

Влияние химической обработки на спектры фотолюминесценции слоев SiO_x с включениями нанокристаллов Si

© И.З. Индутный[¶], И.Ю. Майданчук, В.И. Минько, П.Е. Шепелявый, В.А. Данько

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

(Получена 28 декабря 2006 г. Принята к печати 13 марта 2007 г.)

Исследовано влияние химической обработки в насыщенных парах аммиака и ацетона на спектральный состав и интенсивность фотолюминесценции в пористых пленках SiO_x , содержащих нанокристаллы кремния (nc-Si). Пористость пленок SiO_x обеспечивалась наклонным осаждением термически испаренного в вакууме кремния или его монооксида на полированные кремниевые подложки. Кинетика адсорбции паров контролировалась по изменению частоты кварцевого осциллятора, на который наносились исследуемые пленки. В результате химической обработки и последующего высокотемпературного отжига при температуре 950°C пленок SiO_x в их спектре фотолюминесценции появляется новая (по сравнению с необработанными), более коротковолновая полоса, положение максимума которой зависит от состава пленки, а интенсивность — от длительности обработки. Наблюдали гашение новой полосы фотолюминесценции под воздействием лазерного излучения (длина волны 488 нм), которое сильнее проявляется в максимуме полосы. Показана возможность управления характеристиками фотолюминесценции пористых структур при помощи химической обработки.

PACS: 78.55.Mb, 79.60.Jv, 81.40.Ef

1. Введение

Тонкопленочные структуры, которые содержат нанокристаллы Si в SiO_x -матрице, привлекли внимание многих исследователей как материалы, перспективные для создания излучателей света на основе высоко-развитой и наиболее дешевой кремниевой технологии [1–4]. Преимуществом нанокристаллических композитов nc-Si– SiO_x по сравнению с пористым кремнием является их механическая и химическая стойкость и полная совместимость с современной кремниевой технологией. Процесс формирования таких структур в большинстве случаев осуществляется в 2 этапа. Сначала осаждается пленка нестехиометрического оксида SiO_x , потом полученные слои отжигают при высокой температуре, в результате чего в матрице оксида образуются нанокластеры кремния размерами 1–5 нм. Температура отжига определяет структуру наночастиц: отжиг при температурах ниже 900°C приводит к формированию аморфных включений. При более высоких температурах образуются нанокристаллы Si (nc-Si), электронная структура которых модифицирована вследствие квантово-размерного эффекта [1,2,4]. В зависимости от размеров сформированных нанокластеров, их концентрации и качества интерфейса nc-Si/матрица может наблюдаться фотолюминесценция (ФЛ) таких пленок в ближней инфракрасной и видимой областях спектра. При уменьшении размеров нанокластеров положение максимума спектра излучения смещается в коротковолновую область спектра.

Контролировать размер нановключений Si, а значит, и спектр ФЛ пытались с помощью изменения состава нанесенных слоев [3], или же осаждением сверхрешеток

с разным содержанием кремния [5]. В нашей предыдущей работе [6] был предложен еще один метод контроля размеров наночастиц кремния в матрице оксида — с использованием наклонного осаждения термически испаряемого в вакууме монооксида кремния. Электронно-микроскопические исследования показывают [7], что в процессе такого осаждения происходит формирование пленок SiO_x с пористой (колоннообразной) структурой с диаметром колонн 10–30 нм, в зависимости от угла осаждения. При высокотемпературном отжиге таких пленок термостимулированное формирование нановключений кремния происходит в ограниченном объеме колонн SiO_x малого диаметра, что приводит к формированию nc-Si меньшего размера (и, возможно, несферической формы), чем в сплошных пленках того же состава. При этом наблюдается расширение и смещение полосы ФЛ в коротковолновую область спектра, что позволяет, изменяя угол осаждения, контролировать спектр излучения [6]. Этот метод позволяет с помощью наклонного осаждения и отжига формировать структуры, по существу аналогичные пористому кремнию. Он дает возможность с большой точностью контролировать толщину и пористость пленок. Структуры более устойчивы по сравнению с пористым кремнием и могут быть нанесены на любую подложку.

Одним из важнейших факторов, влияющих на характер ФЛ, является состояние границы раздела фаз Si/ SiO_x . Экспериментально было показано [8], что для отожженных пленок SiO_x уменьшение размеров nc-Si не приводит к сдвигу максимума ФЛ в область длин волн меньше 600 нм, хотя теоретические расчеты предусматривают возможность получения излучения почти до 400 нм. Данное ограничение объясняется присутствием на границе Si/ SiO_x излучательных центров Si=O

[¶] E-mail: indutnyy@isp.kiev.ua

с длиной волны излучения около 600 нм. Преодолеть это ограничение можно с помощью модификации поверхности *nc*-Si другими атомами, например азотом или углеродом, т.е. заменить диэлектрическую матрицу хотя бы на поверхности нанокристалла. В ряде недавних работ сообщалось о получении коротковолнового излучения (до 400 нм) на *nc*-Si-структурах в матрице нитрида кремния [9,10] и матрице окисла, легированного углеродом [11].

Модификацию интерфейса Si/SiO_x можно осуществить с помощью адсорбции соединений необходимого состава. Наиболее эффективно адсорбция осуществляется в пористых структурах. В данной работе исследуется влияние химической обработки в парах аммиака и ацетона (азот- и углеродсодержащие соединения) на фотолюминесценцию пористых структур *nc*-Si-SiO_x, полученных методом наклонного осаждения в вакууме.

2. Эксперимент

Образцы в виде тонких пленок SiO_x были получены термическим испарением в вакууме (остаточное давление (1–2) · 10⁻³ Па) монооксида кремния фирмы Ceras Inc. (чистотой 99.9%) или порошка кремния. Для испарения SiO и порошка Si использовались соответственно испарители из тантала и графита, покрытого оболочкой нитрида бора BN. При испарении SiO вследствие доокисления остаточными газами осаждается пленка SiO_x с *x* > 1. Основные эксперименты проведены с образцами этого состава. Осаждение Si в результате доокисления дает слои с *x* < 1. Исследования таких образцов проведены для изучения влияния состава исходной оксидной матрицы на наблюдаемые эффекты.

В качестве подложек использовались двусторонне полированные кремниевые пластины и пластины плавленного кварца. Во время осаждения подложки ориентировались под углами $\beta = 0$ и 75° между нормалью к их поверхности и направлением на испаритель. Скорость испарения контролировалась с помощью калиброванного кварцевого датчика и поддерживалась постоянной для всех образцов. При этом скорость осаждения пленки на подложку, ориентированную перпендикулярно потоку испаряемого вещества, составляла 1.5 нм/с и уменьшалась с увеличением угла наклона подложки. Время осаждения выбиралось таким образом, чтобы на единицу площади каждого образца осаждалась одинаковая масса вещества независимо от ориентации подложки. Толщина пленок измерялась после нанесения с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Для образцов, осажденных под углом 75° , толщины составляли 400–600 нм, а для нормально осажденных ($\beta = 0^\circ$) — 200–300 нм.

Часть образцов (кроме контрольных) выдерживались определенное время в атмосфере паров ацетона или аммиака. После этого все образцы отжигались в вакууме при температуре 950°C на протяжении 15 мин, чтобы сформировать нанокристаллические включения кремния

в матрице окисла. Некоторые из контрольных образцов обрабатывались в парах ацетона и аммиака после отжига.

Для изучения кинетики адсорбции пористыми образцами паров аммиака и ацетона пленка SiO_x осаждалась в вакууме на кварцевый датчик частотомера КИТ-1. Изменение частоты колебаний датчика при относительно малой массе осажденного вещества пропорционально этой массе ($df/dm \propto fm$, где *f* — частота колебаний, *m* — масса осажденной пленки). Таким образом, по изменению частоты колебаний датчика, помещенного в пары аммиака или ацетона, можно наблюдать за изменением массы пленки, которая находится на кварцевом датчике в результате адсорбции паров.

Пористость образцов определялась нами как $[d(\beta) - d(0)]/d(\beta)$, где $d(\beta)$ — толщина пленки, осажденной под углом β , $d(0)$ — толщина нормально осажденной пленки с такой же массой, на единицу площади. Для образцов, осажденных под углом 75° , получены величины пористости 51–53%.

Спектры пропускания и отражения образцов в видимой области измерялись при комнатной температуре с помощью спектрометра МДР-23. Используя полученные значения пропускания, отражения, толщины пленки и показателя преломления кварцевой подложки, рассчитывался спектр коэффициента поглощения нанесенного слоя SiO_x. Спектры пропускания в инфракрасной (ИК) области излучения измерялись в диапазоне $800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ с помощью спектрометра Specord-80. В качестве опорного образца использовалась кремниевая подложка без осажденной пленки.

Определение состава пленок SiO_x (значение *x*) осуществляли двумя методами. Первый из них базируется на установленной в работе [12] монотонной зависимости положения максимума основной полосы поглощения в ИК спектрах слоев SiO_x в области $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ (обусловленной поперечными валентными колебаниями мостикового кислорода — растягивающая мода Si-O-Si) от состава пленки. Поскольку в ИК спектрах в этой области проявляются только колебания кремний-кислородной фазы, а связи Si-Si не регистрируются, этот метод можно использовать для определения состава оксидной матрицы как в свежеприготовленных, так и в отожженных образцах, которые содержат фазу кремния. Основанием для второго метода служит экспериментально установленная зависимость положения края полосы межзонного поглощения от состава пленки SiO_x. Данная зависимость протабулирована для коэффициента поглощения на уровне 10^4 см^{-1} в работе [13].

Для образцов, нанесенных испарением SiO, значения стехиометрического коэффициента, полученные обоими методами, близки и составляют: для нормально осажденных $x = 1.28$, для осажденных под углом 75° $x = 1.47$. Данное отличие в химическом составе связано с пористостью пленки и было описано в предыдущих работах [6].

Для образцов, полученных испарением порошка Si, найденное с помощью второго метода значение x составляет 0.3–0.5. Эта величина характеризует усредненный состав пленки и свидетельствует о значительном избытке кремния в таких образцах. В то же время положение ИК полосы этих образцов соответствует значению $x \approx 1$. Это свидетельствует о том, что такая пленка является гетерогенной уже после осаждения и содержит фазу кремния и оксидную фазу усредненного состава SiO . Во время отжига происходит расслоение SiO_x на Si и SiO_2 и значение коэффициента стехиометрии оксидной матрицы (определяемое по ИК спектрам) составляет $x \approx 1.9$ для всех образцов.

Спектры ФЛ измерялись при комнатной температуре на установке на основе монохроматора SPM2. Возбуждение ФЛ осуществлялось излучением аргонового лазера на длине волны 488 нм или гелий-кадмиевого лазера на длине волны 440 нм, регистрация — охлажденным жидким азотом ФЭУ-62. Приводимые спектры нормированы к спектральной чувствительности установки.

3. Результаты и их обсуждения

Исследования процессов адсорбции проводились на образцах, полученных испарением SiO . Во время адсорбционных исследований кварцевые осцилляторы: один — с пленкой SiO_x , осажденной под углом, и два контрольных — без пленки и с нормально осажденным SiO_x , помещали в кюветы с насыщенными парами аммиака и ацетона. Под действием паров частоты колебаний всех осцилляторов увеличивались и продолжали расти со временем их хранения в кювете (рис. 1, промежуток времени между t_1 и t_2). После того как образцы перенесли на воздух (точка t_2 на рис. 1), частоты колебаний кварцевых осцилляторов начинали уменьшаться, причем показания контрольных осцилляторов возобновлялись до начального состояния. Это значит, что на кварцевой подложке и на сплошной пленке SiO_x происходит лишь

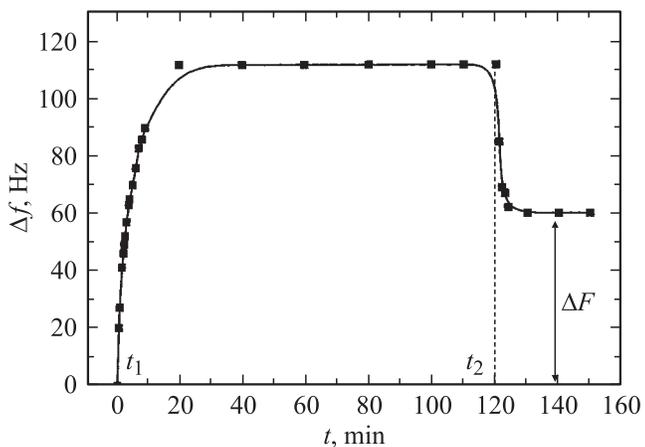


Рис. 1. Изменения со временем t частоты колебаний кварцевого осциллятора Δf с осажденной пористой пленкой SiO_x при обработке в парах ацетона.

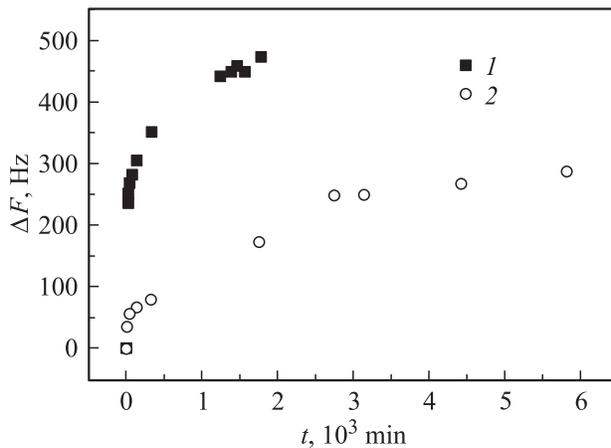


Рис. 2. Зависимость остаточного изменения частоты колебаний кварцевого осциллятора (ΔF) от времени нахождения образцов в насыщенных парах аммиака (1) и ацетона (2).

поверхностная физическая адсорбция и после извлечения образцов из кюветы адсорбированные молекулы ацетона или аммиака полностью десорбируют из поверхности.

Частота же осциллятора с исследуемой (пористой) пленкой, вынутого из кюветы, после определенного снижения стабилизировалась (значение ΔF на рис. 1), демонстрируя тем большие изменения, чем дольше образец находился в кювете с парами. Частота осциллятора не изменялась и при помещении образца в вакуум. Зависимость этого остаточного изменения (ΔF) частоты колебаний кварцевого осциллятора (адсорбция в порах в объеме пленки) от времени нахождения в насыщенных парах аммиака и ацетона (изотермы адсорбции) показана на рис. 2. Как видно из рисунка, процесс адсорбции происходит достаточно быстро, особенно в первые часы. Со временем процесс адсорбции замедляется и выходит на насыщение. Для аммиака время выхода на насыщение составляет приблизительно 3–4 сут, для ацетона — 5–6 сут.

Пористые пленки SiO_x , осажденные на полированные пластины кремния, обрабатывались в парах аммиака и ацетона в тех же условиях, что и пленки на кварцевых датчиках. Как в свежесаживаемых, так и в обработанных образцах не наблюдалась фотолюминесценция во всем исследуемом спектральном интервале (550–1000 нм). Интенсивные полосы ФЛ появляются после отжига. На рис. 3 показаны спектры ФЛ отожженных пористых образцов (полученных испарением SiO) — контрольного (кривая 1) и обработанного в парах ацетона на протяжении 5 сут до насыщения процесса адсорбции (кривая 2). Видно, что для необработанного (контрольного) образца наблюдается широкая полоса люминесценции с максимумом ~ 850 нм. В результате обработки, кроме этой полосы, интенсивность которой несколько уменьшается, появляется более интенсивная коротковолновая полоса с максимумом в области 600–610 нм. Промежуточных значений положения полосы между 850 и 600 нм для

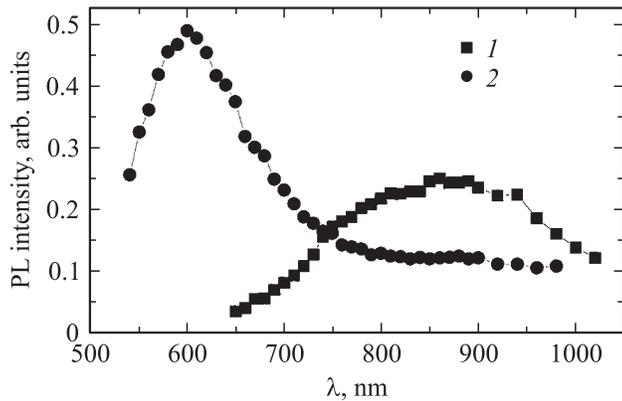


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции пористых отожженных образцов — контрольного (кривая 1) и выдержанного в парах ацетона на протяжении 5 сут (кривая 2).

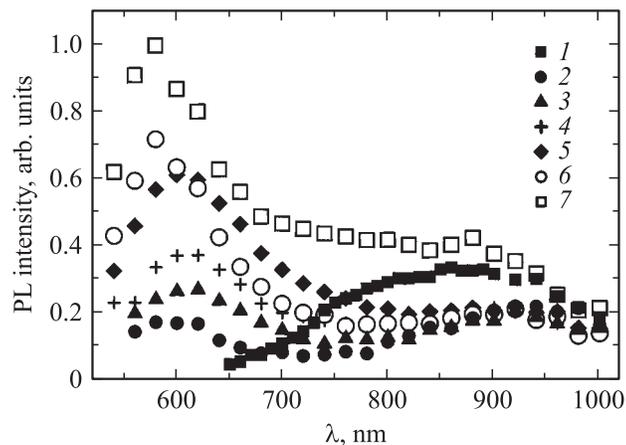


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции пористых отожженных образцов — контрольного (кривая 1) и выдержанных в парах аммиака на протяжении t_{exp} , ч: 2 — 0.33, 3 — 0.83, 4 — 3.83, 5 — 19.76, 6 — 21, 7 — 168.

разного времени обработки в парах ацетона не наблюдается.

Спектры ФЛ аналогичных образцов, обработанных парами аммиака на протяжении разного времени t_{exp} до насыщения адсорбционных процессов, изображены на рис. 4. Аналогично обработке ацетоном, в обработанных аммиаком и отожженных образцах также появляется полоса фотолюминесценции в области 560–600 нм. Интенсивность полосы ФЛ, которая появляется после обработки образцов в парах аммиака, зависит от длительности обработки, увеличиваясь со временем адсорбции (кривые 2–7 на рис. 4). Интенсивность коротковолновой полосы ФЛ почти линейно зависит от остаточного изменения частоты осциллятора ΔF , а значит, и от массы адсорбируемого вещества. Следует заметить, что положение длинноволновой полосы, которая наблюдается и в необработанных пленках, практически не изменяется. Мало изменяется также и ее интенсивность.

В пористых образцах, полученных испарением порошка Si, ФЛ не наблюдалась даже после отжига при 950°C.

Вероятнее всего, значительное содержание избыточного кремния приводит к формированию слишком крупных нанокристаллов Si, что согласуется с предыдущими результатами [1]. Однако обработка таких образцов в парах с последующим отжигом приводит к возникновению полосы ФЛ. На рис. 5 представлен спектр ФЛ образца, полученного осаждением Si под углом 75°, выдержанного на протяжении 20 ч в парах ацетона и отожженного при 950°C. Максимум ФЛ соответствует промежуточному значению (~780 нм) между положениями максимумов на рис. 3.

Некоторые образцы выдерживались в парах аммиака и ацетона после высокотемпературного отжига. Такая химическая обработка не привела к видимым изменениям спектра ФЛ ни по интенсивности, ни по форме полосы и положению максимума.

Для всех пористых образцов, полученных испарением SiO и обработанных парами аммиака, наблюдается невосстанавливаемый спад (затухание) интенсивности ФЛ в процессе ее измерения под действием возбуждающего излучения. Данный спад сильнее проявляется в максимуме коротковолновой полосы ФЛ и меньше — в длинноволновой области. Зависимость интенсивности ФЛ на разных длинах волн от времени возбуждения образцов, обработанных аммиаком, приведена на рис. 6. Приведенные кинетические кривые затухания интенсивности достаточно хорошо описываются экспоненциальным законом (сплошные кривые)

$$I \approx I_{\infty} + \Delta I \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

причем время затухания τ увеличивается с ростом длины волны, на которой проводится измерение (от 50 с для 580 нм до 70 с для 900 нм), и не зависит от длительности обработки образца в парах аммиака (кинетические кривые для образцов, данные для которых представлены на рис. 4 зависимостями 2–7, практически одинаковые). Отношение величины спада интенсивности (ΔI) к начальному значению интенсивности ФЛ ($I_{\infty} + \Delta I$) также зависит от длины волны и изменяется от 0.45 для 580 нм до 0.13 для 900 нм.

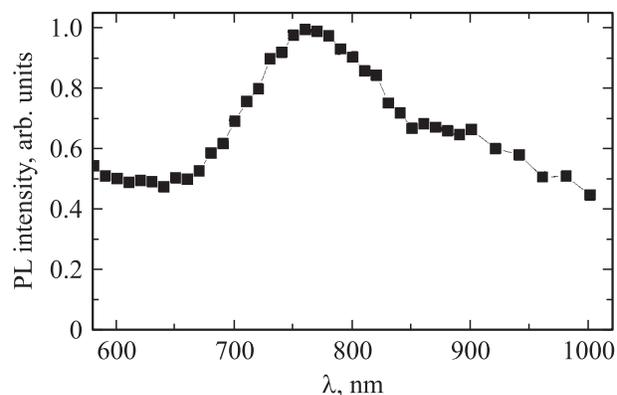


Рис. 5. Спектр фотолюминесценции пористого отожженного образца, полученного испарением Si и выдержанного в парах ацетона на протяжении 20 ч.

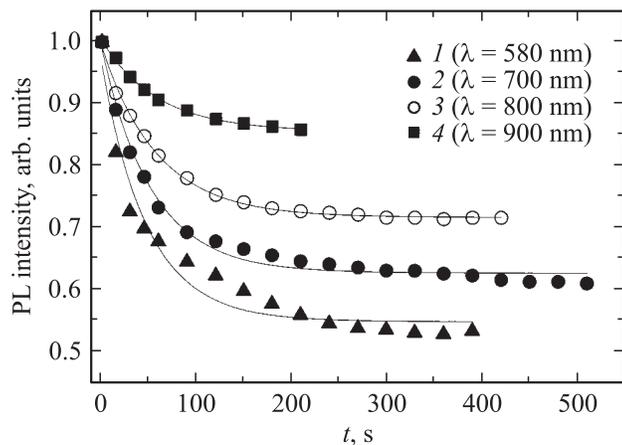


Рис. 6. Кинетика затухания фотолюминесценции на разных длинах волн λ , нм: 1 — 580, 2 — 700, 3 — 800, 4 — 900. Образцы обработаны аммиаком на протяжении 168 ч. Длина волны лазерного излучения 488 нм.

Для образцов, обработанных ацетоном, также наблюдается невосстанавливаемое затухание интенсивности ФЛ под воздействием возбуждающего излучения. При аппроксимации зависимости интенсивности от времени возбуждения аналогичной экспоненциальной зависимостью соответствующие значения времени τ составляют 60, 110 и 340 с для длин волн 560, 640 и 840 нм соответственно. Величина $\Delta I / (I_\infty + \Delta I)$ также уменьшается от 0.37 до 0.21 при увеличении длины волны с 560 до 840 нм.

Следует отметить, что в пористых структурах nc-Si-SiO_x , не обработанных в парах ацетона или аммиака (например, образец, спектр которого представлен кривой 1 на рис. 3), никакого затухания интенсивности ФЛ не наблюдается во всем интервале длин волн. Поэтому эффект затухания можно связать с возникновением коротковолновой полосы ФЛ.

Активным элементом при обработке образцов в парах аммиака, очевидно, является азот, поскольку водород может лишь пассивировать оборванные связи в структуре. Как показано во многих работах [14,15], пассивация водородом может приводить лишь к изменению интенсивности ФЛ, не изменяя форму спектра и положения максимума. Влияние азота на формирование нанокристаллов кремния и ФЛ таких структур исследовалось во многих работах. В частности, в работе [16] показано, что при отжиге и перекристаллизации тонких слоев аморфного Si в атмосфере N_2 азот препятствовал коалесценции кристаллических зародышей и росту более крупных кристаллов Si. Исследовалось также влияние имплантированного азота на формирование имплантированных структур nc-Si-SiO_2 [17]. Установлено, что благодаря взаимодействию азота с избыточным кремнием во время отжига растет количество центров преципитации. Это приводит к росту количества nc-Si и уменьшению их средних размеров, при этом спектр ФЛ сдвигается в коротковолновую область.

В структурах nc-Si-SiN_x , выращенных методом CVD, стимулируемого плазмой [9], за счет изменения состава максимум ФЛ сдвигался от 450 до 900 нм. Этим же методом были получены структуры nc-Si-SiO_x и nc-Si-SiN_x [18] и проведены их сравнительные исследования. Было показано, что в нитридной матрице при той же концентрации избыточного кремния можно сформировать большую концентрацию nc-Si меньших размеров. Кроме того, даже nc-Si одинаковых размеров с nc-Si в SiO_x в нитридной матрице эмитируют более коротковолновое излучение, чем в окружении окисла. Детальные сравнительные исследования спектров ФЛ структур nc-Si-SiO_x и nc-Si-SiN_x выполнены в работе [10]. Показано, что при одинаковом избытке Si максимум ФЛ структур с нитридной матрицей сдвинут на ~ 0.6 эВ в коротковолновую сторону в сравнении со структурами в матрице окисла. Авторы объясняют этот эффект модификацией азотом границы nc-Si /матрица, т.е. замещением кислорода в области этой границы на азот.

Следует заметить, что указанный коротковолновый сдвиг практически совпадает по величине с расстоянием между максимумами полос, которое наблюдается в наших экспериментах (рис. 3 и 4). Кроме того, совпадает и положение максимумов для данного состава исходных слоев (в нашем случае, как указано выше, $x = 1.47$). Это позволяет применить интерпретацию авторов и к нашим результатам. В наших пористых образцах размеры колонн окислов колеблются в определенных пределах 10–30 нм. Поскольку модификация нанокристаллов адсорбируемыми молекулами во время отжига происходит из поверхности колонн, в первую очередь модифицируется азотом интерфейс nc-Si /матрица для тех нанокристаллов, которые формируются в колоннах меньшего диаметра или находятся вблизи поверхности колонн. Нанокристаллы, которые формируются в объеме больших колонн, остаются в окружении окисла. Потому в спектре ФЛ наблюдаются 2 полосы — длинноволновая, которая отвечает нанокристаллам в матрице окисла, и коротковолновая — излучение nc-Si в нитридном окружении. Поскольку размеры нанокристаллов в основном определяются концентрацией избыточного кремния в исходных образцах, положение обеих полос не зависит от времени обработки, т.е. от количества адсорбируемого аммиака.

Влияние углеродных примесей на формирование и ФЛ наноструктур на основе кремния менее изучено. В работе [19] показано, что ацетон при высоких температурах (750–900°C) реагирует с поверхностью кремния, образуя слой SiC_x . Введение значительного количества углерода в матрицу окисла, которая содержит нанокристаллы кремния, позволяет существенно сдвинуть спектр ФЛ таких структур в коротковолновую область спектра [11] — эффект, аналогичный влиянию обработки азотом. Поэтому и интерпретация результатов может быть подобной: адсорбируемый ацетон во время отжига реагирует с образующимися нанокристаллами кремния

(в колоннах окислов меньших размеров и вблизи поверхности колонн), формируется SiC_x -окружение таких нанокристаллов, что приводит к коротковолновому сдвигу спектра ФЛ. Часть нанокристаллов (в объеме больших колонн) остается в окружении окисла, поэтому в спектре наблюдаются две полосы.

Эта интерпретация согласуется с результатами, полученными на образцах со значительным избытком кремния (рис. 5). Обработанные в парах образцы адсорбируют азот- и углеродсодержащие соединения, что стимулирует формирование при отжиге nc-Si меньших размеров по сравнению с необработанными образцами. Кроме того, интерфейс таких нанокристаллов модифицирован углеродом или азотом. В результате появляется полоса ФЛ. Вследствие большого избытка кремния в исходном образце положение этой полосы несколько сдвинуто в длинноволновую сторону по сравнению со спектрами ФЛ обработанных образцов, полученных осаждением SiO (рис. 3 и 4).

Явление затухания интенсивности ФЛ под воздействием возбуждающего излучения (сильнее для коротких длин волн) уже наблюдалось для пористого кремния [20,21], где предложено 4 основных подхода, которые могли бы объяснить данное явление: фотохимический, фототермический, фотоэлектрический и фотоструктурный. В нашем случае нагревание образца под воздействием возбуждающего излучения было незначительно, маловероятной является и фотоэлектрическая природа затухания. Можно предположить, что фотохимическая или фотоструктурная перестройки могут привести к образованию приповерхностных дефектов, которые являются центрами безызлучательной рекомбинации, и к затуханию ФЛ. Разные величины спада интенсивности ФЛ в разных точках спектра можно объяснить тем, что излучение, которое наблюдается в спектральной области между максимумами основной и наведенной обработкой полос ФЛ, является результатом суперпозиции краев этих полос, первая из которых (длинноволновая) стабильная во времени, а другая — в условиях лазерного возбуждения (488 нм) является метастабильной. Изменение времени затухания может быть связано с тем, что фотостимулированная генерация безызлучательных центров происходит не только на поверхности оксидных колонн, но распространяется на некоторое расстояние в глубь от поверхности. При этом темп генерации более глуболежащих дефектов меньше, чем на поверхности, и уменьшается с увеличением расстояния от поверхности. Соответственно уменьшается и их концентрация. В результате для длинноволновой ФЛ, которая отвечает излучению в объеме оксидных колонн, τ увеличивается, а ΔI уменьшается.

4. Заключение

В работе исследовались влияние химической обработки в парах ацетона и аммиака на светоизлучающие характеристики пористых тонкопленочных структур

nc-Si-SiO_x . Установлено, что в результате такой обработки и высокотемпературного термического отжига в спектре ФЛ этих структур кроме длинноволновой полосы появляется более интенсивная коротковолновая полоса, положение которой зависит от состава исходных слоев, а интенсивность — от длительности обработки. Наблюдается также затухание интенсивности ФЛ в процессе ее измерения под действием возбуждающего излучения, которое сильнее проявляется в максимуме коротковолновой полосы ФЛ и меньше в длинноволновой области. Особенности спектров ФЛ исследуемых образцов согласовываются с результатами других авторов по исследованию излучательных характеристик нанокристаллов кремния в нитридной и обогащенной углеродом матрице. Поэтому их можно объяснить эффектом модификации азотом или углеродом границы nc-Si /матрица, т.е. замещением кислорода в области этой границы на азот или углерод, а также влиянием этих атомов на процесс преципитации кремния при термостимулированном формировании нанокристаллов.

Таким образом, химическая обработка пористых оксидных слоев в парах ацетона и аммиака является эффективным методом, который позволяет увеличить интенсивность ФЛ структур на основе нанокристаллов кремния и изменять спектральный состав излучения в широком спектральном интервале.

Список литературы

- [1] M. Volinary, H. Rinnert, H. Vergnat. *Appl. Phys. Lett.*, **82** (22), 3877 (2003).
- [2] В.Я. Братусь, В.А. Юхимчук, Л.И. Бережинский, М.Я. Валах, И.П. Ворона, И.З. Индутный, Т.Т. Петренко, П.Е. Шепелявый, И.Б. Янчук. *ФТП*, **35** (7), 854 (2001).
- [3] D. Nesheva, C. Raptis, A. Perakis, I. Bineva, Z. Aneva, Z. Levi, S. Alexandrova, H. Hofmeister. *J. Appl. Phys.*, **92** (8), 4678 (2002).
- [4] И.П. Лисовский, И.З. Индутный, Б.Н. Гненный, П.М. Литвин, Д.О. Мазунов, А.С. Оберемок, Н.В. Сопинский, П.Е. Шепелявый. *ФТП*, **37** (1), 98 (2003).
- [5] J. Heitmann, F. Müller, M. Zacharias, U. Gösele. *Adv. Mater.*, **17**, 795 (2005).
- [6] I.Z. Indutnyy, I.Yu. Maidanchuk, V.I. Min'ko, P.E. Shepelevyay, V.A. Dan'ko. *J. Optoelectron. and Adv. Mater.*, **7** (3), 1231 (2005).
- [7] S.R. Kennedy, M. Brett. *J. Appl. Opt.*, **42** (22), 4573 (2003).
- [8] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue. *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1), 197 (1999).
- [9] Tae-Youb Kim, Nae-Man Park, Kyun-Hyun Kim, Gun Yung Sung, Young Woo Ok, Tae-Yeon Seong, Cheol-Jong Choi. *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2), 5355 (2004).
- [10] Moon-Seung Yang, Kwan-Sik Cho, Ji-Hong Jhe, Se-Young Seo, Jung H. Shin, Kyung Joong Kim, Dae Won Moon. *Appl. Phys. Lett.*, **85** (16), 3408 (2004).
- [11] Se-Young Seo, Kwan-Sic Cho, Jung H. Shin. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 717 (2004).
- [12] M. Nakamura, V. Mochizuki, K. Usami, U. Yoto, T. Nozaki. *Sol. St. Commun.*, **50** (12), 1079 (1984).
- [13] G. Zuther. *Phys. Status Solidi*, **59**, K109 (1980).

- [14] A.R. Wilkinson, R.G. Elliman. *J. Appl. Phys.*, **97** (7), 4018 (2004).
- [15] B. Garrido Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodrigues, R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie. *J. Appl. Phys.*, **91** (2), 798 (2002).
- [16] В.Г. Бару, М.И. Елинсон, В.А. Житов, Л.Ю. Захаров, В.И. Покалякин, Г.В. Степанов, А.П. Чернушич. *Микроэлектроника*, **26** (3), 199 (1997).
- [17] Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, К.С. Журавлев, М.О. Ruault. *ФТП*, **35** (10), 1235 (2001).
- [18] Y.Q. Wang, W.D. Chen, X.B. Liao, Z.X. Cao. *Nanotechnology*, **14**, 1235 (2003).
- [19] T. Takami, S. Ishidzuka, Y. Igari, H. Range, I. Kusunoki. *Thin Sol. Films*, **376**, 89 (2000).
- [20] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **82** (3), 909 (1997).
- [21] T. Toyoda, R. Torai. *Thin Sol. Films*, **438-439**, 137 (2003).

Редактор Т.А. Полянская

Effect of chemical treatment on photoluminescence spectra of SiO_x layers containing Si nanoparticles

*I.Z. Indutnyy, I.Yu. Maidanchuk, V.I. Min'ko,
P.E. Shepeliavyy, V.A. Dan'ko*

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of the Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

Abstract Effect of chemical treatment in ammonia and acetone vapour on photoluminescence spectra of porous SiO_x layers containing Si nanoparticles has been investigated. Porous SiO_x films with columnar structure were obtained by thermal evaporation and oblique deposition of SiO or Si powder in vacuum onto polished Si wafers. Kinetics of vapor adsorption was controlled by the change of frequency of quartz oscillator with deposited film. After chemical treatment and thermal anneal new band in photoluminescence spectrum appears (respectively to nontreated) with maximum in wavelength range 560–610 nm; position of band depends on film composition and intensity — on time of treatment. Degradation („fatigue“) of photoluminescence intensity induced by laser irradiation (wavelength 488 nm) is observed, more strongly in the maximum of short-wavelength photoluminescence band, and less in long-wavelength range. The possibility of light-emitting properties control in porous structures with help of chemical treatment is shown.