

**В.А. Данько, І.З. Індутний,
К.В. Михайловська, П.Є. Шепелявий**

**ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ
ПОРУВАТИХ $nc-Si-SiO_x$ НАНОСТРУКТУР,
ОБРОБЛЕНИХ ПАРАМИ HF**

Досліджено вплив обробки парами HF тонкоплівкових $nc-Si-SiO_x$ структур на їх люмінесцентні властивості в спектральній області 0,5—1 мкм. Протравлювання в парах HF призводить до зменшення розмірів $nc-Si$ в досліджуваних структурах, що супроводжується значним зміщенням спектра фотолюмінесценції в короткохвильову область та збільшенням інтенсивності випромінювання. Досліджено залежності енергетичних положень максимуму та інтенсивності ФЛ від часу протравлювання. З'ясовано, що механізм випромінювальної рекомбінації в тонкоплівкових структурах $nc-Si-SiO_x$ не змінюється внаслідок обробки парами плавикової кислоти. Показано, що шляхом протравлювання в парах HF можна керувати спектральним складом і інтенсивністю ФЛ поруватих структур $nc-Si-SiO_x$.

Ключові слова: нанокристали, оксид кремнію, фотолюмінесценція.

ВСТУП

Наноккомпозити на основі нанокристалів (nc) Si у матриці SiO_2 широко досліджуються у зв'язку з їх перспективністю для створення нового покоління світловипромінювальних приладів і пристроїв пам'яті на основі квантових точок кремнію [1—5]. Структури $nc-Si-SiO_2$ випромінюють у червоному і ближньому інфрачервоному (ІЧ) діапазонах спектра і це випромінювання характеризується досить низькою інтенсивністю внаслідок наявності великої кількості центрів безвипромінювальної рекомбінації на межі $nc-Si$ /оксид кремнію [6]. Зменшення концентрації центрів безвипромінювальної рекомбінації можна досягти пасивацією структур $nc-Si-SiO_x$ воднем [6] або їх хімічною обробкою парами аміаку чи ацетону [7—9]. Пасивовані воднем структури $nc-Si-SiO_x$ вирізняються значним зменшенням інтенсивності випромінювання з часом, що пов'язано з десорбцією атомів водню з поверхні зразків [10], особливо під дією ультрафіолетового (УФ) випромінювання, яке руйнує слабкі зв'язки кремній—водень. Як повідомлялось [11], у разі хімічної обробки у розчині плавикової кислоти суцільних плівок SiO_2 , що містили $nc-Si$, спостерігається значне підвищення інтенсивності червоної фотолюмінесценції (ФЛ), яка не змінювалась протягом року. Автори даної праці, досліджуючи спектри ІЧ-поглинання плівок $nc-Si-SiO_x$, з'ясували, що при обробці у розчині HF відбувається селективне протравлювання SiO_2 навколо $nc-Si$ та адсорбування атомів водню і кисню, які утворюють зв'язки $Si-H_2$ і $Si-O_2$, пасивуючи поверхню $nc-Si$.

У працях [12, 13] показано, що травлення поруватих тонкоплівкових структур $nc-Si-SiO_x$ у слабкому розчині (1 %) HF також суттєво змінює люмінесцентні властивості цих структур, а саме: значно підвищується інтенсивність випромінювання і змінюється його спектральний склад за рахунок зменшення розмірів $nc-Si$. Однак протравлювання поруватих структур в рідині призводить до часткового зменшення кількості кремнію в нанокристалах Si, що знижує інтенсивність люмінесценції. В даній праці продовжено вивчення впливу хімічної обробки на люмінесцентні властивості поруватих структур $nc-Si-SiO_x$ з використанням протравлювання в парах HF.

© В.А. Данько, І.З. Індутний, К.В. Михайловська, П.Є. Шепелявий, 2010

ЗРАЗКИ І МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Досліджувані зразки у вигляді плівок SiO_x товщиною 0,8—0,85 мкм отримували термічним випаровуванням у вакуумі ($1 - 2 \cdot 10^{-3}$ Па) монооксиду кремнію SiO (фірма Ceras. Inc.) чистотою 99,9 % на поліровані c-Si підкладки (100), які розміщували під кутами 75 і 60° між нормаллю до поверхні підкладки та напрямом на випаровувач. Напилені плівки нестехіометричного складу SiO_x відпалювали у вакуумній камері за залишкового тиску ($1 \cdot 10^{-3}$ Па) і температури 975 °C, внаслідок чого SiO_x розкладався на нанокристалічний кремній Si та SiO_2 [3, 14]. Протравлювали відпалені зразки nc-Si— SiO_x у герметичному боксі, в якому насичені пари HF знаходились за температури 30 °C. Відомо, що пари плавикової кислоти селективно впливають на досліджувану структуру, тобто протравлюють SiO_2 , утворюючи газоподібні радикали типу SiF_4 , і не взаємодіють з нанокристалічним кремнієм.

Вплив протравлювання на спектри ФЛ плівок nc-Si— SiO_x вивчали, варіюючи час протравлювання (t) за фіксованої температури (30 °C) парів HF. Спектри ФЛ досліджували за кімнатної температури. Спектральний склад випромінювання аналізували монохроматором ЗМР-2 і реєстрували помножувачами ФЕП-51 та ФЕП-62, які охолоджували рідким азотом. Збудження ФЛ здійснювалось випромінюванням імпульсного азотного лазера на довжині хвилі 337 нм та світлови-промінювальним діодом EDEV-1LA1 (400 нм), який використовували при вивченні залежності інтенсивності ФЛ від потужності збудження. У спектрах ФЛ вважали спектральний розподіл чутливості вимірювальної установки.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Проведені раніше дослідження структури напилених плівок SiO_x за допомогою високороздільного електронного мікроскопа ZEISS EVO 50XVP показали, що вони мають порувату колоноподібну структуру, де діаметр колон змінюється в межах 10—100 нм [14, 15]. Розміри колон, їх орієнтація, а також поруватість структури залежать від кута осадження плівки. Поруватість зразків, визначена в праці [14], дорівнювала 34 і 53 % для кутів осадження плівки відповідно 60° і 75°. Після високотемпературного відпалу плівок SiO_x поруватість, розмір та орієнтація колон залишались незмінними.

Спектральний склад випромінювання вихідного зразка nc-Si— SiO_x , осадженого під кутом 75° та відпаленого за температури 975 °C, описується однією широкою смугою ФЛ з максимумом біля 890 нм. Ця смуга має незначну інтенсивність, що зумовлено великою кількістю дефектів — обірваних зв'язків кремнію на поверхні nc-Si, які є центрами безвипромінювальної рекомбінації [16]. Після обробки в парах HF спектр випромінювання зразків суттєво змінюється. На рис. 1 подано нормовані спектри ФЛ вихідного зразка (крива 1) та зразків, оброблених протягом 2, 10, 15, 30 і 40 хв (відповідно криві 2, 3, 4, 5, 6). Після обробки відбувається значний зсув спектра випромінювання у видиму область. Детальніше залежність положення максимуму смуги ФЛ від часу протравлювання показано на рис. 2 (крива 1). Як бачимо, спектральне положення максимуму смуги істотно залежить від часу протравлювання. Так, при обробці зразків протягом 40 хв максимум випромінювання

nc-Si зміщується майже на 300 нм і знаходиться біля 600 нм. Одночасно зі зсувом смуги у високоенергетичну область в протравлених зразках підвищується і ефективність випромінювальної рекомбінації, що призводить до зростання інтегральної інтенсивності випромінювання. Залеж-

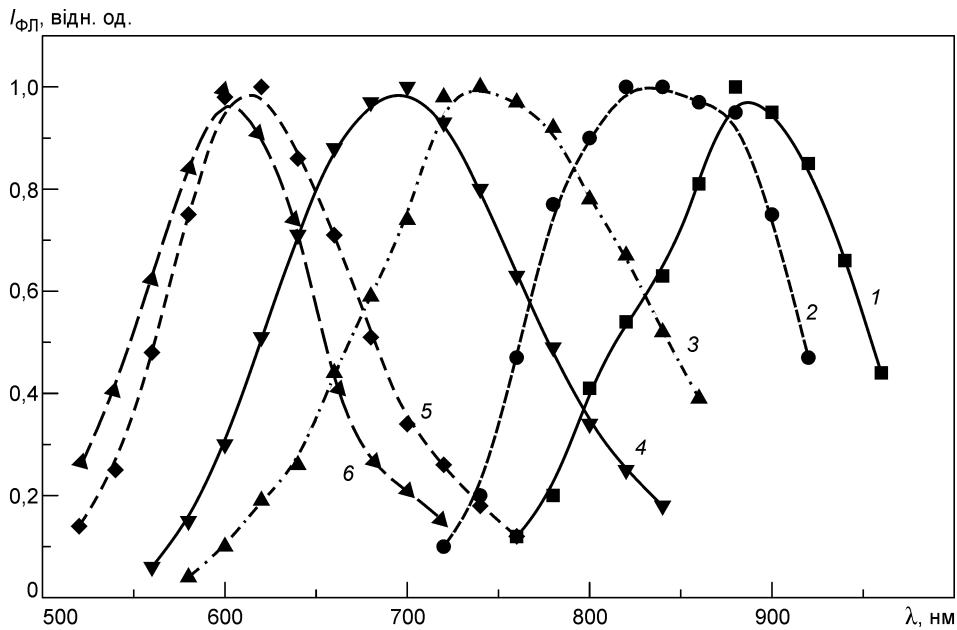


Рис. 1. Нормовані спектри фотолюмінесценції структури nc-Si—SiO_x, осадженої під кутом 75°, до (1) і після протравлювання у парах HF протягом 2 (2), 10 (3), 15 (4), 30 (5) і 40 хв (6)

ність інтегральної інтенсивності, що визначалась як площа під смугами ФЛ, від часу протравлювання зразків наведено на рис. 3 (крива 1). У разі зростання часу обробки до 15 хв інтегральне випромінювання збільшується приблизно на два порядки порівняно з непротравленим зразком.

Найбільш яскраву ФЛ демонструють зразки, максимум спектра яких знаходиться біля 690—700 нм. Цим зразкам відповідає оптимальний (за впливом на інтенсивність випромінювання) час протравлювання плівки nc-Si—SiO_x, який становить 10—15 хв. У разі подальшого збільшення часу протравлювання ($t > 15$ хв) інтенсивність ФЛ починає зменшуватись унаслідок зменшення як товщини субоксидної плівки, так і кількості кремнію в нанокластерах.

Спектри ФЛ структури, одержаної осадженням плівки SiO_x під кутом 60° і відпаленої за температури 975 °С, як і в випадку плівок, напилених під кутом 75°, суттєво змінюються після обробки в парах HF. Збільшення часу обробки також супроводжується короткохвильовим зсувом спектрів

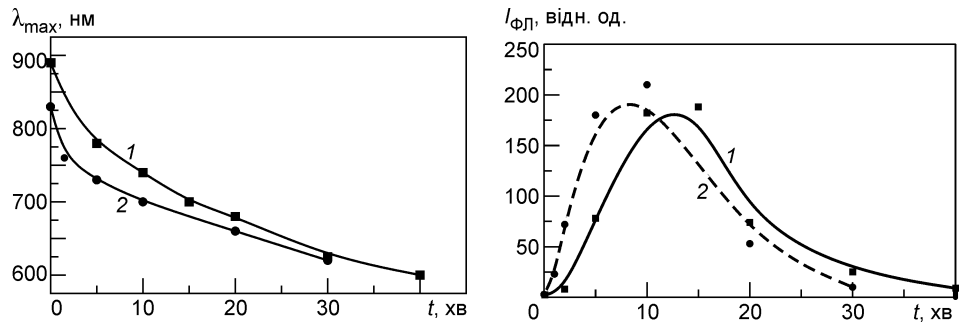


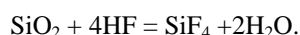
Рис. 2. Залежність положень максимумів ФЛ nc-Si в поруватих плівках nc-Si—SiO_x, осаджених під кутами 75° (1) і 60° (2), від часу протравлювання плівок

Рис. 3. Залежність інтегральної інтенсивності ФЛ nc-Si в поруватих плівках nc-Si—SiO_x, осаджених під кутами 75° (1) і 60° (2), від часу протравлювання плівок

випромінювання. Залежності нових положень максимуму смуги ФЛ й інтегрального випромінювання від часу протравлювання показані відповідно на рис. 2 (крива 2)

і рис. 3 (крива 2). Порівняння спектрів ФЛ зразків, осаджених під кутами 75 і 60° показує, що якісні зміни спектрів ФЛ залежно від часу протравлювання є схожими. Відмінність полягає у тому, що в зразках, осаджених під кутом 60°, зсув максимумів випромінювання з часом протравлювання відбувається повільніше. Зазначену відмінність спектрів ФЛ можна пояснити різним ступенем поруватості плівок, від якої залежать вміст нанокремнію, проникність плівки для парів HF, і відповідно швидкість протравлювання.

Отримані дані щодо впливу обробки в парах HF на люмінесцентні властивості структур nc-Si—SiO_x, зокрема значний зсув (≈300 нм) ФЛ у видиму частину спектра, можна пояснити наступним чином. Під час такої обробки газоподібні молекули HF легко проникають у порувату плівку nc-Si—SiO_x. Потім на поверхнях структурних колон розпочинається процес селективного розчинення SiO₂, що описується реакцією



Чотирифтористий кремній (SiF₄), як газоподібна речовина, може видалятися через пори структури, а обірвані зв'язки кремнію на поверхні nc-Si пасивуються киснем і воднем. Оксидування і гідридизація кремнію починається насамперед із зовнішніх моношарів nc-Si, зменшуючи вихідний розмір кристалічного ядра наночастинки, що, відповідно до теорії квантово-розмірного ефекту (КРЕ), виявляється у короткохвильовому зсуві спектрів ФЛ зразків після їх обробки. Чим довший час травлення, тим меншим є розмір Si-ядра. Зменшення розмірів nc-Si і пасивація поверхні nc-Si при утворенні нових хімічних зв'язків типу Si—O, Si—H (можливо і F—Si—O або F—Si—H) відбуваються одночасно, що відповідає як зсуву спектрів ФЛ, так і зростанню інтенсивності випромінювання. Коли час травлення перевищує оптимальний ($t > 15$ хв), інтенсивність ФЛ починає плавно зменшуватись унаслідок зменшення як товщини досліджуваного зразка, так і вмісту нанокремнію в ньому. Таким чином, основні зміни люмінесцентних властивостей структури nc-Si—SiO_x після її обробки парами HF можна описати зменшенням розмірів nc-Si та процесом модифікування межі поділу nc-Si/SiO_x.

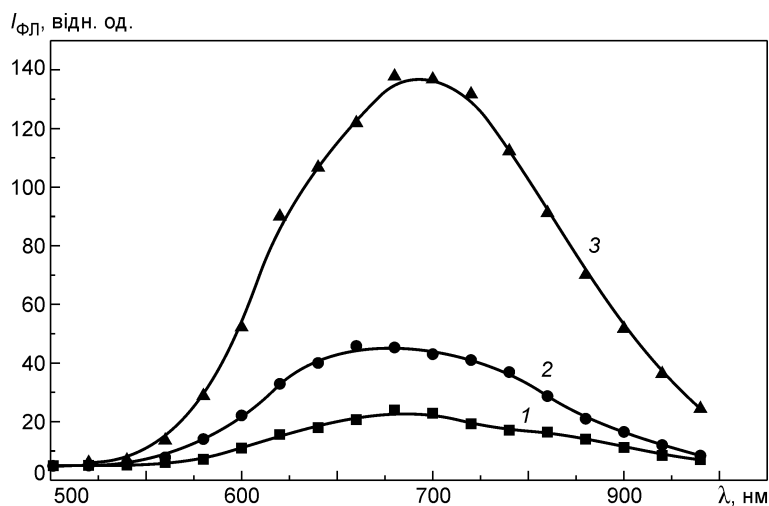


Рис. 4. Вплив зберігання на повітрі на інтенсивність фотолюмінесценції плівки nc-Si—SiO_x, осадженої під кутом 75° і обробленої парами HF протягом 1 хв. Час зберігання, год: 1 — 24; 2 — 48; 3 — 144

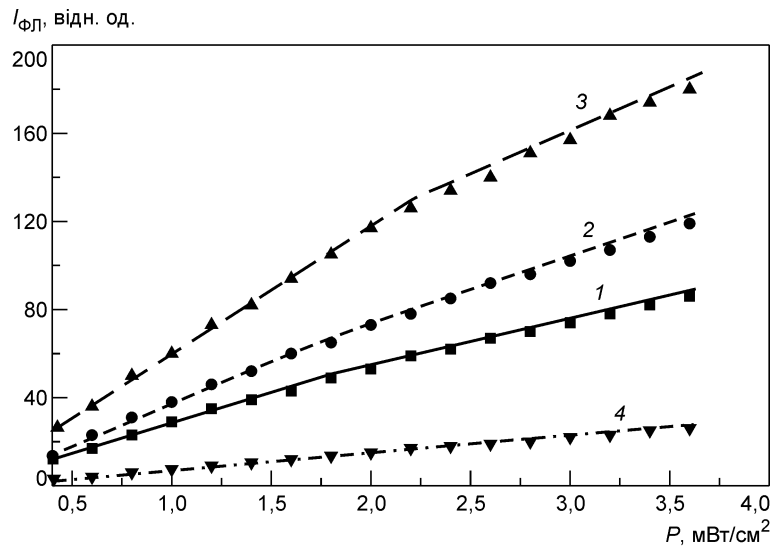


Рис. 5. Залежність інтенсивності фотолюмінесценції від потужності збудження зразків n-Si—SiO_x, осаджених під кутом 75° і оброблених парами HF протягом 2 (1), 10 (2), 15 (3) і 30 хв (4)

Зауважимо, що після травлення в парах HF у досліджуваних зразках відсутній ефект «утомленості» ФЛ, який виявляється в зменшенні інтенсивності ФЛ у разі експонування (збудження) зразків чи зберігання їх на повітрі [7]. Навпаки, наші дослідження показали, що у разі протравлювання в парах спостерігається протилежний ефект, а саме — підсилення інтенсивності ФЛ зі збільшенням часу перебування оброблених зразків в окислювальній атмосфері (на повітрі). Цей процес наглядно проілюстровано на рис. 4, де час зберігання зразка на повітрі (час старіння) дорівнював 24, 48 та 144 год (відповідно криві 1, 2, 3). Як бачимо, інтегральна інтенсивність ФЛ зразків з часом зберігання збільшується у декілька разів порівняно з інтенсивністю ФЛ свіжопротравлених плівок. Після досягнення певного максимального значення інтенсивності ФЛ виходить на насичення і далі вже не змінюється. Як і у випадку обробки зразків n-Si—SiO_x у 1 % розчині HF, зростання інтенсивності ФЛ з часом старіння можна прискорити УФ випромінюванням, яке за наявності кисню та водяної пари сприяє перетворенню субоксиду кремнію в оксид [17]. Збільшення інтенсивності ФЛ протравлених зразків можна пояснити додатковим доокисненням киснем повітря і утворенням природного оксидного шару на поверхні n-Si. Зазначимо, що сухе протравлювання парами HF порівняно з обробкою зразків у слабкому (1 %) розчині HF більш ефективно стимулює процеси окиснення та доокиснення n-Si.

На відміну від об'ємних напівпровідників в наноструктурах носії заряду локалізуються в обмеженій області простору і не мають можливості вільно взаємодіяти один з одним, що впливає на рекомбінаційні процеси в цих об'єктах [18] і виявляється, зокрема, на залежності між інтенсивностями фотолюмінесцентного випромінювання та збудження. З використанням світлодіода EDEV-1LA1, що випромінює на довжині хвилі 400 нм, як джерела збудження досліджено залежність інтенсивності ФЛ від потужності збудження (P). Отримані результати для зразків, осаджених під кутом 75° і оброблених протягом 2 (1), 10 (2), 15 (3) і 30 хв (4), наведено на рис. 5 (значення інтенсивностей відповідали сигналу ФЛ у максимумі спектра). Як бачимо, для всіх часів протравлювання залежності інтенсивності від P мають приблизно однаковий вигляд. За малих значень потужності збудження залежності мають лінійний характер, тобто інтенсивність пропорційна P^n (де $n = 0,96—1$). При зростанні P показник залежності n зменшується до 0,75—0,8. Лінійну залежність між інтенсивностями ФЛ і збудження отримано в теоретичній праці [19], де вивчали механізм випромінювальної рекомбінації електронно-діркових пар,

пов'язаних в екситони, що збуджувалися в окремих нанокластерах кремнію. Досліджуючи залежність інтенсивності випромінювання від P на вихідних (хімічно не оброблених) зразках у максимумі смуги ФЛ, ми отримали лінійну залежність [15], яку пояснювали локалізацією фотозбуджених пар носіїв заряду в ізольованих один від одного нанокристалах кремнію. Порівняння цих результатів із результатами даної праці показує, що після обробки в парах HF механізм випромінювальної рекомбінації структур nc-Si—SiO_x, найімовірніше, не змінюється.

ВИСНОВКИ

Досліджено вплив протравлювання в парах HF на спектри фотолюмінесценції поруватих структур nc-Si—SiO_x, одержаних за допомогою скісного осадження та високотемпературного відпалу у вакуумі. За допомогою селективного протравлювання в даній праці вдалося досягти плавного зменшення розмірів nc-Si в матриці SiO_x і отримати суттєвий (до 300 нм) зсув максимуму випромінювання з інфрачервоного у видимий діапазон спектра. Показана можливість керування спектральним складом і інтенсивністю ФЛ випромінювання поруватих структур nc-Si—SiO_x шляхом обробки в парах HF.

V.A. Dan'ko, I.Z. Indutnyi, K.V. Michailovska, P.E. Shepeliavyi

PHOTOLUMINESCENCE OF POROUS nc-Si—SiO_x NANOSTRUCTURES TREATED BY HF VAPORS

The effect of HF vapor treatment on photoluminescence in thin-film nc-Si—SiO_x structures in a spectral region of 0.5—1 μm is studied. Etching in the HF vapour results in the decrease in nc-Si dimensions in the structures under study, that is accompanied by a considerable short-wavelength shift of photoluminescence spectrum and increase of PL intensity. Dependences of PL peak position and intensity of the PL band on the etching time have been studied. It is established, that the mechanism of radiating recombination in thin-film nc-Si—SiO_x structures does not change after etching in the HF vapour. The results show that the treatment in the HF vapour makes it possible to control the PL spectrum and intensity of porous nc-Si—SiO_x structures.

Keywords: nanocrystals, silicon oxide, photoluminescence.

1. *О влиянии* процесса коалесценции и характера исходного оксида на фотолюминесценцию ионно-синтезированных нанокристаллов Si в SiO₂ / Д.И. Тетельбаум, О.Н. Горшков, А.П. Касаткин и др. // ФТТ. — 2005. — **47**, вып. 1. — С. 17—21.
2. *Molinary M., Rinnert H., Vergnat H.* Visible photoluminescence in amorphous SiO_x thin films prepared by silicon evaporation under a molecular oxygen atmosphere // Appl. Phys. Lett. — 2003. — **82**, N 22. — P. 3877—3879.
3. *Структурные превращения и образование нанокристаллов кремния в пленках SiO_x* / В.Я. Брагусь, В.А. Юхимчук, Л.И. Бережинский и др. // ФТП. — 2001. — **35**, вып. 7. — С. 854—859.
4. *Raman scattering and photoluminescence from Si nanoparticles in annealed SiO_x thin films* / D. Nesheva, C. Raptis, A. Perakis et al. // J. Appl. Phys. — 2002. — **92**, N 8. — P. 4678—4683.
5. *Silicon nanocrystals: Size matters* / J. Heitmann, F. Müller, M. Zacharias, U. Gösele // Adv. Mater. — 2005. — **17**. — P. 795—803.
6. *Sato K., Kishimoto N., Hirakuri K.* White luminescence from silica glass containing red/green/blue luminescent nanocrystalline silicon particles // J. Appl. Phys. — 2007. — **102**. — P. 104305.
7. *Влияние* химической обработки на спектры фотолюминесценции слоев SiO_x с включениями нанокристаллов Si / И.З. Индутный, И.Ю. Майданчук, В.И. Минько и др. // ФТП. — 2007. — **41**, вып. 10. — С. 1265—1271.
8. *Effect of chemical and radiofrequency plasma treatment on photoluminescence of SiO_x films* / I.Z. Indutnyi, V.S. Lysenko, I.Y. Maidanchuk et al. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. — 2006. — **9**, N 1. — P. 9—13.
9. *Вплив* хімічної обробки на спектри фотолюмінесценції поруватих структур nc-Si—SiO_x / В.А. Данько, І.З. Индутный, І.Ю. Майданчук та ін. // ОПТ. — Киев: Наук. думка, 2006. — Вып. 41. — С. 92—99.
10. *Stable photoluminescence and electroluminescence from porous silicon* / P.M. Fauchet, L. Tsybeskov, S.P. Duttagupta, K.D. Hirschman // Thin Solid Films. — 1997. — **297**, N 1—2. — P. 254—260.

11. *Sato K., Hirakuri K.* Improved luminescence intensity and stability of nanocrystalline silicon due to the passivation of nonluminescent states / *J. Appl. Phys.* — 2005. — **97**. — P. 104326.
12. *Індутний І.З., Михайловська К.В., Шепелявий П.С.* Вплив селективного травлення на спектр фотолюмінесценції поруватих nc-Si—SiO_x структур / *ОПТ.* — Київ: Наук. думка, 2009. — Вып. 44. — С. 70—74.
13. *Видимая* фотолюмінесценция селективно травлених пористых nc-Si—SiO_x структур // *И.З. Индутный, Е.В. Михайловская, П.Е. Шепелявий и др.* // *ФТП.* — 2010. — **44**, вып. 2. — С. 218—221.
14. *Формування* фотолюмінесцентної структури на основі поруватих плівок SiO_x / *В.А. Данько, І.З. Індутний, І.Ю. Майданчук та ін.* // *ОПТ.* — Київ: Наук. думка, 2004. — Вып. 39. — С. 65—72.
15. *Effect of acetone vapor treatment on photoluminescence of porous nc-Si—SiO_x nanostructures* / *I.Z. Indutnyi, K.V. Michailovska, V.I. Min'ro et al.* // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics.* — 2009. — **12**, N 2. — P. 105—109.
16. *Киселев В.Ф., Крылов О.В.* Электронные процессы в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. — М.: Наука, 1970. — С. 288.
17. *Effect of ultraviolet irradiation on the optical properties of silicon oxide films* / *A.P. Brodford, G. Nass, M. Mc Farland et al.* // *Appl. Optics.* — 1965. — **4**, N 8. — P. 971—975.
18. *Особенности* рекомбинации неравновесных носителей заряда в образцах пористого кремния с различной морфологией наноструктур / *М.Г. Лисаченко, Е.А. Константинов, В.Ю. Тимошенко и др.* // *ФТП.* — 2002. — **36**, вып. 3. — С. 344—348.
19. *Динамика* неравновесных носителей заряда в кремниевых квантовых нитях / *П.К. Кашкаров, Б.В. Каменев, Е.А. Константинова и др.* // *УФН.* — 1998. — **168**. — С. 577—582.

Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова
НАН України
Проспект Науки, 41
03028 Київ

Одержано 26.02.2010