

Структурные превращения и образование нанокристаллитов кремния в пленках SiO_x

© В.Я. Братусь[¶], В.А. Юхимчук, Л.И. Бережинский, М.Я. Валах, И.П. Ворона,
И.З. Индутный, Т.Т. Петренко, П.Е. Шепелявый, И.Б. Янчук

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

(Получена 10 ноября 2000 г. Принята к печати 19 декабря 2000 г.)

Приведены результаты комплексного исследования методами инфракрасного поглощения, комбинационно-го рассеяния света, фотолюминесценции и электронного парамагнитного резонанса пленок SiO_x , полученных термическим испарением SiO в вакууме. Установлен характер структурных превращений, происходящих в процессе отжига пленок. Отжиг в интервале температур 300–600°C вызывает появление полосы фотолюминесценции 650 нм, связанной, по-видимому, со структурными дефектами пленки SiO_x . Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к залечиванию дефектов и затуханию полосы. Обнаружено, что преципитаты Si переходят из аморфного состояния в кристаллическое после отжига при 1100°C, с чем связано возникновение новой полосы фотолюминесценции в области 730 нм. Зарегистрированы спектры электронного парамагнитного резонанса P_b -центров на границах хаотически ориентированных нанокристаллитов кремния и SiO_2 .

Введение

В последнее десятилетие интенсивно исследуется нанокристаллический кремний (*nc-Si*), что обусловлено проблемой создания излучателей света в видимой области спектра на основе хорошо развитой и наиболее дешевой кремниевой технологии. В этой связи значительный интерес представляет исследование электронной структуры и оптических свойств *nc-Si*. Для получения нанокристаллического кремния используются различные технологии: ионная имплантация и магнетронное распыление [1,2], лазерное распыление кремниевой мишени [3], молекулярно-лучевая эпитаксия [4] и др.

Уже сегодня в ряде работ сообщается о получении действующих светоизлучающих приборов на основе структур с нанокристаллическим кремнием [5,6]. Для производства дисплеев с большой площадью свечения на основе кремния весьма перспективной является технология вакуумного термического распыления SiO на различные подложки. В этом случае формируется нестехиометрический слой SiO_x , где $x < 2$. Это — нестабильная фаза, которая долгое время может сохраняться при комнатной температуре. Для описания структуры пленок SiO_x было предложено две модели: модель смеси ($\text{Si} + \text{SiO}_2$) и модель случайного связывания [7], в которой каждый атом кремния тетраэдрически координирован с y атомами кремния и с $(4 - y)$ атомами кислорода. Данные оптических измерений [7,8], рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [9] и исследований электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) аморфных слоев SiO_x [10] хорошо описываются в модели случайного связывания. Нагрев пленок SiO_x может привести к выделению фазы мелкодисперсных частиц Si , которые при дальнейшем нагреве формируют кристаллиты кремния [7–9].

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) пленок SiO_x , полученных термическим распылением SiO , до настоящего времени детально не изучались. Более подробно изучены пленки, полученные другими методами [11], в связи с обнаружением в них полос ФЛ, обусловленных образованием нанокристаллитов Si . Несмотря на большое количество работ в этом направлении, природа излучения света в видимой области спектра структурами, содержащими нанокристаллиты кремния, до сих пор остается дискуссионной. Важным моментом обсуждений является вопрос о механизме излучения: осуществляется оно за счет рекомбинации электронно-дырочных пар в самих нанокристаллитах кремния, электронная структура которых модифицирована в результате квантово-размерного эффекта или в результате выхода носителей заряда на границу Si/SiO_x и(или) локализации на определенных центрах, где и осуществляется их рекомбинация.

В данной работе впервые выполнен комплекс оптических и ЭПР-исследований пленок SiO_x , осажденных в вакууме термическим распылением SiO и отожженных в широком интервале температур. Установлена связь различных полос фотолюминесценции этих пленок с термостимулированными изменениями их структуры.

Методика эксперимента

Пленки SiO_x были получены с помощью термического распыления SiO в вакууме при остаточном давлении $\sim 10^{-3}$ Па на кремниевые, кварцевые и сапфировые подложки, находившиеся при комнатной температуре. Толщины пленок варьировались от 0.5 до 2.5 мкм. В процессе исследования пленки термически отжигались в атмосфере азота в диапазоне температур (T_{ann}) от 100 до 1100°C, время отжига изменялось от 10 мин до 4 ч.

[¶] E-mail: endor@div51.semicond.kiev.ua
Fax: 38(044)2658342

Измерения спектров ФЛ и комбинационного рассеяния света (КРС) проводились при комнатной температуре на двойном монохроматоре ДФС-24 в геометрии "на отражение". Для возбуждения спектров ФЛ и КРС использовалось излучение Ar⁺-лазера с длинами волн 487.9 и 514.5 нм соответственно. Мощность излучения в обоих случаях не превышала 50 мВт. Во избежание нагрева образцов во время измерений фокусировка лазерного излучения осуществлялась цилиндрической линзой. Сигналы регистрировались охлаждаемым фотоэлектронным умножителем ФЭУ-136 в режиме счета фотонов. Все спектры ФЛ корректировались на чувствительность прибора. Спектры инфракрасного (ИК) поглощения измерялись на двухлучевом спектрофотометре "Perkin-Elmer 599 В". Спектры пропускания регистрировались на установке КСВУ-23 при комнатной температуре.

Исследования ЭПР проводились в X-диапазоне (частота 9.36 ГГц) при комнатной температуре с модуляцией магнитного поля на частоте 100 кГц. Число парамагнитных дефектов и значения *g*-фактора определялись по отношению к эталону MgO:Mn²⁺ с известным числом спинов, который располагался в резонаторе вместе с исследуемым образцом. Погрешность в определении количества дефектов составляла в таких измерениях ±40%, в то время как относительная погрешность при сравнении сигналов ЭПР от различных образцов не превышала ±15%.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры ИК поглощения пленок SiO_x на кремниевых подложках непосредственно после осаждения (спектр 1) и после термических отжигов в атмосфере азота при различных температурах

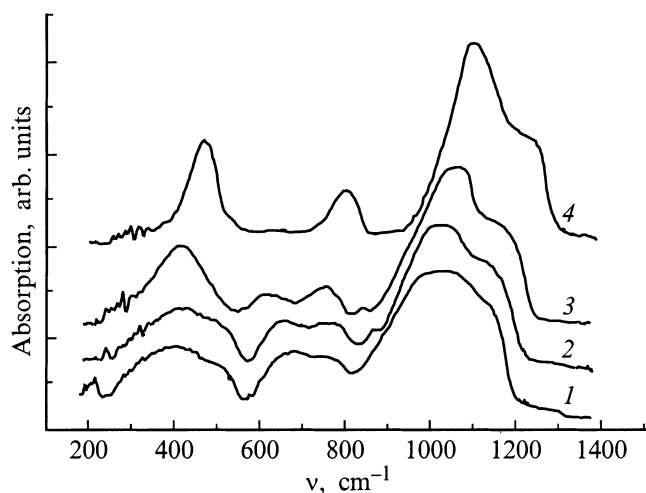


Рис. 1. Спектры ИК поглощения образцов SiO_x на кремниевой подложке непосредственно после осаждения (1) и после термических отжигов в атмосфере азота в течение 15 мин при температурах T_{ann} , °C: 2 — 500, 3 — 700, 4 — 1100.

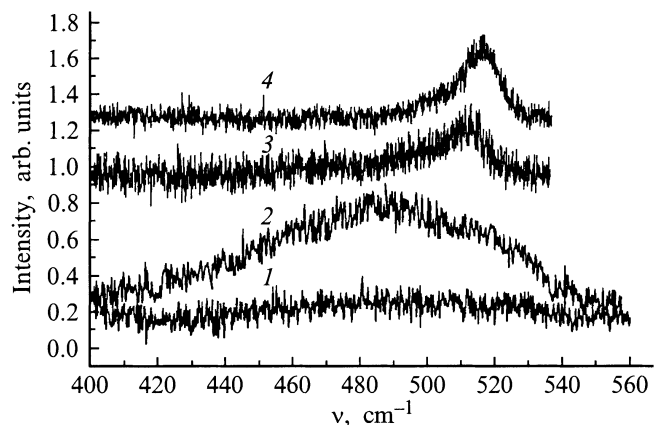


Рис. 2. Спектры КРС пленок SiO_x на сапфировой подложке, измеренные после отжига в течение 15 мин при температурах T_{ann} , °C: 1 — 800, 2 — 900, 3 — 1100. 4 — спектр образца измерен после отжига при $T_{\text{ann}} = 1100^\circ\text{C}$ в течение 120 мин.

(спектры 2–4). Как видно, в спектре проявляется ряд интенсивных полос. Известно [12], что для SiO₂ полоса в области волнового числа $\nu \approx 400 \text{ см}^{-1}$ отвечает Si–O-колебаниям качания, а полосы в области ~ 800 и $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$ связаны с Si–O-колебаниями изгиба и растяжения соответственно. По мере увеличения температуры отжига изучаемых пленок полосы изменяют свою форму, а их максимумы смещаются в высокочастотную область. В работе [8] было установлено, что зависимость между положением максимума асимметричной растягивающей моды Si–O–Si в области $\nu \approx 1100 \text{ см}^{-1}$ и значением *x* в SiO_x близка к линейной. Оценка значения *x* с использованием этой зависимости показала, что оно изменяется от 1.3 непосредственно после осаждения пленки до 2 после ее термического отжига при $T_{\text{ann}} = 1100^\circ\text{C}$.

Наблюдаемые изменения в ИК спектрах могут быть результатом перехода метастабильной пленки SiO_x из монофазного в двухфазное состояние. Согласно работе [13], при отжиге пленок SiO_x происходит реакция



Результаты измерений спектров КРС показали, что превращение SiO_x в SiO₂ и элементарный Si действительно имеет место и в нашем случае. Поскольку в исследуемой области $\nu = 400\text{--}560 \text{ см}^{-1}$ регистрируется интенсивный сигнал КРС от кремниевой подложки и более слабый от кварцевой подложки, измерения спектров проводились на пленках, напыленных на сапфировую подложку. Появление широкой полосы с максимумом вблизи 490 см^{-1} в спектрах КРС образцов, отожженных при $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$, свидетельствует о формировании аморфных кремниевых кластеров в пленках SiO_x (рис. 2). По результатам ИК измерений процесс коагуляции атомов Si в кластеры начинается после отжигов при более низких температурах. Однако их обнаружение в спектрах КРС ограничено чувствительностью этого метода. Дальнейшее повышение температуры отжига до $T_{\text{ann}} = 1100^\circ\text{C}$ приводит

к значительному уменьшению интенсивности этой полосы и появлению полосы с максимумом 512.5 см^{-1} и полушириной $\sim 10 \text{ см}^{-1}$, что указывает на образование нанокристаллитов Si. С использованием модели "пространственной корреляции фононов" [14,15] были оценены средние размеры кремниевых кристаллитов, которые сформировались после отжига в течение 15 мин при температуре $T_{\text{ann}} = 1100^\circ\text{C}$. Согласно оценке, они составляют $\sim 2 \text{ нм}$. По мере увеличения времени отжига средние размеры кристаллитов увеличиваются, что проявляется в сдвиге максимума полосы КРС в высокочастотную сторону и уменьшении ее полуширины (рис. 2, спектр 4).

Дополнительные данные о структуре пленок были получены из анализа спектров ЭПР. Они оказались идентичными для образцов на кремниевых и кварцевых подложках. Для пленок SiO_x на кремниевой подложке спектры приведены на рис. 3. В неотожженных образцах наблюдается широкая бесструктурная линия гауссовой формы с $g = 2.0038 \pm 0.0002$ и шириной $\Delta H_{pp} = 1.0 \text{ мТл}$, параметры которой близки к параметрам линии ЭПР в аморфных слоях SiO_x с $x \approx 1.3$ [10]. В предположении равномерного распределения парамагнитных дефектов по толщине пленки их объемная плотность весьма значительна и составляет $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. В интервале температур отжига $T_{\text{ann}} = 200\text{--}700^\circ\text{C}$ наблюдается уменьшение числа парамагнитных центров более чем на порядок, сопровождаемое сужением линии ЭПР и ее сдвигом в сторону больших значений g -фактора. Такое поведение и асимметричная форма линий указывают на то, что спектры представляют собой суперпозицию нескольких составляющих. В отличие от слоев SiO_2 , имплантированных ионами Si^+ [16], в исследуемых пленках SiO_x не наблюдаются узкие линии ЭПР, которые могли бы быть отнесены к определенному виду парамагнитных дефектов. Наиболее стабильными в этом температурном интервале, как и в имплантированных слоях SiO_2 [16], оказываются дефекты с $g \approx 2.0048$.

Увеличение температуры отжига от 700 до 900°C приводит к возрастанию числа дефектов почти в 4 раза. Наблюдаемая симметричная линия ЭПР имеет параметры $g = 2.0055$ и $\Delta H_{pp} = 0.62 \text{ мТл}$, типичные для дефектов в аморфном кремнии ($a\text{-Si}$) [17]. Повышение температуры отжига до 1100°C снова приводит к уменьшению общего числа дефектов, асимметрии формы и кажущемуся уширению линии ЭПР за счет появления особенностей в диапазоне значений $g \approx 2.008$ и $g \approx 2.002$, которые становятся более отчетливыми при увеличении продолжительности отжига до 4 ч (рис. 4). Любопытно, что общее число дефектов при этом практически не изменяется. Наблюдаемые особенности являются типичными для так называемых P_b -центров — оборванных связей атомов кремния на границе Si/SiO_2 [18].

Данные наших ЭПР-измерений легко интерпретируются в модели случайного связывания, предполагающей, что парамагнитные дефекты обусловлены оборванными связями в тетраэдрах $\text{Si-Si}_y\text{O}_{4-y}$. Спектр ЭПР может

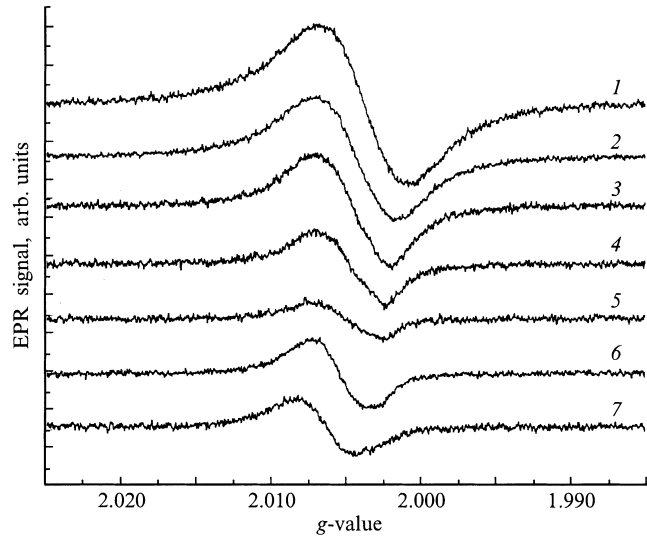


Рис. 3. Спектры ЭПР (EPR) пленок SiO_x на кремниевой подложке непосредственно после осаждения (1) и после термических отжигов в атмосфере азота в течение 15 мин при температурах $T_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$: 2 — 300, 3 — 400, 4 — 500, 5 — 700, 6 — 900, 7 — 1100. Частота 9.363 ГГц, температура $T = 300 \text{ К}$. Интенсивности спектров нормированы на единицу площади образцов.

рассматриваться как суперпозиция нескольких резонансных линий с различными g -факторами, относительная интенсивность которых пропорциональна статистическому содержанию соответствующих тетраэдров в разупорядоченной структуре пленки SiO_x . Как известно, для оборванных связей (DB) в $a\text{-Si}$ (обозначаемых в дальнейшем DB $a\text{-Si}$) и вакансий кислорода в SiO_2 (именуемых E' -центрами [19]) характерны значения g -фактора $g_{\text{DB}} = 2.0055$ и $g_{E'} = 2.0005$ соответственно. Они могут быть изображены в виде $\text{Si}_3 \equiv \text{Si}-$ и $\text{O}_3 \equiv \text{Si}-$, где неспаренный электрон представлен одиночной чертой. Наблюдение в исходных пленках линии ЭПР с $g = 2.0038$ — средним между значениями для резонансных положений DB $a\text{-Si}$ и E' -центра — означает, что их основными структурными элементами являются тетраэдры $\text{Si-Si}_3\text{O}$, $\text{Si-Si}_2\text{O}_2$ и Si-SiO_3 . Сдвиг положения линии ЭПР при отжиге пленок до $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$ указывает на то, что залечивание дефектов структуры начинается в областях с высоким содержанием Si-O -связей. Естественно предположить, что линия с $g = 2.0048$, которая наблюдается и в обогащенном кремнием порошке SiO_2 [20], соответствует оборванным связям атомов кремния в тетраэдрах $\text{Si-Si}_3\text{O}$ и $\text{Si-Si}_2\text{O}_2$, т.е. структурным элементам $\text{OSi}_2 \equiv \text{Si}-$.

Как следует из спектров ЭПР и КРС, коагуляция атомов Si приводит к образованию их аморфной фазы при $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$. Дальнейшее повышение температуры отжига до $T_{\text{ann}} = 1100^\circ\text{C}$ вызывает, согласно данным КРС, образование нанокристаллитов Si. Возникающие особенности в спектрах ЭПР могут быть объяснены

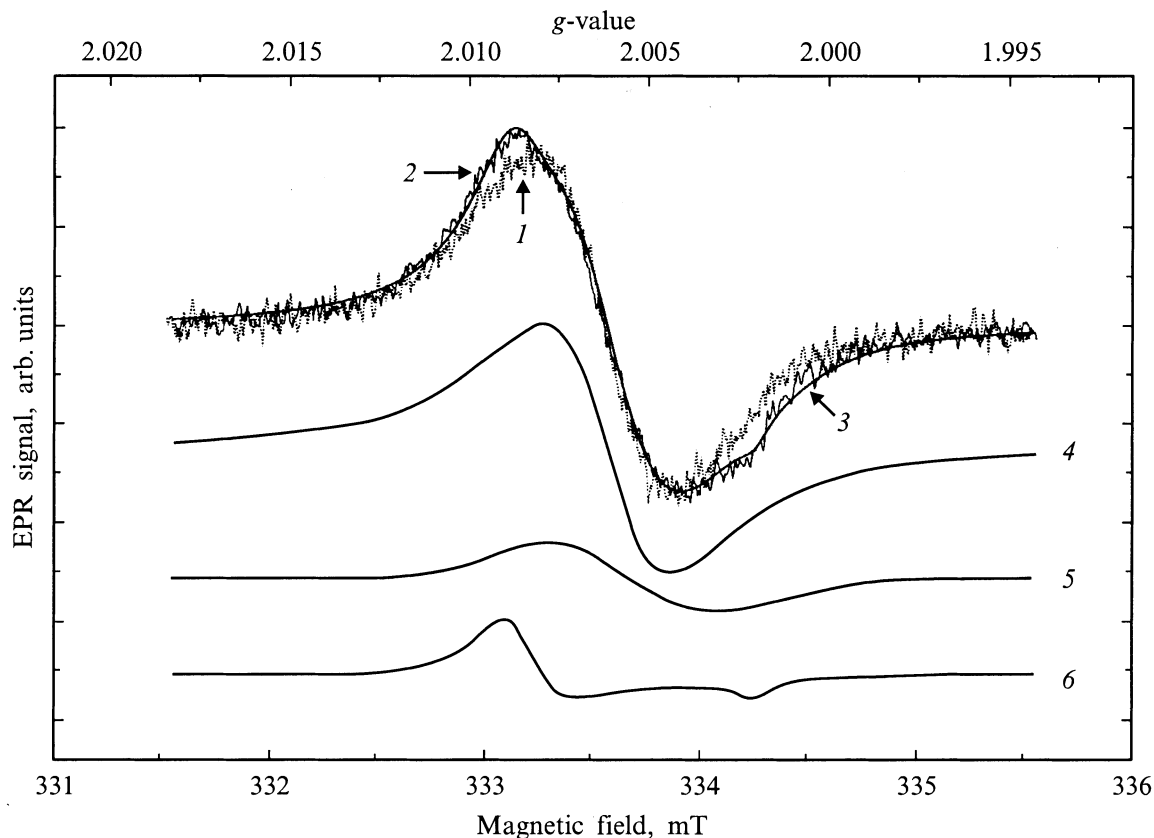


Рис. 4. Спектры ЭПР (EPR) пленки SiO_x на кварцевой подложке, отожженной при $T_{\text{ann}} = 1100^\circ\text{C}$ в течение времени: 1 — 15 мин, 2 — 4 ч. Частота 9.363 ГГц, температура $T = 300\text{ K}$. Для удобства сравнения форм линий ЭПР интенсивность спектра 1 уменьшена в 1.2 раза. Рассчитанный спектр 3 — суперпозиция компонент от трех дефектов: изотропной линии оборванных связей Si в *a*-Si (4) и хаотически ориентированных P_{b1} - (5) и P_{b0} -центров (6). Спектроскопические параметры моделирования приведены в тексте.

образованием дефектов на границе нанокристаллитов Si и SiO₂. P_b -центры обнаруживаются в спектрах ЭПР окисленного различными способами монокристаллического кремния (см., например, [21]). Насколько нам известно относительно хаотически ориентированных нанокристаллитов Si в SiO₂ — они отчетливо зарегистрированы впервые. Наблюдаемые спектры удается хорошо описать суперпозицией трех компонент, принадлежащих ДВ *a*-Si и хаотически ориентированным P_b -центрам двух типов — P_{b1} и P_{b0} , интегральные интенсивности которых соотносятся как 5.5:1:1 (рис. 4). Для моделирования линии ЭПР оборванной связи кремния в *a*-Si была выбрана линия лоренцевой формы с $g = 2.0058$ и $\Delta H_{pp} = 0.60\text{ мТл}$. При расчете спектров хаотически ориентированных P_b -центров использовались линии лоренцевой формы с параметрами, определенными для окисленного монокристаллического кремния [19]: для P_{b1} -центра $g_1 = 2.0058$, $g_2 = 2.0074$, $g_3 = 2.0022$, $\Delta H_{pp} = 0.41\text{ мТл}$; для P_{b0} -центра $g_{\parallel} = 2.0019$, $g_{\perp} = 2.0084$, $\Delta H_{pp\parallel} = 0.12\text{ мТл}$, $\Delta H_{pp\perp} = 0.26\text{ мТл}$.

Таким образом, происходящие в пленках SiO_x структурные изменения находят отражение в спектрах ЭПР в широком интервале температур отжига.

В исходных пленках SiO_x отсутствует фотолюминесценция в видимой области спектра. После их отжига при температурах $T_{\text{ann}} > 300^\circ\text{C}$ в спектре ФЛ появляется широкая полоса с центром на длине волны $\lambda \approx 650\text{ нм}$, промодулированная периодическими максимумами (рис. 5, спектр 1). Происхождение этих максимумов связано с интерференцией света, отраженного от поверхности и границы SiO_x/подложка. Об интерференционной природе максимумов (это не есть наложение разных по своей природе полос ФЛ) свидетельствует тот факт, что при уменьшении толщины пленок SiO_x путем травливания или при напылении более тонких слоев наблюдается смещение максимумов ФЛ в высокочастотную сторону спектра. Интервалы между интерференционными максимумами хорошо описываются выражением [22]

$$2nd = \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right)^{-1},$$

где n — показатель преломления, d — толщина SiO_x-пленки, λ_1 , λ_2 — длины волн максимумов интерференционной картины. Как известно, значение n для SiO₂ близко к 1.46. Определенное по вышеприведенной формуле значение показателя преломления для SiO_x заметно

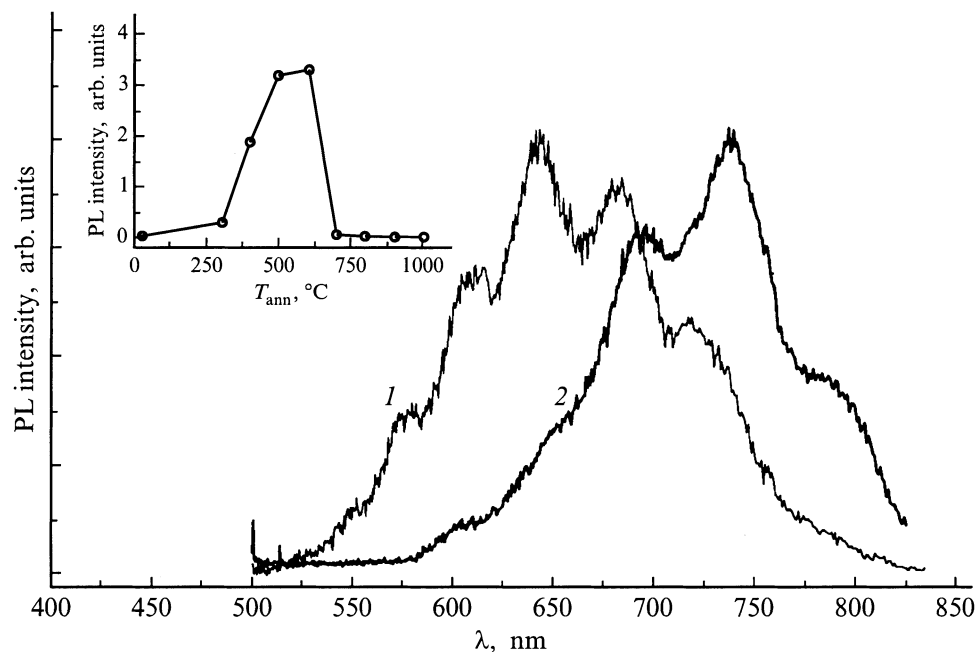


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции (PL) пленок SiO_x на кремниевой подложке, отожженных в течение 15 мин при температурах T_{ann} , °C: 1 — 500, 2 — 1100. На вставке — зависимость интенсивности полосы фотолюминесценции с максимумом на 650 нм от температуры отжига.

больше ($n = 2.25$), что естественно для пленок SiO_2 с избыточным содержанием кремния [1].

Важным аспектом настоящего исследования является вопрос о механизме возникающей ФЛ. Как показано на вставке рис. 5, интенсивность ФЛ увеличивается с ростом температуры отжига до 600°C , а затем резко падает. Наиболее вероятно, что она связана с дефектами или комплексами дефектов, о чем свидетельствует корреляция в изменении интенсивностей полос ЭПР и ФЛ в интервале температур отжига $T_{\text{ann}} = 500\text{--}700^\circ\text{C}$.

Отжиг при температуре 1100°C приводит к возникновению в спектре ФЛ широкой полосы с максимумом при $\lambda = 730\text{ нм}$ (рис. 5, спектр 2). Эта полоса также промодулирована интерференционными максимумами. Ее появление мы связываем с формированием при этой температуре нанокристаллитов кремния. Параметры этой полосы люминесценции подобны параметрам ФЛ образцов SiO_2 , имплантированных ионами Si^+ и отожженных при $T_{\text{ann}} = 1100^\circ\text{C}$ [16]. Увеличение продолжительности отжига от 10 мин до 4 ч, как правило, приводило к росту интенсивности ФЛ в несколько раз. Что касается обнаруженных в спектрах ЭПР P_b -центров, с возникновением которых ожидается усиление канала безызлучательной рекомбинации [23], ситуация в пленках SiO_x подобна наблюдаемой в пористом Si [24]. В нем качественная корреляция между числом P_b -центров и спадом интенсивности ФЛ имеет место лишь для отдельных образцов при достаточно высоких концентрациях дефектов.

Известно, что при увеличении времени отжига возрастают средние размеры кристаллитов Si [25]. Действи-

тельно, после отжига в течение 2 ч максимум полосы КРС смещается в высокочастотную область, что свидетельствует об увеличении средних размеров кристаллитов. В то же время положение максимума полосы ФЛ не изменяется, а возрастает лишь ее интенсивность. Такое поведение может быть объяснено интерфейсной моделью работы [26]. Согласно этой модели, процесс излучательной рекомбинации в поверхностно окисированных нанокристаллитах Si состоит в следующем. Фотогенерация электронно-дырочных пар осуществляется внутри нанокристаллитов, после чего они диффундируют в интерфейсный слой SiO_x , ширина запрещенной зоны которого меньше, чем $nc\text{-Si}$ и чистого SiO_2 . Пары

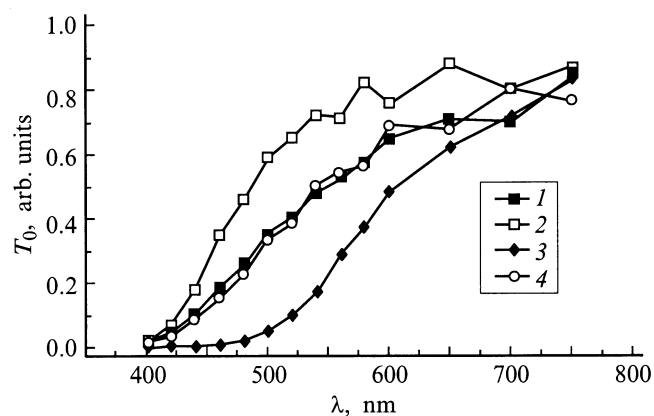


Рис. 6. Спектры пропускания T_0 пленок SiO_x после осаждения (1) и после отжига в течение 15 мин при температурах T_{ann} , °C: 2 — 500, 3 — 900, 4 — 1100.

локализуются на границе и затем рекомбинируют с излучением света. Эта модель хорошо объясняет зависимость интенсивности ФЛ от размеров нанокристаллитов при практически неизменном положении ее максимума в спектре.

Пленки SiO_x, отожженные при разных температурах, изменяют свой цвет (на просвет) от желтого при $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$ до темно-коричневого при $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$, а затем снова становятся желтыми после отжига при 1100°C . Результаты измерения спектров пропускания приведены на рис. 6. Как видно, край поглощения при отжигах до $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$ смещается в коротковолновую область спектра, а затем при возрастании температуры отжига до 900°C существенно сдвигается в длинноволновую область. Дальнейший отжиг при $T_{\text{ann}} = 1100^\circ\text{C}$ смещает полосу пропускания в исходное положение. Такие изменения могут быть результатом перестройки структуры пленок SiO_x. При отжигах в интервале температур от 100 до 500°C залечиваются дефекты и упорядочивается структура SiO_x-пленок, что проявляется и в сужении полос ИК поглощения (рис. 1). Как следствие — край поглощения сдвигается в коротковолновую область спектра. При обсуждении результатов измерений КРС и ЭПР отмечалось, что отжиг при температурах от 500 до 900°C способствует коагуляции атомов Si в аморфные кластеры. Поскольку край поглощения a-Si лежит в более длинноволновой области спектра по сравнению с краем поглощения пленок SiO_x, то он и будет определяющим для этой двухфазной системы, что проявляется в спектре пропускания (рис. 6, спектр 3). Для температур отжига $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$ начинается кристаллизация аморфных кремниевых кластеров. При этом формируются кристаллиты Si, электронная структура которых модифицирована квантово-размерным эффектом, и, как следствие, край поглощения снова сдвигается в коротковолновую область спектра.

Заключение

Таким образом, данные оптических измерений и исследований методом ЭПР позволяют установить этапы и характер структурных превращений, происходящих при отжиге пленок SiO_x, полученных методом термического испарения SiO в вакууме. В процессе перехода пленок из монофазного (SiO_x) в двухфазное (Si + SiO₂) состояние имеет место монотонное увеличение значения x от 1.3 в исходных пленках до 2 в отожженных при $T_{\text{ann}} = 1100^\circ\text{C}$. Образующиеся преципитаты кремния находятся сначала в аморфном, а затем в кристаллическом состоянии. Об этом свидетельствуют как данные КРС, так и обнаруженные для хаотически ориентированных нанокристаллитов Si в SiO₂ спектры ЭПР P_b -центров. Структурные изменения пленок SiO_x, происходящие в диапазоне температур отжига 300– 700°C , сопровождаются разграничением, а затем тушением полосы ФЛ с максимумом при 650 нм. Природа этой полосы, наиболее вероятно,

связана с дефектами в SiO_x. При дальнейшем повышении температуры отжига до $T_{\text{ann}} = 1100^\circ\text{C}$ в спектре ФЛ появляется полоса с максимумом при 730 нм, связанная с формированием кремниевых нанокристаллитов.

Авторы считают приятным долгом выразить благодарность Б.Д. Шаниной за интерес к работе и полезные замечания.

Список литературы

- [1] T. Shimizu-Iwayama, N. Kurumado, D.E. Hole, P.D. Townsend. *J. Appl. Phys.*, **83**, 6018 (1998).
- [2] H.Z. Song, X.M. Bao, N.S. Li, X.L. Wu. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 356 (1998).
- [3] L. Patrone, D. Nelson, V.I. Safarov, M. Sentis, W. Marine, S. Giorgio. *J. Appl. Phys.*, **87**, 3829 (2000).
- [4] Y. Ishikawa, N. Shibata, S. Fukatsu. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2249 (1996).
- [5] A.G. Nassiopoulou, V. Ioannou-Sougleridis, P. Photopoulos, A. Travlos, V. Tsakiri, D. Papadimitriou. *Phys. St. Sol. (a)*, **165**, 79 (1998).
- [6] L. Tsybeskov, S.P. Duttagupta, K.D. Hirschman, P.M. Fauchet. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2058 (1996).
- [7] H.R. Philipp. *J. Phys. Chem. Sol.*, **32**, 1935 (1971).
- [8] M. Nakamura, Y. Mochizuki, K. Usami, Y. Itoh, T. Nozaki. *Sol. St. Commun.*, **50**, 1079 (1984).
- [9] G. Hollinger, Y. Jugnet, T.M. Duc. *Sol. St. Commun.*, **22**, 277 (1977).
- [10] E. Holzenkampfer, F.-W. Richter, J. Stuke, U. Voget-Grote. *J. Non-Cryst. Sol.*, **32**, 327 (1979).
- [11] T. Inokuma, Y. Wakayama, T. Muramoto, R. Aoki, Y. Kurata, S. Hasegawa. *J. Appl. Phys.*, **83**, 2228 (1998).
- [12] A. Lehmann, L. Schuman, K. Hubner. *Phys. St. Sol. (b)*, **117**, 689 (1983).
- [13] F. Rochet, G. Dudour, H. Roulet, B. Pelloie, J. Perriere, E. Fogarassy, A. Slaoui, M. Froment. *Phys. Rev. B*, **37**, 6468 (1988).
- [14] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. *Sol. St. Commun.*, **39**, 625 (1981).
- [15] H. Cambell, P.M. Fauchet. *Sol. St. Commun.*, **58**, 739 (1986).
- [16] M.Ya. Valakh, V.A. Yukhimchuk, V.Ya. Bratus', A.A. Konchits, P.L.F. Hemment, T. Komoda. *J. Appl. Phys.*, **85**, 163 (1999).
- [17] M.H. Brodsky, R.S. Title. *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 581 (1969).
- [18] E.H. Poindexter, P.J. Caplan, B.E. Deal, R.R. Razouk. *J. Appl. Phys.*, **52**, 879 (1981).
- [19] D.L. Griscom, E.J. Friebele, G.H. Sigel, Jr. *Sol. St. Commun.*, **15**, 479 (1974).
- [20] C.F. Young, E.H. Poindexter, G.J. Gerardi. *J. Appl. Phys.*, **81**, 7468 (1997).
- [21] A. Stesmans, V.V. Afanas'ev. *J. Appl. Phys.*, **83**, 2449 (1998).
- [22] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики* (М., Наука, 1973).
- [23] D. Goguenheim, M. Lannoo. *Phys. Rev. B*, **44**, 1724 (1991).
- [24] H.J. von Bardeleben, M. Chamarro, A. Grosman, V. Morazzani, C. Ortega, J. Siejka, S. Rigo. *J. Luminesc.*, **57**, 39 (1993).
- [25] J.G. Zhu, C.W. White, J.D. Budai, S.P. Withrow, Y. Chen. *J. Appl. Phys.*, **78**, 4386 (1995).
- [26] Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi, K. Takeda. *Phys. Rev. B*, **48**, 4883 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

Structural changes and formation of silicon nanocrystallites in SiO_x films

V.Ya. Bratus', V.A. Yukhimchuk, L.I. Berezhinsky,
M.Ya. Valakh, I.P. Vorona, I.Z. Indutnyy, T.T. Petrenko,
P.E. Shepeliavyi, I.B. Yanchuk

Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

Abstract The results of combined infrared absorption, Raman scattering, photoluminescence and electron paramagnetic resonance EPR study of SiO_x films prepared by thermal evaporation of SiO in vacuum are presented. A character of structural changes during the annealing of films is determined. Annealing in the temperature range of 300–600°C results in the rise of photoluminescence band peaking at 650 nm, which is tentatively attributed to the structural defects of SiO_x film. The subsequent increase of annealing temperature leads to the annihilation of such defects and quenching of this photoluminescence band. It is found that amorphous silicon precipitates transform into crystalline state after being annealed at $T_{\text{ann}} = 1100^\circ\text{C}$, giving rise to a new photoluminescence band in a range of 730 nm. Electron paramagnetic resonance spectra of the P_b centers are detected at the interface of randomly oriented silicon nanocrystallites and SiO_2 .