ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 4 (2006) С. 767-770

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 4 (2006) P. 769-770

УДК 621.315.592:535

ISSN 1729-4428

В.А. Данько, І.З. Індутний, В.С. Лисенко, І.Ю. Майданчук, В.І. Минько, О.М. Назаров, А.С. Ткаченко, П.Є. Шепелявий

Пасивація наночастинок кремнію в тонких плівках SiO_x за допомогою високочастотної плазмової обробки

Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, проспект Науки, 45, Київ, 3028, Україна

Приведено результати дослідження впливу водневої високочастотної плазми на ФЛ композитних шарів, які містять наночастки Si в матриці SiOx. Встановлено, що в результаті плазмової обробки зразків з включеннями аморфних наночасток кремнію інтенсивність ФЛ не змінюється. На шарах nc-Si-SiOx спостерігається суттєве підвищення інтенсивності випромінювання з часом обробки плазмою, цей процес виходить на насичення протягом 15 хвилин. Зростання інтенсивності ФЛ у випадку обробки плівок пс-Si-SiOx плазмою значно перевищує вплив відпалу в атмосфері водню і кратність підвищення інтенсивності випромінювання досягає 30.

Стаття поступила до редакції 07.07.2005; прийнята до друку 15.11.2005

Вступ

Фотолюмінісценція (ФЛ) в видимій області спектра в наноструктурах на основі кремнію викликає підвищену зацікавленість багатьох груп дослідників протягом останніх років [1-3]. Розробка кремнієвих структур, які б мали здатність випромінювати світло, є надзвичайно перспективною з точки зору оптоелектроніки, її інтеграції з електронікою, яка в переважній більшості базується саме на кремнієвих технологіях. Крім практичної привабливості, ця проблема залишається актуальною і з наукової точки зору, оскільки до цього часу ще остаточно не встановлено механізм випромінювання, яке спостерігається в цих структурах.

На сьогодні для отримання наноструктур на основі субоксидних плівок кремнію (SiO_x) використовується багато способів. До них відносяться плазмохімічне осадження, іонна імплантація, лазерна абляція, магнетронне розпилення, термічне напилення та інші. Кожен з перерахованих методів має свої переваги і свої недоліки, але всі вони в комбінації з подальшим відпалом забезпечують виготовлення наноструктур з наявністю видимої ФЛ. При використанні методу термічного осадження моноксиду кремнію утворюється аморфна однорідна плівка з складом SiOx відмінним від складу моноксиду кремнію. Формування наночастинок кремнію в матриці SiOx відбувається в процесі термічного відпалу напилених зразків, при цьому процес розділення фаз при високій температурі схематично можна описати реакцією:

$$ySiO_x \rightarrow xSiO_y + (y - x)Si, \qquad (1)$$

де $y > x$, і SiO_y, можливо, є сумішшю SiO_x та SiO_2. Температура відпалу визначає структуру включень. Відпал у межах від 500 до 800°C веде до коагуляції атомів Si у аморфні кластери (na-Si). При температурах відпалу вищих за 900°C аморфні кремнієві включення кристалізуються, створюючи нанокристали (nc-Si) з модифікованою електронною структурою завдяки квантовому обмеженню [2, 3].

На даний час основною проблемою є не просто отримання структур з ФЛ, а керування її характеристиками, тобто інтенсивністю, положенням та шириною смуги. Основним методом керування розмірами утворених після відпалу частинок (від чого залежить положення смуги ФЛ) є зміна складу осадженої плівки за допомогою варіювання параметрів напилення (залишковий тиск в камері, швидкість напилення і т.п.).

Інтенсивність фотолюмінесценції у відпалених SiO_x плівках залежить від багатьох факторів і, в першу чергу, від умов обробки плівки. На неї впливають як температура, так і час відпалу, а також атмосфера в якій цей відпал відбувається. Так, за допомогою додаткового відпалу в атмосфері водню (т.з. forming gas - 5% H_2 в N_2) при температурі 500°C автори [4] досягали збільшення інтенсивності ФЛ в декілька раз.

В даній роботі приведено результати дослідження можливостей контрольованої зміни характеристик фотолюмінісценції в структурах на основі субоксиду кремнію шляхом їх обробки у

високочастотній (ВЧ) водневій плазмі.

I. Експеримент

Зразки у вигляді тонких плівок SiO_x отримували термічним випаровуванням у вакуумі (при залишковому тиску 1-2 x 10^{-3} Pa) моноокису кремнію чистотою 99.9% виробництва фірми Cerac Inc. В якості підкладинок використовувались поліровані кремнієві пластини, віддаль від яких до випаровувача складала 25 см. Швидкість напилення дорівнювала 1.6 нм/с. Товщина плівок контролювалася in situ методом кварцового осцилятора, а після напилення вимірювалася мікроінтерферометром МІІ-4. Для досліджених плівок вона складала 300 – 400 нм. Склад плівки визначався за положенням смуги інфрачервоного (ІЧ) пропускання в області 1000 – 1100 $см^{-1}$ (смуга відповідає за місткові коливання кисню в зв'язках Si-O-Si) [5]. Спектри ІЧ пропускання вимірювались в діапазоні 800-1200 $см^{-1}$ за допомогою спектрометра Specord 80, в якості опорного зразка використовувалась кремнієва підкладинка без напиленої плівки. Після напилення отримані плівки відпалювались у вакуумі при різних температурах (600 - 950°C) протягом 15 хвилин.

Напилені та відпалені при різних температурах зразки оброблялись ВЧ плазмою в реакторі діодного типу в атмосфері суміші водню (20%) та азоту (80%) під тиском 10^{-2} мм рт. ст. на частоті 13,6 МГц. Спектри фотолюмінісценції вимірювались при кімнатній температурі на установці на основі монохроматора SPM2. Збудження фотолюмінісценції здійснювалось випромінюванням аргонового лазера на довжині хвилі 488 нм.

II. Результати та їх обговорення

Основні характеристики отриманих зразків наведені в таблиці 1.

Таблиця 1.

Основні характеристики виготовлених плівок.

	невідпалений зразок	відпалені зразки 700°C	950°C
положення ІЧ смуги поглинання, $см^{-1}$	1023	1040	1073
x, y	1,27	1,41	1,91

Визначення складу плівок (значення x, y) базується на встановленій в роботі [5] монотонній залежності положення максимуму основної смуги поглинання в ІЧ спектрах шарів SiO_x в області 1000 – 1100 $см^{-1}$ (зумовленої поперечними валентними коливаннями місткового кисню - розтягуюча мода Si-0-Si), від складу плівки. Оскільки в ІЧ спектрах в даній області проявляються лише коливання кремній-кисневої фази, а зв'язки Si-Si не реєструються, то даний метод можна використовувати для визначення складу оксидної матриці як в свіжонапилених, так і у відпалених, які містять фазу кремнію, зразках.

Після відпалу плівок положення максимуму ІЧ поглинання зсувається в сторону більш великих значень хвильового числа і величина цього зсуву залежить від температури відпалу (див. таблицю). Для зразків відпалених при 950°C цей максимум розташований поблизу 1074 $см^{-1}$, незалежно від кута напилення плівок, що відповідає значенню x рівному 1,91. Таке значення величини x вказує на те, що при такому відпалі відбувається майже повний розклад SiO_x на кремній та SiO_2.

В свіжонапилених плівках спостерігається дуже слабка фотолюмінесценція (ФЛ) у видимій області спектру. Після високотемпературного відпалу у спектрі ФЛ з'являється більш інтенсивна широка смуга з максимумом в ближній ІЧ області, причому положення максимума залежить від температури відпалу. На рис. 1. показано спектри фотолюмінісценції відпалених SiO_x зразків, де крива 1 відповідає температурі відпалу в 700°C, а крива 2 – 950°C. Із рисунка видно, що збільшення температури відпалу призводить до довгохвильового зсуву максимуму спектру ФЛ (в нашому випадку від 760 нм до 960 нм).

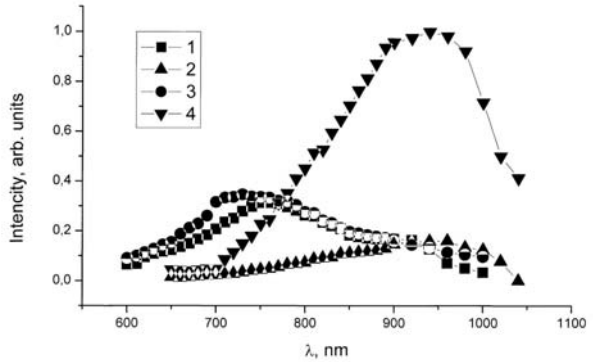

Рис. 1. Спектри ФЛ зразків відпалених при 700°C (1), та 950°C (2), та оброблених високочастотною водневою плазмою (3), (4),відповідно.

Більшість дослідників, які вивчали фотолюмінесценцію у відпалених при високих температурах SiO_x структурах, пов'язують її з наявністю нанокристалів кремнію [1, 3, 6, 7]. Як показано в попередніх роботах [2,8] ФЛ з максимумом на довжині хвилі поблизу 900 нм може бути пов'язана з випромінюванням в кристалічних наночастинках кремнію (nc-Si), або на центрах рекомбінації, локалізованих на межі поділу нанокристал-оксид, а більш короткохвильова смуга відповідає випромінювальній рекомбінації електрон-діркових пар в аморфних частинках кремнію.

Всі вище згадувані зразки оброблялись в ВЧ водневій плазмі, після чого знову досліджувалась їх ФЛ. Для зразків відпалених при 700°C ніяких помітних змін в спектрах ФЛ не було виявлено (рис. 1, крива 3). Що ж стосується плівок відпалених при 950°C, то їх обробка в плазмі протягом 15 хвилин призводить до зростання інтенсивності ФЛ майже на порядок (рис. 1, крива 4).

На рис. 2 приведені спектри ФЛ відпалених при 950°C зразків, в залежності від тривалості плазмової обробки, де крива 1 відповідає необробленому зразку, а криві 2, 3, 4, 5 відповідають часу обробки в 5, 10, 15 та 20 хвилин. Видно (див. вставку), що співвідношення між тривалістю обробки та інтенсивністю ФЛ в максимумі смуги має лінійний характер, причому за 15 хвилин ця залежність виходить на насичення і подальша обробка не призводить до суттєвого росту інтенсивності ФЛ.

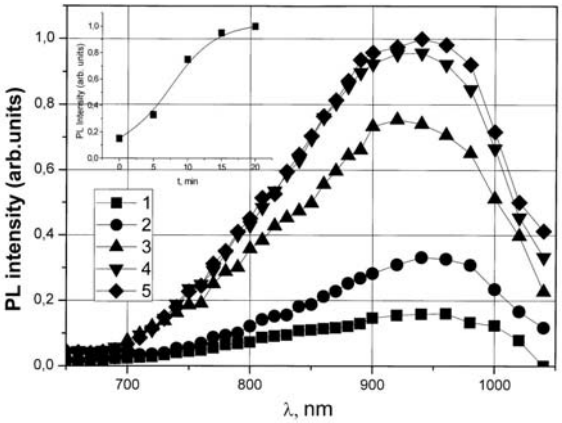

Рис. 2. Спектри ФЛ зразків відпалених при температурі 950°C з різним часом плазмової обробки. На вставці залежність інтенсивності ФЛ від часу обробки.

Кратність збільшення інтенсивності ФЛ внаслідок плазмової обробки залежить також від величини початкової інтенсивності відпаленого зразка. Як відомо з попередніх досліджень, інтенсивність ФЛ в nc-Si-SiO_x структурах залежить від часу високотемпературного відпалу. Наші дослідження впливу швидкого термічного відпалу на ФЛ таких структур показали [9], що мінімальна інтенсивність ФЛ спостерігається в зразках, відпалених при високій температурі протягом 16 секунд. Зі збільшенням часу відпалу інтенсивність ФЛ зростає внаслідок термостимульованого зменшення кількості дефектів, які є центрами безвипромінювальної рекомбінації. Плазмова обробка зразків з різною початковою інтенсивністю ФЛ протягом часу більшого 15 хвилин приводить до практичного вирівнювання інтенсивності випромінювання цих зразків. При цьому кратність збільшення інтенсивності ФЛ для зразків з мінімальною початковою інтенсивністю досягає 30.

Результати пов'язані з плазмовою обробкою можна пояснити виходячи з наступного. При такій обробці на зразок впливають наступні фактори: 1) низькоенергетичне бомбардування іонами та електронами; 2) іонізуюче рентгенівське та ультрафіолетове випромінювання; 3) змінне електричне поле; 5) термічний нагрів. При ВЧ обробці атомарний водень та його іони проникають в композитну плівку nc-Si-SiO_x. при цьому може відбуватись нейтралізація фіксованих зарядів, релаксація механічних напружень, відпал дефектів та зменшення кількості поверхневих станів на межі поділу Si/SiO_2. З нашої точки зору, саме останній факт із перелічених можливостей є основним в процесах підсилення інтенсивності ФЛ. Більшість авторів дійшли згоди щодо вирішальної ролі процесів пасивації так званих P_b-центрів, які являються центрами безвипромінювальної рекомбінаційна інтерфейсі Si/SiO_2. Так в роботі [6] була добре продемонстрована обернена кореляція між інтенсивністю ФЛ та концентрацією P_b-центрів, (остання відстежувалась за сигналом ЕПР). P_b центри - це обірвані зв'язки кремнію, які досить добре "заліковуються" атомами водню. Тому відпал nc-Si-SiO_x структур в атмосфері, яка містить водень, а також обробка плазмою сприяє підвищенню інтенсивності ФЛ. Звертає на себе увагу те, що кратність підвищення інтенсивності ФЛ у випадку обробки плазмою значно перевищує вплив відпалу в атмосфері водню [4]. Тобто протони і атомарний водень, який вводиться у діелектрик під час ВЧ плазмової обробки, разом з електричною перезарядкою дефектних станів призводить до значно ефективнішого відпалювання поверхневих станів на межі поділу SiO_2/nc-Si [10,11], ніж стандартний водневий відпал. Необхідно відзначити, що плазмова обробка не просто пасивує обірвані зв'язки кремнію, але відпалює структурні дефекти в кремнії і в його оксиді, тобто упорядковує структуру матеріалів [12].

Що ж стосується зразків відпалених при 700°C, на яких не виявлено впливу плазмової обробки, то можна висловити такі припущення. Як відомо, в результаті відпалу структур SiO_x при таких температурах утворюються аморфні наночастинки кремнію [2,8] і їх пасивація в спосіб описаний вище може бути неефективною в силу відсутності чіткої границі Si/SiO_2. Крім того, як показано в [4] концентрація P_b-центрів в плівках відпалених при температурах 200 – 700°C зменшується більш ніж на порядок величини в порівнянні з невідпаленою. При подальшому рості температури відпалу їх концентрація починає зростати. Тому в структурах з аморфними наночастками (температура відпалу ≤ 700°C) вплив P_b-центрів буде не суттєвим через значно нижчу концентрацію і пасивація фактично не відіб'ється на інтенсивності ФЛ.

Висновки

Вивчено вплив водневої високочастотної плазми на ФЛ композитних шарів, які містять наночастки Si в матриці SiOx. Встановлено, що в результаті плазмової обробки зразків з включеннями аморфних наночасток кремнію інтенсивність ФЛ не змінюється. На шарах nc-Si-SiOx спостерігається суттєве підвищення інтенсивності випромінювання з часом обробки плазмою, цей процес виходить на насичення протягом 15 хвилин. Зростання інтенсивності ФЛ у випадку обробки плівок nc-Si-SiOx плазмою значно перевищує вплив відпалу в атмосфері водню і кратність підвищення інтенсивності випромінювання досягає 30.

[1] Molinary M., Rinnert H., and Vergnat H. Visible photoluminescence in amorphous SiO_x thin films prepared by silicon evaporation under a molecular oxygen atmosphere // *Appl. Phys. Lett*, **82**(22), pp. 3877-3879 (2003).
[2] В.Я. Братусь, В.А. Юхимчук, Л.И. Бережинский и др Структурные превращения и образование нанокристаллитов кремния в пленках SiO_x// *ФТП*, **35**(7), сс. 854-859 (2001).
[3] D. Nesheva, C. Raptis, and A. Perakis et al. Raman scattering and photoluminescence from Si nanopaticles in annealed SiO_x thin films // *J. Appl. Phys*., **92**(8), pp. 4678 – 4683 (2002).
[4] 4 B.G. Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, et al. Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO_x // *J. Appl. Phys*., **91**(2), pp. 798-806 (2002).
[5] M. Nakamura, V. Mochizuki, K. Usami, et al. Infrared absorption spectra and compositions of evaporated silicon oxides (SiOx) // *Solid State Comunications*., 50(12), pp. 1079 -1081 (1984).
[6] Hea Jeong Cheong, Jung Hyun Kang, Jae Kwon Kim et al. Formation of luminescent Si nanocrystals by high-temperature rapid thermal chemical vapor deposition // *Appl. Phys. Lett.*, 83(14), pp. 2922 - 2925 (2003).
[7] Rinnert H., Vergnat M., Burneau A. Evidence of light-emitting amorphous silicon clusters confined in a silicon oxide matrix // *J. Appl. Phys.*, **89**(I), pp. 237-243 (2001).
[8] 8 И.П. Лисовский, И.З. Индутный, Б.Н. Гненный и др. Фазово-структурные превращения в пленках SiOx в процессе вакуумных термообработок // *ФТП*, **37**(1), сс. 98-103 (2003).
[9] В.А. Данько, И.З.Индутный, В.С. Лысенко и др Кинетика фазово-структурньых преобразований в тонких пленках SiO_x в процессе бистрого термического отжига. // *ФТП*, **39**(10), сс. 1239 - 1245 (2005).
[10] V.S. Lysenko, M.M. Lokshin, A.N. Nazarov, T.E. Rudenko. RF plasma annealing of implanted MIS structures. // *Phys. Stat. Sol (a)*, 88, pp. 705-712 (1985).
[11] V.S. Lysenko, M.M. Lokshin, A.N. Nazarov, T.E. Rudenko, A.S. Tkachenko. Radio-frequency annealing of defects in implanted metal-insulate-semiconductor structures. // *Sov. Tech. Phys. Lett*., 9, pp. 343-344 (1983).
[12] А.Н. Назаров, В.С. Лысенко, С.Н. Михайлов, А.С. Ткаченко, М.Н. Павлюк, А.Н. Молостов, В.И. Кильчицкая. // *Микрозлектроника*, 23, сс. 39-46 (1994).

V.A. Dan'ko. I.Z. Indutnyy, V.S. Lysenko, I. Yu. Maidanchuk, V.I. Min'ko, A.N. Nazarov, A.S. Tkachenko, P.E. Shepelyavyi

Passivation of Silicon Nanoparticles in Thin SiO_x Films by Radiofrequency Plasma Treatment

Institute of physics of semiconductors the name of V.Ye. Laschkar'ov NAS of Ukraine,
Science boulevard, 45, Kyiv, 3028, Ukraine

Results of hydrogen radiofrequency plasma influence on PL of SiOx layers containing Si nanoparticles are given. It is shown that plasma treatment doesn't lead to changes in samples consisting amorphous silicon particles. Considerable PL intensity growth in layers is observed. The process saturates for time of 15 minutes. Growth of PL intensity in nc-Si-SiOx films is much more than after anneal in hydrogen atmosphere and the factor of growth is up to 30.