

Термическая эволюция морфологии, структуры и оптических свойств многослойных нанопериодических систем, полученных путем вакуумного испарения SiO и SiO₂

© А.В. Ершов[†], И.А. Чугров, Д.И. Тетельбаум, А.И. Машин, Д.А. Павлов, А.В. Нежданов, А.И. Бобров, Д.А. Грачев

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

(Получена 10 мая 2012 г. Принята к печати 21 мая 2012 г.)

Методом поочередного осаждения вакуумным испарением SiO и SiO₂ из отдельных источников были получены аморфные многослойные нанопериодические структуры (МНС) *a*-SiO_x/SiO₂ с периодами 5–10 нм и числом слоев до 64. Исследовано влияние отжига при температурах $T_a = 500–1100^\circ\text{C}$ на структурные и оптические свойства МНС. Результаты использования просвечивающей электронной микроскопии образцов, отожженных при 1100°C , указали на формирование квазипериодических вертикально упорядоченных массивов нанокристаллов кремния с размерами, соизмеримыми с толщиной слоев *a*-SiO_x исходных МНС. После отжига при 1100°C наноструктуры обладали размернозависимой фотолуминесценцией в области 750–830 нм, связанной с нанокристаллами Si. Результаты по инфракрасному поглощению и комбинационному рассеянию света показали, что термическая эволюция структурно-фазовых состояний в слоях SiO_x МНС с увеличением температуры отжига осуществляется через образование аморфных нановключений Si с последующим формированием и ростом нанокристаллов Si.

1. Введение

В последнее время отмечается повышенный интерес к получению и изучению свойств систем с массивами нанокристаллов кремния (НК Si) в широкозонной диэлектрической матрице (см., например, [1]). Это вызвано перспективами создания новых оптоэлектронных приборов на основе квантово-размерных эффектов в низкоразмерном кремнии (квантовых точках), в частности интенсивной люминесценции в области красного края видимого спектра при комнатной температуре [1]. Такие системы являются удобными в технологическом отношении, поскольку могут быть реализованы стандартными физико-химическими методами современного КМОП-планарного процесса [1], открывая перспективу интеграции кремниевых излучательных и фотоприемных устройств на одном чипе. Одним из методов создания массивов нанокристаллов кремния в диэлектрической матрице SiO₂ является способ, предложенный в [2,3]. Он состоит в высокотемпературном ($\geq 1000^\circ\text{C}$) отжиге аморфных „сверхрешеток“ SiO/SiO₂, полученных испарением монооксида кремния в реактивной кислородной атмосфере. При реактивном испарении SiO кислородная среда используется для формирования барьерных слоев SiO₂ [2], а также для управления стехиометрией (*x*) „ямных“ слоев *a*-SiO_x аморфных сверхрешеток [3]. Метод позволяет формировать массивы нанокристаллов Si заданного размера и заданной поверхностной плотности путем задания соответственно толщины слоев *a*-SiO_x и параметра стехиометрии *x* вариацией содержания кислорода при нанесении слоев [3].

В настоящей работе при использовании „сверхрешеточного“ подхода [2] были сформированы аморфные

многослойные нанопериодические структуры (МНС) *a*-SiO_x/SiO₂ методом испарения SiO и SiO₂ из отдельных источников. Применение отдельных источников испарения при формировании МНС в отличие от метода, использованного в работе [2], дает большую степень свободы при формировании гетерогенных систем, а именно возможность замены материалов „ямных“ и (или) „барьерных“ слоев, например, замены SiO_x на *a*-Si или SiO₂ — на ZrO₂ [4,5]. Исследовались структурно-морфологические и оптические свойства системы нановключений кремния в матрице диоксида кремния, сформированной в результате высокотемпературного отжига МНС *a*-SiO_x/SiO₂.

2. Эксперимент

Аморфные многослойные нанопериодические структуры *a*-SiO_x/SiO₂ были осаждены методом поочередного вакуумного испарения соответствующих исходных материалов из двух отдельных источников с применением косвенного фотометрического контроля толщины, как это описано в [5,6]. Слои *a*-SiO_x формировались испарением SiO-пудры (марки ХЧ) из эффузионного танталового источника, а слои *a*-SiO₂ — электронно-лучевым испарением плавленого кварца (марки С5-1). Температура подложки в процессе напыления поддерживалась равной $200 \pm 10^\circ\text{C}$. Подложками служили кремний марок КДБ-12 (100) и БКД-2300 (111), а также пластины R-лейкосапфира. Давление остаточной атмосферы перед напылением составляло $1.5 \cdot 10^{-6}$ Торр. Давление паров SiO и SiO₂ в процессе напыления составляло $7 \cdot 10^{-6}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ Торр соответственно.

Толщины слоев SiO₂ задавались одинаковыми — 2.8 нм, и структуры отличались только толщинами слоев

[†] E-mail: ershov@phys.unn.ru

Геометрические параметры исходных МНС $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$

Обозначение*	Полное количество слоев	Толщины слоев SiO_x , нм	Общая толщина МНС, нм
8/3 нм	50	8.4	280 ± 15
4/3 нм	62	4.4	225 ± 15
2/3 нм	64	2.2	170 ± 15

Примечание. * Цифровые обозначения указывают прогнозные толщины (в нм) слоев $a\text{-SiO}_x$ и SiO_2 соответственно, округленные до целочисленных значений.

$a\text{-SiO}_x$. Во всех случаях первым на подложку наносился слой субоксида кремния, затем SiO_2 , следующим — $a\text{-SiO}_x$ и так далее, верхним был слой SiO_2 . Общая толщина структур контролировалась с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4. В таблице приведены прогнозируемые толщины слоев полученных МНС.

После нанесения слоев образцы подвергались одно-разовому отжигу в атмосфере азота при $500\text{--}1100^\circ\text{C}$ с шагом $(100 \pm 10)^\circ\text{C}$. Время отжига при каждой температуре составляло 2 ч.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись в диапазоне длин волн $\lambda = 350\text{--}900$ нм при возбуждении импульсным азотным лазером ($\lambda = 337$ нм, частота повторения импульсов ~ 26 Гц, длительность ~ 10 нс, энергия накачки в импульсе ~ 30 мкДж). Сигналы ФЛ детектировались фотоэлектронным умножителем ФЭУ-62 с использованием решетчатого монохроматора SP-150 (Stanford Research Systems). Все измерения были выполнены в одинаковых условиях, с учетом спектральной чувствительности оптической схемы. Исследования образцов методом инфракрасной (ИК) фурье-спектроскопии проводились на спектральном комплексе Varian 4100 Excalibur (США) со спектральным разрешением 2 см^{-1} . Спектры ИК-пропускания снимались с временным накоплением сигнала для повышения отношения „сигнал/шум“. Для измерения спектров комбинационного рассеяния света КРС (при комнатной температуре) использовался сканирующий конфокальный спектрометр NTEGRA Spectra (NT MDT) с твердотельным лазером, излучающим на длине волны 473 нм; спектральное разрешение рамановских сдвигов в диапазоне $300\text{--}600\text{ см}^{-1}$ составляло 0.7 см^{-1} .

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения (ВР) были исследованы поперечные срезы образцов, для чего использовался микроскоп JEM-2100 F (JEOL). Масштабы снимков в режиме ВР выбирались из условия достижения разрешения атомных плоскостей в НК Si. Образцы препарировались на оборудовании Gatan по оригинальной методике утончения [7], включающей этапы последовательной механической обработки и финишного прецизионного ионного травления. Определение структурно-морфологических параметров на основе анализа ПЭМ-изображений включало статистическую обработку последних; построение кривых контраста проводилось с

применением программы GWYDDION 2.26 [8]. Для определения размеров нанокристаллов использовались алгоритм „водораздела“ и сглаживание изображений.

3. Результаты и их обсуждение

Исследование структурно-морфологических свойств наноструктур $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$ на кремнии проводилось с помощью ПЭМ ВР для МНС 4/3 нм (не подвергнутой отжигу и отожженной при 1100°C).

Для неотожженного образца, в котором наблюдался слабый контраст изображения (рисунок не приводится), была выявлена периодичность системы чередующихся сплошных слоев SiO_x и SiO_2 . Усредненный период составил 6.6 ± 0.9 нм, что удовлетворительно согласуется с прогнозируемым ($4.4 + 2.8 = 7.2$ нм) (см. таблицу). На рис. 1 представлено ПЭМ-изображение поперечного среза МНС, подвергнутой высокотемпературному отжигу. Светло-серый оттенок соответствует матрице SiO_2 , а нановключения Si отображаются в виде более темных участков круглой формы.

Из представленного ПЭМ-изображения не очевидно, что нановключения Si формируются в слоях SiO_x , разделенных аморфными SiO_2 -слоями (о чем сообщалось в [9]): массивы нановключений Si не выглядят периодически упорядоченными в направлении роста (нормальном к подложке). Подобная проблема интерпретации ПЭМ-изображений многослойных систем $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ уже

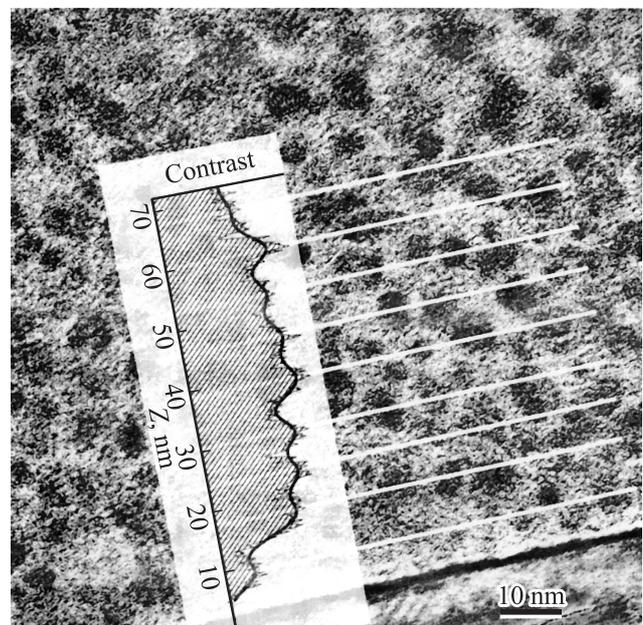


Рис. 1. ПЭМ-изображение поперечного среза МНС 4/3 нм (после отжига при 1100°C) и зависимость интегральной интенсивности контраста от координаты z по направлению роста. Светлые линии проведены через максимумы кривой интегральной интенсивности (для удобства восприятия). Граница между МНС и кремниевой подложкой расположена в нижней части изображения.

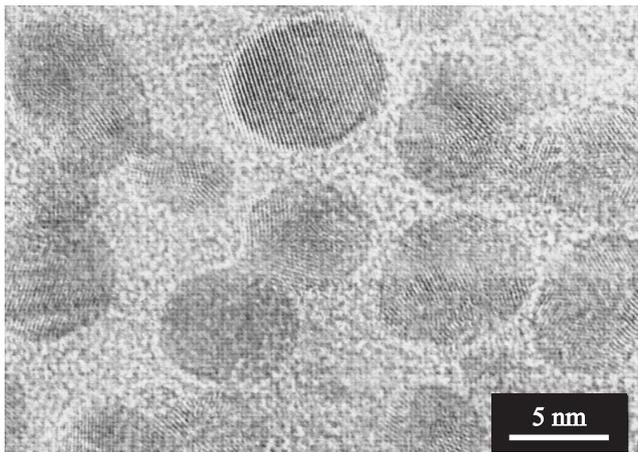


Рис. 2. ПЭМ-изображение ВР поперечного среза МНС 4/3 нм, отожженной при температуре 1100°С.

отмечалась в литературе (см., например, [10]). В связи с этим нами был предпринят дополнительный анализ ПЭМ-изображения. Было выбрано типичное изображение участка поперечного среза размером 70 × 70 нм и проинтегрированы значения интенсивностей контраста (почернения) в полосах шириной $\Delta z = 0.05$ нм, параллельных подложке. Математически данная процедура представляла собой нахождение суммы значений интенсивностей в каждой строке двумерного массива чисел, соответствующих величинам почернения. На рис. 1 результат такой обработки представлен в виде кривой интегральной интенсивности контраста в зависимости от координаты z по направлению нормали к подложке. Видно, что интегральная интенсивность изменяется квазипериодически. Средний период составил величину 7.5 ± 0.5 нм, что хорошо согласуется с прогнозируемым значением 7.2 нм для данной структуры до отжига (см. таблицу). Таким образом, можно констатировать наличие статистически периодического чередования плотности нановключений кремния в направлении роста МНС в соответствии с заданными толщинами „ямного“ и барьерного слоев.

На рис. 2 представлено ПЭМ-изображение высокого разрешения поперечного среза той же МНС, подвергнутой высокотемпературному отжигу. Видно, что нановключения кремния имеют кристаллическую структуру с хорошо выявляемой при благоприятных ориентациях нанокристаллов (НК) системой атомных плоскостей. Ориентация НК в проекции среза носит случайный характер. В качестве примера: для изображения одного из нанокристаллов расстояние между параллельными прямыми дает значение 0.191 ± 0.002 нм, что соответствует индексам hkl (220) решетки кристаллического кремния ($d_{220} = 0.1920$ нм). Методом фурье-анализа для нескольких ПЭМ-изображений ВР, подобных приведенному на рис. 2, получены значения $d_{hkl} = 0.320 \pm 0.010$, 0.191 ± 0.002 , 0.164 ± 0.004

и 0.135 ± 0.004 нм. (Табличные значения для кремния $d_{111} = 0.3138$, $d_{220} = 0.1920$, $d_{311} = 0.1638$ и $d_{400} = 0.1357$ нм [11]).

На рис. 3 представлено распределение НК Si по размерам (диаметрам, $2r$) для МНС 4/3 нм, отожженной при 1100°С. Распределение получено путем статистической (по площади ~ 0.1 мкм²) обработки ПЭМ-изображений. Оно может быть аппроксимировано функцией Гаусса, как это часто наблюдается для подобных многослойных наносистем (см., например, [12]). Получены следующие параметры распределения: среднее значение $\langle 2r \rangle = 3.54$ нм, дисперсия $\sigma = 1.6$ нм. Близость среднего размера НК к исходной толщине слоев a -SiO_x свидетельствует о том, что барьерные слои SiO₂ для использованного нами метода формирования МНС в основном исполняют при высокотемпературном отжиге роль ограничителей роста размеров НК Si. В то же время значительная дисперсия показывает, что ограничение „работает“ лишь в статистическом смысле. Одной из причин разброса размеров может служить присутствие нановключений аморфного элементарного Si в осажденных слоях SiO_x уже до отжига [13], поскольку часть нановключений может формироваться непосредственно при осаждении очередного слоя из SiO-порошка, т.е. в условиях отсутствия ограничения позднее нанесенным слоем SiO₂. При этом размеры этих нановключений могут быть как меньше, так и больше средней толщины слоя SiO_x (рис. 1 и 2). Не исключены и другие причины разброса размеров: неоднородность толщины при нанесении слоев в латеральном и нормальном направлениях, прорастание нанокристаллов внутрь слоев SiO₂ при отжиге за счет диффузии кремния по границе „НК–матрица“, некоторое нарушение стехиометрии

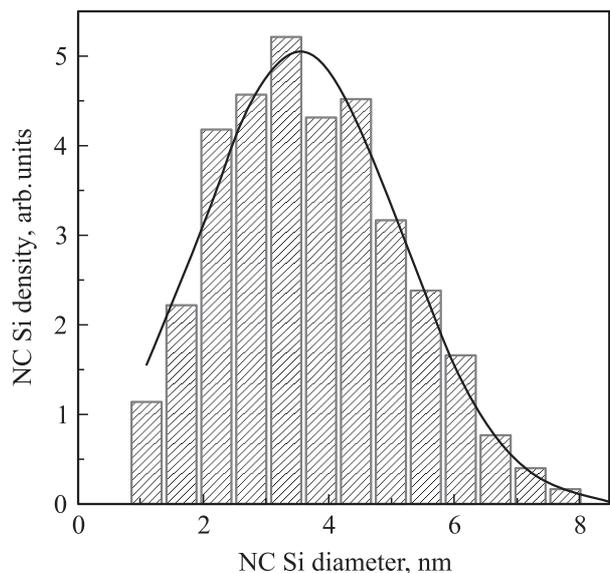


Рис. 3. Распределение НК Si по их размерам ($2r$), полученное в результате статистической обработки ПЭМ-изображений поперечного среза МНС a -SiO_x/SiO₂ (4/3 нм) после отжига при 1100°С.

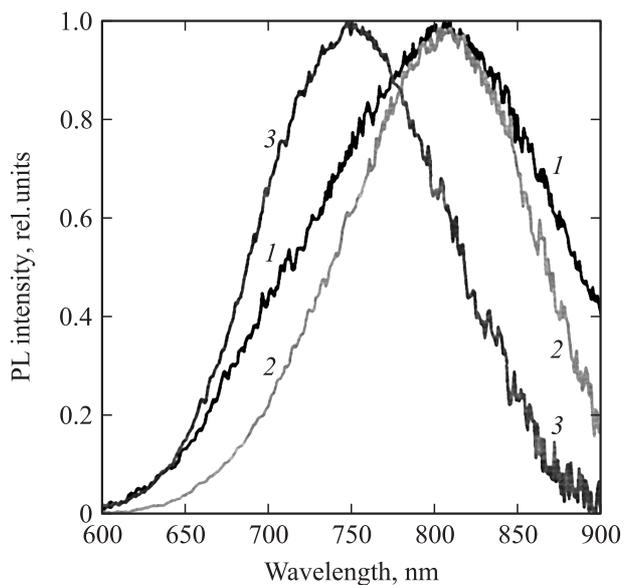


Рис. 4. Спектры ФЛ после отжига при 1100°C МНС $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ с периодом, нм: 8/3 (1), 4/3 (2) и 2/3 (3).

SiO_2 при напылении электронно-лучевом испарением. Тем не менее роль регулировки геометрических параметров МНС путем задания толщины SiO_x и SiO_2 , как мы видели выше, статистически проявляется достаточно четко.

На рис. 4 представлены нормированные спектры ФЛ отожженных при 1100°C МНС $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$ с разным исходным периодом структур, а именно 8/3, 4/3 и 2/3 нм.

Они характеризуются широкими полосами в области 650–900 нм, типичными для НК Si с диаметрами 3–5 нм [1,4,9]. Согласно принятой модели квантово-размерного сдвига полосы ФЛ, длина волны ФЛ определяется диаметром НК [2]. С этой точки зрения, закономерным является „синий“ сдвиг полосы для МНС 2/3 нм по сравнению с двумя другими структурами.

На рис. 5 представлены инфракрасные (ИК) спектры пропускания неотожженного образца 4/3 нм на подложке кремния марки БКД-2300 и таких же образцов, отожженных при разных температурах. В области 400–1400 cm^{-1} выявляются пики поглощения, связанные с различными колебательными модами связей кремний–кислород. Для неотожженного образца видны три пика — 440, 880 и 1040 cm^{-1} . Согласно [14], пик при 880 cm^{-1} связан с кольцевыми конфигурациями атомов кремния, изолированными друг от друга атомами кислорода. Этот пик усиливается после отжига при 500°C; при более высоких температурах отжига он ослабевает и исчезает при 800°C. После отжига при 600°C возникает пик поглощения при 810 cm^{-1} , соответствующий изгибным колебаниям групп Si–O–Si и наблюдавшийся в SiO_2 [15]. По мере роста температуры отжига до 1100°C он усиливается; одновременно пик, расположенный для неотожженной структуры при 1040 cm^{-1} (связанный с асимметричными колебаниями группы Si–O–Si [16]),

смещается в сторону больших частот. Пик при 435 cm^{-1} , слабо выраженный для неотожженного образца, усиливается по мере роста температуры отжига, смещаясь к 460 cm^{-1} . Согласно [17,18], этот пик соответствует поперечным оптическим колебаниям качания Si–O–Si групп в SiO_2 .

Приведенные данные показывают, что по мере роста температуры отжига полосы поглощения, характерные

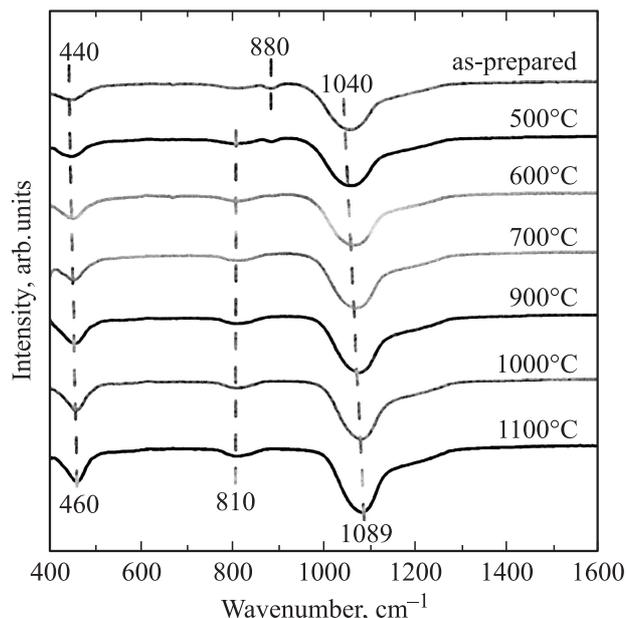


Рис. 5. Спектры ИК пропускания МНС $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$ с периодом 4/3 нм без отжига и МНС, отожженных при различных температурах в течение 2 ч.

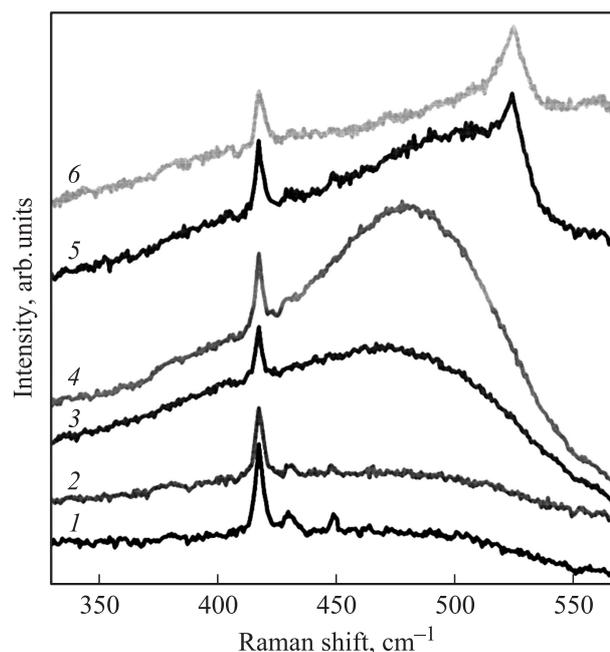


Рис. 6. Спектры КРС МНС 4/3 нм до отжига (1) и после отжига при 500, 700, 900, 1000 и 1100°C (2–6).

для мод колебаний Si—O—Si в монооксиде кремния, трансформируются в полосы поглощения, свойственные модам колебаний в диоксиде SiO₂. Это подтверждает факт термического фазового разделения SiO_x на Si и SiO₂ по реакции: 2SiO_x → xSiO₂ + (2 - x)Si, как это подробно рассматривалось в ряде работ [2,4,9].

Структурно-фазовые изменения МНС 4/3 нм под действием отжига были исследованы также методом комбинационного рассеяния света (КРС). На рис. 6 представлены спектры КРС для данных структур. Узкий пик при 418 см⁻¹ в спектре КРС относится к сапфировой подложке [19]. В МНС, неотожженной и отоженной до 500°C включительно, практически не выражены пики, относящиеся к кристаллическому или аморфному кремнию [20,21]. Это свидетельствует о том, что кремниевые нанокластеры, которые, судя по данным ПЭМ (как сказано выше), могли присутствовать уже до отжига, занимают в МНС лишь малый относительный объем. После отжига при 700 и 900°C появляется широкая полоса рассеяния с максимумом при 480 см⁻¹, свойственная аморфному Si (см., например, [19] и ссылки там), а при температурах отжига 1000 и 1100°C вместо этой полосы появляется узкий пик при 521 см⁻¹, относящийся к кристаллическому кремнию [19].

Таким образом, фазовое разделение SiO_x → НК Si + SiO₂ проходит те же стадии, что и в случае ионного синтеза НК Si в SiO₂ или в толстых слоях SiO_x [1,9,19]: сначала происходит образование нефазовых включений Si (кольцевых и латеральных), затем формирование аморфных нанокластеров, в завершение эти кластеры кристаллизуются, преобразуясь в НК.

4. Заключение

Показана возможность синтеза вертикально-упорядоченных массивов нанокристаллов кремния в диэлектрической матрице SiO₂ путем высокотемпературного отжига МНС SiO_x/SiO₂, полученных методами последовательного испарения в вакууме из отдельных источников порошка SiO и кварца SiO₂. С помощью ПЭМ обнаружено, что часть нанокристаллов в структурах с толщиной исходных слоев ~ 4 нм имеет диаметры, превышающие эту толщину, однако статистически упорядоченность распределения нанокристаллов достаточно четко выражена. Путем задания толщины слоя SiO_x в МНС удается изменять спектральное положение полосы ФЛ, связанное с квантово-размерным эффектом. По спектрам ФЛ, ИК пропускания и комбинационного рассеяния света установлены процессы фазового разделения SiO_x на диоксид кремния и нанокремний при термическом отжиге. Формирование кристаллических нанокластеров кремния происходит при температурах 1000°C и выше.

Авторы выражают искреннюю признательность И.А. Карабановой и А.А. Ершову за методическую помощь при выполнении экспериментов.

Работа выполнена частично в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ и гранта РФФИ 10-02-00995.

Список литературы

- [1] L. Pavesi, R. Turan. *Silicon Nanocrystals. Fundamentals, Synthesis and Applications* (Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010).
- [2] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Bläsing. *Appl. Phys. Lett.*, **80** (4), 661 (2002).
- [3] T.Z. Lu, M. Alexe, R. Scholz, V. Talalaev, R.J. Zhang, M. Zacharias. *J. Appl. Phys.*, **100**, 014 310 (2006).
- [4] 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).
- [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 (2010).
- [6] А.Ф. Хохлов, И.А. Чучмай, А.В. Ершов. *ФТП*, **34** (3), 349 (2000).
- [7] *Precision Ion Polishing System: User's Guide* (Gatan Inc, 1998).
- [8] Gwyddion — Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software: [сайт]. URL: <http://gwyddion.net/> (дата обращения: 10.09.2011).
- [9] L.X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, M. Zacharias. *Appl. Phys. Lett.*, **81** (22), 4248 (2002).
- [10] R.A. Puglisi, C. Vecchio, S. Lombardo, S. Lorenti, M.C. Camalleri. *J. Appl. Phys.*, **108**, 023 701 (2010).
- [11] Л.И. Миркин. *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов* (М., Физматлит, 1961).
- [12] V. Vinciguerra, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona, C. Spinella. *J. Appl. Phys.*, **87** (11), 8165 (2000).
- [13] H. Rinnert, M. Vergnat, A. Burneau. *J. Appl. Phys.*, **89**, 237 (2001).
- [14] M. Zacharias, D. Dimova-Malinovska, M. Stutzmann. *Phil. Mag. B*, **73**, 799 (1996).
- [15] D.V. Tsu, G. Lucovsky, B.N. Davidson. *Phys. Rev. B*, **40**, 1795 (1989).
- [16] H. Ono, T. Ikarashi, K. Ando, T. Kitano. *J. Appl. Phys.*, **84** (11), 6064 (1998).
- [17] P. Lange. *J. Appl. Phys.*, **66** (1), 201 (1989).
- [18] R.M. Almeida, A.C. Marques, S. Pelliz, G.C. Righini, A. Chiasera, M. Mattarelli, M. Montagna, C. Tosello, R.R. Goncales, H. Portales, S. Chaussedent, M. Ferrari, L. Zampedri. *Phil. Mag.*, **84**, 1659 (2004).
- [19] S. Yerci, U. Serincan, I. Dogan, S. Tokay, M. Genisel, A. Aydinli, R. Turan. *J. Appl. Phys.*, **100**, 074 301 (2006).
- [20] R. Tsu, H. Shen, M. Dutta. *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1), 112 (1992).
- [21] L. Tsybeskov, K.D. Hirschman, S.P. Dutttagupta, M. Zacharias, P.M. Fauchet, J.P. McCaffrey, D.J. Lockwood. *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1) 43 (1998).

Редактор Л.В. Беляков

Thermal evolution of morphology, structure and optical properties of multilayered nanoperiodic systems produced by vacuum evaporation of SiO and SiO₂

A.V. Ershov, I.A. Chugrov, D.I. Tetelbaum, A.I. Mashin,
D.A. Pavlov, A.V. Nezhdanov, A.I. Bobrov, D.A. Grachev

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

Abstract Using in turn deposition of layers by vac evaporation of SiO and SiO₂ from separate sources, the amorphous multilayered nanoperiodic structures (MNS) *a*-SiO_x/SiO₂ were produced. The values of period were varied from 5 to 10 nm, and the number of layers approached 64. Effect of annealing at $T = 500\text{--}1100^\circ\text{C}$ on structural and optical properties of MNS was studied. The result of transmission electron microscopic study of samples annealed at 1100°C pointed formation of quasi-periodic vertically ordered array of silicon nanocrystals with sizes close to depths of *a*-SiO_x layers in initial MNS. After annealing at 1100°C , nanostructures showed size-dependent photoluminescence in the range 750–830 nm associated with nanocrystals. The IR absorption and Raman spectra evidenced that evolution of structural-phase of SiO_x layers proceeds through the formation of amorphous nanoinclusions of Si with subsequent crystallization and growth of Si nanocrystals.