

06;07;12

## **Фотолюминесценция пористого кремния, сформированного на ионно-имплантированных пластинах кремния**

© Ю.П. Пирятинский, Н.И. Клюй, А.Г. Рожин

Институт физики НАН Украины, Киев  
Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев  
E-mail: rozhin@isp.kiev.au

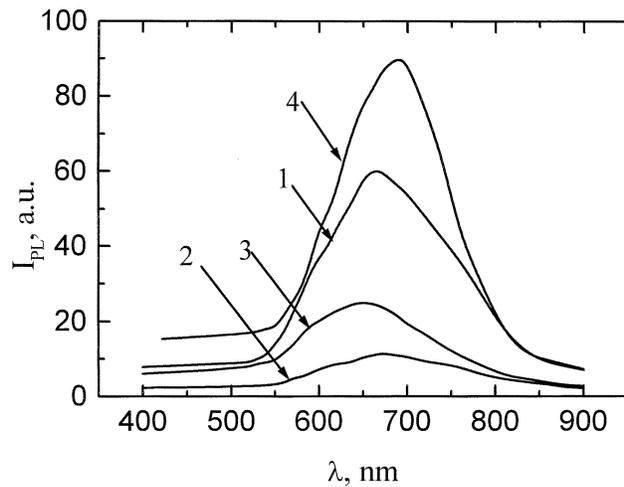
Поступило в Редакцию 21 апреля 2000 г.

Исследовалось влияние имплантации ионов  $B^+$ ,  $N^+$ , комбинированной имплантации  $B^+ + N^+$  на фотолюминесцентные свойства слоев пористого кремния. Обнаружен эффект значительного перераспределения областей свечения для пористого кремния в результате последующих термических отжигов. Предложены модели наблюдаемых явлений.

С момента обнаружения интенсивной люминесценции и по сегодняшний день ведутся интенсивные работы по получению стабильных светоизлучающих структур на основе пористого кремния (ПК) с контролируемыми спектроскопическими характеристиками [1]. При этом наряду с попытками повысить стабильность ПК важнейшей задачей является управление люминесцентными свойствами материала, т.е. положением и интенсивностью полосы излучения. Для достижения этой цели исследователи, как правило, применяют ряд послеанодизационных, поверхностных обработок [1]. Вместе с тем, на наш взгляд, перспективными являются методы ионной имплантации как в слои пористого кремния, так и в исходные пластины кремния. С одной стороны, это обусловлено требованием уменьшения сопротивления слоев ПК введением легирующих примесей [2], что является необходимым для создания эффективных электролюминесцентных структур на основе ПК. Использование для этой цели традиционного диффузионного процесса с высокотемпературной активацией примеси зачастую приводит к необратимому уменьшению интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) и изменению спектрального положения полосы ФЛ [2]. С этой

точки зрения основное преимущество ионной имплантации очевидно — это контролируемое введение примеси практически при комнатной температуре. Недостатком метода является генерация дефектов в процессе имплантации, для удаления которых требуется отжиг. Как было показано в [2], интенсивность ФЛ ПК, как правило, уменьшается в случае имплантации легирующих примесей и продолжает падать при последующем отжиге. Имплантация ионов инертных газов в ПК во всех случаях приводит к уменьшению интенсивности люминесценции ПК [2,3]. В то же время было показано, что радиационная стойкость ПК существенно выше, нежели монокристаллического кремния [4]. В работе [5] был предложен альтернативный метод легирования ПК нанесением органического раствора, содержащего легирующую примесь, с последующим быстрым термическим отжигом. Авторам удалось добиться увеличения интенсивности ФЛ ПК без существенного изменения спектрального положения полосы, при комбинированном легировании бором и фосфором. Очевидно, что эффективным способом изменения люминесцентных свойств ПК является модифицирование исходного кремния перед процессом анодирования, в частности ионной имплантацией [6–8]. Наблюдаемая интенсивная синяя ФЛ ПК, приготовленного на кремнии, имплантированном ионами углерода, объясняется формированием преципитатов  $\beta$ -SiC и, как следствие, уменьшением размеров кремниевых нитей [6] или даже эмиссией из пористого SiC [7]. В работе [8] был предложен способ управления пористостью ПК за счет имплантации ионов кремния в исходную пластину кремния. В данной работе исследовалось влияние преданоидизационной имплантации ионов  $V^+$ ,  $N^+$  на ФЛ свойства слоев ПК.

Исходные пластины кремния  $p$ -Si с удельным сопротивлением  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  (КДБ-10) и ориентации (100) модифицировались имплантацией ионов  $V^+$ ,  $N^+$ , а также комбинированной имплантацией  $V^+ + N^+$  в лицевую сторону пластины. Энергия ионов составляла  $E = 175 \text{ keV}$ , доза имплантации  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (суммарная доза  $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  для случая комбинированной имплантации). Плотность ионного тока не превышала  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Образцы пористого кремния были получены по стандартной методике электрохимического травления кремния. На тыльную сторону пластин перед изготовлением пористого кремния наносился алюминиевый омический контакт, а слои пористого кремния формировались во фторопластовой ячейке с платиновым электродом. Травление осуществлялось в темноте в растворе 48%  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$



**Рис. 1.** Спектры фотолуминесценции образцов пористого кремния: 1 — исходный, 2 — имплантированный ионами  $B^+$ , 3 — имплантированный ионами  $N^+$ , 4 — имплантированный ионами  $B^+ + N^+$ .

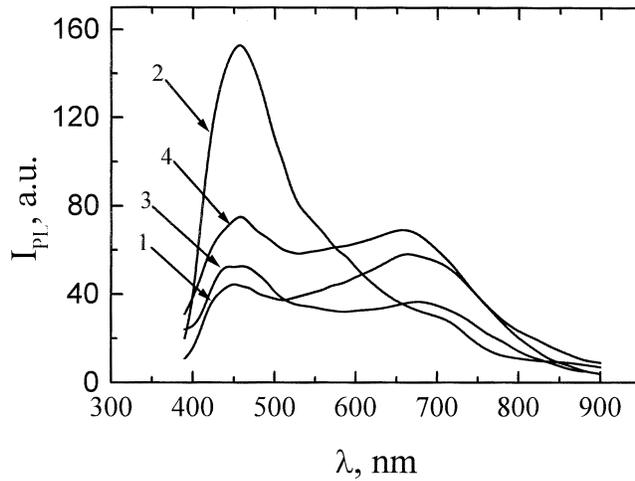
при соотношении компонент 1:1. Образцы пористого кремния изготавливались при плотности тока  $30 \text{ mA/cm}^2$  и времени травления 5 min. Отжиг образцов осуществлялся на установке импульсного термического отжига в атмосфере аргона, при температуре 800 K в течение 30 s. Для возбуждения ФЛ использовался азотный лазер ( $\lambda = 337.1 \text{ nm}$ ) с длительностью возбуждающего импульса 10 ns и мощностью в импульсе 5 kW.

На рис. 1 представлены спектры ФЛ пористого кремния, полученного на исходной пластине (без ионной модификации) — кривая 1, на пластине имплантированных ионами  $B^+$  — кривая 2,  $N^+$  — кривая 3, а также  $B^+ + N^+$  — кривая 4. В спектре исходного пористого кремния присутствует характерное излучение с максимумом в области 660–670 nm, связанное с проявлением квантово-размерного эффекта. Для случая пористого кремния, полученного на легированных пластинках, наблюдается незначительный низкоэнергетический сдвиг. В случае легирования ионами  $B^+$  (рис. 1, кривая 2) и  $N^+$  (рис. 1, кривая 3) наблюдается существенное падение интегральной интенсивности ФЛ.

Данный эффект, как и в случае  $a$ :Si:H пленок, полученных в тлеющем разряде [9], может быть вызван влиянием внутренних электрических полей, создаваемых заряженными донорами и акцепторами, с уменьшением вероятности рекомбинации пар носителей заряда, ответственных за ФЛ. Кроме того, причиной уменьшения интенсивности ФЛ могут быть дефекты, вводимые ионной имплантацией, приводящие к появлению дополнительного канала безызлучательной рекомбинации. Наблюдаемый коротковолновый сдвиг спектров ФЛ для пористого кремния, легированного  $V^+$  и  $N^+$ , также согласуется с этим предположением. В ряде работ [10–12] показано, что одним из проявлений размерного эффекта в оптических характеристиках наночастиц является коротковолновый сдвиг оптического спектра наночастиц при посадке на них заряженных частиц. Предлагаются различные объяснения этого эффекта. Сдвиг может быть объяснен ростом энергии экситона вследствие влияния на него внутреннего электрического поля, избыточных зарядов [10]; уменьшением силы осциллятора экситонного перехода из-за влияния захваченных электронов и дырок [11]; избыточный электрон может заполнять низкие вакантные состояния наночастицы, и для возбуждения электрона в более высокое валентное состояние требуется большая энергия [12].

С другой стороны, в спектре пористого кремния, полученного на пластине, имплантированной ионами  $V^+ + N^+$  (рис. 1, кривая 4), наблюдается рост интенсивности ФЛ. Данный факт, вероятнее всего, вызван эффектами компенсации, т.е. образованием донорно-акцепторных комплексов с участием легирующих примесей и, как следствие, формированием дополнительного рекомбинационно-активного канала.

В процессе дальнейших исследований был проведен быстрый термический отжиг (БТО) образцов в атмосфере аргона до температуры 800 К, в течение 30 с. Как видно из рис. 2, наблюдается низкоэнергетический сдвиг длинноволновой полосы ФЛ как исходного, так и легированных  $V^+ + N^+$  пористого кремния по сравнению к неотожженным образцам, что может быть связано с укрупнением наноструктур. Как известно [13], ПК имеет слоистую структуру, что выражается в перераспределении размера нитей от более узких у поверхности к более широким во внутренних слоях. В результате термического отжига поверхностные нити малого диаметра теряют излучательную способность и, как следствие, наблюдается свечение из нижних массивов с нитями большего диаметра. Падение интенсивности ФЛ в длинноволновой



**Рис. 2.** Спектры фотолуминесценции образцов пористого кремния, подвергнутых быстрому термическому отжигу в атмосфере аргона до  $T = 800\text{ K}$ , за время 30 с: 1 — исходный, 2 — имплантированный ионами  $\text{B}^+$ , 3 — имплантированный ионами  $\text{N}^+$ , 4 — ионами  $\text{B}^+ + \text{N}^+$ . Интенсивность спектров 1, 3, 4 увеличена в 10 раз, спектра 2 — в 2 раза по сравнению с неотожженными образцами.

области характерно для отжигов при этих температурах [14]. Наряду с длинноволновой областью свечения (650–700 nm) БТО активирует ФЛ в области 450 nm. Высокоэнергетическое свечение может быть объяснено в рамках модели, предложенной в работе [14]. Термический отжиг при температуре 800 K обуславливает обрыв ОН гидроксильных групп. В результате во внутренних слоях ПК формируется структура кремниевая нить — слой  $\text{SiO}_x$ , что проявляется в локальном искажении электронных состояний квантовых нитей и, как следствие, высокоэнергетической ФЛ ПК. Для случая образцов, имплантированных ионами  $\text{B}^+$ , наблюдается резкое увеличение интенсивности ФЛ в области 450 nm (рис. 2, спектр 2). По всей видимости, термический отжиг приводит к электрической активации бора в приповерхностной области ПК. Атомы бора сегрегируют на границе раздела кремниевая нить —  $\text{SiO}_x$ , что может приводить к возникновению дополнительных энергетических уровней в

этой области, обуславливающих высокоэнергетическую ФЛ. С другой стороны, на образцах, подвергнутых комбинированной имплантации  $B^+ + N^+$  (рис. 2, спектр 4), эффект сенсбилизации не проявляется столь существенно, что, скорее всего, обуславливается большей суммарной дозой имплантации и, как следствие, наличием неотожженных дефектов.

Авторы благодарны Б.Н. Романюку и В.П. Мельнику за помощь в подготовке образцов и плодотворные дискуссии.

## Список литературы

- [1] *Hamilton B.* // *Semicond. Sci. Technol.* 1995. V. 10. P. 1187–1207.
- [2] *Peng C., Fauchet P.M., Rehm J.M.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 64 (10). P. 1259–1261.
- [3] *Лебедев А.А., Иванов А.М., Ременьок А.Д.* и др. // *ФТП.* 1996. Т. 30 (1). С. 188–190.
- [4] *Ушаков В.В., Дравин В.А., Мельник Н.Н.* и др. // *ФТП.* 1997. Т. 31 (9). С. 1126–1129.
- [5] *Sen S., Siejka J., Sautchouk A.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 70 (17). P. 2253–2255.
- [6] *Wu X.L., Yan F., Bao X.M.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 68 (15). P. 2091–2093.
- [7] *Liao L.S., Bao X.M., Yang Z.F.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 66 (18). P. 2382–2384.
- [8] *Pavesi L., Giebel G., Ziglio F.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65 (17). P. 2182–2184.
- [9] *Меден А., Шо М.* Физика и применение аморфных полупроводников. М.: Мир, 1991. С. 670.
- [10] *Henglein A., Kumat A.A., Janata E.* et al. // *Chem. Phys. Lett.* 1986. V. 132. P. 133–135.
- [11] *Helinski E., Lucas P., Wang Y.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 89. P. 3435–3441.
- [12] *Burstein B.E.* // *Phys. Rev.* 1954. V. 93. P. 632–633.
- [13] *Компан М.Е., Шабанов И.Ю., Беклемышин В.И.* и др. // *ФТП.* 1996. Т. 30 (6). С. 1095–1103.
- [14] *Kanemitsu Y.* // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49 (20). P. 14732–14735.