

Кинетика фазово-структурных преобразований в тонких пленках SiO_x в процессе быстрого термического отжига

© В.А. Данько, И.З. Индутный[†], В.С. Лысенко, И.Ю. Майданчук, В.И. Минько, А.Н. Назаров, А.С. Ткаченко, П.Е. Шепелявый

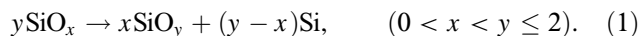
Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

(Получена 18 января 2005 г. Принята к печати 28 февраля 2005 г.)

Методами инфракрасной спектроскопии и фотолюминесценции изучались процессы изменения состава оксидной фазы пленки SiO_x и выделения фазы Si в процессе быстрого термического отжига в интервалах времен 1–40 с и температур 500–1000°C. При температурах 600–700°C впервые наблюдалась кинетика фазовыделения: рост количества выпавшего кремния с увеличением времени отжига и выход на насыщение. При температурах выше 900°C процесс разделения фаз завершается уже за 1 с. В рамках модели диффузионно-контролируемого формирования наночастиц Si проведена оценка величины коэффициента диффузии. Полученные значения на 5–10 порядков превышают коэффициенты диффузии кремния в SiO_2 и Si и сравнимы с коэффициентами диффузии кислорода в подобных структурах. Предполагается, что именно подвижность кислорода лежит в основе механизма структурно-фазовых превращений слоев SiO_x и образования наночастиц Si в процессе отжига.

1. Введение

В последние годы существенно возрос интерес к изучению пленок субоксида кремния (SiO_x) как исходного материала для получения кремниевых светоизлучающих структур путем формирования наночастиц кремния в оксидной матрице. Такие наночастицы (аморфные, или кристаллические) формируются в процессе термостимулированного разложения аморфного SiO_x на фазы кремния и SiO_2 . Процесс неполного разложения часто описывается реакцией



Температура отжига определяет структуру наночастиц: отжиг при температурах ниже 800°C приводит к формированию аморфных включений, при более высоких температурах образуются нанокристаллы Si (nc-Si), электронная структура которых модифицирована вследствие квантово-размерного эффекта [1–3]. Фотолюминесценция (ФЛ), наблюдаемая в отожженных слоях SiO_x в области спектра 700–900 нм, связывается с наличием наночастиц Si.

Для понимания природы фотолюминесценции, а также для реализации контролируемых изменений в спектрах ФЛ необходимо изучить процессы, которые приводят к образованию наночастиц кремния. Диффузионные явления в процессе отжига изучались во многих работах, но до сих пор не существует удовлетворительной модели и количественных оценок, достаточных для описания этих явлений. Приводимые во многих работах оценки коэффициента диффузии различаются на порядки.

В работах [4–6] проводились исследования влияния времени отжига слоев оксида кремния на спектры ФЛ. Было показано [4], что при отжиге длительностью в 1 мин при температуре 1250°C происходит полное разложение SiO_x на фазы Si и SiO_2 . Дальнейший отжиг приводит к медленному росту интенсивности люми-

несценции, при этом время отжига слабо влияет на форму полосы. Положение максимума ФЛ практически не меняется в процессе отжига.

Отжиг длительностью < 1 мин представляет определенные сложности. В работе [6] использовался лазерный отжиг импульсами длительностью в десятки наносекунд. Было показано, что происходит частичное разложение SiO_x на кремний и оксид кремния и процесс имеет пороговый характер. При этом авторы признают, что отжиг импульсным лазером не позволяет контролировать температуру пленки, а также исследовать распределение температуры по толщине пленки. Результаты показывают, что температура на поверхности приблизительно равна 1550°C и на глубине в 100 нм спадает до 1000°C. Также показано, что происходит испарение материала (абляция) под влиянием лазерного излучения.

В работе [7] для получения нанокристаллов кремния использовался отжиг оксидных слоев короткими импульсами эксимерного лазера (длительность 30 нс, длина волны 308 нм). Было показано, что такой отжиг не приводит к образованию наночастиц кремния даже при высоких температурах нагрева, вплоть до плавления слоя оксида кремния.

За несколько последних лет опубликовано значительное количество работ, посвященных термостимулированным преобразованиям в имплантированных ионами Si пленках SiO_2 [8–10], в том числе и работ по импульсному отжигу. Специфика данного метода состоит в том, что при имплантации ионов образуется большое число дефектов и очень часто ФЛ наблюдается и в неотожженных образцах. В работе [8] были применены два типа импульсных отжигов: длительностью 1 с при температурах 900–1200°C в атмосфере Ar и длительностью 20 мс при температурах 1050–1350°C (постоянная составляющая 600°C) в атмосфере N_2 . В работе не была изучена кинетика формирования нанокристаллов в процессе отжига, однако результаты позволили сделать вывод о высокой

[†] E-mail: indutnyy@isp.kiev.ua

скорости процесса образования наночастиц кремния в имплантированных пленках. Эти результаты не могут быть объяснены в рамках механизма диффузии кремния в матрице SiO_2 .

В данной работе приводятся результаты более детального исследования кинетики образования нанокластеров кремния в пленках SiO_x в процессе быстрого термического отжига. Исследования проводились с использованием методов ИК спектроскопии и фотолюминесценции.

2. Эксперимент

Образцы в виде тонких пленок SiO_x получены термическим испарением в вакууме (при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-3}$ Па) монооксида кремния чистотой 99.9% производства фирмы CeraC Inc. В качестве подложек использовались кремниевые пластины, полированные с двух сторон, а также пластины плавленого кварца для оптических измерений в видимой области спектра. Скорость напыления образцов контролировалась с помощью кварцевого осциллятора, поддерживалась постоянной и составляла 1.5 нм/с для всех образцов. Толщины пленок измерялись с помощью микроинтерферометра МИИ-4 с точностью ± 5 нм и составляли 350–450 нм. Такая толщина выбиралась для того, чтобы избежать интерференционных эффектов в спектрах ФЛ.

Отжиг до температур 500, 600, 650, 700, 900 и 1000 °С проводился с помощью установки полуавтоматического импульсного отжига „Импульс-3“, которая позволяет контролировать температуру образца при времени отжига от 1 с. При этом время нагрева от 0 до 1000 °С составляло 4 с, время охлаждения до температуры 500 °С составляло 9 с. Отжиг производился в атмосфере азота. Некоторые образцы отжигались также в вакууме при температуре 600 и 700 °С на протяжении 1–4 мин.

Инфракрасные (ИК) спектры пропускания измерялись в диапазоне волновых чисел $\nu = 800\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ с помощью спектрометра Specord 80, в качестве опорного образца использовалась кремниевая подложка без напыленной пленки. Фотолюминесценция возбуждалась аргоновым лазером на длине волны 488 нм, спектры измерялись в диапазоне 600–1100 нм при комнатной температуре.

Спектры пропускания и отражения образцов в видимой области измерялись при комнатной температуре с помощью спектрометра МДР-23. Используя полученные значения пропускания, отражения, толщины пленки и показатель преломления кварцевой подложки, рассчитывали спектр коэффициента поглощения нанесенного слоя SiO_x .

Отношение атомарного содержания кислорода и кремния (значение x) в напыленных образцах определялось двумя методами. В первом методе использовалась экспериментально установленная зависимость положения края полосы межзонного поглощения от состава пленки SiO_x . Данная зависимость протабулирована для коэффициента поглощения на уровне 10^4 см^{-1} в

работе [11]. Этот метод позволяет определить x для свеженанесенных однородных образцов, в которых, как показано ранее [12], отсутствуют кремниевые включения. После высокотемпературного отжига в пленке выделяется дополнительно кремниевая фаза и зависимость края поглощения от усредненного состава становится немонотонной [2].

Второй метод, согласно [13], базируется на зависимости положения полосы поглощения в ИК спектрах пленок SiO_x в области $1000\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ от состава пленки. Положение максимума указанной полосы монотонно сдвигается от 980 см^{-1} для SiO в высокочастотную сторону при увеличении содержания кислорода в составе оксида. Данная полоса обусловлена валентными колебаниями мостикового кислорода — растягивающая мода Si–O–Si. Поскольку в ИК спектрах в этой области проявляются только колебания кремний–кислородной фазы, а связи Si–Si не регистрируются, этот метод можно использовать для определения состава оксидной матрицы как в свежеприготовленных, так и в отожженных образцах, которые содержат фазу кремния.

Таким образом, положение указанной ИК полосы поглощения реагирует на изменение состава оксидной матрицы и позволяет определить отношение атомарного кислорода и кремния в матрице до и после отжига (значения x и y в выражении (1)). В свою очередь измерение стехиометрического коэффициента матрицы позволяет найти количество кремния, который выпал в виде наночастиц, и определить удельный объем наночастиц в матрице.

Для всех свеженанесенных образцов значение x , определенное по краю межзонного поглощения, составляло 1.32, а по спектрам ИК пропускания 1.27.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры ИК пропускания пленок SiO_x непосредственно после осаждения (кривая 1) и после отжига в атмосфере азота при температуре

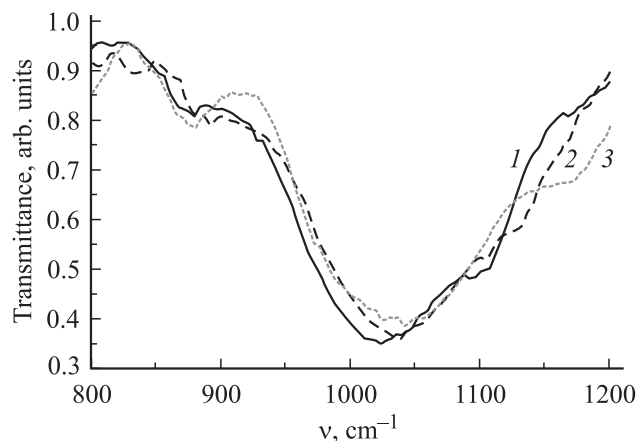


Рис. 1. Спектры ИК пропускания. 1 — неотожженный образец; 2, 3 — время отжига 1 и 38 с соответственно, температура отжига 650 °С.

$T = 650^\circ\text{C}$ в течение 1 с (кривая 2) и 38 с (кривая 3). Видно, что полоса ИК поглощения сдвигается в сторону более высоких частот при увеличении времени отжига от 1023 см^{-1} для неотожженной пленки до 1030 см^{-1} для 1 с и 1040 см^{-1} для 38 с, ее форма несколько изменяется. Аналогичные зависимости были получены при температурах отжига 600 и 700°C .

При более высоких температурах ($T = 900$ и 1000°C) высокочастотный сдвиг полосы практически одинаков для всех времен отжига, начиная с 1 с (результаты для 900°C приведены на рис. 2).

Отжиг, проводимый при температуре 500°C , не приводил к регистрируемому изменению ИК спектров слоев SiO_x в области $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ в исследованном интервале времен (1–40 с).

На рис. 3, *a, b* показаны зависимости высокочастотного сдвига ИК полосы ($\Delta\nu$) от времени быстрого термического отжига. Поскольку величина $\Delta\nu$ характеризует изменение состава оксидной матрицы, т.е. количество избыточного кремния, выпавшего в виде нанокластеров, зависимости на рис. 3 описывают кинетику процесса термостимулированного разложения фаз в SiO_x. Из рисунка видно, что при температурах выше 900°C процесс разделения фаз завершается уже за 1 с отжига. Это согласуется с результатами работы [9], в которой при температурах 1200 и 1350°C нанокристаллы в имплантированных слоях SiO₂ формировались за 1 с и 20 мс соответственно. При более низких температурах наблюдается более медленная кинетика процесса (рис. 3, *a*): постепенный рост количества выпавшего кремния с увеличением времени отжига и выход на насыщение. Время выхода на насыщение уменьшается с увеличением температуры. Для 600°C оно составляет ~ 40 с, для 650°C — 10 с, 700°C — 4 с.

Таблица 1. Состав отожженных слоев SiO_x

$T, ^\circ\text{C}$	500	600	650	700	900	1000
y	1.27	1.4	1.5	1.52	1.92	2.0
$\Delta\text{Si, ат\%}$	0	4.09	6.75	7.25	14.9	16.1

Примечание. T — температура отжига, y — коэффициент стехиометрии отожженной оксидной матрицы, определенный по положению ИК полосы поглощения, $\Delta\text{Si} = [(y - x)/y(1 + x)] \cdot 100\%$ — атомная доля кремниевой фазы.

Следует отметить, что степень распада оксидной матрицы при выходе процесса на насыщение, т.е. разность $y - x$ в уравнении (1), зависит от температуры. В табл. 1 приведены значения коэффициента стехиометрии оксидной фазы слоев SiO_x, отожженных при различных температурах в течение времени, большего, чем необходимое для выхода на насыщение кинетики термостимулированного разложения. Напомним, что состав слоя до отжига соответствует $x = 1.27$.

Из табл. 1 следует, что практически полное разложение субоксида на Si и SiO₂ происходит лишь при

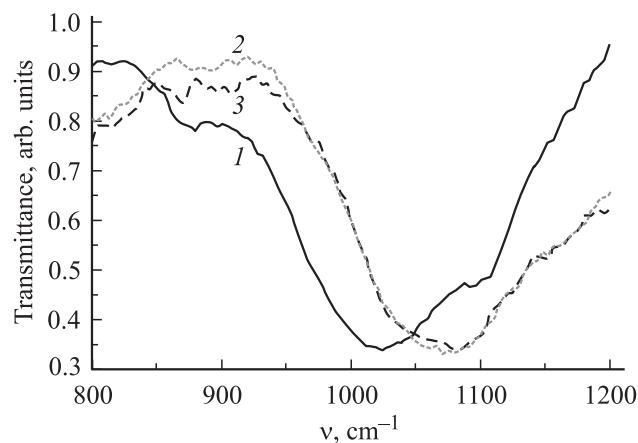


Рис. 2. Спектры ИК пропускания. 1 — неотожженный образец; 2, 3 — время отжига 1 и 30 с соответственно, температура отжига 900°C .

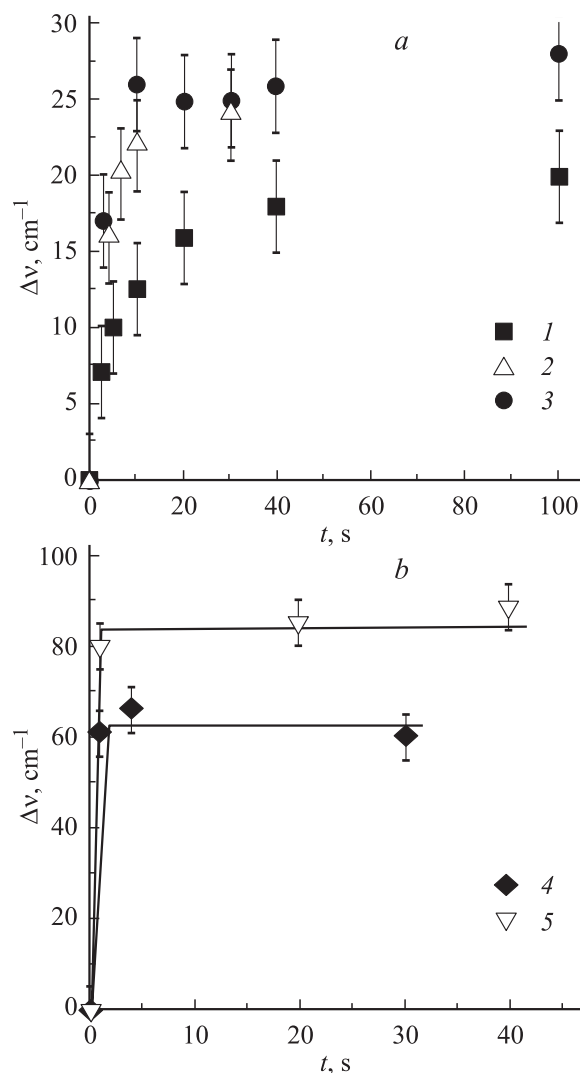


Рис. 3. Зависимость сдвига максимума полосы ИК поглощения от времени отжига. Температура отжига: *a* — $T = 600$ (1), 650 (2), 700°C (3); *b* — $T = 900$ (4), 1000°C (5).

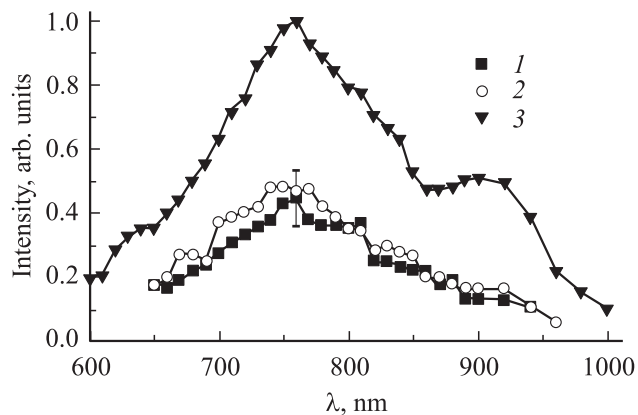


Рис. 4. Спектры ФЛ образцов, отожженных при температуре 700°C. Время отжига, с: 1 — 3, 2 — 5, 3 — 20.

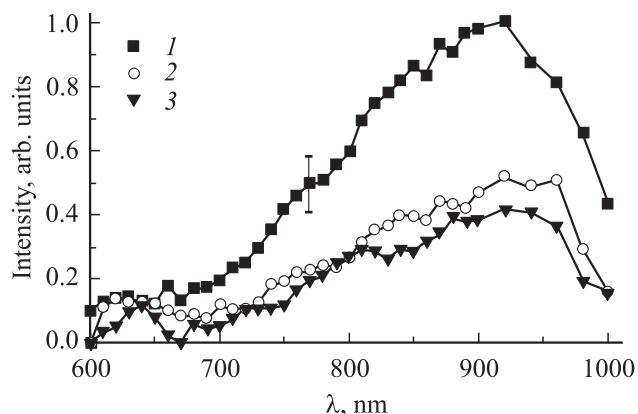


Рис. 5. Спектры ФЛ образцов, отожженных при температуре 1000°C. Время отжига, с: 1 — 1, 2 — 6, 3 — 36.

температурах выше 900°C, когда формируются кристаллические нановключения кремния. При более низких температурах процесс разложения выходит на насыщение при неполном разложении оксида, причем атомная доля выделившейся кремниевой фазы (ΔSi) уменьшается с уменьшением температуры.

ФЛ в свеженанпыленных пленках малоинтенсивна, что не позволяет выделить четкую полосу; столь слабая люминесценция объясняется наличием дефектов в нанпыленных пленках. При отжиге до 500°C также не удается выделить четкую полосу ФЛ, что объясняется отсутствием кремниевой фазы в образцах.

Для образцов, отожженных при более высоких температурах, наблюдались широкие полосы ФЛ в красной и ближней ИК области (рис. 4, 5). Для температур отжига 600 и 650°C максимум полосы соответствует длине волны $\lambda = (800 \pm 20)$ нм, для температуры 1000°C положение максимума — $\lambda = (900 \pm 20)$ нм. В образцах, отожженных при промежуточных температурах, можно выделить обе полосы.

Как показано в предыдущих исследованиях [12,14], ФЛ с максимумом на длине волны 900 нм может быть связана с излучением в кристаллических наночастицах

кремния или на центрах рекомбинации, локализованных на границе нанокристалл-оксид, а более коротковолновая полоса соответствует излучательной рекомбинации электронно-дырочных пар в аморфных наночастицах кремния. Однако такая интерпретация некорректна для температуры 700°C, поскольку при такой температуре кристаллическая фаза кремния еще не образуется. Подобная двухмодовая структура ФЛ наблюдалась в спектре имплантированного кремнием и отожженного оксида кремния, выращенного во влажной атмосфере [15]. В работе [15] предполагалось, что длинноволновая полоса обусловлена интерфейсными состояниями, однако окончательное выяснение природы двухмодовой структуры ФЛ требует дальнейших исследований.

Интенсивность ФЛ зависит от времени отжига исследованных структур. Для температур 600–700°C интенсивность растет с увеличением длительности отжига и достигает максимума в течение десятков секунд. Этот рост коррелирует с кинетикой выделения кремниевой фазы в процессе отжига, что подтверждает предположение о связи более коротковолновой полосы ФЛ с аморфными нановключениями кремния.

Для температур 900, 1000°C максимальная интенсивность люминесценции была зафиксирована при минимальном времени отжига 1 с. С увеличением длительности отжига интенсивность резко падает и после 16 с начинает медленно возрастать. Рост интенсивности ФЛ продолжается при увеличении времени отжига до 30 мин [14], что хорошо согласуется с результатами других работ, где наблюдалось возрастание интенсивности ФЛ на протяжении 4 ч отжига [4,5]. Такое поведение объясняется пассивацией в процессе отжига тех центров, которые вызывают безызлучательную рекомбинацию на границе фаз Si и SiO₂.

Используя полученные данные по кинетике выделения кремниевой фазы в процессе отжига (рис. 3), можно оценить параметры диффузионного процесса, который определяет формирование наночастиц кремния. Для такой оценки необходимо знать размеры и форму образующихся наночастиц. В ряде теоретических работ получены соотношения, связывающие ширину оптической щели (E_g) и положение максимума полосы ФЛ с размерами нанокристаллов кремния. В качестве примера можно использовать выражения, полученные в работе [16]: $E_g = 1.12 + 3.73/d^{1.39}$, где E_g — энергия максимума спектра ФЛ в эВ, d — диаметр частиц в нанометрах. В нашем случае наночастицы в образцах, отожженных при температурах 600–700°C, являются аморфными, поэтому для количественного анализа это соотношение не годится. В свою очередь было показано [12], что размеры аморфных наночастиц, которые являются центрами ФЛ, приблизительно равны размерам кристаллитов. Поэтому использование такой зависимости для приблизительной оценки величины наночастиц оправдано. Для длины волны излучения 800 нм диаметр наночастиц, согласно приведенному выражению, составляет 4.7 нм.

Экспериментальное определение размеров нанокристаллов кремния в образцах, аналогичных нашим

Таблица 2. Значения коэффициентов диффузии

$T, ^\circ\text{C}$	600	650	700	900	1000
D_{exp}	$4.6 \cdot 10^{-15} - 7.3 \cdot 10^{-16}$	$9.6 \cdot 10^{-15} - 2.9 \cdot 10^{-15}$	$2.1 \cdot 10^{-14} - 7.3 \cdot 10^{-15}$	$> 3 \cdot 10^{-14}$	$> 3 \cdot 10^{-14}$
$D_{\text{Si-SiO}_2}$	$3.2 \cdot 10^{-30}$	$2.5 \cdot 10^{-28}$	$7.7 \cdot 10^{-27}$	$3.9 \cdot 10^{-22}$	$2.5 \cdot 10^{-20}$
$D_{\text{Si-Si}}$	$1.4 \cdot 10^{-26}$	$5.9 \cdot 10^{-25}$	$1.7 \cdot 10^{-23}$	$6.0 \cdot 10^{-19}$	$3.2 \cdot 10^{-17}$
$D_{\text{O-SiO}_2}$	$5.5 \cdot 10^{-11}$	$1.3 \cdot 10^{-10}$	$2.7 \cdot 10^{-10}$	$2.8 \cdot 10^{-9}$	$7.0 \cdot 10^{-9}$
$D_{\text{O-Si}}$	$5.9 \cdot 10^{-16}$	$3.5 \cdot 10^{-15}$	$1.6 \cdot 10^{-14}$	$2.3 \cdot 10^{-12}$	$1.6 \cdot 10^{-11}$

Примечание. Все значения коэффициентов диффузии приведены в см²/с.

($x = 1.3$, термическое напыление SiO) и отожженных при температуре 1000°C, было проведено с использованием высокоразрешающей электронной микроскопии [12]. Обнаружено, что нанокристаллы Si равномерно распределены в оксидной матрице и их средний диаметр составляет 4.3 нм.

Таким образом, для приближенной оценки коэффициента диффузии мы можем принять диаметр наночастиц в нашем случае равным 4–5 нм. В ранних работах, посвященных структурам nc-Si-SiO_x, предполагалось, что нанокристаллы nc-Si образуются за счет диффузии атомов кремния из окружающей среды к зародышам [17]. В ряде недавних исследований на основе экспериментальных результатов и теоретического моделирования была высказана гипотеза о перколяционном характере формирования нанокластеров и цепочек атомов кремния при температурах ниже 700°C [8–10]. При повышении температуры происходит трансформация перколяционных выделений в наноразмерные частицы аморфной фазы кремния и лишь при температурах выше 1000°C коэффициент диффузии Si в SiO₂ уже достаточен для диффузионно-контролируемого роста преципитатов кремния. Однако такая модель предложена для слоев, полученных имплантацией Si в SiO₂, в которых возможно формирование мелких кластеров кремния еще в процессе имплантации и где наблюдается люминесценция еще до отжига. В более однородных аморфных слоях, полученных с помощью термического испарения, более предпочтительной представляется модель диффузионно-контролируемого формирования наночастиц.

Предположим, что наночастицы кремния растут в виде сферических частиц радиусом 2.5 нм за счет диффузии к ним атомов кремния из окружающей области (диффузионная сфера) с радиусом $2.5 \text{ нм} + \sqrt{Dt}$, где \sqrt{Dt} — диффузионная длина, D — коэффициент диффузии, t — время диффузии. В качестве времени диффузии будем брать время выхода на насыщение кинетической кривой термостимулированного выделения кремниевой фазы. Для температур выше 900°C это время неизвестно, мы только можем констатировать, что оно меньше 1 с. Зная исходный состав пленки и состав матрицы в области диффузионной сферы после выделения фазы кремния, можно определить радиус диффузионной сферы для каждой температуры, а затем и значение D . Для температур выше 900°C, когда

происходит практически полный распад SiO_x на SiO₂ и Si, состав оксида в области диффузионной сферы будет SiO₂. Для более низких температур экспериментальное значение y дает усредненный состав оксидной матрицы после отжига. Если оксидная матрица после отжига однородна, то значение y можно использовать при оценке D . В противном случае каждая наночастица окружена оболочкой с повышенным содержанием кислорода и промежутки имеют состав SiO_x. При этом усредненный состав оксидной матрицы соответствует значению y . Оценку D для температур 600–700°C будем проводить для двух предельных случаев: однородной оксидной матрицы после отжига (максимальное значение D) и перекрывающихся диффузионных сфер состава SiO₂ (минимальное D). Полученные результаты приведены в первой строке табл. 2 (D_{exp}).

Сопоставим полученные данные с результатами измерений коэффициентов диффузии кремния в подобных структурах. Для осажденных с помощью термического напыления оксидных слоев SiO_x данные в литературе отсутствуют. Диффузия имплантированных в SiO₂ атомов кремния исследовалась с использованием методики вторично-ионной масс-спектрометрии [18]. Было показано, что полученные экспериментальные результаты очень хорошо аппроксимируются выражением $D_{\text{Si-SiO}_2} [\text{см}^2/\text{с}] = 33.2 \exp(-5.34 \text{ эВ}/kT)$, где $D_{\text{Si-SiO}_2}$ — коэффициент диффузии кремния в SiO₂, T — температура, которая изменялась в пределах 1000–1200°C, k — постоянная Больцмана. Значения $D_{\text{Si-SiO}_2}$, полученные с помощью этого выражения, приведены в табл. 2 во второй строке. Видно, что коэффициент диффузии, который определяет процесс формирования наночастиц кремния в исследованных слоях, почти на 10 порядков превышает коэффициент диффузии атомов кремния в SiO₂. Можно было полагать, что в оксидной матрице, обогащенной кремнием, коэффициент диффузии будет выше. Поэтому в третьей строке приведены значения коэффициента самодиффузии атомов кремния в кристаллическом кремнии $D_{\text{Si-Si}}$ из работы [19] (экстраполяция на температуры 600–700°C осуществлена с помощью выражения $D_{\text{Si-Si}} [\text{см}^2/\text{с}] = 9.0 \cdot 10^3 \exp(-5.17 \text{ эВ}/kT)$, приведенного в указанной работе для интервала 1100–1300°C). Видно, что и эти значения не менее чем на 5 порядков ниже полученных нами величин D .

Таким образом, гипотеза о формировании наночастиц кремния за счет диффузионного стока избыточных атомов Si вступает в противоречие с полученными результатами. Однако наночастицы кремниевой фазы могут быть образованы и за счет термостимулированного диффузионного „ухода“ атомов кислорода из области локализации формирующейся кремниевой наночастицы в диффузионную сферу. Предположение о возможности такого механизма было высказано в предыдущей работе [20] на основе анализа результатов подробного изучения с помощью ИК спектроскопии фазово-структурных преобразований в пленках SiO_x в процессе вакуумных термообработок. Было показано, что слабоокисленные молекулярные кластеры исходного слоя SiO_x (в основном SiOSi_3) теряют кислород, трансформируясь в тетраэдры SiSi_4 . Кислород диффундирует и, взаимодействуя с сильноокисленными кластерами (например, SiO_3Si), трансформирует их в SiO_4 . В результате происходит локальное выделение кремниевой фазы и обогащение оксидной фазы кислородом.

В четвертой и пятой строках табл. 2 приведены значения коэффициентов диффузии кислорода в SiO_2 ($D_{\text{O-SiO}_2}$) и в кремнии ($D_{\text{O-Si}}$). Данные для исследованного интервала температур взяты из справочника [21].

Из табл. 2 видно, что коэффициент диффузии атомов кислорода и в оксиде, и в кремнии на много порядков выше, чем атомов кремния, и для температур 600–700°C согласуется со значениями, полученными в настоящей работе. Оценка нижней границы величины D при 900 и 1000°C также ближе к значениям коэффициента диффузии кислорода. Это свидетельствует в пользу гипотезы о том, что именно подвижность кислорода может лежать в основе механизма разделения фаз в слоях SiO_x .

4. Заключение

Быстрый термический отжиг осажденных в вакууме слоев SiO_x в интервалах времен 1–40 с и температур 600–1000°C приводит к изменению состава оксидной фазы пленки, выделению фазы кремния и появлению полосы поглощения в ближней ИК области спектра. Количество кремния, который формирует кластеры, а также состав матрицы после отжига (SiO_y) зависят от температуры и времени отжига. При температурах выше 900°C процесс разделения фаз завершается уже за 1 с отжига. При более низких температурах впервые наблюдалась кинетика фазового разделения оксида кремния: рост количества выпавшего кремния с увеличением времени отжига и выход на насыщение. Время выхода на насыщение уменьшается с увеличением температуры. Для 600°C оно составляет ~ 40 с, для 650°C — 10 с, для 700°C — 4 с.

Максимум полосы ФЛ для температур отжига 600 и 650°C соответствует длине волны (800 ± 20) нм, для температуры 1000°C — (900 ± 10) нм. В образцах, отожженных при промежуточных температурах, можно выделить обе полосы.

В рамках модели диффузионно-контролируемого формирования наночастиц кремния проведена оценка величины коэффициента диффузии. Полученные значения коэффициента диффузии D , который определяет процесс образования наночастиц кремния в исследованных слоях, почти на 10 порядков превышают величину коэффициента диффузии атомов кремния в SiO_2 и на 5 порядков величину коэффициента самодиффузии атомов кремния в кристаллическом кремнии. В то же время экспериментальные величины D сопоставимы с коэффициентами диффузии кислорода в SiO_2 и в кремнии.

Приведенные результаты подтверждают предположение об определяющей роли диффузии кислорода в процессе структурно-фазовых превращений в слоях SiO_x и образования наночастиц Si.

Список литературы

- [1] M. Molinary, H. Rinnert, H. Vergnat. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2877 (2003).
- [2] В.Я. Братусь, В.А. Юхимчук, Л.И. Бережинский, М.Я. Валах, И.П. Ворона, И.З. Индутный, Т.Т. Петренко, П.Е. Шепелявый, И.Б. Янчук. *ФТП*, **35**, 854 (2001).
- [3] И.П. Лисовский, И.З. Индутный, Б.Н. Гненный, П.М. Литвин, Д.О. Мазунов, А.С. Оберемок, Н.В. Сопинский, П.Е. Шепелявый. *ФТП*, **37**, 98 (2003).
- [4] B. Garrido Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodrigues, R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie. *J. Appl. Phys.*, **91**, 798 (2002).
- [5] M. Lopez, B. Garrido, C. Garcia, P. Pellegrino, A. Perez-Rodrigues. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1637 (2002).
- [6] B. Gallas, C.-C. Kao, S. Fission, G. Vuyc, J. Rivory, Y. Bernard, C. Belouet. *Appl. Surf. Sci.*, **185**, 317 (2002).
- [7] Daigil Cha, Jung H. Shin, In-Hyuk Song, Min-Koo Han. *Appl. Phys. Lett.*, **8**, 1287 (2004).
- [8] Г.А. Качурин, И.Е. Тыщенко, В. Скорупа, Р.А. Янков, К.С. Журавлев, Н.А. Пазников, В.А. Володин, А.К. Гутаковский, А.Ф. Лейер. *ФТП*, **31**, 730 (1997).
- [9] Г.А. Качурин, А.Ф. Лейер, К.С. Журавлев, И.Е. Тыщенко, А.К. Гутаковский, В.А. Володин, В.А. Скорупа, Р.А. Янков. *ФТП*, **32**, 1317 (1998).
- [10] Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, В.А. Володин, В.Г. Кеслер, А.Ф. Лейер, М.-О. Ruault. *ФТП*, **36**, 685 (2002).
- [11] G. Zuther. *Phys. Status Solidi A*, **59**, K109 (1980).
- [12] D. Nesheva, C. Raptis, A. Perakis, I. Bineva, Z. Aneva, Z. Levi, S. Alexandrova, H. Hofmeister. *J. Appl. Phys.*, **8**, 4678 (2002).
- [13] M. Nakamura, V. Mochizuki, K. Usami, U. Yoto, T. Nozaki. *Solid St. Commun.*, **50**, 1079 (1984).
- [14] I.Z. Indutnyy, I.P. Lisovskyy, D.O. Mazunov, P.E. Shepeliavyy, G.Yu. Pudko, V.A. Dan'ko. *Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron.*, **7**, 161 (2004).
- [15] Д.И. Тетельбаум, О.Н. Горшков, А.П. Касаткин, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, Д.М. Гапонова, С.В. Морозов. *ФТТ*, **47**, 17 (2005).
- [16] C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo. *Phys. Rev. B*, **48**, 11 024 (1993).
- [17] L.A. Nesbit. *Appl. Phys. Lett.*, **46** (1), 38 (1985).
- [18] D. Mathiot, J.P. Schunck, M. Perego, M. Fanciulli, P. Normand, C. Tsamis, D. Tsoukalas. *J. Appl. Phys.*, **94**, 2136 (2003).

- [19] *Физические свойства. Свойства элементов* (ч. 1). Справочник, под ред. В. Самсонова (М., Металлургия, 1976).
- [20] И.П. Лисовский, И.З. Индутный, В.Г. Литовченко, Б.М. Гненный, П.М. Литвин, Д.О. Мазунов, О.С. Оберемок, Н.В. Сопинский, П.Е. Шепелявый. Укр. физ. журн., **48**, 250 (2003).
- [21] *Технология СБИС*, под ред. С. Зи (М., Мир, 1986) т. 1.

Редактор Л.В. Шаронова

Kinetics of structural-phase transformations in thin SiO_x films in the course of rapid thermal annealing

*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. Shepeliavyi*

V. Lashkoryov Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kyiv, Ukraine

Abstract The IR-spectroscopy and photoluminescence techniques were used to study the structural-phase transformation processes in SiO_x film during fast thermal annealing for 1–40 s at temperatures 500–1000°C. For the first time has been observed the kinetics of the phase separation (the growth of the silicon phase and the increasing of annealing time with following saturation of the kinetics) at temperatures 600–700°C. At temperatures above 900°C, the process of the phase separation requires 1 s only. The value of the diffusion coefficient was estimated in terms of a diffusion-control model of Si nanoparticles formation.

Here the values obtained exceed by 5–10 orders of magnitude the diffusion coefficient of silicon in SiO_2 and Si and are comparable with those of oxygen in such structures. It has been assumed that it is exactly the mobility of oxygen that is responsible for structural-phase transformations and the formation of nanoparticles of Si in SiO_x layers during the annealing.