

**Н.А. Власенко, Н.В. Сопинский, Е.Г. Гуле,
Л.И. Велигура, В.Я. Братусь, Р.С. Мельник,
З.Л. Денисова, М.А. Мухльо**

ВЛИЯНИЕ ПЛЕНКИ SiO_x , НАНЕСЕННОЙ ТЕРМИЧЕСКИМ ИСПАРЕНИЕМ, НА КРАЕВУЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Показано, что нанесение пленки SiO_x ($x = 1,2—1,3$) термическим испарением монооксида кремния на пластину Si *p*-типа проводимости усиливает краевую люминесценцию в максимуме спектра ($\lambda_{\text{макс}} = 1130—1140$ нм) в 4—5 раз и увеличивает относительную интенсивность коротковолновой его части. Значительное усиление фотолюминесценции (ФЛ) наблюдается в случае пленок SiO_x с меньшей плотностью оборванных связей, которые получены прерывистым нанесением. Обнаружено существенное различие во влиянии отжига на воздухе при температуре до 1000 °С на краевую ФЛ Si-пластин с нанесенной пленкой SiO_x и без нее. Объяснение причин выявленного различия базируется на экспериментальных результатах и анализе изменений, происходящих при отжиге Si, пленки SiO_x , и на интерфейсе *c*-Si— SiO_x .

Ключевые слова: кремний, краевая люминесценция, пленки SiO_x , термическое испарение, отжиг.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с актуальностью создания кремниевых интегральных опто- и микроэлектронных устройств в последние годы большие усилия исследователей направлены на получение люминесценции монокристаллического кремния (*c*-Si) при комнатной температуре. Особо усилился интерес к краевой (зона-зонной, экситонной) люминесценции *c*-Si после того, как была получена довольно высокая эффективность краевой электролюминесценции в Si-диодах [1]. Основным препятствием для интенсивной люминесценции является безызлучательная рекомбинация носителей заряда на поверхностных состояниях, обусловленных оборванными связями и дефектами на поверхности. Взаимосвязь между плотностью поверхностных состояний и интенсивностью краевой ФЛ кремния установлена в работе [2].

Исследования по получению интенсивной ФЛ кремния осуществлялись в основном в двух направлениях: 1) создание Si-наночастиц (*nc*-Si) в пленках SiO_x путем их отжига при высоких температурах (1000—1200 °С) [3]; 2) пассивации поверхности *c*-Si [4, 5]. Одним из наиболее эффективных и распространенных методов пассивации является термическое наращивание пленки SiO_2 [5], которое широко используется и при изготовлении кремниевых солнечных батарей [6]. Этот метод, как и формирование *nc*-Si в матрице SiO_x , требует высоких температур (> 900 °С). Поэтому представляет интерес исследование низкотемпературной пассивации, приводящей к усилению интенсивности краевой люминесценции *c*-Si. В работе [7] показано, что краевая фотолюминесценция в *c*-Si-пластине появляется после нанесения пленки импульсным лазерным распылением кремния.

Цель данной работы — исследовать возможность усиления краевой ФЛ *c*-Si при нанесении пленки SiO_x термическим испарением в вакууме монооксида Si. Рассматривается влияние на интенсивность краевой ФЛ условий нанесения и отжига пленок SiO_x , изменяющих свойства как *c*-Si, так и пленки SiO_x .

© Н.А. Власенко, Н.В. Сопинский, Е.Г. Гуле, Л.И. Велигура, В.Я. Братусь, Р.С. Мельник, З.Л. Денисова, М.А. Мухльо, 2010

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данных исследованиях использовались стандартные промышленные пластины *c*-Si *p*-типа проводимости с двухсторонней полировкой, ориентацией (100) и сопротивлением 1 Ом · см. Качество полировки обеих поверхностей было разным.

На поверхность *c*-Si с лучшим качеством полировки, нагретой до 150 °С, наносилась пленка SiO_x термическим испарением монооксида кремния в вакууме 10⁻⁴ Па. Часть образцов (тип I) была получена при напылении на пластины, расположенные на карусели. Осаждение пленки в этом случае осуществлялось в основном в течение 1/5 периода вращения карусели, равного 2 с. Образцы типа II были получены при непрерывном напылении на неподвижные пластины. Исследовались как исходные образцы, так и отожженные на воздухе в интервале температур 400—1000 °С в течение 1 ч. Часть образцов отжигалась в вакууме (~10⁻³ Па) при температуре 650 °С. Состав пленок SiO_x определялся по результатам измерений их показателя преломления эллипсометрическим методом и спектра пропускания. Информацию о наличии парамагнитных дефектов в пленке SiO_x получали из спектров ЭПР, которые регистрировались при комнатной температуре на спектрометре X-диапазона (частота $\nu = 9,439$ ГГц) с модуляцией магнитного поля на частоте 100 кГц.

Краевая ФЛ возбуждалась лазерным диодом с длиной волны излучения 532 нм. Регистрация спектров ФЛ производилась при комнатной температуре с использованием монохроматора МДР-23 и охлаждаемого ФЭУ-62, спектры корректировались с учетом спектральной зависимости чувствительности установки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

У пленок типов I и II примерно одинаковый состав и такие оптические характеристики, как показатель преломления и спектр поглощения (табл. 1), однако их спектры ЭПР существенно различались (рис. 1).

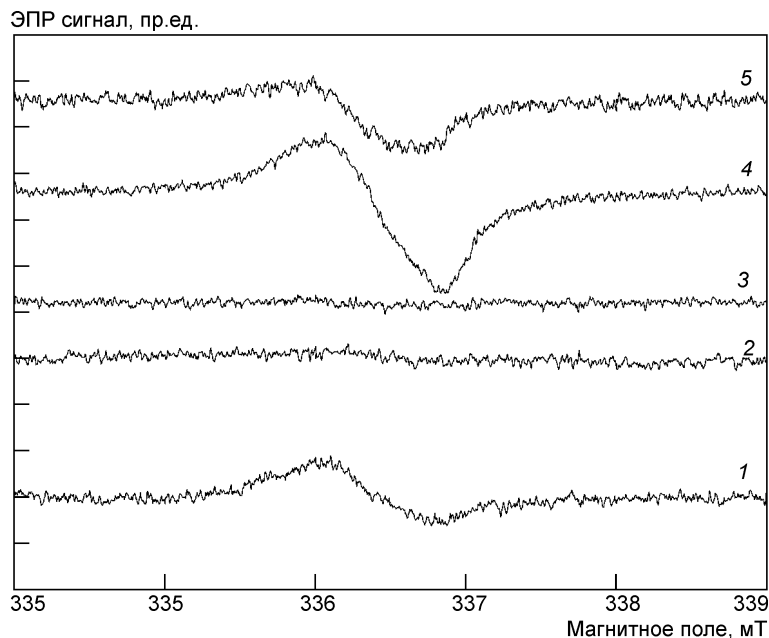


Рис. 1. Спектры ЭПР пленок SiO_x типа II (1) и типа I (2—5) до (1, 2) и после отжига на воздухе. T_{отж}, °С: 3 — 650; 4 — 750; 5 — 1000

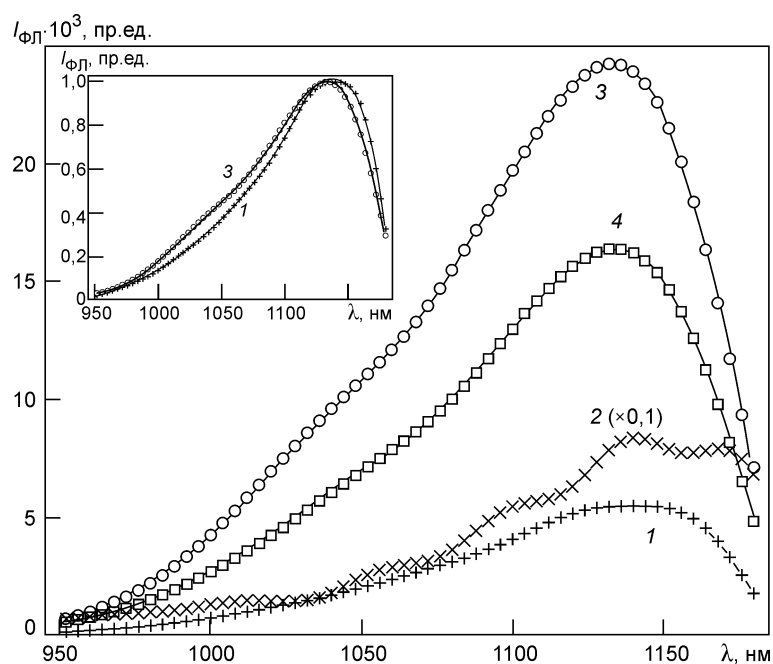


Рис. 2. Спектры краевой ФЛ исходной пластины c-Si *p*-типа с рабочей (1) и тыльной (2) сторон, а также после нанесения пленок типа I (3) и типа II (4). На кривой 2 интенсивность надо умножить на 0,1. На вставке — нормированные спектры 1 и 3

В спектре ЭПР неотожженных пленок типа II регистрируется линия с g -фактором $g = 2,0038$ и шириной $\Delta H_{pp} = 0,72$ мТ так же, как и для ранее исследованных пленок SiO_x , напыленных на неподвижные пластины [8]. Параметры спектра близки к параметрам линии резонансного поглощения оборванных связей атомов кремния в аморфных слоях SiO_x с $x \approx 1,3$. Изменения в спектрах ЭПР при дальнейшем отжиге пленок этого типа аналогичны наблюдаемым в работе [8]. Как видно на рис. 1, для неотожженных пленок типа I сигнал ЭПР практически отсутствует. Возможными причинами разной плотности оборванных связей могут быть: 1) пассивация оборванных связей атомами остаточной атмосферы в случае прерывистого напыления; 2) миграция и/или дрейф ионов кремния и кислорода в пределах нескольких постоянных решетки в промежутке между последующими напылениями из-за нагретой подложки и наличия сильного поля в окрестности заряженных дефектов. Интенсивный сигнал ЭПР с g -фактором вблизи 2,0050, который наблюдается после отжига пленок обоих типов при температуре выше 700 °С, свидетельствует о появлении в них преципитатов аморфного кремния.

Использовавшиеся пластины c-Si обладали краевой ФЛ при комнатной температуре, интенсивность ($I_{\text{ФЛ}}$) которой была почти на порядок величины больше со стороны рабочей поверхности (рис. 2, кривые 1, 2) и существенно больше $I_{\text{ФЛ}}$ ряда других протестированных нами пластин. После нанесения пленки SiO_x на рабочую поверхность интенсивность ФЛ увеличивается в 4—5 раз. Обнаружено, что пленки типов I и II краевую ФЛ усиливают по-разному. Больше усиление наблюдается для пленок типа I (см. рис. 2, кривые 3, 4). Не исключено, что различие в плотности оборванных связей в объеме пленки обуславливает различие плотности поверхностных состояний и на интерфейсе c-Si— SiO_x . На стороне пластины с худшей полировкой ФЛ после нанесения пленки также усиливается, но интенсивность ее остается слабой.

Положение максимума в спектре ФЛ пластины до и после нанесения пленки SiO_x практически одинаковое и находится при ~ 1140 нм, что согласуется с литературными данными (см., например, [9]). Однако форма спектра после нанесения пленки несколько видоизменяется: наблюдается усиление относительной интенсивности в коротковолновой части (см. рис. 2, вставка). Эта особенность объясняется нами уменьшением вероятности безызлучательных переходов после нанесения пленки SiO_x . Таким образом, показано, что напыление пленок SiO_x пассивирует поверхность c-Si.

Отжиг образцов на воздухе по-разному влияет на интенсивность краевой ФЛ в случае пластины c-Si без нанесенной пленки SiO_x и с ней (табл. 2). Без пленки интенсивность в максимуме спектра ФЛ возрастает более чем в два раза при повышении температуры отжига ($T_{\text{отж}}$) до примерно 800°C , а затем уменьшается при ее повышении до 1000°C . Если же на пластины нанесена пленка SiO_x типа I или II, то $I_{\text{ФЛ}}$ немного (на 10—20 %) возрастает при повышении $T_{\text{отж}}$ до 400°C , а при дальнейшем ее повышении резко уменьшается на порядок величины. Отметим, что в обоих случаях спектр краевой ФЛ не претерпевает существенных изменений при повышении $T_{\text{отж}}$. При наличии пленки SiO_x после отжига в коротковолновой части ($\lambda = 500\text{—}1000$ нм) появляются и усиливаются новые полосы ФЛ, связанные как с дефектами в матрице, так и с возникновением кремниевых наночастиц вследствие фазовых изменений в пленке SiO_x (рис. 3), как это наблюдалось во многих работах (см., например, [8, 10]).

Для объяснения качественного различия в зависимости $I_{\text{ФЛ}}(T_{\text{отж}})$ для пластины c-Si до и после нанесения на нее пленки SiO_x следует принять во внимание следующие физические процессы, которые могут происходить как в кремнии, так и в пленке SiO_x . В пластине c-Si возможно изменение количества и типа дефектов, влияющих на концентрацию основных носителей, а также на вероятность безызлучательных переходов. В нашем случае ФЛ возбуждается сильно поглощаемым светом в приповерхностной области, где может происходить также уменьшение деформационных напряжений, плотности дислокаций и других дефектов, обусловленных механической обработкой поверхности c-Si пластины. Наличие кислорода в атмосфере приводит в процессе отжига к увеличению толщины пленки оксида на поверхности пластины. Эллипсометрические измерения показали, что толщина этой пленки возрастает с ~ 4 нм на исходных пластинах до более чем 50 нм после отжига на воздухе при 1000°C . Как известно, термически наращенная пленка SiO_2 пассивирует поверхность c-Si, уменьшая плотность поверхностных состояний [6] и увеличивая тем самым интенсивность краевой ФЛ [4,5]. Рассмотренные выше факторы должны обусловить возрастание интенсивности ФЛ при повышении $T_{\text{отж}}$, что и наблюдалось нами для пластин c-Si без нанесенной пленки

SiO_x при $T_{\text{отж}} < 800^\circ\text{C}$. В пленке SiO_x низкотемпературный отжиг ($< 500^\circ\text{C}$) может привести к неко-

Таблица 1. Характеристики осажденных пленок SiO_x

Пленка SiO_x	E_g , эВ	n ($\lambda = 632,8$ нм)
Тип I	2,92	1,71
Тип II	3,08	1,67

Таблица 2. Влияние температуры отжига на воздухе на интенсивность в максимуме спектра краевой ФЛ пластины c-Si без нанесенной пленки SiO_x и с ней (интенсивность ФЛ нормирована на интенсивность неотожженного образца)

$T_{\text{отж}}$, $^\circ\text{C}$	$I_{\text{макс}}$, отн. ед.	
	Без пленки	С пленкой
—	1	1
400	1,70	1,15
650	1,84	0,50
780	2,37	0,12
1000	1,25	0,08

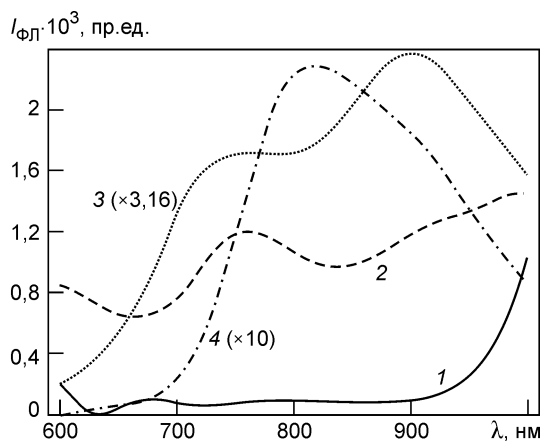


Рис. 3. Спектры ФЛ пленок SiO_x типа I до отжига (1) и после отжига их на воздухе при 650 (2), 750 (3) и 1000 °C (4). На кривых 3 и 4 интенсивности надо умножить на коэффициенты, приведенные возле соответствующих кривых

SiO_x при $\lambda = 532$ нм уменьшается не более чем на ~20 % даже при $T_{\text{отж}} = 1000$ °C, т.е. не объясняет наблюдающееся сильное ослабление краевой ФЛ c-Si.

Во-вторых, возможно изменение состава пленки (увеличивается x) и образование наночастиц аморфного Si при $T_{\text{отж}} < 800$ °C и монокристаллических наночастиц Si из-за более высоких температур отжига. Количество наночастиц возрастает при повышении $T_{\text{отж}}$, о чем свидетельствует наблюдающееся увеличение интенсивности соответствующих полос ФЛ (см. рис. 3). Возникновение новых каналов рекомбинации может привести к уменьшению квантового выхода краевого излучения c-Si вблизи интерфейса. По-видимому, это является причиной некоторого уменьшения интенсивности краевой ФЛ c-Si без нанесенной пленки SiO_x после отжига при 1000 °C.

В-третьих, возможно формирование после высокотемпературного отжига на границе между c-Si и пленкой SiO_x промежуточного слоя оксида с иным составом и свойствами вследствие взаимной диффузии кислорода и кремния. Появление такого слоя было обнаружено при исследовании спектра фотопроводимости фотодеполяризонным методом. Результаты этого исследования являются предметом отдельного сообщения.

Из анализа приведенных возможных физических процессов можно сделать вывод о важной роли наличия кислорода в среде, в которой проводился отжиг, что подтверждено экспериментально. Выполнено сравнение влияния на $I_{\text{ФЛ}}$ пластины c-Si отжига при 400 °C на воздухе и при ограниченном доступе кислорода из него, т.е. со стороны, непосредственно контактирующей с воздухом, и стороны, соприкасающейся при отжиге с сапфировой пластиной. На первой стороне наблюдалось сильное возрастание интенсивности, а на второй — не обнаружено ее заметного изменения.

Суть второго эксперимента заключалась в сопоставлении влияния отжига на воздухе и в вакууме (10^{-3} Па) при одинаковой температуре (650 °C) на интенсивность ФЛ двух частей рабочей поверхности c-Si: без нанесенной пленки SiO_x и с этой пленкой. Как оказалось, $I_{\text{ФЛ}}$ возрастает существенно сильнее после отжига в среде, содержащей кислород, чем в вакууме. Для пластин с пленкой SiO_x отношение $I_{\text{ФЛ}}^{\text{возд}}/I_{\text{ФЛ}}^{\text{вак}}$ составляет 2-3, а без напыленной пленки — 4-5. Это означает, что основной причиной усиления краевой ФЛ после отжига на воздухе без пленки SiO_x является увеличение толщины пленки оксида. Если на поверхность нанесена пленка SiO_x , то наличие кислорода в среде при отжиге влияет главным образом не

тому упорядочению структуры в объеме и на границе с c-Si. Вследствие этого может несколько возрасти $I_{\text{ФЛ}}$, что наблюдается после отжига при 400 °C в c-Si с нанесенной пленкой SiO_x . При высокотемпературном отжиге в пленке, как известно, происходят структурно-фазовые превращения, приводящие к возникновению новых дефектов и формированию наночастиц Si [8, 10].

Уменьшение интенсивности краевой ФЛ c-Si после такого отжига можно объяснить тремя причинами. Во-первых, из-за увеличения оптического поглощения пленки SiO_x при $\lambda < 600$ нм [8] уменьшается интенсивность света, проникающего в кремниевую пластину. Однако пропускание пленок

на свойства интерфейса c-Si—SiO_x (диффузия кислорода через пленку толщиной 500 нм маловероятна), а на формирование наночастиц Si в пленке SiO_x. Этот вывод подтверждается и тем, что интенсивность полосы ФЛ, присущей частицам аморфного кремния ($\lambda_{\text{макс}} = 700\text{—}730$ нм), возрастает сильнее после отжига в вакууме, а не на воздухе.

ВЫВОДЫ

1. Использувавшиеся пластины c-Si *p*-типа проводимости в исходном состоянии и после напыления на них термическим испарением SiO пленки SiO_x ($x = 1,2\text{—}1,3$) обладали краевой ФЛ с максимумом 1130—1140 нм. Нанесение пленки SiO_x на пластины кремния с высоким качеством полировки поверхности обуславливает возрастание интенсивности ФЛ в 4—5 раз и относительное увеличение интенсивности в коротковолновой части спектра. Таким образом, впервые показано, что термически напыленные пленки SiO_x пассивируют поверхность c-Si.

2. Бóльшее (в 1,5—2 раза) возрастание интенсивности краевой ФЛ наблюдается для пленок SiO_x, полученных прерывистым напылением, чем в пленках, полученных непрерывным напылением. Это объясняется отсутствием в пленках типа I до отжига дефектов структуры типа оборванных связей атомов Si.

3. Без нанесенной пленки SiO_x интенсивность $I_{\text{ФЛ}}$ возрастает более чем в два раза при повышении $T_{\text{отж}}$ до 750 °С, а при дальнейшем ее повышении до 1000 °С снижается, оставаясь большей, чем до отжига. Основным физическим процессом, обуславливающим возрастание $I_{\text{ФЛ}}$, является увеличение толщины пленки SiO₂ с ~ 4 нм в исходных пластинах до более 50 нм после отжига при 1000 °С. Этот вывод подтвержден также сравнением возрастания интенсивности ФЛ после отжига при одинаковой температуре на воздухе и в вакууме или при ограниченном доступе O₂ к поверхности c-Si при отжиге.

4. В c-Si с нанесенной пленкой SiO_x $I_{\text{ФЛ}}$ несколько (на 20 %) возрастает при $T_{\text{отж}} = 400$ °С, но сильно снижается при больших температурах. Это объяснено структурными изменениями в пленке SiO_x и на интерфейсе c-Si—SiO_x, которые приводят к возникновению наночастиц Si и дефектов в матрице, а также к увеличению оптического поглощения при $\lambda < 600$ нм. Поэтому немного (приблизительно на 20 %) уменьшается интенсивность света, возбуждающего краевую ФЛ, и появляются новые каналы рекомбинации носителей, в том числе на границе с c-Si, что может уменьшить квантовый выход излучательной рекомбинации, обуславливающей краевую ФЛ. Еще одной возможной причиной значительного уменьшения $I_{\text{ФЛ}}$ является возникновение промежуточного слоя на границе c-Si—SiO_x, который отличается по составу и свойствам от пленки SiO_x.

**N.A. Vlasenko, M.V. Sopinsky, E.G. Gule, L.I. Veligura,
V.Ya. Bratus, R.S. Melnik, Z.L. Denisova, M.A. Mukhlyo**

INFLUENCE OF SiO_x FILM DEPOSITED BY THERMAL EVAPORATION ON THE EDGE LUMINESCENCE OF MONOCRYSTALLINE SILICON

It is shown that edge photoluminescence (PL) of *p*-Si wafers is enhanced at spectrum maximum ($\lambda_{\text{max}} = 1130\text{—}1140$ nm) by a factor of 4—5 after deposition of SiO_x film ($x = 1,2\text{—}1,3$) by thermal evaporation of silicon monoxide. This is accompanied by relative enhancement of the short-wave part of the spectrum. The increase of the PL intensity is higher in the case of films with lower density of dangling bonds, which have been obtained by interrupting deposition. It has been found that the influence of annealing in usual atmosphere air up to 1000 °C on the edge PL is essentially different for

the Si wafer with and without SiO_x film. The reasons of this difference are explained as based on the experimental results and the analysis of the annealing-induced changes in SiO_x film and at c-Si—SiO_x interface.

Keywords: silicon, near-band-edge luminescence, SiO_x films, thermal evaporation, annealing.

1. *Efficient Silicon Light Emitting Diodes* / M.A. Green, J. Zhao, A. Wang et al. // *Nature*. — 2001. — **412**, N 6849. — P. 805—808.
2. *Емельянов А.М., Соболев Н.А., Pizzini S.* Влияние плотности поверхностных состояний на фотолуминесценцию Si—SiO₂ структур при комнатной температуре в области зона-зонной рекомбинации кремния // *ФТП*. — 2002. — **36**, № 11. — С. 1307—1309.
3. *Pavesi L.* Will Silicon be the photonics material of the third millennium // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2003. — **15**. — P. R1169—R1196.
4. *Photoluminescence* characterization of non-radiative defect density on silicon surfaces and interfaces at room temperature / V.Yu. Timoshenko, A.B. Petrenko, Th. Dittrich et al. // *Thin Solid Films*. — 2000. — **364**, N 1-2. — P. 196—199.
5. *Kerr M. J., Cuevas A.* Very low bulk and surface recombination in oxidized silicon wafers // *Semicond. Sci. Technol.* — 2002. — **17**. — P. 35—38.
6. *Twenty four percent efficient silicon solar cells with double layer antireflection coatings and reduced resistance loss* / J. Zhao, A. Wang, P. Altermatt, M.A. Green // *Appl. Phys. Lett.* — 1995. — **66**, N 26. — P. 3636—3638.
7. *Краевая фотолуминесценция при комнатной температуре монокристаллического кремния* / Е.Г. Гуле, Э.Б. Каганович, И.М. Кизяк и др. // *ФТП*. — 2005. — **39**, № 4. — С. 430—432.
8. *Структурные превращения и образование нанокристаллов кремния в пленках SiO_x* / В.Я. Брагусь, В.А. Юхимчук, Л.И. Бережинский и др. // *ФТП*. — 2001. — **35**, N 7. — С. 854—860.
9. *Temperature* dependence of the radiative recombination coefficient of intrinsic crystalline silicon / T. Trupke, M.A. Green, P. Wurfel et al. // *J. Appl. Phys.* — 2003. — **94**, N 8. — P. 4930—4937.
10. *Phase separation* of thin SiO layers in amorphous SiO/SiO₂ superlattices during annealing / L.X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, M. Zacharias // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2003. — **15**. — P. S2887—S2895.

Институт физики полупроводников
им. В.Е. Лашкарева
НАН Украины
Проспект Науки, 45
03028 Киев

Получено 10.03.2010