

УДК 621.315.592

Д.Москаль<sup>1</sup>, канд. фіз.-мат. наук; В.Мельник<sup>2</sup>, канд. фіз.-мат. наук;  
В.Попов<sup>2</sup>, канд. фіз.-мат. наук; Г.Калістий<sup>2</sup>; І.Хацевич<sup>2</sup>; О.Оберемок<sup>2</sup>;  
О.Чернух<sup>1</sup>

1 ПВНЗ "Європейський університет", Тернопільська філія  
2 Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

## ОСОБЛИВОСТІ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІ КРЕМНІЄВИХ НАНОКЛАСТЕРІВ В ОКСИДНІЙ МАТРИЦІ ПРИ НАЯВНОСТІ ДОМІШКИ АЗОТУ

У роботі проведено дослідження впливу тривалості та атмосфери відпалу на спектри фотолюмінесценції (ФЛ) плівок  $\text{SiO}_{1.5}$ . Показано, що відпал в атмосфері азоту приводить до збільшення інтенсивності ФЛ та зсуву смуги ФЛ в короткохвильову область спектру. Цей ефект пов'язаний з пасивацією обірваних зв'язків, модифікацією границь розділу нанокристали  $\text{Si/SiO}_2$  та зародженням кластерів малого розміру в зв'язку зі зменшенням коефіцієнта дифузії кремнію і обмеженням швидкості росту великих кластерів. Залежність інтенсивності ФЛ від тривалості відпалу має різний характер для різних середовищ відпалу, що свідчить про вплив квазіхімічних реакцій на формування структур у процесі відпалу в азоті. Показано, що імплантація азоту в плівки  $\text{SiO}_{1.5}$  до їх відпалу приводить до збільшення інтенсивності ФЛ, тоді як імплантація у відпалені структури зменшує інтенсивність ФЛ і приводить до зсуву смуги ФЛ у довгохвильову область спектру. В структурах з нанокластерами (нк) імплантований азот накопичується на границях розділу  $\text{Si-нк/SiO}_2$  і в процесі відпалу вступає в реакцію з кремнієм, що приводить до зменшення розмірів великих кластерів та розчинення малих, про що свідчить зсув смуги ФЛ в короткохвильову область спектру зі зростанням часу відпалу.

**Ключові слова:** кремній, дифузія, кластер, імплантація, люмінесценція, рекомбінація.

D.Moskal, V.Melnik, V.Popov, G.Kalistyj, I.Khatsevich, O.Oberemok,  
O.Chernuh

## FUTURES OF PHOTOLUMINESCENCE IN SILICON NANOCLUSTERS IN OXIDE MATRIX WITH ADDITION OF NITROGEN

The paper also analyzed the influence of duration and the atmosphere fallen on the spectrum photoluminescence (PL) tapes  $\text{SiO}_{1.5}$ . Show that the annealing in the atmosphere of nitrogen leads to an increase in the intensity of PL and shift lanes PL shortwave of spectrum region. This effect is associated with passivation tattered ties, the modification of boundaries of the nanocrystals  $\text{Si/SiO}_2$  and the emergence of clusters of small size in relation to the reduction rate of diffusion of silicon and speed limits of growth of large clusters. The dependence of PL intensity on the length of annealing has a different character for different environments, annealing, which shows the influence of quasi-chemical reactions to the formation of structures in the annealing process in nitrogen. Show that the implantation of nitrogen in the tapes  $\text{SiO}_{1.5}$  to their structure reduces the intensity of PL, while implantation in annealed structure reduces the intensity of PL and leads to a shift in the band PL longwave region of the spectrum. In structures nanocluster (nc) implanted nitrogen accumulates at the border section  $\text{Si-nc/SiO}_2$  and in the process of annealing enters the reaction of silicon, which leads to a reduction in the size of large clusters and the dissolution of small, as evidenced by the shift lanes PL shortwave region with increasing annealing time.

**Key words:** silicon, diffusion, cluster, implantation, luminescence, recombination.

### Умовні позначення:

нк – нанокластер;  
ВТ – високотемпературний;  
ФЛ – фотолюмінесценція;  
 $\lambda_{\text{max}}$  - спектральне положення максимуму.

**Вступ.** Формування структур з нанокластерами (нк) кремнію методом високотемпературного (ВТ) відпалу плівок  $\text{SiO}_x$  дає можливість керувати їх світловипромінюючими властивостями за рахунок зміни технологічних параметрів (температури, тривалості та атмосфери відпалу) [1]. Спектральне положення максимуму фотолюмінісценції (ФЛ)  $\lambda_{\text{max}}$  залежить від розмірів кремнієвих нанокластерів Si-нк (квантово-розмірна модель) [2] та/або енергетичного положення поверхневих станів на інтерфейсі нкSi/SiO<sub>2</sub> (модель рекомбінації на інтерфейсі) [3]. Інтенсивність ФЛ залежить від концентрації нанокластерів, густини поверхневих станів та від наявності центрів безвипромінювальної рекомбінації [4].

Експериментально встановлено, що наявність домішок в матриці  $\text{SiO}_x$  впливає на випромінювальні властивості нкSi [5,6]. Як було показано в [7], послідовна імплантація іонів  $\text{N}^+$  та  $\text{Si}^+$  в  $\text{SiO}_2$  матрицю сприяє збільшенню інтенсивності ФЛ і зміщенню спектра в короткохвильову область.

У роботі [8] було виявлено, що смуга ФЛ зразків, відпалених у Ar, зсунута в довгохвильову область у порівнянні зі смугою для зразків, відпалених у  $\text{N}_2$ . Вказується, що відпал в аргоні приводить до відпалу дефектів, тоді як відпал в азоті є поєднанням термічного відпалу дефектів з хімічними реакціями кремнію, азоту і кисню, які зменшують концентрацію обірваних зв'язків на інтерфейсі нкSi/SiO<sub>2</sub>.

Зсув спектрального положення максимуму ФЛ плівок  $\text{SiO}_x$  при зміні атмосфери відпалу пояснювався зміною механізму ФЛ. Те, який механізм є домінуючим, залежить від розміру Si-нк: при діаметрі нанокристала, меншому 2,5 нм домінують квантово-розмірні ефекти, при більших діаметрах – поверхневі стани.

Проте остаточно не встановлено, чи атоми азоту змінюють люмінесцентні властивості кремнієвих нанокластерних структур за рахунок зміни концентрації нанокластерів, чи за рахунок модифікації інтерфейсу нкSi/SiO<sub>2</sub>.

Метою даної роботи було з'ясувати механізм впливу азоту на випромінювальні властивості кремнієвих нанокластерів. Ідея нашого дослідження полягала в тому, щоб розділити два можливі механізми впливу азоту на випромінювальні властивості кремнієвих нанокластерних структур. Для цього ми провели імплантацію азоту в структури зі сформованими нанокластерами кремнію та в невідпалені плівки  $\text{SiO}_x$  при звичайних умовах (кімнатна температура) і при підвищеній температурі підкладки. Також ми дослідили кінетику зміни ФЛ властивостей структур з кремнієвими нанокластерами при різних атмосферах відпалу.

**Методика експерименту.** Плівки  $\text{SiO}_x$  товщиною 480 нм осаджувалися на підкладки Si (100) при термічному розпилюванні мішені  $\text{SiO}_x$  у вакуумі ( $\sim 10^{-4}$  Па). Для формування нанокластерів осаджені плівки відпалювалися в атмосфері аргону або азоту при температурі 1150<sup>0</sup>С впродовж 2-60 хв. Вихідні та відпалені плівки  $\text{SiO}_x$  імплантувалися іонами  $\text{N}_2^+$  із енергіями 130 кеВ і дозою  $3,75 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>. Для однієї серії зразків імплантація проводилася при кімнатній температурі, а для іншої – підкладка нагрівалася до температури 500<sup>0</sup>С. Після імплантації знову проводили відпал в атмосфері аргону при температурі 1150<sup>0</sup>С, тривалість відпалу змінювалася від 2 до 80 хв.

Вимірювання спектрів ФЛ проводилось при кімнатній температурі. Для збудження ФЛ використовувалося випромінювання твердотільного лазера з довжиною хвилі 473 нм. Потужність випромінювання становила  $\sim 50$  мВт.

Компонентний склад плівок та розподіл атомів по глибині зразків визначався за допомогою SIMS та XPS вимірювань. Товщина плівок до і після відпалів вимірювалася методом профілометрії. Показник заломлення плівок визначався методом еліпсометрії.

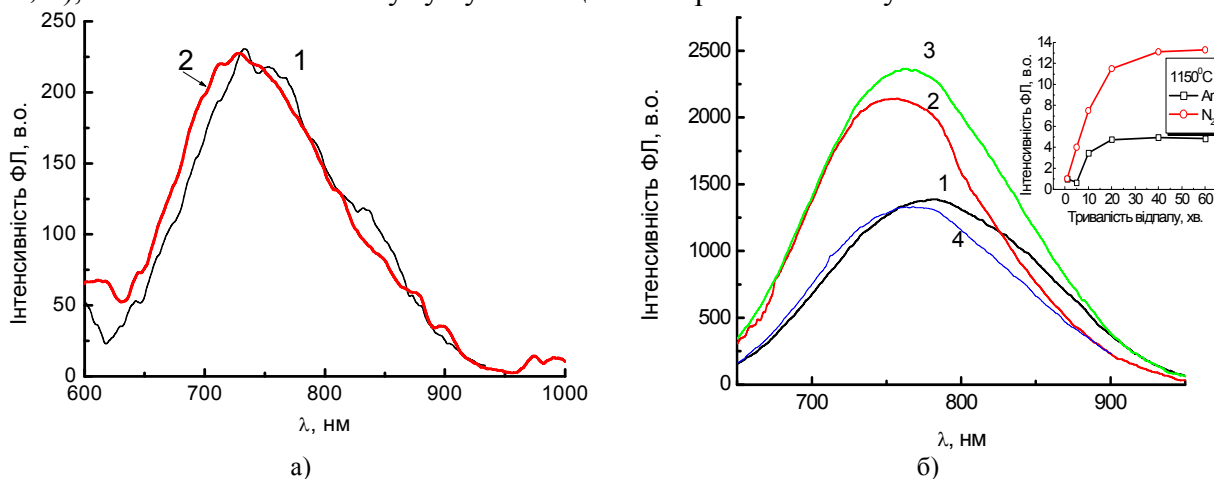
**Результати.** Кремнієві нанокластерні структури з найбільшою інтенсивністю фотолюмінісценції отримували на плівках з показником заломлення  $n = 1,7$  (режим напilenня: вакуум –  $4 \cdot 10^{-4}$  Па, струм нагріву мішені – 7 А, відстань між контейнером та підкладкою – 50 см, температура підкладки – 110<sup>0</sup>С). Елементний склад плівки з  $n = 1,7$  визначали за даними рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Було встановлено,

що концентрація Si у плівці складає 39,4 ат.%, а кисню – 59,5 ат.%, тобто параметр  $x$  для даної плівки дорівнює 1,51 ( $\text{SiO}_{1,51}$ ).

На рисунок 1а приведено спектри ФЛ структур після швидкого (RTA) відпалу (2 хв.) при  $1150^{\circ}\text{C}$  в різній атмосфері (Ar,  $\text{N}_2$ ). Для обох зразків спостерігається смуга ФЛ з максимумом в області 750 нм, інтенсивність якої не залежить від атмосфери відпалу. Смуга ФЛ для зразків, відпалених в азоті, дещо зміщена в короткохвильову область.

При збільшенні тривалості відпалу до 20 хв. чітко проявляється вплив атмосфери на інтенсивність ФЛ (рисунок 1б): після відпалу в  $\text{N}_2$  (рисунок 1б, крива 2) інтенсивність ФЛ вдвічі більша, ніж після відпалу в Ar (рисунок 1б, крива 1). Смуга ФЛ зразків, відпалених в азоті, зміщена в короткохвильову область.

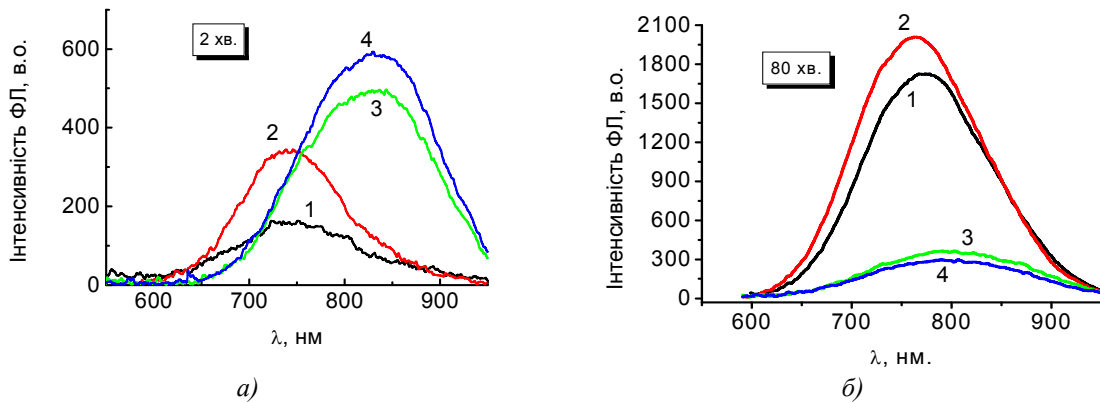
Спектри ФЛ для зразків після двохстадійного відпалу: при  $1150^{\circ}\text{C}$  – короткочасного (2 хв. в Ar або  $\text{N}_2$ ) та більш тривалого (18 хв. в  $\text{N}_2$  або Ar) мають характерні особливості. По-перше, інтенсивність ФЛ визначається атмосферою другої стадії відпалу: відпал в азоті (рисунок 1б, крива 3) зумовлює більшу інтенсивність ФЛ, ніж відпал в аргоні (рисунок 1б, крива 4). По-друге, якщо перша стадія відпалу проводилася в атмосфері Ar (рисунок 1б, криві 1, 3), то в спектрі було присутнє довгохвильове крило, якщо ж перша стадія відпалу проводилася в  $\text{N}_2$  (рисунок 1б, криві 2, 4), то положення максимуму було зміщене в короткохвильову область.



**Рисунок 1** – Спектри ФЛ плівок  $\text{SiO}_x$  після швидкого (2 хв.) (а) та тривалого (18 хв.) (б) відпалів при температурі  $1150^{\circ}\text{C}$  у різних середовищах: 1 – в Ar, 2 – в  $\text{N}_2$ , 3 – 2 хв. в Ar та 18 хв. в  $\text{N}_2$ , 4 – 2хв. в  $\text{N}_2$  та 18 хв. в Ar. На вставці – залежність інтенсивності ФЛ від тривалості відпалу в Ar та  $\text{N}_2$

Були проведені дослідження впливу атмосфери в залежності від часу відпалу. Встановлено, що при збільшенні часу відпалу, незалежно від атмосфери відпалу, спостерігається ріст інтенсивності смуги ФЛ (вставка на рисунок 1 б). Зі збільшенням тривалості відпалу від 2 до 60 хв. інтенсивність ФЛ зростає в 13 разів при відпалі в  $\text{N}_2$  і в 5 разів при відпалі в Ar. Крім того, інтенсивність ФЛ виходить на насичення при відпалах в  $\text{N}_2$ , триваліших за 40 хв., при відпалах в Ar – 20 хв.

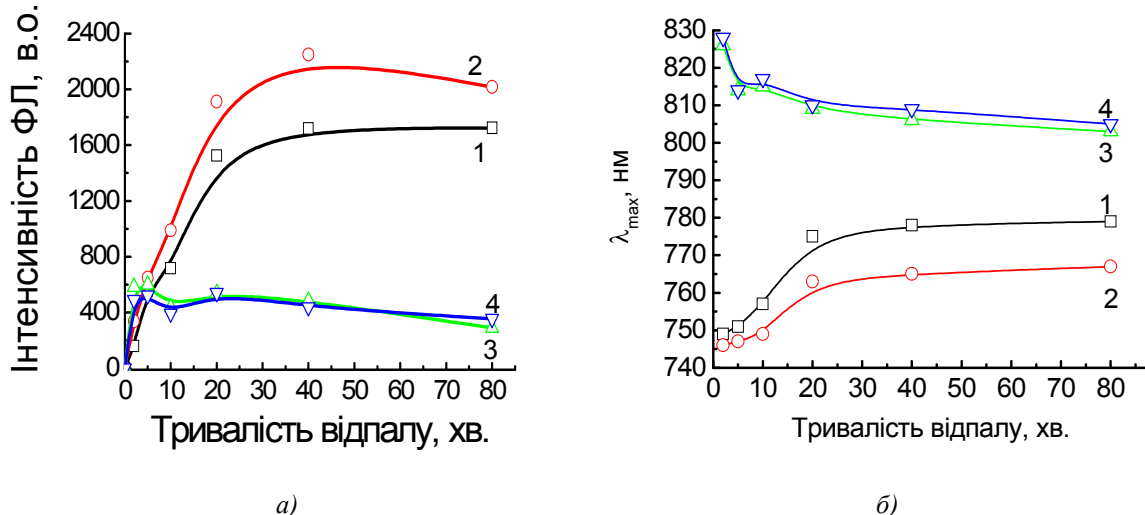
З метою з'ясування механізму впливу азоту на ФЛ структур з Si-нк, плівки  $\text{SiO}_x$  після відпалу в Ar ( $1150^{\circ}\text{C}$ , 20 хв.) імпантувалися азотом. Одразу після імпантації смуга ФЛ у досліджуваній області не спостерігалась ні для зразків з підігрітою підкладкою ( $\sim 500^{\circ}\text{C}$ ), ні для зразків, імпантованих в підкладку при кімнатній температурі. Високотемпературний відпал в атмосфері Ar ( $1150^{\circ}\text{C}$ ) впродовж 2 хв. призводив до появи смуг ФЛ (рисунок 2а, криві 3, 4).



**Рисунок 2** – Спектри ФЛ для структур з Si-нк після короткого (а) та тривалого відпалу (б) при температурі  $1150^{\circ}\text{C}$  в Ar: 1 – вихідні плівки  $\text{SiO}_{1,5}$ , 2 – плівки  $\text{SiO}_{1,5}$  імплантовані азотом, 3 – попередньо відпалені плівки  $\text{SiO}_{1,5}$  імплантовані азотом в підігріту підкладку  $\sim 500^{\circ}\text{C}$ , 4 – попередньо відпалені плівки  $\text{SiO}_{1,5}$  імплантовані азотом в підкладку при кімнатній температурі ( $20^{\circ}\text{C}$ )

Інтенсивність ФЛ для зразків, імплантованих азотом у структуру зі сформованими нанокластерами (рисунок 2а, криві 3, 4) після РТА відпалу, виявилася більшою, ніж для вихідної плівки  $\text{SiO}_{1,5}$  (рисунок 2а, крива 1) та імплантованої азотом вихідної плівки (рисунок 2а, крива 2). Положення максимумів цих смуг суттєво відрізнялися (рисунок 3б). Для зразків, попередньо відпалених ( $1150^{\circ}\text{C}$ , Ar, 20 хв.) перед імплантацією азоту, смуга ФЛ знаходиться в області 825 нм і виявляється несиметричною (неможливо апроксимувати одним гаусіаном). Для вихідних плівок, імплантованих азотом, смуга ФЛ знаходиться в області 750 нм і виявляється більш симетричною (добре апроксимується одним гаусіаном).

Збільшення тривалості відпалу призводило до збільшення інтенсивності ФЛ, проте інтенсивність ФЛ структур зі сформованими Si-нк досягла максимального значення після відпалу впродовж 5 хв. (рисунок 3а, криві 3, 4), а імплантованих плівок  $\text{SiO}_{1,5}$  тільки після відпалу впродовж 40 хв. (рисунок 3а, криві 1, 2). Після відпалу впродовж 80 хв. виявляється, що інтенсивність ФЛ вихідних плівок (імплантованих та неімплантованих азотом) (рисунок 2б, криві 1, 2) суттєво перевищує інтенсивність структур із Si-нк, в які імплантувався азот (рисунок 2б, криві 3, 4).



**Рисунок 3** – Залежність інтенсивності ФЛ структур з Si-нк (а) та положення максимуму смуги ФЛ (б) від тривалості відпалу в Ar при  $1150^{\circ}\text{C}$ : 1 – вихідні плівки  $\text{SiO}_{1,5}$ , 2 – плівки  $\text{SiO}_{1,5}$  імплантовані азотом, 3 – попередньо відпалені плівки  $\text{SiO}_{1,5}$  імплантовані азотом в підігріту підкладку  $\sim 500^{\circ}\text{C}$ , 4 – попередньо відпалені плівки  $\text{SiO}_{1,5}$  імплантовані азотом в підкладку при кімнатній температурі ( $20^{\circ}\text{C}$ )

Зі збільшенням тривалості відпалу положення смуги ФЛ вихідних плівок (імплантованих та неімплантованих) зміщується в довгохвильову область (рисунок 3б, криві 1, 2), а положення смуги ФЛ для зразків, у які азот імплантувався в структуру зі

сформованими Si-нк (незалежно від того, чи при кімнатній температурі, чи в підігріту підкладу), зміщується в короткохвильову область (рисунок 3б, *криві 3, 4*).

**Обговорення.** Після RTA відпалу (2 хв.) інтенсивність ФЛ слабка і практично не залежить від атмосфери, проте положення смуги ФЛ залежить від середовища, в якому проводився відпал. При RTA відпалах зароджується певна кількість нанокристалів. Збільшення часу відпалу приводить до їх росту та зародження нових нанокристалів, що і обумовлює ріст інтенсивності ФЛ з часом відпалу.

Атмосфера відпалу навіть за такий короткий час впливає на формування нанокластерів. Ймовірно, цей вплив пов'язаний із проникненням азоту під час відпалу в плівку та зменшенням концентрації центрів безвипромінювальної рекомбінації. Залежність інтенсивності ФЛ від атмосфери другого етапу відпалу (18 хв.) пов'язана з впливом азоту на границю розділу Si-нк/SiO<sub>2</sub>. Можливі два механізми збільшення інтенсивності ФЛ: 1) пасивація азотом обірваних зв'язків; 2) створення нових центрів випромінювальної рекомбінації на інтерфейсі.

При відпалі в аргоні інтенсивність ФЛ виходить на насичення після 20 хв. відпалу, а при відпалі в азоті – після 60 хв. Сповільнення дифузії кремнію в субоксидній плівці при наявності азоту може бути однією з причин збільшення необхідної тривалості формуючого відпалу в атмосфері азоту в порівнянні з відпалом в аргоні. Ймовірним також є протікання квазіхімічних реакцій на границі нанокластерів в результаті яких формуються центри випромінювальної рекомбінації на границі розділу Si-нк/SiO<sub>2</sub>.

В плівках імплантованих азотом відпал приводить до зародження нанокластерів і одночасної реконструкції границі розділу Si-нк/SiO<sub>2</sub> і формується оптимальна кількість випромінюючих центрів одночасно по всій області розподілу азоту на відміну від умов відпалу в азоті, де дифузія азоту йде з поверхні, тоді як в глибині плівки кластери ростуть без участі азоту і тільки через деякий час модифікуються

Відсутність ФЛ в структурах із Si-нк, імплантованих N<sub>2</sub><sup>+</sup>, пов'язана зі значною концентрацією радіаційних дефектів, які вносяться в плівку при імплантації, а також аморфізацією нанокластерів і порушенням упорядкування границь розділу Si-нк/SiO<sub>2</sub>. Імплантація при температурі 500<sup>0</sup>C не приводить до відпалу радіаційних дефектів в процесі імплантації. Високотемпературний відпал після імплантації приводить до зменшення концентрації радіаційних дефектів і появи смуги ФЛ. Проте положення смуги виявляється зміщеним на 70 нм. у довгохвильову область у порівнянні з вихідними структурами, а інтенсивність ФЛ меншою в 3 рази.

Такий результат впливу імплантації азоту в структури зі сформованими Si-нк можна пояснити наступним чином. Радіаційні дефекти, зумовлені імплантацією, служать центрами безвипромінювальної рекомбінації, тому одразу після процесу імплантації не спостерігається ФЛ. Під час термічної обробки відбувається відпал радіаційних дефектів і відновлення кристалічної структури нанокластерів. В структурах з нанокластерами в процесі відпалу азот накопичується на границях розділу Si-нк/SiO<sub>2</sub>, і його локальна концентрація є достатньою для перетворення нанокластерів малих розмірів в оксинітрідну фазу, в результаті чого зменшується концентрація таких нанокластерів (зменшується інтенсивність ФЛ). Вклад в ФЛ дають центри на границі розділу великих кластерів з матрицею, що і приводить до зсуву положення максимуму смуги ФЛ у довгохвильову область спектру в цих структурах при збільшенні тривалості відпалу.

### **Висновки**

Проведено дослідження впливу тривалості та атмосфери відпалу на спектри фотолюмінесценції плівок SiO<sub>1,5</sub>. Показано, що відпал в атмосфері азоту приводить до збільшення інтенсивності ФЛ та зсуву смуги ФЛ в короткохвильову область спектру. Цей ефект пов'язаний з пасивацією обірваних зв'язків, модифікацією границі розділу Si-нк/SiO<sub>2</sub> та зародженням кластерів малого розміру в зв'язку з зменшенням коефіцієнта дифузії кремнію і обмеженням швидкості росту великих кластерів.

Залежність інтенсивності ФЛ від тривалості відпалу має різний характер для різних середовищ відпалу, що свідчить про роль квазіхімічних реакцій при формуванні структур в процесі відпалу в азоті. Показано, що імплантація азоту в плівки SiO<sub>1,5</sub> до їх відпалу приводить до збільшення інтенсивності ФЛ, тоді як імплантація у відпалені структури зменшує інтенсивність ФЛ і приводить до зсуву смуги ФЛ у довгохвильову область спектру. В структурах з нанокластерами імплантований азот накопичується на границях розділу Si-нк/SiO<sub>2</sub> і в процесі відпалу вступає в реакцію з кремнієм, що приводить до зменшення розмірів великих кластерів та розчинення малих, про що свідчить зсув смуги ФЛ в короткохвильову область спектру з часом відпалу.

Робота виконана за підтримки МОН України (Грант #М/175-2007).

### Література

1. L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo and F. Priolo, Optical gain in silicon nanocrystals // NATURE 408, pp. 440-444 (2000).
2. G.G. Ross et al., Effect of implanted Si concentration on the Si nanocrystal size and emitted PL spectrum // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 256, pp. 211-215 (2007).
3. Khatsevich, V. Melnik, V. Popov, B. Romanyuk, V. Fedulov. Effect of low-temperature treatments on photoluminescence enhancement of ion-beam-synthesized Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub> matrix. // Semicond. Phys., Quantum Electron. & Optoelectron, 2008. V.11, N4. P.352-355..
4. S. Cheylan and R. G. Elliman, Effect of particle size on the photoluminescence from hydrogen passivated Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub> // Appl. Phys. Letters 78 (13), pp. 1912-1914 (2001)
5. B. M. Romanyuk, et al., Photoluminescence of nanoclusters in SiO<sub>2</sub> layers implanted with silicon and carbon ions // Optoelectronika i poluprovodnikovaya tekhnika, 42, p.96-102 (2007).
6. B. Garrido Fernandez et al., Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> // J. Appl. Phys. 91 (2), pp. 798-807 (2002).
7. J. Zhao et al., Short-wavelength photoluminescence from silicon and nitrogen coimplanted SiO<sub>2</sub> films // Appl. Phys. Letters 74 (10), pp. 1403-1405 (1999).
8. R. Wilkinson and R. G. Elliman, The effect of annealing environment on the luminescence of silicon nanocrystals in silica // J. Appl. Phys. 96 (7), pp. 4018-4020 (2004).

*Одержано 10.02.2009 р.*