площади поперечного сечения дает величину порядка 10^{12} см⁻². Сравнение среднего размера нанокристаллов и исходной толщины слоев $a\text{-SiO}_x$ в многослойной наноструктуре свидетельствует о том, что барьерные слои SiO_2 играют роль ограничителя роста размеров кристаллических нановключений кремния при высокотемпературном отжиге.

В заключение подведем основные итоги проведенного исследования. Методами высо-

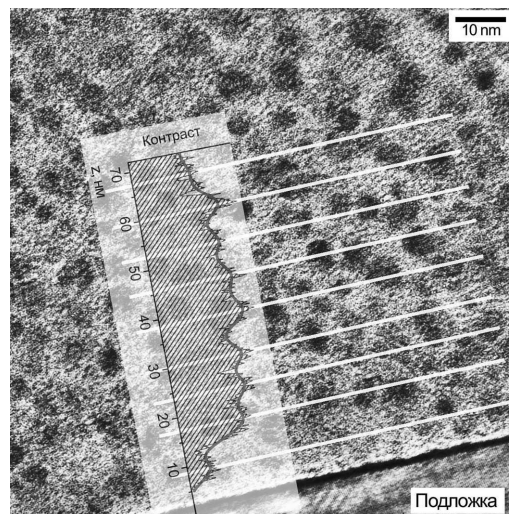


Рис. 2. Изображение поперечного среза образца № 2, отожженного при температуре 1100°C (получено методом просвечивающей электронной микроскопии).

Матрице SiO_2 и нановключениям Si отвечают соответственно светло-серый и темный тона. Приведена зависимость интегральной интенсивности контраста от z-координаты роста многослойной наноструктуры; светлые линии проведены через максимумы кривой (см. пояснения в тексте)

коразрешающей просвечивающей электронной микроскопии и спектральной фотолуминесценции исследовано влияние высокотемпературного отжига на структурно-морфологические и оптические свойства многослойных

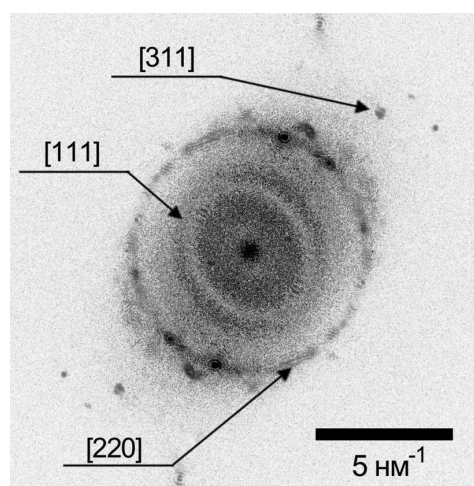


Рис. 3. Фурье-образ ВРПЭМ снимка структуры, изображенной на рис. 2. Приведены направления кристаллической решетки кремния

нанопериодических структур $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$, полученных методами испарения из независимых источников (SiO и SiO_2). Показано, что в результате высокотемпературного отжига в многослойных нанопериодических структурах формируются массивы вертикально упорядоченных нанокристаллов кремния с диаметрами, не превышающими исходной толщины слоев $a\text{-SiO}_x$,

с поверхностной плотностью порядка 10^{12} см⁻². Структуры с нанокристаллами Si в матрице SiO_2 характеризуются размернозависимой фотолюминесценцией при комнатной температуре в диапазоне длин волн 650–850 нм.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» и гранта РФФИ 10–02–00995.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Pavesi, L.** Silicon Nanocrystals [Text] / L. Pavesi, R. Turan.— Fundamentals, Synthesis and Applications.— Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.— 627 p.
2. **Lu, T.Z.** Si nanocrystal based memories. Effect of the nanocrystal density [Text] / T.Z. Lu, M. Alexe, R. Scholz [et al.] // J. of Appl. Phys.— 2006. Vol. 100.— P. 014310(1–5).
3. **Wang, M.** Light emitting devices based on nanocrystalline-silicon multilayer structure [Text] / M. Wang, A. Anopchenko, A. Marconi [et al.] // Physica E.— 2009. Vol. 41.— P. 912–915.
4. **Ding, L.** Laterally-current-injected light-emitting diodes based on nanocrystalline-Si/SiO₂ superlattice [Text] / L. Ding, M.B. Yu, X. Tu [et al.] // Optics Express.— 2011. Vol. 19, № 3.— P. 2729–2738.
5. **Yi, L.X.** Si rings, Si clusters, and Si nanocrystals—different states of ultrathin SiO_x layers [Text] / L.X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz [et al.] // Appl. Phys. Lett.— 2002. Vol. 81, № 22.— P. 4248–4251.
6. **Ершов, А.В.** Эволюция оптических свойств при отжиге многослойной нанопериодической системы SiO_x/ZrO₂, содержащей нанокластеры кремния [Текст] / А.В. Ершов, Д.И. Тетельбаум, И.А. Чугров [и др.] // Физика и техника полупроводников.— 2001. Т. 45. Вып. 6.— С. 747–753.
7. **Чугров, И.А.** Фотолюминесценция и комбинационное рассеяние света в периодических массивах нановключений кремния в диоксиде циркония [Текст] / И.А. Чугров, А.А. Ершов, А.В. Нежданов [и др.] // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2010. № 1(94).— С. 71–78
8. Precision Ion Polishing System: User's Guide. Gatan inc, 1998 118 с. [Электронный ресурс] URL: [http://www.chem.hanyang.ac.kr:8001/hanyang/professor6/upload/691\[1\].PIPSr3.pdf](http://www.chem.hanyang.ac.kr:8001/hanyang/professor6/upload/691[1].PIPSr3.pdf) (Дата обращения: 22.02.2012).
9. Gwyddion— Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software: [Сайт]. URL: <http://gwyddion.net/> (дата обращения: 10.09.2011).
10. **Zacharias, M.** Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: a SiO/SiO₂ superlattice approach [Text] / M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, [et al.] // Appl. Phys. Lett.— 2002. Vol. 80, № 4.— P. 661–664.
11. **Puglisi, R.A.** Charge transport in ultrathin silicon rich oxide/SiO₂ multilayers under solar light illumination and in dark conditions [Text] / R.A. Puglisi, C. Vecchio, S. Lombardo [et al.] // J. Appl. Phys.— 2010. Vol. 108.— P. 023701(1–7).
12. **Миркин, Л.И.** Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов [Текст] / Л.И. Миркин.— М.: Физматлит, 1961.— 859 с.

ГРАЧЕВ Денис Александрович — магистрант физического факультета Нижегородского государственного университета имени Н.И. Лобачевского.
603950, пр. Гагарина, 23, корп. 3, Нижний Новгород, Россия
(831) 462-33-06,
grachov@phys.unn.ru

БОБРОВ Александр Игоревич — магистрант физического факультета Нижегородского государственного университета имени Н.И. Лобачевского.
603950, пр. Гагарина, 23, корп. 3, Нижний Новгород, Россия
(831) 462-33-06
bobrov@phys.unn.ru

ЧУГРОВ Иван Александрович — младший научный сотрудник научно-исследовательского физико-технического института Нижегородского государственного университета имени Н.И. Лобачевского.
603950, пр. Гагарина, 23, корп. 3, Нижний Новгород, Россия
(831) 462-33-06,
chugrov@phys.unn.ru

ЕРШОВ Алексей Валентинович — кандидат физико-математических наук, доцент физического факультета Нижегородского государственного университета имени Н.И. Лобачевского.

603950, пр. Гагарина, 23, корп. 3, Нижний Новгород, Россия

(831) 462-33-06,

ershov@phys.unn.ru

ПАВОВ Дмитрий Алексеевич — доктор физико-математических наук, профессор физического факультета Нижегородского государственного университета имени Н.И. Лобачевского.

603950, пр. Гагарина, 23, корп. 3, Нижний Новгород, Россия

(831) 462-33-06,

pavlov@unn.ru