

05;06;07;12

Фотолюминесценция систем пористый кремний–алмазоподобная пленка углерода, подвергнутых быстрому термическому отжигу

© А.Г. Рожин, Н.И. Ключ, Ю.П. Пирятинский, В.А. Семенович

Институт физики полупроводников НАНУ, Киев, Украина

Институт физики НАНУ, Киев, Украина

Поступило в Редакцию 29 октября 1998 г.

Проведены исследования влияния импульсного термического отжига на фотолюминесцентные свойства систем пористый кремний–алмазоподобная пленка. Обнаружен эффект перераспределения излучения из длинноволновой в коротковолновую область. Приведены модели наблюдаемых процессов.

Интенсивная фотолюминесценция (ФЛ), характерная для видимой области излучения пористого кремния (ПК), обуславливает огромный интерес к данному материалу [1]. Несмотря на значительный объем исследований, проведенный к настоящему времени, остается ряд дискуссионных вопросов. Они касаются прежде всего механизмов ФЛ и эффектов деградации ее интенсивности. Особый интерес представляют работы, в которых изучалось влияние различных поверхностных обработок на стабилизацию оптических свойств ПК [2–3]. Результаты работ [4–5] свидетельствуют о перспективности использования различных форм углерода в качестве модифицирующего материала. В то же время интересными являются исследования, направленные на изучение влияния термических обработок на поверхностный слой ПК. Авторы [6] показали, что кислородный отжиг при $T = 1100$ К в течение $t = 200$ с приводит к тушению ФЛ, в то же время отжиг в атмосфере аргона ($T = 1100$ К и $t = 60$ с) обуславливает длинноволновый сдвиг максимума ФЛ (~ 150 nm) и значительное падение ее интенсивности [7].

В данной работе методами разрешенной во времени ФЛ исследовалась динамика спектров ФЛ системы пористый кремний–алмазоподобная пленка углерода (АППУ), подвергнутых импульсному терми-

ческому отжигу, при $T = 1100$ К в инертной атмосфере. После таких отжигов еще наблюдается достаточно интенсивная ФЛ.

Образцы ПК были получены по стандартной методике электрохимического травления кремния. Использовались пластины p -Si с удельным сопротивлением $10 \Omega \cdot \text{cm}$ (КДБ-10) и ориентации (100). На тыльную сторону пластин перед изготовлением ПК наносился алюминиевый омический контакт, а слои ПК формировались во фторопластовой ячейке с платиновым электродом. Травление осуществлялось в темноте в растворе 48% HF:C₂H₅OH при соотношении компонент 1:1. Образцы ПК изготавливались при плотности тока 50 mA/cm^2 и временах травления 5 min.

Алмазоподобные пленки углерода осаждались из плазмы ВЧ-разряда (13.56 MHz) емкостного типа при низком давлении (0.8 Torr) и комнатной температуре подложки (300 K). Использовалась газовая смесь CH₄:H₂:N₂ с 10%-ным содержанием азота. В процессе осаждения подложка находилась под ВЧ-потенциалом, равным 1900 V. Толщины АППУ измерялись на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М на длине волны — 632.8 nm и изменялись в пределах 50–100 nm.

Отжиг образцов осуществлялся на установке импульсного термического отжига в атмосфере аргона, при температуре 1100 K в течение 30 s.

Для возбуждения ФЛ использовался азотный лазер ($\lambda = 337.1 \text{ nm}$) с длительностью возбуждающего импульса 10 ns и мощностью в импульсе 5 kW. Применялась стробическая система регистрации, позволяющая записывать спектры ФЛ с временной задержкой и исследовать кинетику их изменения. Спектры ФЛ записывались с наносекундной и микросекундной временной задержкой относительно максимума лазерного импульса при комнатной температуре.

На рис. 1,а представлены спектры ФЛ исходных образцов ПК, алмазоподобной пленки на кремнии, ПК + АППУ до термических обработок. Как видно (рис. 1,а, кривые 1–2), нанесение АППУ пленки на поверхность ПК приводит к небольшому коротковолновому сдвигу интегральных спектров ФЛ от 675 nm (ПК, кривая 1) к 650 nm (ПК + АППУ, кривая 2). На кривой 3 (рис. 1,а) представлен ns спектр ФЛ АППУ, осажденной на полированный кремний. Этот спектр подобен спектру ФЛ мелкодисперсных алмазов [8]. В спектре преобладает излучение в области 440 nm, которое может быть связано со свечением алмазоподобных (sp³) углеродных образований. На кривых 4 и 5 (рис. 1,а) даны ns спектры ФЛ ПК и ПК + АППУ соответственно. Сравнение

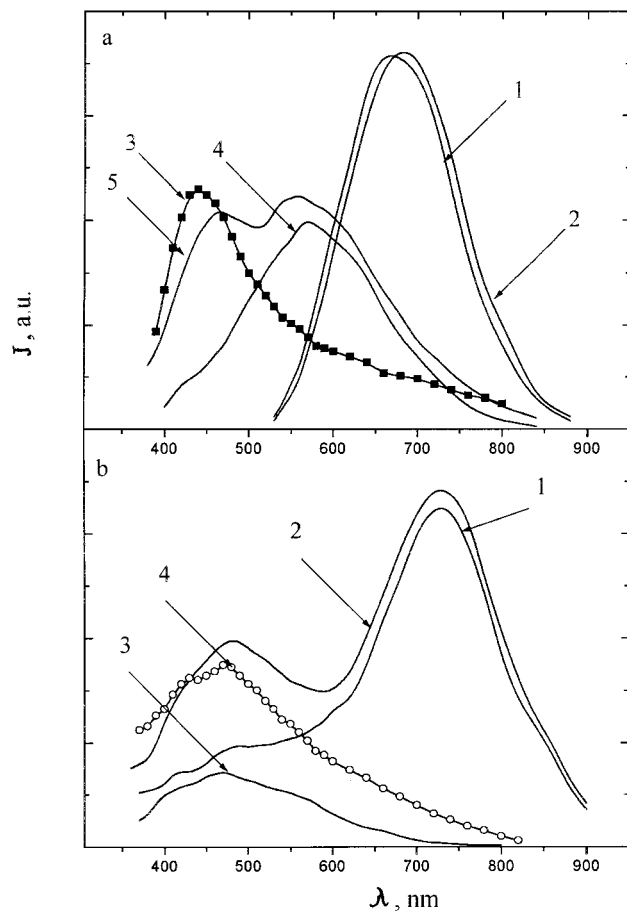


Рис. 1. *a* — спектры фотолюминесценции систем до термических обработок: 1 — интегральный спектр исходного ПК, 2 — интегральный спектр системы ПК + АППУ, 3 — наносекундный спектр АППУ на полированном кремнии, 4 — наносекундный спектр ПК, 5 — наносекундный спектр ПК + АППУ. Интенсивность кривых 3, 4, 5 увеличена в 17 раз. *b* — спектры фотолюминесценции систем, подвергнутых быстрому термическому отжигу в атмосфере аргона до $T = 1100$ К, за время 30 с: 1 — интегральный спектр исходного ПК, 2 — интегральный спектр системы ПК + АППУ, 3 — наносекундный спектр ПК, 4 — наносекундный спектр ПК + АППУ.

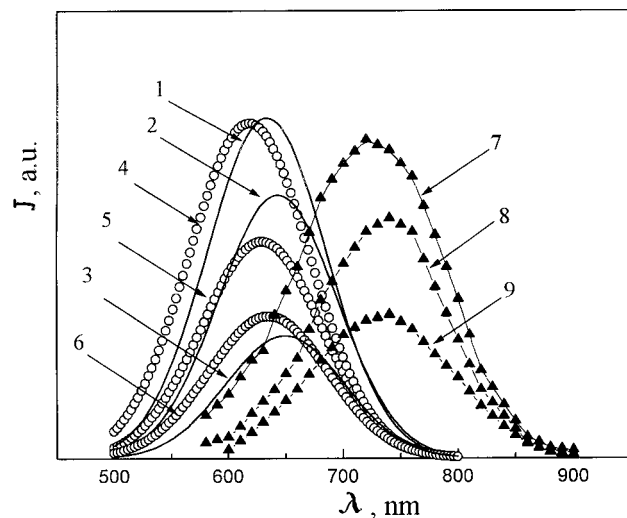


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции систем, измеренные с микросекундным разрешением: 1, 2, 3 — спектры исходного ПК при временных задержках 0, 5, 15 μs соответственно; 4, 5, 6 — спектры систем ПК + АППУ при временных задержках 0, 5, 15 μs , 7, 8, 9 — спектры систем ПК + АППУ при временных задержках 0, 5, 15 μs , подвергнутые быстрому термическому отжигу в атмосфере аргона до $T = 1100\text{ K}$, за время 30 с. Интенсивность кривых 7, 8, 9 увеличена в 16 раз.

ns спектров показывает, что ns спектр ПК + АППУ представляет собой суперпозицию ns спектров ПК (max $\sim 550\text{ nm}$), нанокластеров АППУ в порах ПК (max $\sim 470\text{ nm}$) и продуктов их взаимодействия на границе раздела ПК и АППУ.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ ПК и ПК + АППУ, измеренные с μs временным разрешением. Кривые 1, 2, 3 соответствуют ФЛ спектрам исходного ПК, измеренного с временными задержками 0; 5; 15 μs . Сравнение интегрального спектра ПК (рис. 1, а, кривая 1) с микросекундными (рис. 2, кривые 1, 2, 3) показывает, что максимум ФЛ смещается от 690 nm (интегральный спектр) к 630 nm в случае μs спектра. С увеличением времени задержки от 0 до 15 μs наблюдается длинноволновый сдвиг до 650 nm. Эти спектральные изменения

характерны для проявления квантоворазмерного эффекта [9], который обусловлен перераспределением излучения с квантовых нитей меньшего диаметра на нити большего диаметра из-за различия во временах жизни возбужденных состояний. В случае μs спектров ПК + АППУ (рис. 2, кривые 4–6) наблюдается коротковолновый сдвиг ~ 10 nm относительно соответствующих μs спектров ПК. Необходимо отметить небольшое падение интенсивности ФЛ для структур ПК + АППУ относительно ФЛ исходных образцов, наблюдаемое при увеличении времен задержки.

На кривых 7, 8, 9 (рис. 2) представлены μs спектры ФЛ образцов ПК + АППУ, подверженных быстрому (импульсному) термическому отжигу (БТО) до $T = 1100$ K в течение $t = 30$ s. В результате БТО обработки спектральные линии μs компоненты исходного ПК перераспределилась. Интенсивность μs компоненты ФЛ для ПК + АППУ упала в 16 раз. Наряду с этим наблюдается красный сдвиг максимумов ФЛ ПК + АППУ ~ 120 nm.

Как известно [9–10], материал ПК имеет слоистую структуру, что выражается в перераспределении размера нитей от более узких у поверхности к более широким во внутренних слоях. Нижний слой ПК (с нитями большого диаметра) более защищен АППУ. В результате БТО их свойства модифицируются мало, тогда как поверхностные нити малого диаметра вследствие термического отжига теряют излучательную способность. В результате наблюдается свечение из нижних массивов с нитями большого диаметра. Как следствие, в μs спектре происходит перераспределение излучения из области ~ 610 nm для необработанных ПК + АППУ в область 730 nm для случая БТО обработок. Эти данные в некотором смысле подтверждают влияние квантово-размерного эффекта на ФЛ.

Данные предположения подтверждаются измерениями интегральных и наносекундных спектров ПК и ПК + АППУ, подвергнутых БТО. В интегральном спектре системы (рис. 1, *b*, кривая 1) ПК наблюдается интенсивная полоса в районе 720 nm и менее интенсивное свечение в области 420–500 nm. В случае интегрального спектра системы ПК + АППУ (рис. 1, *b*, кривая 2) также наблюдается излучение в области 720 nm, связанное с μs свечением ПК. В то же время наблюдается резкое увеличение ФЛ, с образованием пика, в области 470 nm, характерной для люминесценции Si–C соединений [11]. Согласно вышеизложенным рассуждениям, можно предположить, что данный пик вызван участием в излучательных процессах Si–C образований

и, вероятно, границы раздела ПК–алмазоподобная пленка углерода. Основанием данных выводов является анализ ns спектров ПК (кривая 3, рис. 1, *b*) и ПК + АППУ (кривая 4, рис. 1, *b*). Как видно, интенсивность ФЛ ns спектров ПК в области 450–500 nm приблизительно в 2.5 раза ниже интенсивности ns спектров ФЛ системы ПК + АППУ.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Нанесение тонких слоев АППУ на поверхность ПК приводит к образованию продуктов взаимодействия ПК и АППУ в приграничной области ПК.

2. БТО обработки, возможно, приводят к модификации приповерхностного слоя ПК с образованием Si–C соединений. В результате наблюдается стабильное излучение в длинноволновой области свечения термически стойких нитей большого диаметра ПК, а также в коротковолновой области излучения Si–C соединений.

Список литературы

- [1] *Canham L.T.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. P. 1046–1048.
- [2] *Pellegrini V., Fuso F., Lorenzi G.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67 (8). P. 1084–1086.
- [3] *Ziemianski P., Misiewicz J.* // Electron Technology. 1997. V. 30 (3). P. 277–279.
- [4] *Feng Yan, Xi-Mao Bao, Xiao-Wei Wu* et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67 (23). P. 3471–3473.
- [5] *Piryatinskii Yu.P., Semenovich V.A., Klyui N.I.* et al. // J. of CVD. 1997. V. 5 (3). P. 207–212.
- [6] *Shin S., Tsai C., Li K.-H.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60 (5). P. 633–635.
- [7] *Prokes S.M.* // J. Appl. Phys. 1992. V. 73 (1). P. 407–413.
- [8] *Компан М.Е., Теруков Е.И., Гордеев С.К.* и др. // ФТГ. 1997. Т. 39 (12). С. 2156–2158.
- [9] *Компан М.Е., Шабанов И.Ю., Беклемышин В.И.* и др. // ФТП. 1996. Т. 30 (6). С. 1095–1103.
- [10] *Астрова Е.В., Лебедев А.А., Ременюк А.Д.* и др. // ФТП. 1994. Т. 28 (3). С. 493–498.
- [11] *Xing-Long Wu, Feng Yan, Xi-Mao Bao* et al. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68 (15). P. 2091–2093.