

УДК 539.216.2 + 539.23 + 535.37

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ
МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР
 $a\text{-Si/ZrO}_2$ И $a\text{-SiO}_x\text{/ZrO}_2$,
ПОДВЕРГНУТЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОТЖИГУ
И ГИДРОГЕНИЗАЦИИ**

© 2009 г. *А.В. Ершов*¹, *И.А. Чугров*¹, *Д.И. Тетельбаум*², *С.С. Андреев*³, *А.И. Белов*²,
*Ю.А. Вайнер*³, *А.А. Ершов*¹, *И.А. Карabanова*¹, *А.И. Машин*¹, *А.Н. Михайлов*²

¹ Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского
² Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ
³ Институт физики микроструктур РАН

ershov@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 28.04.2009

Приведены результаты изучения фотолюминесценции (ФЛ) многослойных нанопериодических (5–10 нм) структур (МНС) $a\text{-Si/ZrO}_2$ и $a\text{-SiO}_x\text{/ZrO}_2$ в зависимости от условий высокотемпературного (1000–1100 °С) отжига (ВТО), гидрогенизации и толщины слоев Si и SiO_x. Установлено, что после ВТО, и особенно гидрогенизации, МНС имеют интенсивную ФЛ в области 400–550 нм. В МНС $a\text{-SiO}_x\text{/ZrO}_2$ после ВТО имеется также ФЛ при 700–800 нм, связанная с нанокристаллами (НК) Si. В МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$ после ВТО НК, светящиеся при 700–800 нм, либо не формируются, либо не люминесцируют из-за отсутствия диэлектрических барьеров между НК.

Ключевые слова: нанопериодическая структура, нанокристалл кремния, диоксид циркония, субоксид кремния, отжиг, гидрогенизация, фотолюминесценция.

Введение

В настоящее время исследования наноструктурированного кремния весьма актуальны, что вызвано в первую очередь получением излучающих структур на основе непрямозонного кремния и позволяет использовать великолепно отработанные технологии традиционной микроэлектроники. Особо важное место среди разновидностей наноструктурированного кремния занимают кристаллические включения полупроводника с размерами порядка единиц нанометров в диэлектрической матрице диоксида кремния (SiO₂) [1]. Одним из распространенных методов формирования системы нанокристаллов (НК) Si в матрице SiO₂ является высокотемпературный отжиг (ВТО) многослойных нанопериодических структур (МНС) $a\text{-Si/SiO}_2$ и $a\text{-SiO}_x\text{/SiO}_2$ [2, 3]¹. ВТО приводит к формированию НК Si в слоях $a\text{-Si}$ и $a\text{-SiO}_x$ с вертикальными размерами, ограниченными контролируемыми толщинами исходных кремнийсодержащих слоев. При формировании НК Si с разме-

рами 3–5 нм происходит преобразование непрерывного энергетического спектра разрешенных зон кремния в дискретный за счет размерного квантования, и вероятность излучательных переходов значительно увеличивается. Установлена интенсивная фото- и электролюминесценция НК Si при комнатной температуре в видимом диапазоне и ближней ИК-области, проявляются и другие свойства, связанные с размерным квантованием. На основе рассматриваемых систем уже создаются светодиоды, полевые транзисторы и ячейки памяти – элементы СБИС будущего поколения, солнечные элементы с повышенной эффективностью и прочие устройства [1, 4].

Возрастает интерес к формированию и исследованию свойств системы НК Si в других (помимо SiO₂) диэлектрических матрицах. Особенно важны так называемые high-*k*-диэлектрики – оксиды металлов с высокой диэлектрической проницаемостью ($k = 10\text{--}30$) в диапазоне рабочих частот современных КМОП-интегральных схем (100 МГц–10 ГГц) [5, 6]. Среди таких диэлектриков тонкие пленки диоксида циркония (ZrO₂) с $k \approx 15\text{--}25$ и высокой электрической прочностью (15–20 МВ/см), широкой запрещенной зоной (5–7 эВ) считаются весьма пер-

¹ Обозначения $a\text{-Si}$ и $a\text{-SiO}_x$ относятся к начальному (аморфному) состоянию пленок и в дальнейшем сохраняются для отожженных МНС, безотносительно к структуре слоев.

спективными в качестве подзатворного диэлектрика в КМОП-нанотранзисторах [5, 6]. Интересны также применения слоистых систем на основе ZrO_2 и Si для создания лазеров и оптических волноводов.

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию фотолюминесценции многослойных нанопериодических структур $a-Si/ZrO_2$ и $a-SiO_x/ZrO_2$, полученных испарением в вакууме и подвергнутых высокотемпературному отжигу в атмосфере азота. Рассматривается влияние вариации толщины кремнийсодержащих слоев (периода МНС) и последующей гидрогенизации в молекулярном водороде на фотолюминесценцию структур.

Методика

МНС $a-Si/ZrO_2$ и $a-SiO_x/ZrO_2$ были получены последовательным осаждением соответствующих материалов методом испарения в вакууме с помощью модернизированной вакуумной установки ВУ-1А. Для получения МНС из пленок $a-Si$ и ZrO_2 был использован электронно-лучевой испаритель УЭЛИ-1. Для второго типа структур – из пленок субоксида кремния и ZrO_2 ($a-SiO_x/ZrO_2$) ультратонкие пленки $a-SiO_x$ получали резистивным испарением из танталовой ячейки Кнудсена, а слой ZrO_2 – методом электронно-лучевого испарения (ЭЛИ). Модернизация серийной установки ВУ-1А в нашем случае заключалась, во-первых, в использовании автоматизированной системы фотометрического контроля толщины пленок в процессе напыления с применением спектрально-аналитического комплекса на базе спектрометра S150-1024/124 (производства СП «Солар ТИИ», Беларусь), работающего в диапазоне длин волн 250–1600 нм. Во-вторых, использовались экраны веерного типа, обеспечивающие формирование пленок указанных материалов с заданными толщинами и МНС на их основе. Фотометрический контроль толщины осуществлялся по оптической схеме на отражение.

В качестве исходных материалов для испарения использовались: кремний КЭФ-1/0.1-60 (ТУ 48-4-295-74), холоднопрессованные таблетки ZrO_2 (цирконий IV оксид, марки Ч, ТУ 6-09-2486-77), а также гранулированный SiO (кремний II оксид, марки ХЧ).

Напыление МНС $a-Si/ZrO_2$ и $a-SiO_x/ZrO_2$ осуществлялось при следующих условиях: давление остаточной атмосферы – $2 \cdot 10^{-4}$ Па; ток электронной эмиссии при испарении Si и ZrO_2 – 120 и 180 мА, соответственно; ток через танталовый источник при испарении SiO – 240–

260 А. Давление паров Si , ZrO_2 и SiO в процессе формирования структур, соответственно, составляло $6 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-3}$ и $9 \cdot 10^{-4}$ Па. Подложки, в качестве которых использовался кремний марок КДБ-12 (100) и КЭФ-4.5 (100), предварительно обрабатывались по стандартной жидкостной методике удаления естественного слоя SiO_2 . В процессе напыления температура подложек составляла $200 \pm 10^\circ C$.

Измерения периодов МНС осуществлялись на малоугловом рентгеновском дифрактометре (МРД) PANalitical x'PertPRO, оснащенный четырехкристалльным монохроматором с пятиосевым гониометром. Измерения проводились в режиме $\theta - 2\theta$ -сканирования на линии CuK_α ($\lambda = 0.154$ нм). Значение периода МНС находилось по угловому положению максимумов дифракции на сверхрешетке и рассчитывалось по формуле Вульфа – Брэгга. Диапазон измеряемых углов составлял $0.1^\circ - 2^\circ$ с шагом 0.003° . С помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 измерялась полная толщина МНС.

Отжиг МНС проводился в атмосфере осушенного азота в течение 2 часов при 1000 или 1100 (± 10) $^\circ C$. Постгидрогенизация образцов осуществлялась отжигом в молекулярном водороде (1 атм), при температуре $500 \pm 10^\circ C$ в течение 30 мин.

Фотолюминесценция (ФЛ) образцов измерялась при возбуждении импульсным азотным (337 нм) и непрерывным аргоновым (488 нм) лазерами с использованием решеточного монохроматора SP-150 (Stanford Research Systems), а в качестве фотоприемника использовались ФЭУ R928 (Hamamatsu) и ФЭУ-62 для видимого и ИК диапазонов, соответственно. Для ИК-области интенсивность ФЛ нормировалась с учетом определенной с помощью нагретого черного тела спектральной чувствительности системы измерения.

Результаты и их обсуждение

В таблице приведены параметры периодичности полученных МНС $a-Si/ZrO_2$ и $a-SiO_x/ZrO_2$. Во всех случаях на подложку первым осаждался слой ZrO_2 , затем слой $a-Si$ или $a-SiO_x$ и т. д. Последним, наружным слоем был ZrO_2 , так что число слоев было нечетным, а период – полуцелым. Для всех структур толщина слоев ZrO_2 была одинаковой – 2.1 нм (согласно прогнозным расчетам по фотометрическому контролю), толщина кремнийсодержащих слоев варьировалась от 3 до 8.4 нм. В таблице представлены также средние значения периодов МНС, установленные методом МРД.

В качестве примера на рис. 1 представлены данные дифракции для наноструктуры $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ с максимальным периодом. Эти данные свидетельствуют о довольно высокой степени периодичности МНС, поскольку они обнаруживают пики вплоть до третьего порядка дифракции. Следует, однако, отметить, что степень периодичности для структур $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ и $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ с наибольшим периодом была более высокой, тогда как для остальных МНС наблюдались максимумы только до второго порядка дифракции.

Установленные методом МРД периоды МНС, приведенные в таблице, свидетельствуют о хорошем соответствии прогнозируемых и полученных экспериментально толщин слоев наноструктур. Это заключение хорошо согласуется и с дан-

ными по общей толщине наноструктур, измеренной с помощью МИИ-4 (см. таблицу), а также с ранее полученными данными по параметрам периодичности МНС $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ [7, 8].

Изучение ФЛ наноструктур сразу после напыления, т.е. без проведения отжигов, показало, что оба типа МНС не обладают заметной люминесценцией во всем исследуемом диапазоне спектра. Это не было неожиданным, поскольку слои, составляющие МНС, были аморфными [8], с высокой концентрацией оборванных связей – центров безызлучательной рекомбинации. Высокотемпературный отжиг МНС $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ и $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, как предполагалось по аналогии с подобными системами, а именно $\text{Si}(\text{SiO}_x)/\text{SiO}_2$ (или Al_2O_3) [2, 3, 9], должен существенно мо-

Таблица

Параметры периодичности полученных МНС $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ и $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$

Обозначения образцов		Число слоев МНС	Число периодов МНС	Прогноз. толщина слоев Si или SiO_x , нм	Прогноз. толщина слоев ZrO_2 , нм	Период МНС, нм (по МРД)	Общая толщина МНС, нм
Тип МНС	Толщина слоев*						
$a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$	3/2 нм	61	30.5	3.0	2.1	5.0	160 ± 15
$a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$	4/2 нм	53	26.5	4.0	2.1	6.1	175 ± 15
$a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$	8/2 нм	37	18.5	8.0	2.1	10.1	190 ± 15
$a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$	4/2 нм	51	25.5	4.4	2.1	6.6	160 ± 15
$a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$	8/2 нм	53	26.5	8.4	2.1	10.6	275 ± 15

* Для обозначения МНС с разным периодом в тексте будем использовать округленные до целых единиц нанометров средние величины толщины соответствующих слоев в одном периоде структуры.

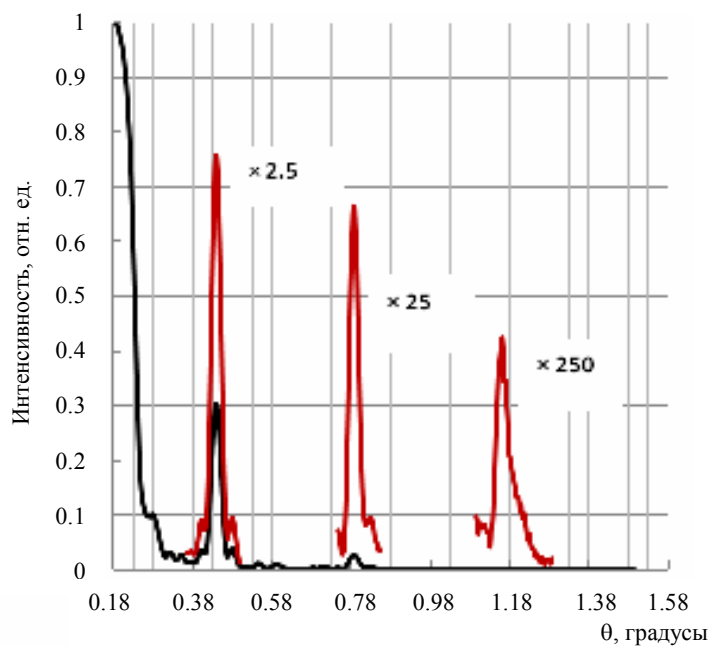


Рис. 1. Картина малоугловой рентгеновской дифракции МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ из 26.5 периодов с величиной периода 10.6 нм

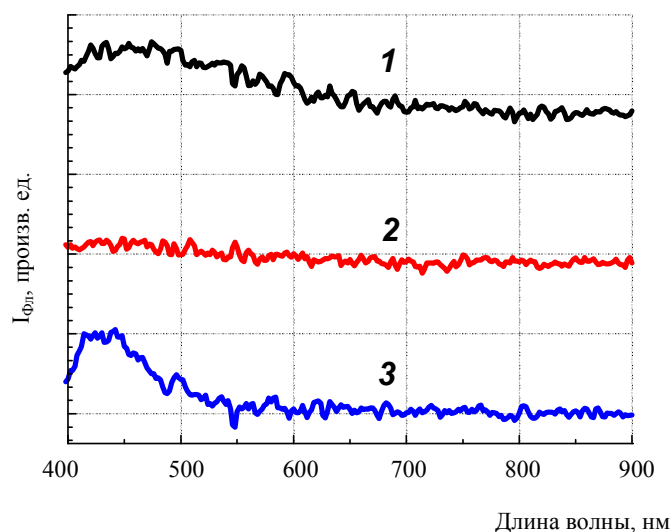


Рис. 2. Спектры ФЛ для МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$, отожженных при 1100°C (2 часа), возбужденных азотным лазером. Период МНС, нм: 3/2, 4/2, 8/2 – кривые 1, 2, 3 соответственно

дифицировать люминесцентные свойства наноструктур. Известно, что отжиг МНС $a\text{-Si}$ (или $a\text{-SiO}_x$)/ SiO_2 (или Al_2O_3) при температурах $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ приводит к преобразованию исходной аморфной структуры кремнийсодержащих слоев, сопровождаемому формированием нанокристаллов Si, и к появлению связанной с последними ФЛ в красной и ближней ИК областях спектра [3, 9, 10]. В нашем случае, как показали исследования, ВТО по-разному влияет на ФЛ МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$ и $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$.

Сначала рассмотрим систему $a\text{-Si/ZrO}_2$. Отжиг при температуре 1000°C не модифицировал спектры этих МНС по сравнению с неотожженными образцами. Не было обнаружено заметной люминесценции во всем исследуемом интервале длин волн. Только после отжига при 1100°C интенсивность ФЛ данных структур существенно превысила шумовой фон, и эти результаты приведены на рис. 2. На спектрах появляется широкая полоса ФЛ при $400\text{--}500$ нм, тогда как в области длин волн $700\text{--}900$ нм излучение отсутствует. Коротковолновую полосу ФЛ мы связываем с F -центрами в ZrO_2 -слоях МНС, поскольку ФЛ с максимумом интенсивности при $450\text{--}470$ нм хорошо известна в кристаллическом ZrO_2 как результат излучательных переходов с участием состояний от этих вакансионных дефектов [11].

Интересен факт отсутствия у отожженных при 1100°C МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$ полосы ФЛ в красной – ближней ИК-области спектра, наличие которой обычно связывается с образованием в кремниевых слоях НК Si с диаметром $3\text{--}5$ нм

[2]. Это может свидетельствовать об отсутствии НК Si после ВТО МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$, по крайней мере с диаметром в указанных диапазонах.

Для второй системы многослойных наноструктур – $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ – влияние отжигов при 1000 и 1100°C на спектры ФЛ показано на рис. 3. Видно появление полос ФЛ не только в коротковолновой области $400\text{--}550$ нм (рис. 3а), но и в длинноволновой – при $650\text{--}950$ нм (рис. 3б); последнюю естественно связать с образованием НК Si. Из рис. 3б следует, что отжиг при 1000°C МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ с толщиной SiO_x 8 нм дает максимум ФЛ при 810 нм, тогда как такой же отжиг для толщины SiO_x 4 нм дает максимум при 750 нм. Это свидетельствует о размерном эффекте «синего» смещения пика ФЛ при уменьшении размеров НК Si, обусловленном уменьшением толщины слоев исходных МНС [3]. После отжига при 1100°C эффект смещения для данных наноструктур не наблюдается, а интенсивность ФЛ не возрастает и даже может снижаться. Это показывает, что температура отжига 1000°C является более оптимальной с точки зрения интенсивности ФЛ в длинноволновой области и возможности регулирования положения максимума ФЛ в этой области.

На рис. 3а видно также наличие широкого пика ФЛ при $400\text{--}550$ нм, который обладает сравнительно малой интенсивностью для МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ с периодом 8/2 нм после отжига при 1000°C . Обсуждение этой полосы будет дано ниже.

Таким образом, эксперименты по изучению влияния ВТО на ФЛ МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$ показали,

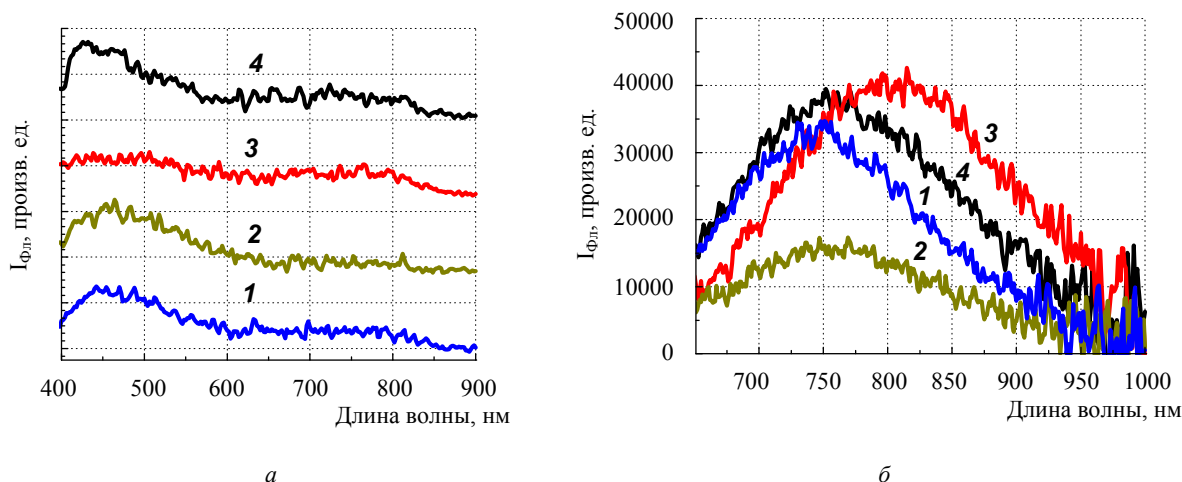


Рис. 3. Спектры ФЛ МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ при возбуждении азотным (а) и аргоновым (б) лазерами. Кривая 1 – период 4/2 нм, отжиг при температуре 1000°C; 2 – 4/2 нм, 1100 °C; 3 – 8/2 нм, 1000°C; 4 – 8/2 нм, отжиг при 1100°C

что заметной полосы фотолюминесценции в области длин волн 700–900 нм, связываемой с образованием НК Si, для данной структуры не наблюдается. Интенсивная ФЛ после ВТО в этой области проявляется у МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$. Отжиг при температуре 1000°C приводит для неё к смещению ФЛ-пика к высоким энергиям с уменьшением толщины слоя SiO_x .

Чтобы установить возможность усиления ФЛ за счет пассивации оборванных связей, после операции ВТО осуществлялась постгидрогенизация – отжиг в атмосфере молекулярного водорода при 500°C в течение 30 минут ($P_{\text{H}_2} = 1$ атм) [12]. Термообработка в водороде сильно влияет на ФЛ обеих систем. На рис. 4 приведены спектры ФЛ МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ с периодом 8/2 нм, отожженных при 1000°C, не подвергнутых и подвергнутых гидрогенизации.

Видно, что интенсивность ФЛ МНС увеличивается в 3–4 раза как в коротко-, так и в длинноволновой полосах. Кроме того, под воздействием водорода для обеих полос имеет место «красное» смещение ФЛ. Коротковолновая полоса теперь расположена при 500–580 нм, длинноволновая – около 800 нм. По-видимому, смещение длинноволновой полосы объясняется тем, что подавление центров безызлучательной рекомбинации за счет пассивации водородом сильнее выражено для более крупных нановключений Si. Факт появления полосы ФЛ с максимумом при 500–550 нм в результате гидрогенизации свидетельствует о том, что её природа не связана с излучательными дефектами (пассивация последних водородом приводила бы к ослаблению этой полосы). Данная полоса может быть обусловлена из-

лучением от нанометровых нефазовых включений кремния [13] либо очень малых (с диаметром менее 2 нм) Si-кристаллитов.

Влияние гидрогенизации на ФЛ МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, отожженных при 1100°C, качественно подобно предыдущему случаю, но усиление ФЛ МНС для длинноволновой полосы выражено слабее. Коротковолновая же полоса в результате гидрогенизации тоже испытывает «красное» смещение и возрастает до того же уровня, что и при температуре отжига 1000°C. И в этом случае отжиг МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ при 1000°C оказывается более оптимальным по сравнению с отжигом при температуре 1100°C.

Для другого типа МНС – $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ – после отжига 1000°C гидрогенизация не приводит к усилению ФЛ в красной – ближней ИК областях спектра, но усиливает, как и в случае МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, ФЛ в коротковолновой области, формируя полосу с максимумом при 530 нм (рис. 5). Гидрогенизация МНС $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$, отожженных при 1100°C, лишь слегка усиливает коротковолновую полосу с максимумом при 450 нм (не приводя к её смещению). Это указывает на преимущество отжига при 1000°C и для данного типа структур.

Итак, влияние высокотемпературного отжига в азоте и постгидрогенизации в молекулярном водороде МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ и МНС $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ на ФЛ в синей – зелёной области спектра оказалось в целом подобным: полоса при 400–470 нм присутствует в отожженных при 1000 либо 1100°C структурах, а гидрогенизация приводит (кроме структуры $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$, отожженной при 1100°C) к появлению полосы при

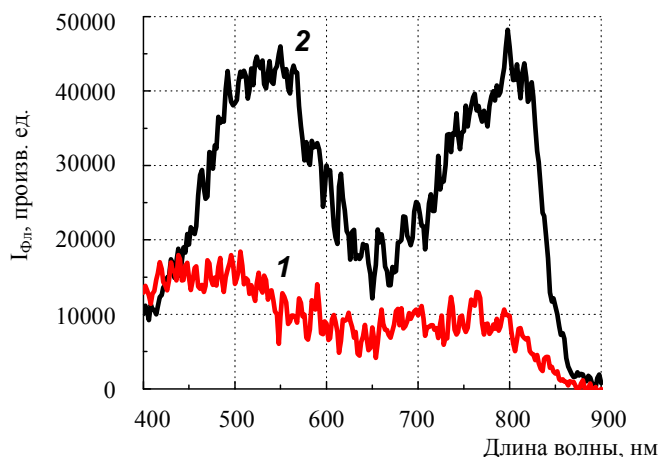


Рис. 4. Спектры ФЛ нелегированных МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ с периодом 8/2 нм, отожженных при температуре 1000°C, не подвергнутых (кривая 1) и подвергнутых (кривая 2) гидрогенизации. Спектры снимались при возбуждении азотным лазером

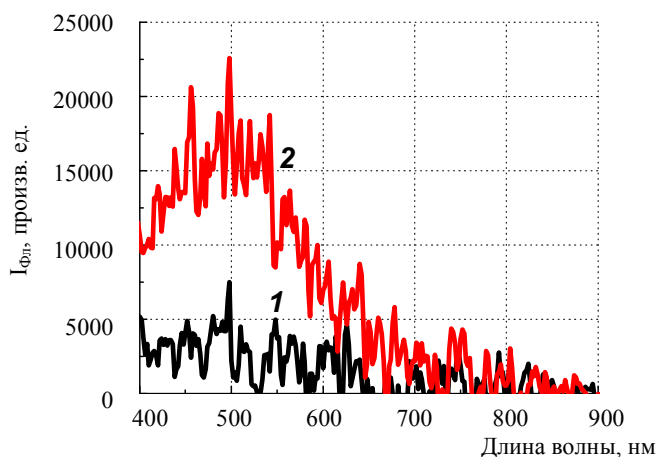


Рис. 5. Спектры ФЛ МНС $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ (8/2 нм), отожженных при 1000°C и подвергнутых гидрогенизации при температуре 500°C. Кривая 1 – до гидрогенизации; кривая 2 – после гидрогенизации. Спектры снимались при возбуждении азотным лазером

500–570 нм. Однако влияние ВТО на ФЛ сравниваемых МНС оказалось существенно различным в длинноволновой части спектра: различие проявляется в наличии или отсутствии излучения при 700–800 нм для структур $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ и $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$, соответственно. Попробуем объяснить указанное различие.

Согласно упомянутым выше исследованиям, касающимся МНС $a\text{-Si}/\text{SiO}_2$ и $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$, а также $a\text{-Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ или $a\text{-SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ после отжига при 1000 и 1100°C [2, 3, 9, 10], наноструктуры демонстрируют в общем случае три полосы ФЛ: при 400–420 нм, 520–600 и 700–800 нм. Первая полоса приписывается излучательным дефектам в диэлектриках, вторая связана с дефектами границ раздела и/или с мелкими (менее 2 нм)

нанокристаллами кремния, а полоса при 700–800 нм вызвана образованием НК Si с размерами 3–5 нм. Кроме того, в этих работах установлено, что образование НК кремния в структурах со слоями SiO_x происходит эффективнее по сравнению с системой $a\text{-Si}/\text{SiO}_2$. Нестехиометричные слои SiO_x при ВТО испытывают разделение фаз по реакции $2\text{SiO}_x \rightarrow x\text{SiO}_2 + (2-x)\text{Si}$ и последующий рост НК кремния [10]. При этом барьеры из диэлектрических слоев ограничивают рост нановключений, так что размер НК не превышает толщины исходного слоя SiO_x [3].

В нашем случае – для системы $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ – мы наблюдаем аналогичную ситуацию: ВТО приводит к формированию нанокристаллов кремния с размерами, сравнимыми с толщиной

слоя SiO_x , которые дают ФЛ в типичной для таких НК области длин волн 700–800 нм. При этом, согласно приведенной выше реакции разделения фаз SiO_x при ВТО, логично предположить, что образующиеся нанокристаллы кремния окружены оболочками SiO_2 . При ВТО системы $a\text{-Si/ZrO}_2$ кристаллиты Si тоже могут формироваться, но они не окружены оболочками SiO_2 . Именно с наличием и отсутствием указанных оболочек между НК Si, а также между ними и ZrO_2 -слоями мы и связываем отличие в поведении длинноволновой ФЛ при ВТО МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ и МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$. Данные по термостабильности слоев ZrO_2 на монокристаллическом и поликристаллическом кремнии [14–16] свидетельствуют о том, что отжиг при температурах выше 900°C в разных средах приводит к образованию на границе раздела Si/ ZrO_2 переходного слоя, состоящего из силицида (в частности, ZrSi_2 [14, 15]) и/или силиката, обычно ZrSiO_4 [16], в зависимости от дефицита или избытка кислорода в слоях или наличия кислорода в среде отжига.

Тот факт, что для МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$, в отличие от МНС $a\text{-Si/SiO}_2$, не обнаруживается признаков формирования НК Si с размерами 3–5 нм после отжигов при 1000–1100°C, можно объяснить реакцией между $a\text{-Si}$ и ZrO_2 . Кремний, реагируя с диоксидом циркония, образует силицид или силикат, которые полностью или частично «съедают» слои кремния. С другой стороны, не исключено, что атомы циркония, проникая в аморфный кремний, затрудняют его кристаллизацию, а если кристаллизация все же происходит, то замедление роста НК приводит к формированию композитной структуры, состоящей из $a\text{-Si}$ и очень малых НК кремния с диаметром d менее 2 нм. Если на начальной стадии отжига и формируются более крупные кристаллиты Si, то вследствие указанных реакций они уменьшаются в размерах до $d < 2$ нм. Эти мелкие НК Si, по-видимому, и дают полосу ФЛ с максимумом при 500 нм, которая проявляется после гидрогенизации, «залечивающей» центры безызлучательной рекомбинации (рис. 5). Возможно и другое объяснение отсутствия длинноволновой полосы в системе $a\text{-Si/ZrO}_2$. НК Si могут играть роль квантовых точек и давать соответствующую полосу ФЛ только в том случае, если они отделены друг от друга средой, служащей потенциальным барьером для носителей заряда. В системе $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ образующиеся НК Si защищены от реакций с Zr оболочкой SiO_2 , поэтому формирование сравнительно крупных НК имеет место. В пользу того, что именно оболочки SiO_2 сдерживают процессы взаимодействия ZrO_2 со слоями SiO_x , свидетельствуют данные

(см., например, [17, 18]) о наличии очень резких границ раздела в системе $a\text{-Si/слой SiO}_2/\text{слой ZrO}_2$, подвергнутой ВТО. Те же оболочки SiO_2 могут играть и роль разделительных барьеров между НК. Такие оболочки, по-видимому, не образуются для системы $a\text{-Si/ZrO}_2$.

Выше отмечалось, что в случае ВТО МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ (рис. 3) ФЛ от НК Si при 700–800 нм не только не возрастает с ростом температуры отжига, но (в случае тонких слоев SiO_x) даже уменьшается. Это можно объяснить тем, что реакция между SiO_x и ZrO_2 все же имеет место, хотя и в меньшей степени, чем для случая $a\text{-Si/ZrO}_2$. Эта реакция «съедает» часть слоя SiO_x образующимся силикатом ZrSi_xO_y , в результате формируются мелкие НК Si либо нефазовые включения, дающие ФЛ при 500–520 нм (рис. 3а). С ростом температуры отжига реакция становится сильнее выраженной. Для системы $a\text{-Si/ZrO}_2$ мелкие НК Si, люминесцирующие при 500 нм, могут сохраняться внутри цирконийсодержащей фазы – продукта реакции ZrO_2 с Si при температуре отжига 1000°C.

Следует отметить, что в [11] полоса около 500 нм наблюдалась в ZrO_2 , легированном Ti, и была отнесена к возбуждению электронных уровней, связанных с Ti. Однако в нашем случае такая интерпретация маловероятна, поскольку интенсивность полосы зависит от условий отжига и, главное, от толщины кремнийсодержащего слоя.

Гидрогенизация приводит к усилению ФЛ как для длинноволнового пика (если он присутствует до гидрогенизации), так и коротковолнового, что обусловлено пассивацией оборванных связей. «Красное» смещение длинноволновой полосы при гидрогенизации (рис. 4), как уже указывалось, можно объяснить тем, что для более крупных НК пассивация оборванных связей выражена сильнее, чем для более мелких. Это обусловлено тем, что для крупных НК из-за большей площади их поверхности вероятность существования оборванных связей на границах раздела выше. При этом НК большего размера (вследствие зависимости положений уровней квантования от размеров) дают ФЛ в более длинноволновой области.

Обобщая полученные результаты, констатируем, что МНС типа $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ и $a\text{-Si/ZrO}_2$ после высокотемпературных обработок и особенно гидрогенизации при 500°C обладают люминесценцией в коротковолновой области спектра. В системе $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, кроме того, формируются НК Si, люминесцирующие в области 700–800 нм. При температуре отжига выше 1000°C люминесцентные свойства системы

ухудшаются, но гидрогенизация и в этом случае усиливает ФЛ. Что касается системы $a\text{-Si/ZrO}_2$, то ФЛ в красной – ближней ИК-области спектра не наблюдается, свидетельствуя о том, что НК в этой системе, по крайней мере с диаметрами 3–5 нм, либо не образуются из-за температурной нестабильности слоев ZrO_2 , находящихся в непосредственном контакте с кремнием и реагирующих с ним, либо не разделены диэлектрическими прослойками. Для системы $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ НК кремния частично защищены от таких реакций оболочками SiO_2 , которые вместе с тем могут играть роль разделительных барьеров между нанокристаллами.

Список литературы

1. Fauchet P.M. // *Materials Today*. 2005. P. 26–33.
2. Sullivan B.T., Lockwood D.J., Labbe H.J., et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69. № 21. P. 3149–3152.
3. Zacharias M., Heitmann J., Scholz R., et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 80. № 4. P. 661–664.
4. De Blauwe J. // *IEEE Transactions on Nanotechnology*. 2002. V. 1. № 1. P. 72–77.
5. Wilk G.D., Wallace R.M., Anthony J.M. // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 89. № 10. P. 5243–5275.
6. Ogale S.B. Thin films and heterostructures for oxide electronics (Multifunctional thin film series). New York: Springer Science+Business Media, Inc., 2005. 419 p.
7. Ершов А.В., Чучмай И.А., Хохлов А.Ф., Машин А.И. // *Изв. вузов. Электроника*. 2000. № 1. С. 107–109.
8. Chuchmai I.A., Khokhlov A.F., Ershov A.V. // *Phys. Low-Dim. Struct.* 2001. V. 3/4. P. 47–52.
9. Ершов А.В., Михайлов А.Н., Горшков О.Н. и др. // В кн.: Сб. трудов IV Междун. конф. «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, 5–7 июля 2004 г. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2004. С. 126.
10. Yi L.X., Heitmann J., Scholz R., Zacharias M. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. № 22. P. 4248–4251.
11. Cong Y., Li B., Lei B., Li W. // *J. Luminescence*. 2007. V. 126. P. 822–826.
12. Аморфный кремний и родственные материалы / Под ред. Х. Фрицше. М.: Мир, 1991. 544 с.
13. Качурин Г.А., Реболе Л., Скорупа В.И. др. // *ФТП*. 1998. Т. 32, вып. 4. С. 439–444.
14. Fulton C.C., Cook T.E.Jr, Lucovsky G., et al. // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 96. № 5. P. 2665–2673.
15. Perkins C.M., Triplett B.B., McIntyre P.C., et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. № 8. P. 1417–1419.
16. Maria J.-P., Wicaksana D., Kingon A.I., et al. // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90. № 7. P. 3476–3482.
17. Copel M., Gribelyuk M., Gusev E. // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 76. № 4. P. 436–438.
18. Fukumoto H., Morita M., Osaka Y. // *J. Appl. Phys.* 1989. V. 65. № 12. P. 5210–5212.

COMPARATIVE INVESTIGATION OF LUMINESCENT PROPERTIES OF HIGH-TEMPERATURE ANNEALED AND HYDROGENATED $a\text{-Si/ZrO}_2$ AND $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ NANOPERIODIC MULTILAYER STRUCTURES

*A.V. Ershov, I.A. Chugrov, D.I. Tetelbaum, S.S. Andreev, A.I. Belov,
Yu.A. Vainer, A.A. Ershov, I.A. Karabanova, A.I. Mashin, A.N. Mikhailov*

Comparative investigation results are presented of photoluminescence (PL) of $a\text{-Si/ZrO}_2$ and $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ multilayer nanoperiodic (5–10 nm) structures (MNS), depending on high-temperature (1000–1100 °C) annealing (HTA), hydrogenation and Si and SiO_x layer thickness. MNS have been found to have an intensive PL at 400–550 nm after HTA and, especially, after hydrogenation. In $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ system, PL is also observed after HTA in the range of 700–800 nm related to Si nanocrystals. In $a\text{-Si/ZrO}_2$ system, nanocrystals radiating at 700–800 nm either are not formed or they do not luminesce because of the absence of dielectric barriers between nanocrystals.

Keywords: nanoperiodic structure, silicon nanocrystal, zirconia, silicon suboxide, annealing, hydrogenation, photoluminescence.