

В.Г. Литовченко, В.П. Мельник, В.Г. Попов, Г.В. Федулов, В.А. Данько,
І.З. Індутний, К.В. Михайловська, П.Є. Шепелявий

Фотолюмінесценція поруватих nc-Si/SiO_x структур, імплантованих іонами вуглецю

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
Просп. Науки, 41, Київ, 03028, e-mail: lyg@isp.kiev.ua*

Проведені дослідження впливу імплантації іонів вуглецю на фотолюмінесценцію (ФЛ) поруватих nc-Si/SiO_x шарів з колоноподібною структурою, сформованих за допомогою осадження у вакуумі під ковзним кутом (glance angle deposition) і подальшого високотемпературного відпалу плівок SiO_x. Встановлено, що спектр ФЛ імплантованих структур охоплює майже всю видиму та ближню ІЧ область і включає дві основні складові з максимумами в області 520 - 570 та 620 - 680 нм. Довгохвильова смуга ФЛ пов'язана з наночастками кремнію, а випромінювання у видимій області спектру може бути зумовлене люмінесценцією вуглецевих преципітатів та SiC нанокластерів. В результаті селективного травлення таких структур у парах HF інтенсивність ФЛ в усьому спектральному інтервалі значно зростає (до двох порядків) внаслідок пасивації центрів безвипромінювальної рекомбінації.

Ключові слова: фотолюмінесценція, поруваті nc-Si/SiO_x структури, імплантація, нанокластери.

Стаття поступила до редакції 23.10.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

Вступ

Світловипромінюючі структури на основі кремнію широко вивчаються впродовж двох останніх десятиліть. Найбільш перспективними серед таких структур є структури кремній-окисел кремнію (nc-Si/SiO_x), які містять аморфні чи кристалічні наночастки кремнію(nc-Si) в оксидній матриці [1-4]. Випромінювання nc-Si в SiO_x відбувається у червоному і ближньому ІЧ-діапазонах спектру і характеризується доволі низькою інтенсивністю внаслідок присутності великої кількості центрів безвипромінювальної рекомбінації на межі розділу nc-Si - SiO_x. Зменшення концентрації цих центрів можна досягти, зокрема, пасивацією поверхні nc-Si, воднем [4] або азотом [5].

Нещодавно було показано можливість формування поруватих світловипромінюючих nc-Si/SiO_x структур шляхом осадження у вакуумі під ковзним кутом (glance angle deposition) і подальшого високотемпературного відпалу у вакуумі плівок SiO_x [6-7]. Отримана порувата світловипромінююча плівка має колончатую структуру, причому наночастинки кремнію формуються в обмеженому об'ємі оксидних колоночок. Порувата структура дає можливість проводити хімічну обробку (в парах чи рідині), змінюючи розміри nc-Si, характеристики

границі nc-Si-оксид, зокрема пасивувати центри безвипромінювальної рекомбінації. Це дозволяє істотно (на два порядки) підвищувати інтенсивність ФЛ і змінювати положення максимуму випромінювання, розширюючи спектральний діапазон в короткохвильову сторону до 580 - 600 нм [8-10].

Однак подальше розширення діапазону ФЛ у видиму область пов'язане з деякими фундаментальними обмеженнями кремній-кисневих структур [11]. Підвищити інтенсивність ФЛ в короткохвильовому спектральному діапазоні можна за рахунок введення домішок, які впливають на формування нових фаз і дефектних комплексів в SiO_x матриці, або модифікації інтерфейсів між матрицею та нанокристалічними включеннями [12, 13]. Такою домішкою може бути імплантований вуглець, який, як показано в ряді робіт [14-17], сприяє появі смуг ФЛ у видимій області спектру в структурах nc-Si/SiO_x.

В даній роботі досліджено вплив вказаних обробок - імплантації вуглецю та хімічної обробки в парах плавикової кислоти, на характеристики ФЛ поруватих nc-Si/SiO_x структур. Експериментальні результати обговорюються в рамках моделі формування нановключень різного складу в матриці SiO_x.

I. Методика експерименту

Порувати плівки SiO_x товщиною 1,2 мкм отримували термічним випаровуванням в вакуумі ($1 - 2 \cdot 10^{-3}$ Па) монооксиду кремнію SiO фірми Ceras. Inc. чистотою 99,9% на поліровані Si пластини (111), які розміщували під кутом 60° між нормаллю до поверхні пластини та напрямом на випаровувач. Контроль товщин під час нанесення плівок здійснювався за допомогою кварцевого вимірювача товщини (КИТ-1), після осадження - мікроінтерферометра (МІІ-4). Частина зразків імпантувалась іонами вуглецю з енергією 130 кеВ та дозами $1 \cdot 10^{16}$ та $2,5 \cdot 10^{15}$ іон/см². Після цього всі зразки відпалювали протягом 15 хвилин у вакуумній камері при залишковому тиску ($1 \cdot 10^{-3}$ Па) і температурі 975°C , внаслідок чого оксид кремнію розкладався з виділенням наночастинок кремнію в матриці SiO_x (де x після відпалу близьке до 2). Потім частину неімпантованих відпалених зразків теж імпантували іонами вуглецю з дозою 10^{16} іон/см² і половину з них знову відпалили при тих же умовах. Всі отримані зразки пасивували за допомогою обробки в парах HF при температурі 30°C [8, 10].

Вимірювання спектрів ФЛ проводили при кімнатній температурі. Спектральний склад випромінювання аналізували монохроматором ЗМР-2 і реєстрували помножувачами ФЕП-51 та ФЕП-62, який охолоджували рідким азотом. Збудження ФЛ здійснювали випромінюванням імпульсного азотного лазера на довжині хвилі 337 нм. В спектрах ФЛ враховували спектральну чутливість вимірювальної установки.

II. Результати та їх обговорення

Проведені раніше дослідження структури осаджених під кутом плівок SiO_x за допомогою високороздільного електронного мікроскопа ZEISS EVO 50XVP показали, що вихідні плівки мають порувату колоноподібну структуру, де діаметр колон змінюється в межах 10 – 100 нм [7, 8]. Розміри колон, їх орієнтація а також поруватість структури залежить від кута осадження плівки. Поруватість зразків, осаджених під кутом 60° , визначена в роботі [7] і становила 34%. Після високотемпературного відпалу ($T \sim 975^\circ\text{C}$) поруватість плівок, а також розмір і орієнтація колон залишались незмінними. Однак, після травлення в парах HF товщина плівки зменшувалась у 2 - 3 рази і склад оксидної матриці змінювався у напрямку зменшення x (вмісту кисню) [9] внаслідок розчинення включень SiO_2 плавиковою кислотою.

На рис. 1 наведені спектри ФЛ нанокompatитних Si/SiO_x зразків імпантованих іонами C^+ (доза $2,5 \cdot 10^{15}$ іон/см²), потім відпалених при 975°C (крива 1), та оброблених після відпалу парами HF протягом 60 секунд (крива 2). Крива 3 показує спектр контрольного неімпантованого зразка, відпаленого та обробленого парами HF . Спектр контрольного

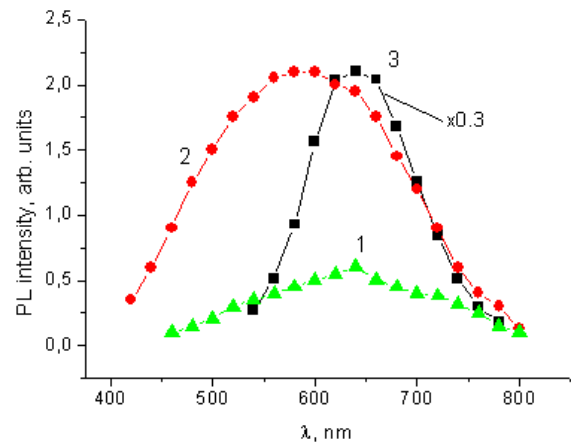


Рис. 1. Спектри ФЛ поруватих $\text{nc-Si}/\text{SiO}_x$ структур: крива 1 – зразок імпантований іонами C^+ (доза $2,5 \cdot 10^{15}$ іон/см²), потім відпалений при 975°C (15 хв.), 2 – аналогічний зразок додатково оброблений після відпалу парами HF протягом 60 секунд, 3 - контрольний неімпантований зразок, відпалений та оброблений парами HF в тих же умовах (для зручності представлення на одному рисунку значення інтенсивності на кривій 3 помножені на 0,3).

зразка має вигляд інтенсивної смуги з максимумом при 643 нм та напівшириною 125 нм. Спектр ФЛ імпантованого зразка суттєво розширений у видимій області, однак інтенсивність його без обробки HF невелика (крива 1), як і ФЛ неімпантованого необробленого зразка (не приведений на рисунку). Мала інтенсивність ФЛ зразків, відпалених при температурі біля 1000°C спостерігалась багатьма дослідниками і пов'язується з процесами перебудови структури плівки (зародженням нанокристалів кремнію) і відповідним ростом концентрації центрів безвипромінювальної рекомбінації. Тому в подальшому ми будемо аналізувати спектри зразків, пасивованих HF .

Обробка парами HF імпантованих і відпалених зразків приводить до суттєвого (3 - 4 рази) підвищення інтенсивності випромінювання в усій спектральній області ФЛ (крива 2 порівняно з кривою 1). Однак для імпантованих зразків це підвищення інтенсивності дещо менше, ніж для контрольних неімпантованих, оскільки значна домішка вуглецю (концентрація $2,5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ при дозі $2,5 \cdot 10^{15}$ іон/см²) сповільнює процес селективного травлення оксидної матриці парами HF і, відповідно, процес пасивування центрів безвипромінювальної рекомбінації.

Смуга ФЛ імпантованого і пасивованого зразка (крива 2) охоплює майже всю видимі і ближню ІЧ область (420 - 800 нм), її напівширина зростає в два рази порівняно з контрольним зразком, до 253 нм. В області 640 нм на кривій 2 помітно плече, положення якого корелює з максимумом ФЛ контрольного зразка.

На рис. 2 показані аналогічні результати для

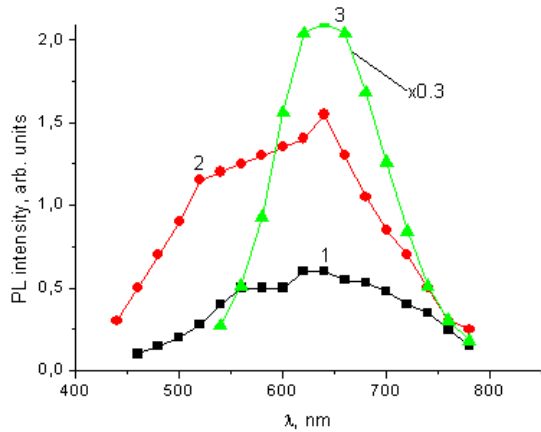


Рис. 2. Спектри ФЛ поруватих nc-Si/SiO_x структур: крива 1 – зразок імпантований іонами C⁺ (доза 10¹⁶ іон/см²), потім відпалений при 975 °C (15 хв.), 2 – аналогічний зразок додатково оброблений після відпалу парами HF протягом 60 секунд, 3 - контрольний неімпантований зразок, відпалений та оброблений парами HF в тих же умовах (для зручності представлення на одному рисунку значення інтенсивності на кривій 3 помножені на 0,3).

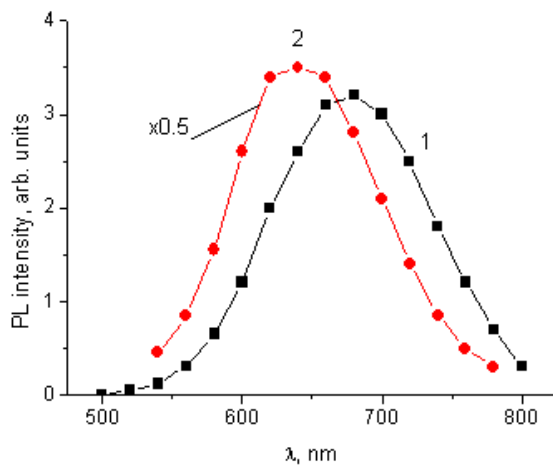


Рис. 3. Спектри ФЛ поруватих nc-Si/SiO_x структур: крива 1 – зразок відпалений при 975 °C (15 хв.), потім імпантований іонами C⁺ (доза 10¹⁶ іон/см²) та оброблений парами HF протягом 130 секунд, 2 - контрольний зразок, аналогічний кривій 3 на рис.1 і 2 (для зручності представлення на одному рисунку значення інтенсивності на кривій 2 помножені на 0,5).

зразка імпантованого іонами C⁺ з дозою 10¹⁶ іон/см²: крива 1 – після відпалу, 2 – відпал і обробка в парам HF на протязі 60 сек., 3 – контрольний неімпантований зразок як і на рис.1. Видно, що спектр ФЛ імпантованого зразка також суттєво розширений у видиму область (напівширина кривої 2 – 246 нм), причому помітні дві основні складові – довгохвильова смуга, максимум якої практично співпадає з максимумом ФЛ контрольного зразка, та більш короткохвильове крило з плечем в області

520 – 570 нм. Відносна інтенсивність ФЛ пасивованого зразка (крива 2) порівняно з контрольним (крива 3) і непасивованим (крива 1) на рис. 2 дещо нижча, ніж на рис. 1. Це пов'язано з чотирикратним збільшенням концентрації імпантованого вуглецю і, відповідно, сповільненням селективного травлення оксидної матриці в парам HF і пасивації центрів безвипромінювальної рекомбінації (при однаковій тривалості процесу травлення).

На рис. 3 показані спектри ФЛ зразка, імпантованого іонами C⁺ після відпалу (доза 10¹⁶ іон/см²) з наступною обробкою в парам HF протягом 130 сек. (крива 1) та ФЛ контрольного зразка (аналогічно кривій 3 на рис. 1 і 2. Видно, що внаслідок імпантації після відпалу форма і напівширина смуги ФЛ практично не змінюється, лише суттєво сповільнюється швидкість селективного травлення і пасивації в парам HF та внаслідок цього спостерігається менша інтенсивність та довгохвильовий зсув максимуму ФЛ (до 682 нм), порівняно з контрольним зразком.

На рис. 4 показані аналогічні спектри для зразка імпантованого іонами C⁺ після відпалу з тією ж дозою, потім повторно відпаленого у тих же умовах і обробленого в парам HF протягом 7 хв. (крива 1), та контрольного зразка (крива 2). Для зразка (1) швидкість селективного травлення ще менша, ніж зразка (1) на рис. 3, тому інтенсивність ФЛ навіть пасивованого протягом 7 хв. зразка достатньо низька, порівняно з контрольним. Проте в спектрі ФЛ з'являється короткохвильове крило і смуга ФЛ розширюється у видиму область. Це розширення менш помітне, ніж у зразках, імпантованих безпосередньо після осадження (рис. 1 і 2), проте воно свідчить, що і в структурах, імпантованих

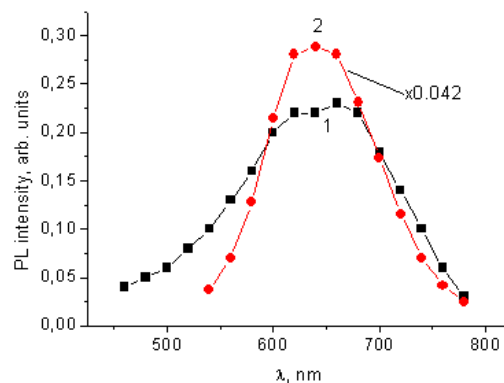


Рис. 4. Спектри ФЛ поруватих nc-Si/SiO_x структур: крива 1 – зразок відпалений при 975 °C (15 хв.), потім імпантований іонами C⁺ (доза 10¹⁶ іон/см²), повторно відпалений при тих же умовах та оброблений парами HF протягом 7 хв., 2 - контрольний зразок, аналогічний кривій 3 на рис. 1 і 2 (для зручності представлення на одному рисунку значення інтенсивності на кривій 3 помножені на 0 042).

після відпалу, можливо утворення центрів випромінювальної рекомбінації видимого діапазону спектру, якщо їх повторно відпалити при тій же температурі. Однак їх концентрація значно менша, ніж у зразках, імплантованих безпосередньо після осадження SiO_x .

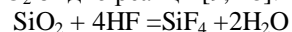
Таким чином, внаслідок трьох послідовних технологічних обробок поруватих плівок SiO_x – імплантації іонів вуглецю, відпалу у вакуумі та селективного травлення в парах HF, формується тонкошарова світловипромінююча структура спектр ФЛ якої охоплює майже всю видиму та ближню ІЧ область спектру. Цей спектр включає дві основні складові з максимумами в області 520 - 570 нм та 620 – 680 нм.

Світловипромінювальні властивості nc-Si/SiO_x структур (суцільних плівок), легованих вуглецем, досліджувались в низці робіт [14 - 17]. З використанням методів КРС та ЕПР-спектроскопії було показано, що широка смуга ФЛ з максимумом 575 нм, яка спостерігається в таких структурах, відповідає формуванню вуглецевих кластерів [15]. Більш короткохвильове випромінювання з максимумом 530 - 545 нм пов'язувалось з формуванням сходинкоподібних кремній-вміщуючих структурних утворень типу кремнійорганічних сполук [17]. Однак такі структурні утворення стабільні лише до температур відпалу 800 °C [17], при більш високих температурах формуються вуглецеві преципітати, або ж SiC нанокластери, максимум ФЛ яких в області 450 нм. Тому логічно пояснити спостережуване нами розширення спектрів ФЛ поруватих nc-Si/SiO_x структур, імплантованих іонами C⁺, у видиму область спектру формуванням вуглецевих преципітатів та SiC нанокластерів при високотемпературному відпалі. Потрібно відмітити, що поява короткохвильового крила смуги ФЛ в імплантованих зразках спостерігається лише після високотемпературного відпалу – після імплантації без відпалу короткохвильового випромінювання помітної інтенсивності не спостерігається.

Довгохвильова смуга ФЛ, як показано в наших попередніх роботах [8-10], пов'язана з наночастками кремнію, які сформовані в колонах SiO_x внаслідок високотемпературного відпалу поруватих структур у вакуумі. Дослідження ІЧ, КРС та ЕПР спектрів таких зразків показали, що Si наночастки мають аморфну, або ж двофазну структуру: кристалічне ядро – аморфна оболонка [9, 10].

Під час обробки відпалених поруватих nc-Si/SiO_x

структур (в тому числі імплантованих) в парах фтористоводневої кислоти молекули HF легко проникають в порувату плівку. Потім з поверхонь структурних колон починається селективне розчинення SiO₂ згідно реакції [9, 18]:



Чотирьохфтористий кремній (SiF₄) як газоподібна речовина видаляється через пори структури, а обірвані зв'язки кремнію на поверхні nc-Si (які є центрами безвипромінювальної рекомбінації) пасивуються за рахунок утворення зв'язків Si-O, Si-H, F-Si-O чи F-Si-H [9]. Внаслідок цього інтенсивність ФЛ суттєво зростає, спостерігається також короткохвильовий зсув максимуму внаслідок зменшення розмірів nc-Si [18]. Присутність значної концентрації вуглецю сповільнює процес розчинення оксиду та пасивації обірваних зв'язків, але сприяє розширенню спектра ФЛ у видиму область спектру.

Висновки

Встановлено, що внаслідок трьох послідовних технологічних обробок поруватих плівок SiO_x – імплантації іонів вуглецю, відпалу у вакуумі та селективного травлення в парах HF формується тонкошарова світловипромінююча структура спектр ФЛ якої охоплює майже всю видиму та ближню ІЧ область спектру. Цей спектр включає дві основні складові з максимумами в області 520 - 570 та 620 - 680 нм. Довгохвильова смуга ФЛ пов'язана з наночастками кремнію, які сформовані в колонах SiO_x внаслідок високотемпературного відпалу. Випромінювання в видимій області спектру зумовлене люмінесценцією вуглецевих преципітатів та SiC нанокластерів, які теж формуються при високотемпературному відпалі плівок SiO_x, імплантованих іонами C⁺. Обробка таких структур у парах HF призводить до значного зростання інтенсивності ФЛ (до двох порядків) внаслідок пасивації центрів безвипромінювальної рекомбінації.

Для отримання більш інтенсивної ФЛ в області високої чутливості кремнієвих фотоелектричних елементів (у видимій та ближній ІЧ ділянках спектру) планується проведення додаткових досліджень з метою оптимізації режимів технологічних обробок (дози імплантації вуглецю, температури та часу відпалів, тощо).

- [1] M. Molinary, H. Rinnert, H. Vergnat, Appl. Phys. Lett. 82(22), 3877 (2003).
- [2] V.Ja. Bratus', V.A. Juhimchuk, L.I. Berezhinskij i dr., FTP 35(7), 854 (2001).
- [3] J. Heitmann, F. Müller, M. Zacharias, U. Gösele, Adv. Mater. 17, 795 (2005).
- [4] K.Sato, N.Kishimoto, K.J. Hirakuri, Appl. Phys. 102,104305 (2007).
- [5] D. Gamov, I. Khatsevych, V. Lytovchenko, V. Melnik, O. Oberemok, V. Popov, B. Romanyuk, V. Yukhimchuk, Ukraïns'kij fizichnij zhurnal 54(4), 413 (2009).
- [6] I.Z. Indutnyy, I.Yu. Maidanchuk, V.I. Min'ko, P.E. Shepeliaviy, V.A. Dan'ko, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 7(3), 1231 (2005).

- [7] V.A. Dan'ko, I.Z. Indutnij, I.Ju. Majdanchuk, V.I. Min'ko, P.Є. Shepeljavij, Optoelektronika i poluprovodnikovaja tehnika 39, 65 (2004).
- [8] I.Z. Indutnyj, E.V. Mihajlovskaja, P.Є. Shepeljavij, V.A. Dan'ko, FTP 44(2), 218 (2010).
- [9] V.A. Dan'ko, S.O. Zlobin, I.Z. Indutnij, I.P. Lisovskij, V.G. Litovchenko, K.V. Mihajlovs'ka, P.Є. Shepeljavij, UFZh 55(9), 1042 (2010).
- [10] V.A. Dan'ko, V. Ya. Bratus', I.Z. Indutnyi, I.P. Lisovskyy, S.O. Zlobin, K.V. Michailovska, P.Є. Shepeliavii, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics 13(4), 413 (2010).
- [11] Y. Kanemitsu, Journal of Luminescence 100, 209 (2002).
- [12] B.N. Romanjuk, V.P. Mel'nik, V.G. Popov, I.M. Hacevich, A.S. Oberemok, FTP 44(4), 533 (2010).
- [13] A. Romanyuk, V. Melnik, Ya. Olikh, J. Biskupek, U. Kaiser, M. Feneberg, K. Thonke, P. Oelhafen, Journal of Luminescence 130, 87 (2010).
- [14] Je.B. Kaganovich, I.P. Lisovskij, Je.G. Manojlov i dr. FTP 40(4), 449 (2006).
- [15] M.Ja. Valah, V.O. Juhimchuk, V.Ja. Bratus' ta in., UFZh 46(10), 1065 (2001).
- [16] A. Perez-Rodriguez, O. Gonzalez-Varona, B. Garrido, et al., J. Appl. Phys 94(1), 254 (2003).
- [17] B.M. Romanjuk, V.G. Popov, V.P. Mel'nik, D.V. Gamov, V.O. Juhimchuk, O.S. Oberemok, A.A. Grigor'ev, I.M. Hacevich, G.V. Kalistij, Optoelektronika i poluprovodnikovaja tehnika 42, 96 (2007).
- [18] V.A. Dan'ko, I.Z. Indutnij, K.V. Mihajlovs'ka, P.Є. Shepeljavij. Optoelektronika i poluprovodnikovaja tehnika 45, 83 (2010).

V.G. Lytovchenko, V.P. Melnyk, V.G. Popov, G.V. Fedulov, V.A. Danko, I.Z. Indutnyi,
K.V. Mykhaylovska, P.Є. Shepelyavii

Photoluminescence nc-Si/SiO_x Porous Structures Implanted Carbon Ions

V. Lashkoryov Institute of Semiconductors Physics NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

The influence of carbon ions implantation on photoluminescence (PL) of porous nc-Si/SiO_x layers with columnar structure, formed by vacuum glance angle deposition and subsequent high temperature annealing of SiO_x films. The PL spectra of the implanted structures covers almost the entire visible and near-infrared region, and includes two main components with maxima in the area 520-570 and 620-680 nm. Long wavelength PL band associated with silicon nanoparticles and radiation in the visible region of the spectrum can be caused by luminescence of carbon precipitates and SiC nanoclusters. As a result of the selective etching of these structures in HF vapor the intensity of PL throughout the spectral range increases significantly (up to two orders of magnitude) due to passivation of nonradiative recombination centers.