

# Люминесцентные свойства тонких нанокристаллических пленок карбида кремния, изготовленных прямым ионным осаждением

© И.В. Миргородский\*, Л.А. Головань\*, В.Ю. Тимошенко\*, А.В. Семенов<sup>+</sup>, В.М. Пузиков<sup>+</sup>

\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет), 119991 Москва, Россия

<sup>+</sup> Институт монокристаллов Национальной академии наук Украины, 61001 Харьков, Украина

(Получена 17 июля 2013 г. Принята к печати 19 августа 2013 г.)

Нанокompозитные пленки, содержащие нанокристаллы кремния и карбида кремния, были изготовлены методом прямого ионного осаждения на кремниевые подложки. Полученные пленки были исследованы методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции. Обнаружено, что изучаемые образцы обладают двумя полосами фотолюминесценции — в „красной“ и ближней инфракрасной (600–1000 нм) и „синей“ областях (400–550 нм), которые объясняются соответственно излучательной рекомбинацией экситонов в кремниевых нанокристаллах и излучательными переходами между уровнями локальных центров (дефектов) на поверхности кремниевых нанокристаллов и в окружающей матрице. Кратковременная выдержка пленок в растворе на основе плавиковой кислоты приводила к модификации спектра излучения и возрастанию интенсивности экситонной полосы вследствие пассивации дефектов на поверхности кремниевых нанокристаллов.

## 1. Введение

В настоящее время в области развития оптоэлектроники большой интерес проявляется к тонким пленкам, содержащим нанокристаллы кремния (nc-Si). Это в первую очередь связано с тем, что в отличие от кристаллического кремния nc-Si способен эффективно излучать свет в видимой и ближней инфракрасной областях спектра [1] при комнатной температуре. Интеграция светоизлучающих устройств на основе кремния в существующую микроэлектронную технологию позволила бы усовершенствовать существующую технологическую базу и повысить эффективность работы устройств микроэлектроники. Наиболее хорошо изученными системами на основе nc-Si являются пористый кремний [2] и нанокристаллы в матрице диоксида кремния [3,4]. Такие системы обладают эффективной фотолюминесценцией, однако существует проблема возбуждения в них электролюминесценции. Это связано с тем, что пористый кремний обладает сильной неоднородностью структуры, которая затрудняет протекание электрического тока по кремниевым нанокристаллам, а диоксид кремния, выступающий в качестве окружающей матрицы, является диэлектриком, что делает невозможным протекание по нему заряда при приемлемых условиях возбуждения. Эффективность электролюминесценции в таких системах не превышает 1% [4]. Решением этой проблемы может стать развитие новых методов формирования nc-Si в полупроводниковых матрицах, для которых возможна прямая инжекция носителей заряда из матрицы в нанокристаллы. Так, например, можно добиться эффективной и стабильной фотолюминесценции nc-Si в матрице аморфного кремния [5]. В качестве матрицы возможно также использовать карбид кремния.

Тонкие пленки, содержащие nc-Si в окружении карбида кремния разной структуры, могут быть получены прямым ионным осаждением [6–8]. Такие пленки являются интересным объектом, так как окружение nc-Si обладает полупроводниковыми свойствами.

Цель данной работы заключается в изучении люминесцентных свойств нанокристаллических пленок, полученных методом прямого ионного осаждения. Особое внимание уделялось изучению спектров и времен жизни фотолюминесценции образцов, полученных при различных условиях.

## 2. Исследуемые образцы и методика эксперимента

В экспериментах использовались нанокompозитные пленки, содержащие нанокристаллы кремния и карбида кремния. Исследованные образцы были изготовлены методом прямого ионного осаждения. Этот метод состоит в том, что на подогретую подложку падает поток ионов углерода и кремния, генерируемый плазменным ионным источником, содержащим катод из поликристаллического карбида кремния. В результате на подложке формируется пленка карбида кремния. Структурные параметры этой пленки могут варьироваться в широком диапазоне в зависимости от энергии ионов и температуры подложки. Детали этого процесса описаны в работах [6,7].

Использованные пленки состояли из нанокристаллического карбида кремния и нанокристаллического кремния, разделенных между собой областями гомо- и гетеросвязанных кремния и углерода, кроме того, они содержали примесь кислорода. В нашей работе использовались три образца: образец А был сформирован при температуре подложки 700°C, образец В — 1150°C, образец С — 1220°C. Энергия ионов составляла 120 эВ

\* E-mail: golovan@physics.msu.ru

для всех трех образцов. Толщины пленок составляли 1 мкм. В качестве подложки использовались пластины полированного монокристаллического кремния толщиной 400 мкм.

Часть образцов подвергалась кратковременному жидкостному химическому травлению (ЖХТ) путем опускания их в раствор  $\text{HF}(40\%) : \text{HNO}_3$  (100:1) на время 3–5 с для пассивации поверхностных дефектов, после чего образцы промывались в деионизованной воде и высушивались на воздухе.

Исследование образцов проводилось с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ). Для получения спектров КРС использовался коммерческий спектрометр MicroRaman LabRAM HR 800 от „Horiba Jobin Yvon“ с  $\text{Ar}^+$ -лазером (длина волны 488 нм). ФЛ возбуждалась непрерывным лазером на ионах  $\text{Ar}^+$  (длина волны 364 нм) при измерениях спектров ФЛ и импульсным азотным лазером (длина волны 337 нм, длительность импульса 1 нс, частота повторения 10 Гц) при измерениях кинетик затухания ФЛ. Спектры ФЛ регистрировались с помощью спектрографа MS-3504i (SOLAR III) и цифровой камеры с ПЗС матрицей (Hamamatsu). Полученные спектры корректировались с учетом спектрального отклика системы. Кинетика ФЛ была измерена с использованием спектральной системы, состоящей из автоматизированного спектрометра МДР-12 (ЛОМО), фотоэлектронного умножителя (Hamamatsu) и запоминающего цифрового осциллографа TDS 3032 (Tektronix). Все эксперименты проводились на воздухе при комнатной температуре.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры КРС исследуемых образцов в области  $450\text{--}550\text{ см}^{-1}$ , а также спектр *c*-Si для сравнения. Мы видим, что для всех трех спектров характерно наличие пика рассеяния от кристаллического кремния в районе  $520\text{ см}^{-1}$ , что подтверждает факт содержания кремниевых кристаллитов в получаемых пленках. Во всех трех образцах, пик КРС от кристаллической фазы кремния уширен и смещен в красную область, что говорит нам о наличии мелких нанокристаллов на поверхности [8]. Расчет в рамках модели пространственного ограничения (конфаймента) фононов (см., например, работу [9]) позволил определить средний размер *nc*-Si. Он составил 5 нм для образцов А, 12 нм для образца В и 10 нм для образца С. Погрешность определения среднего размера *nc*-Si была около 1–2 нм. Рост среднего размера нанокристаллов в образцах В и С по сравнению с образцом А, очевидно, можно объяснить процессами укрупнения нанокристаллов при их коалесценции при температуре выше  $1100^\circ\text{C}$ , аналогично тому, как это наблюдалось ранее для *nc*-Si в матрице диоксида кремния [9].

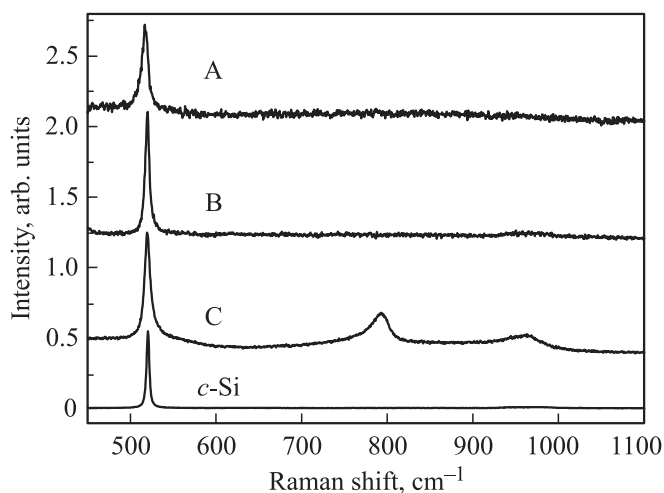


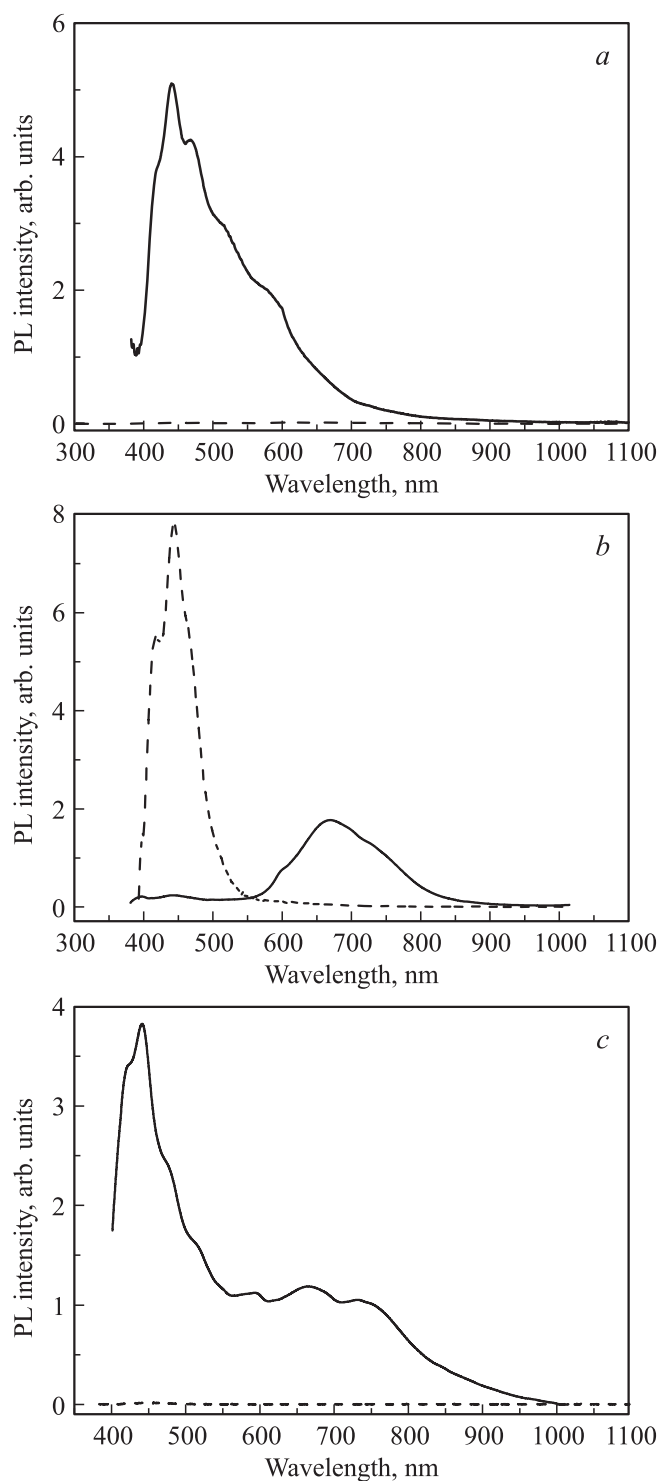
Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света образцов А, В и С, а также монокристаллического кремния (*c*-Si).

Как было отмечено ранее, предыдущие исследования данных образцов показывают, что пленки содержат как *nc*-Si, так и нанокристаллы карбида кремния [6]. Однако в экспериментах по КРС характерные линии карбида кремния наблюдаются только в спектре образца С. Это, по-видимому, обусловлено условиями приготовления образца С, а именно, достаточно высокой температурой подложки  $1220^\circ\text{C}$ , что обеспечило возможность формирования заметного числа нанокристаллов SiC. Наблюдаемые в спектре образца С линии КРС карбида кремния расположены на  $791$  и  $964\text{ см}^{-1}$  (рис. 1), что соответствует низкочастотному сдвигу  $5\text{--}8\text{ см}^{-1}$  относительно линий рассеяния на поперечной оптической моде и продольной оптической моде монокристаллического кубического карбида кремния 3C-SiC ( $796$  и  $972\text{ см}^{-1}$ , соответственно [10]). Такой сдвиг может свидетельствовать о наличии нанокристаллов SiC очень малого размера в диапазоне  $3\text{--}5\text{ нм}$  [11]. Отсутствие признаков кристаллического карбида кремния в двух других образцах может быть связано с еще меньшим размером формируемых нанокристаллов и сложным фазовым составом исследуемых образцов, содержащих также гексагональные полимеры и аморфную фазу SiC [6].

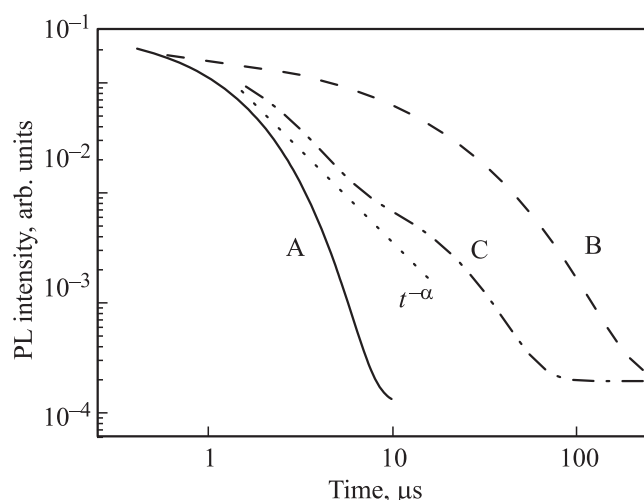
Было установлено, что ЖХТ образцов не приводит к изменениям формы их спектров КРС. О сохранности пленки после такой обработки свидетельствуют также данные сканирующей электронной микроскопии. Таким образом, в использованных нами условиях ЖХТ оказывает преимущественно пассивирующий эффект, не меняя существенно структурных параметров пленки. В то же время, в результате такой обработки можно ожидать удаление оксидного покрытия поверхностных слоев изучаемых образцов и замену его на водородное покрытие [2].

На рис. 2 показаны спектры ФЛ для исследуемых образцов до и после их обработки в растворе  $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 100 : 1$  (ЖХТ). Видно, что для образцов А

и С, не подвергнутых ЖХТ, не наблюдается ФЛ в спектральном диапазоне 400–1000 нм; у образца В до ЖХТ наблюдается полоса ФЛ в области 400–550 нм. После ЖХТ у образцов А и С появляется сильная ФЛ, характеризующаяся двумя пиками в областях 400–550 нм



**Рис. 2.** Спектры ФЛ образцов А (а), В (б) и С (с). Штриховой линией показаны спектры ФЛ до ЖХТ, сплошной — после ЖХТ.



**Рис. 3.** Кинетики затухания ФЛ для образцов А (сплошная линия), В (штриховая линия) и С (штрих-пунктирная линия) на длине волны 700 нм. Пунктирной линией показана функция  $t^{-\alpha}$  с  $\alpha = 1.8$ .

(„синяя“ область) и плечом в области 550–1000 нм („красная“ область). У образца В после ЖХТ пик в „синей“ области исчезает и появляется пик в „красной“ области. Указанный „синий“ пик наблюдается в спектрах ФЛ всех образцов и может быть связан с излучательной рекомбинацией на электронных состояниях на поверхности  $\text{nc-Si}$  [2] и(или) структурных дефектов в оксиде кремния [12]. Усиление (для образцов А и С) и тушение (для образца В) „синей“ полосы ФЛ после ЖХТ для различных образцов обусловлено одновременной пассивацией как дефектов, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации, так и центров излучательной рекомбинации, например дефектов в оксиде кремния. Следует также учесть неоднородное распределение указанных дефектов по глубине. Так, если образец содержит центры излучательной рекомбинации в слое толщиной в десятки нанометров, то уменьшение поверхностной рекомбинации, вызовет увеличение сигналов ФЛ, однако, если эти же центры находятся непосредственно на поверхности, то ЖХТ может привести к их удалению и, соответственно, тушению „синей полосы ФЛ“.

Природа „красного“ пика может быть связана с излучательной рекомбинацией экситонов в  $\text{nc-Si}$ , которая значительно усиливается после пассивации безызлучательных дефектов на поверхности  $\text{nc-Si}$  [2–5]. Данное предположение было подтверждено с помощью измерения кинетики затухания ФЛ полученных образцов на длине волны 700 нм (рис. 3). ФЛ образца А на этой длине волны является довольно быстрым процессом, характерное время затухания которого оказывается меньше, чем временное разрешение нашей системы регистрации (0.5 мкс). ФЛ в образце В обладает существенно более долгими временами. Полученная в эксперименте зависимость интенсивности ФЛ IPL от времени  $t$  была аппроксимирована с помощью зависи-

мости  $I_{PL} \propto \exp(-t/\tau)^\beta$  (так называемая „растянутая экспонента“) с характерным временем  $\tau = 6.4$  мкс и параметром  $\beta = 0.6$ . Такое поведение указывает на то, что в системе может происходить транспорт заряда между соседними нанокристаллами кремния.

Для образцов С имел место неэкспоненциальный вид кинетики спада интенсивности ФЛ, в которой наблюдалась медленная компонента с характерным временем 10–15 мкс, что согласуется с предположением о том, что ФЛ в „красной“ области происходит вследствие рекомбинации экситонов в nc-Si [2,5]. Что касается кинетики ФЛ для „синей“ области, то характерные времена спада ФЛ в данной области оказались весьма малы (менее 0.5 мкс), что характерно для рекомбинации на дефектах типа оборванных связей на поверхности nc-Si [2].

Следует отметить, что кинетики спада интенсивности ФЛ исследуемых образцов сильно различаются, что указывает на различие механизмов рекомбинации носителей заряда, обусловленное особенностями структурных свойств этих образцов. Для образца А, где наблюдаются быстрые времена, мы не можем определить конкретный процесс рекомбинации, поскольку времена его жизни не превышают временной отклик регистрирующей системы. Форма растянутой экспоненты для кинетики спада ФЛ образца В может быть объяснена схожестью данной системы с пористым кремнием, а именно наличием цепочек связанных nc-Si, по которым возможен транспорт заряда, что и приводит к кинетике данного вида, характеризуемой достаточно широким распределением времен жизни ФЛ. Что касается образца С, то здесь дело обстоит сложнее. При анализе экспериментальных данных в широком интервале времен наблюдается тенденция к степенной зависимости интенсивности ФЛ, а именно  $t^{-\alpha}$ , где  $\alpha = 1.8$  (пунктирная прямая на рис. 3). Такое поведение характерно для статистики рекомбинации донорно-акцепторных пар, где вероятность рекомбинации зависит от расстояния между донором и акцептором [11,13]. В нашем случае такая зависимость возможна, если после фотовозбуждения nc-Si горячий электрон способен быстро протуннелировать в соседний нанокристалл через туннельно тонкий барьер из оксида или карбида кремния. После туннелирования этот электрон может либо безызлучательно рекомбинировать с дыркой на структурном дефекте барьера, либо совершить обратный туннельный переход в исходный нанокристалл с последующей излучательной рекомбинацией с дыркой. Такой переход будет зависеть от ширины туннельного барьера, которая будет контролировать вероятность излучательной рекомбинации. Поскольку вначале будут излучательно рекомбинировать носители заряда в nc-Si, окруженном барьером минимальной ширины, в конце — максимальной, то суммарный сигнал ФЛ такой системы может иметь вид степенной функции от времени. Кроме того, существует и вторая подсистема, состоящая из достаточно хорошо изолированных нанокристаллов, которые будут давать практически моноэкспоненциальный

вклад в кинетику ФЛ на больших временах, что мы и наблюдаем в эксперименте.

#### 4. Заключение

В ходе работы были изучены тонкие пленки, содержащие нанокристаллы кремния и карбида кремния, изготовленные методом прямого ионного осаждения на кремниевые подложки при различных температурах. С помощью спектроскопии КРС были оценены средние размеры нанокристаллов кремния, которые составили от 5 до 12 нм. Обнаружено, что кратковременное химическое травление в растворе на основе плавиковой кислоты не приводит к существенному изменению состава пленки, а его результатом является модификация спектра фотолюминесценции изучаемых образцов вследствие пассивации поверхностных дефектов. После химического травления в спектрах ФЛ возникает полоса в области 600–1000 нм, связанная с излучательной рекомбинацией экситонов в нанокристаллах кремния. В спектре ФЛ также наблюдается полоса в области 400–550 нм, которая, по-видимому, связана с дефектами, содержащимися на поверхности нанокристаллов и в окружающей их матрице. Различие в кинетике тушения ФЛ свидетельствует о различии структурных свойств полученных образцов.

Оптические исследования были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием МГУ имени М.В. Ломоносова.

Работа выполнена в рамках Соглашения № 8570 от 13 сентября 2012 года между Министерством образования и науки РФ и МГУ имени М.В. Ломоносова и поддержана грантами РФФИ № 13-02-90424, 11-02-01342 и ГФФИ № Ф53.2/096.

#### Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57** (10), 1046 (1990).
- [2] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. Appl. Phys. Lett., **82**, 909 (1997).
- [3] S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi. Phys. Rev. B, **62**, 16 820 (2000).
- [4] N. Daldosso, L. Pavesi. Laser & Photon. Rev. **3**(6), 508 (2009).
- [5] V.Yu. Timoshenko, K.A. Gonchar, I.V. Mirgorodskiy, N.E. Maslova, V.E. Nikulin, G.K. Mussabek, Ye.T. Taurbaev, E.A. Svanbayev, T.I. Taurbaev. Nanoscale Res. Lett., **6**, 349 (2011).
- [6] A.V. Semenov, V.M. Puzikov, M.V. Dobrotvorskaya, A.G. Fedorov, A.V. Lopin. Thin Sol. Films, **516**, 2899 (2008).
- [7] A.V. Semenov, V.M. Puzikov, E.P. Golubova, V.N. Baumer, M.V. Dobrotvorskaya. ФТП, **43** (5), 685 (2009).
- [8] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. Sol. St. Commun., **39**, 625 (1981).
- [9] Н.Е. Маслова, А.А. Антоновский, Д.М. Жигунов, В.Ю. Тимошенко, В.Н. Глебов, В.Н. Семиногов. ФТП, **44** (8), 1074 (2010).

- [10] *Properties of Silicon Carbide* ed. by G.L. Harris (London, INSPEC, 1995).
- [11] M. Havel, D. Baron, L. Mazerolles, Ph. Colombar. *Appl. Spectrosc.*, **61** (8), 855 (2007).
- [12] H.-J. Fitting, R. Salh, B. Schmidt. *ФТП*, **41** (4), 467 (2007).
- [13] D.G. Thomas, J.J. Hopfield, W.M. Augustyniak. *Phys. Rev.*, **140** (1A), 202 (1965).

Редактор Т.А. Полянская

### **Luminescent properties of nanocrystalline thin films of silicon carbide prepared by direct ion beam deposition**

*I.V. Mirgorodskiy\**, *L.A. Golovan\**, *V.Yu. Timoshenko\**,  
*A.V. Semenov<sup>+</sup>*, *V.M. Puzikov<sup>+</sup>*

\* Department of Physics,  
Lomonosov Moscow State University,  
119991 Moscow, Russia

<sup>+</sup> Institute for Single Crystals,  
National Academy of Science of Ukraine,  
61001 Kharkov, Ukraine

**Abstract** Nanocomposite films of silicon and silicon carbide nanocrystals were fabricated by ion beam deposition on silicon substrates. The obtained films were investigated by Raman spectroscopy and photoluminescence. The films exhibit red-infrared (600–1000 nm) and blue (400–550 nm) luminescence bands, which are attributed to the radiative transitions of excitons in silicon nanocrystals and defect states on the nanocrystal surfaces and in surrounding matrix, respectively. Short chemical treatment of the films in hydrofluoric acid results in an increase of the exciton photoluminescence due to passivation of surface defects of silicon nanocrystals.