

# Видимая фотолюминесценция селективно травленных пористых $nc$ -Si-SiO<sub>x</sub>-структур

© И.З. Индутный<sup>¶</sup>, Е.В. Михайловская, П.Е. Шепелявый, В.А. Данько

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

(Получена 3 июня 2009 г. Принята к печати 24 июня 2009 г.)

Представлены результаты первых исследований влияния селективного травления на фотолюминесценцию пористых  $nc$ -Si-SiO<sub>x</sub> структур, которые содержат нанокластеры кремния ( $nc$ -Si) в матрице SiO<sub>x</sub>. В исходных образцах при комнатной температуре наблюдаются интенсивные полосы фотолюминесценции с максимумами при 840 и 660 нм, обусловленные излучательной рекомбинацией свободных (либо связанных в экситоны) носителей, которые возбуждаются в  $nc$ -Si. В результате селективного травления  $nc$ -Si-SiO<sub>x</sub>-структур в 1% растворе HF эти полосы значительно сдвигаются в более высокоэнергетическую область спектра. Предполагается, что эволюция спектров вызвана уменьшением размеров кремниевых наночастиц вследствие травления оксида и доокисления  $nc$ -Si. Полученные результаты показывают, что с помощью селективного травления оксидной матрицы можно управлять спектрами излучения пористых  $nc$ -Si-SiO<sub>x</sub>-структур.

## 1. Введение

При разработке современных приборов оптоэлектроники актуальным заданием остается создание иллучателей света на основе развитой кремниевой технологии. Одними из наиболее перспективных кремниевых светоизлучающих структур являются тонкопленочные структуры  $nc$ -Si-SiO<sub>x</sub>, в которых наночастицы кремния ( $nc$ -Si) находятся в окружении оксидной матрицы (SiO<sub>x</sub>) [1–5]. В зависимости от размеров сформированных  $nc$ -Si, их структуры (кристаллическая или аморфная), концентрации, а также качества интерфейса  $nc$ -Si/матрица фотолюминесценция (ФЛ) таких структур может наблюдаться как в ближней инфракрасной, так и в видимой областях спектра. При уменьшении размеров  $nc$ -Si положение максимума излучения смещается в коротковолновую область спектра. В предыдущих работах нами показано [6,7], что одним из методов контроля размеров  $nc$ -Si, находящихся в матрице оксида, является использование наклонного осаждения в вакууме монооксида кремния (SiO) и получение субоксидных пленок SiO<sub>x</sub> пористой колоннообразной структуры. При высокотемпературном отжиге таких пленок происходит формирование наночастиц Si в ограниченном объеме SiO<sub>x</sub> колонн малого диаметра, что приводит к формированию  $nc$ -Si меньшего размера, чем в сплошных пленках того же состава.

Полученные наклонным осаждением пленки SiO<sub>x</sub> из-за присутствия свободного пространства (пор) между оксидными колоннами легче поддаются разного вида химическим обработкам, например, парами ацетона или аммиака, вследствие чего происходит модификация границы раздела  $nc$ -Si/SiO<sub>x</sub>, влияющая на светоизлучающие свойства SiO<sub>x</sub> [7–9]. Пористые SiO<sub>x</sub>-пленки легче поддаются и химическому травлению по сравнению с пленками SiO<sub>x</sub> со сплошной структурой. В данной работе впервые приводятся результаты исследований

влияния селективного травления оксидной матрицы, содержащей  $nc$ -Si кристаллической ( $c$ - $nc$ -Si) или аморфной ( $a$ - $nc$ -Si) структуры, на спектр излучения этих  $nc$ -Si-SiO<sub>x</sub>-наноконпозитов.

## 2. Эксперимент

Исследуемые образцы в виде тонких пленок SiO<sub>x</sub> получали термическим осаждением в вакууме ( $1-2 \cdot 10^{-3}$  Торр) монооксида кремния SiO фирмы Ceras. Inc. чистотой 99.9% на полированные  $c$ -Si подложки (111), которые размещали под углом 75° между нормалью к их поверхности и направлением на испаритель. Скорость испарения контролировали с помощью калиброванного кварцевого датчика. Толщины пленок измерялись после нанесения с помощью микроинтерферометра МИИ-4 и составляли 400–600 нм. При испарении SiO вследствие доокисления остаточными газами в вакуумной камере осаждалась пленка SiO<sub>x</sub> нестехиометрического состава с  $x > 1$ . Полученные пленки отжигали в атмосфере аргона на протяжении 20 мин при температурах 700 и 1020°C. Такой высокотемпературный отжиг приводит к разложению SiO<sub>x</sub> на Si и SiO<sub>2</sub> и формированию аморфных (отжиг при 700°C) и кристаллических (1020°C) [1–3] нановключений кремния в матрице оксида. Для травления полученных  $nc$ -Si-SiO<sub>x</sub>-структур с кристаллическими и аморфными  $nc$ -Si использовали раствор плавиковой кислоты (HF), который имел селективный характер воздействия на исследованные структуры, т. е. растворял оксидную матрицу и не травил  $nc$ -Si. Влияние травления на спектры ФЛ изучали путем изменения времени травления при фиксированных температурах (20°C) раствора и его концентрации (1% HF). Исследования спектров ФЛ проводили при комнатной температуре в интервале длин волн 420–920 нм. Возбуждение ФЛ осуществляли излучением азотного лазера на длине волны 337 нм, которое сферическим зеркалом

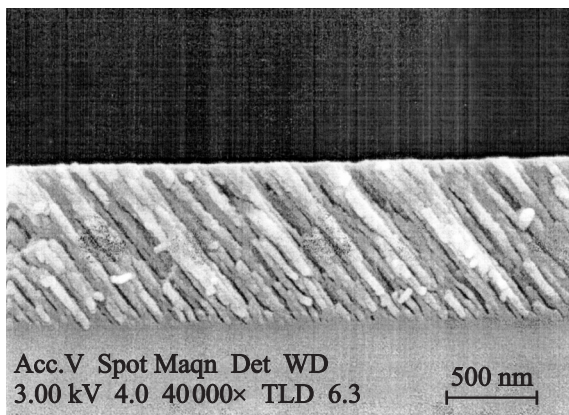
<sup>¶</sup> E-mail: Indutnyy@isp.kiev.ua

фокусировали на образец в пятно с диаметром 1 мм. Все полученные спектры ФЛ нормировали на спектральную чувствительность измерительной установки. Структуру наклонно осажденных пленок  $SiO_x$  изучали с помощью высококонтрастного электронного микроскопа Zeiss EVO 50XVP.

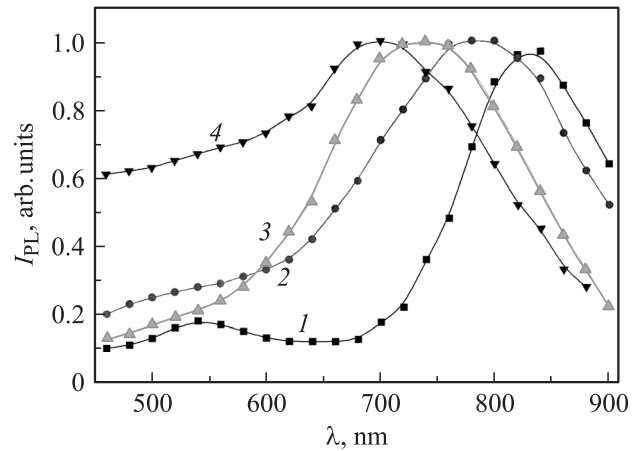
### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показано электронно-микроскопическое изображение сечения пленки  $SiO_x$ , полученной осаждением в вакууме под углом  $75^\circ$ . Видно, что структура пленки состоит из четких колонн, которые имеют определенную ориентацию роста, а диаметр колонн изменяется в диапазоне 10–100 нм. Размеры колонн и их ориентация, а также пористость (объем пор) пленок зависят от угла осаждения. Для угла  $75^\circ$  пористость, определенная в работах [7,10], составляла 51–53%, значение ( $x$ ) в  $SiO_x$  до отжига было равно 1.47–1.48, а после отжига при  $1020^\circ\text{C}$  приближалось к двум ( $x \approx 1.9$ ). При использовании более низкой температуры отжига ( $700^\circ\text{C}$ ) происходило неполное разложение пленок  $SiO_x$  (после отжига  $x \approx 1.75$ ), что уменьшало количество кремния, участвующего в образовании  $Si$ -нанокластеров, структура которых была близка к аморфной [7,8]. Пористость пленки, размеры и наклон колонн не изменяются в результате отжига.

Нормированные спектры ФЛ образцов  $nc$ - $Si$ - $SiO_x$ , полученных в результате отжига при  $1020^\circ\text{C}$ , показаны на рис. 2. Кривая 1 на этом рисунке соответствует исходному нетравленному образцу. Спектр излучения характеризуется широкой полосой, максимум которой находится в ближнем ИК-диапазоне при 840 нм. Эту полосу в литературе приписывают излучательной рекомбинации электронно-дырочных пар, связанных в экситоны, которые возбуждаются на отдельных нанокристаллах кремния, погруженных в оксидную матрицу [11]. Рассматривая кинетические уравнения, которые описывают



**Рис. 1.** Электронно-микроскопическое изображение сечения пленки  $SiO_x$ , полученной термическим осаждением в вакууме под углом  $75^\circ$ .



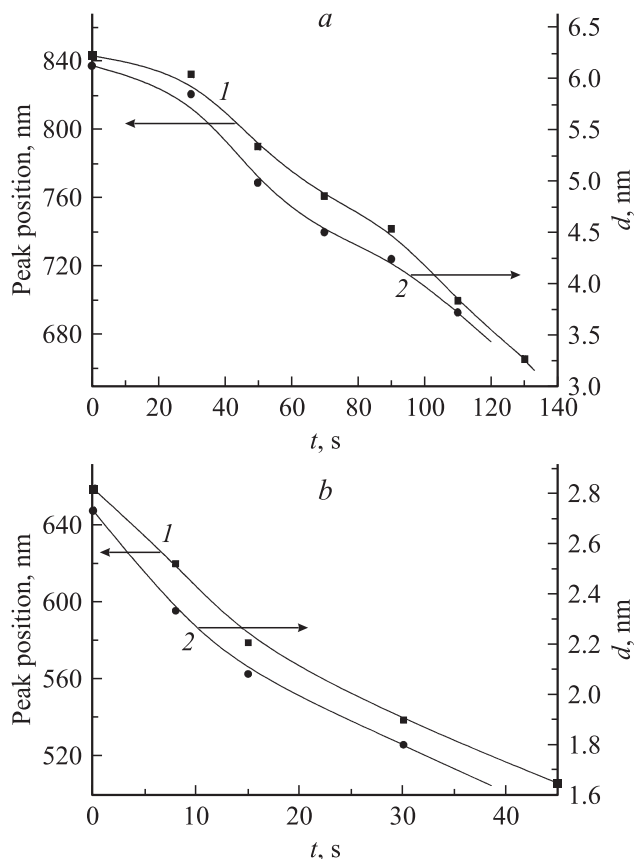
**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции  $nc$ - $Si$ - $SiO_x$ -структуры, отожженной при  $1020^\circ\text{C}$ , до (кривая 1) и после травления в 1% растворе HF в течение 50, 90 и 130 с (кривые 2, 3 и 4 соответственно).

рекомбинационные процессы в структуре, где каждая неравновесная пара носителей локализована на отдельном нанокристалле, авторы [12] получили линейную зависимость между интенсивностью люминесценции и уровнем возбуждения. Исследуя ранее на аналогичных образцах [13] зависимость интенсивности излучения ( $I$ ) на длине волны 840 нм от мощности возбуждения ( $P$ ), мы получили линейный характер зависимости  $I$  от  $P$ , что подтверждало высказанное в [11] предположение относительно природы этой полосы ФЛ. Еще одна слабая полоса расположена в более коротковолновой области с максимумом при 540 нм. Мы полагаем, что эта полоса связана с излучательной рекомбинацией носителей на центрах, расположенных на поверхности оксидных колонн.

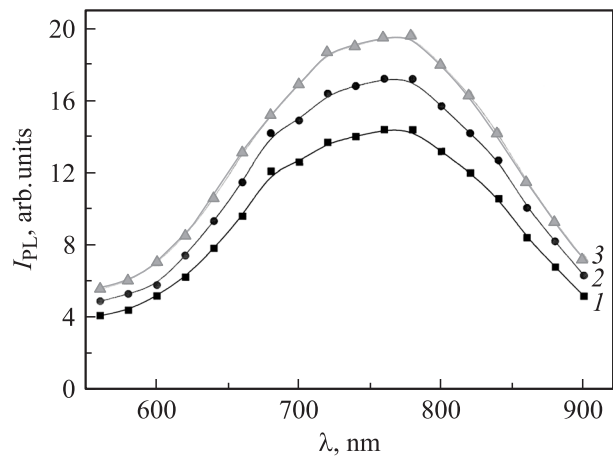
После травления таких структур с кристаллическими нановключениями кремния ( $c$ - $nc$ - $Si$ ) спектральный состав и интенсивность излучения существенно изменяются по сравнению с исходным образцом. Кривые 2, 3 и 4 на рис. 2 соответствуют образцам, которые травилась на 1% растворе HF в течение 50, 90 и 110 с. С увеличением времени травления наблюдается постепенный сдвиг максимума излучения в коротковолновую область спектра. Так, после 50 с травления максимум полосы ФЛ расположен в области 790 нм, а при увеличении времени травления до 90 с он сдвигается почти на 100 нм по сравнению с исходным положением, при этом интенсивность излучения в максимуме возрастает втрое. Дальнейшее увеличение времени травления образцов ( $t > 90$  с) сопровождается продолжающимся сдвигом полос излучения в коротковолновую область спектра. Однако при этом интенсивность излучения начинает понижаться вследствие уменьшения как толщины пленок, так и количества кремния в нанокластерах.

Более подробно зависимость положений максимумов ФЛ в образцах структуры с  $c$ - $nc$ - $Si$  от времени ее трав-

ления представлена на рис. 3, *a* (кривая 1). Полученная зависимость показывает четкое проявление „голубого“ смещения, которое можно связать с уменьшением размера Si-наночастиц, вызванного селективным травлением. В нашем случае уменьшение размеров *c-nc-Si* может происходить следующим образом. В исследованных пористых пленках раствор травителя проникает на всю толщину пленки, растворяя SiO<sub>2</sub> на поверхности структурных колонн и оголяя тем самым *c-nc-Si*. Когда растворение пленки прекращается, то на месте удаленных фрагментов оксидной матрицы на поверхности *c-nc-Si* начинается процесс восстановления оборванных связей кремния, т.е. пассивация их кислородом воздуха, который через поры легко проникает в пленку и образует прежде всего химические связи с атомами кремния, находящимися на внешних монослоях *c-nc-Si*. Вследствие окисления поверхности *c-nc-Si* происходит уменьшение исходного размера кристаллического Si-ядра, что и приводит к „голубому“ смещению его спектра излучения. Природа уменьшения размеров *c-nc-Si*, вызванных селективным травлением, аналогична эффекту старения на воздухе образцов, содержащих нанокремний [14], и отличается от него скоростью протекания этого процесса.



**Рис. 3.** Зависимость спектральных положений максимумов ФЛ (1) и размеров *nc-Si* (2) в образцах пленки *nc-Si-SiO<sub>x</sub>* от времени ее травления; *a* — образец пленки *nc-Si-SiO<sub>x</sub>* с кристаллическими *nc-Si*, *b* — образец пленки *nc-Si-SiO<sub>x</sub>* с аморфными *nc-Si*.



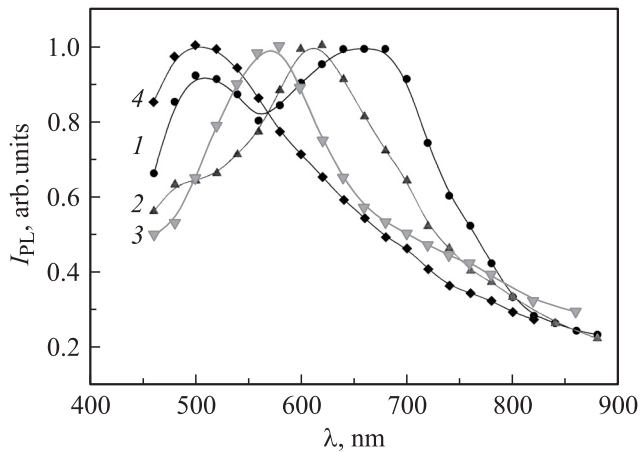
**Рис. 4.** Влияние УФ облучения на интенсивность ФЛ пленки *nc-Si-SiO<sub>x</sub>*, обработанной в 1% растворе HF в течение 70 с. Время УФ облучения, с: 1 — 30, 2 — 60, 3 — 120.

Коротковолновая полоса исчезает сразу после начала процесса травления, что подтверждает предположение о ее природе.

Известно, что в Si-квантовых точках, поверхность которых не покрыта субоксидным слоем, ФЛ отсутствует [14,15]. Она появляется и возрастает по интенсивности, когда на поверхности *nc-Si* образуется слой субоксида кремния [16]. Формирование оксидной пленки кремния можно ускорить, облучая на воздухе протравленный образец УФ светом, что способствует превращению субоксида кремния в оксид [17]. На рис. 4 показан спектр ФЛ образца *c-nc-Si-SiO<sub>x</sub>*, который обрабатывали в 1% растворе HF в течение 70 с, а затем облучали УФ светом ( $\lambda = 337$  нм) в течение 30, 60 и 120 с (кривые 1, 2 и 3 соответственно). После 150 с облучения этот процесс выходит на насыщение.

Исследования ФЛ пленок SiO<sub>x</sub>, осажденных под углом 75° и отожженных при 700°C, показали, что полученные *nc-Si-SiO<sub>x</sub>*-структуры с аморфными *a-nc-Si* кластерами также проявляют эффективную люминесценцию. В их спектрах излучения присутствует основная полоса с максимумом при 660 нм и слабая полоса при 500 нм. Нормированные на максимум интенсивности спектра ФЛ такой структуры показаны на рис. 5. Кривая 1 на этом рисунке соответствует исходному образцу. Интенсивная полоса при 660 нм близка по своему спектральному положению к полосе излучения, которая наблюдается в области 700 нм в пленках, содержащих *a-nc-Si* в оксидной матрице [18].

Закономерности изменения ФЛ в пленках с *a-nc-Si* в результате их травления подобны изменениям в пленках с *c-nc-Si*. Кривые 2, 3 и 4 на рис. 5 соответствуют нормированным спектрам ФЛ структуры с *a-nc-Si*, которые травил в 1% растворе HF в течение 8, 15 и 45 с. Коротковолновая полоса при 500 нм практически полностью исчезает уже после 8 с травления, аналогично коротковолновой полосе в образцах с *c-nc-Si*. По-видимому



**Рис. 5.** Спектры фотолюминесценции  $nc$ - $Si-SiO_x$ -структуры, отожженной при  $700^\circ\text{C}$ , до (кривая 1) и после травления в 1% растворе HF в течение 8, 15 и 45 с (кривые 2, 3 и 4 соответственно).

природа обеих полос одинакова. Длинноволновая полоса при 660 нм с увеличением времени травления сначала увеличивается по интенсивности и при этом меняет свое энергетическое положение в спектре, смещаясь в более коротковолновую область. Зависимость положения максимума этой полосы от времени травления образцов с  $a$ - $nc$ - $Si$  показана на рис. 3, *b* (кривая 1). Наблюдающийся „голубой“ сдвиг можно также объяснить зависимостью энергетического спектра излучения от размеров  $nc$ - $Si$ , которые при травлении уменьшаются. Указанная зависимость предсказывается и теоретическими расчетами в работах [19–22], где показано, что величина энергии излучения аморфных наночастиц, как и кристаллических [23–25], контролируется их размером и сдвигается в коротковолновую область спектра при уменьшении размеров наночастиц.

Пленки с аморфной структурой нанокластеров при одинаковых условиях травления (температуре и концентрации HF) травятся быстрее по сравнению со структурами, содержащими  $c$ - $nc$ - $Si$ , но при этом изменение их спектров ФЛ в результате травления сходно.

Для оценки средних размеров нанокристаллов кремния в наших образцах воспользуемся выражением, полученным в [23], которое описывает зависимость между положением максимума полосы ФЛ  $E_{pl}$  (в эВ) и размером наночастицы  $d$  (в нм):  $E_{pl} = E_b + 3.73/d^{1.39}$ , где  $E_b$  — ширина запрещенной зоны объемного кремния ( $E_b = 1.17$  эВ). Для аналогичной оценки среднего размера наночастицы в аморфном состоянии нами использованы результаты работы [21], в которой приведена теоретически полученная зависимость энергии излучения аморфных наночастиц кремния от их размеров. Вычисленные из этих соотношений зависимости размеров  $c$ - $nc$ - $Si$  и  $a$ - $nc$ - $Si$  от времени травления исходных структур показаны кривыми 2 на рис. 3, *a* и 3, *b* соответственно. В обоих случаях с увеличением времени травления происходит монотонное уменьшение размеров

$nc$ - $Si$ . Так, максимум излучения структур  $c$ - $nc$ - $Si-SiO_x$  после травления сдвигается в коротковолновую область спектра на 0.39 эВ, что соответствует уменьшению среднего размера  $c$ - $nc$ - $Si$  от 6.12 до 3.36 нм, а смещение максимума ФЛ  $a$ - $nc$ - $Si-SiO_x$  составляет 0.57 эВ и размер  $a$ - $nc$ - $Si$  изменяется от 2.73 до 1.64 нм.

Полученные результаты показывают, что селективное травление матрицы в  $nc$ - $Si-SiO_x$ -структурах сопровождается значительным изменением их спектров излучения. Эволюцию полос излучения можно связать с уменьшением размеров ( $nc$ - $Si$ ) вследствие травления и с проявлением эффекта квантового ограничения носителей в наномерных структурах.

## 4. Заключение

В работе впервые изучено влияние селективного травления оксидной матрицы на спектры излучения пористых  $nc$ - $Si-SiO_x$ -структур, в которых нанокластеры  $nc$ - $Si$  находятся в аморфном либо в кристаллическом состоянии. Обнаружено увеличение интенсивности и смещение максимумов фотолюминесценции в коротковолновую область спектра (на 0.57 эВ для аморфных и на 0.39 эВ для кристаллических  $nc$ - $Si$ ), которое связывается с уменьшением размеров  $nc$ - $Si$  в результате травления в 1% растворе HF. Таким образом, селективное травление пористых оксидных слоев, содержащих нанокластеры кремния, является эффективным методом, который позволяет увеличивать интенсивность ФЛ этих структур и изменять спектральный состав излучения в широком спектральном интервале.

## Список литературы

- [1] M. Molinary, 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. Shepeliavyi, V.A. Dan'ko. J. Optoelectron. Adv. Mater., **7** (3), 1231 (2005).
- [7] И.З. Индутный, И.Ю. Майданчук, В.И. Минько, П.Е. Шепелявый, В.А. Данько. ФТП, **41** (10), 1265 (2007).
- [8] I.Z. Indutnyy, V.S. Lysenko, I.Yu. Maidanchuk, V.I. Min'ko, A.N. Nazarov, A.S. Tkachenko, P.E. Shepeliavyi, V.A. Dan'ko. Semicond. Phys., Quant. Electron. Optoelectron., **9** (1), 9 (2006).

- [9] В.А. Данько, И.З. Индутный, И.Ю. Майданчук, В.И. Минько, П.Е. Шепелявый. Оптоэлектрон. полупроводн. техн., **41**, 92 (2006).
- [10] В.А. Данько, И.З. Индутный, И.Ю. Майданчук, В.И. Минько, П.Е. Шепелявый, В.А. Юхимчук. Оптоэлектрон. и полупроводн. техн., **39**, 65 (2004).
- [11] С.В. Свечников, Э.В. Каганович. Оптоэлектрон. и полупроводн. техн., **39**, 5 (2004).
- [12] П.К. Каширова, Б.В. Каменев, Е.А. Константинова, А.И. Ефимова, А.В. Павликов, В.Ю. Тимошенко. УФН, **168**, 577 (1998).
- [13] I.Z. Indutnyi, K.V. Michailovska, V.I. Min'ko, P.E. Shepelyavyi. Semicond. Phys., Quant. Electron. Optoelectron., **12** (2), 105 (2009).
- [14] G. Faraci, S. Gibilisco, A.R. Rennisi, G. Franzo, S.La Rosa, L. Lozzi. Phys. Rev. B, **78**, 245 425 (2008).
- [15] G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, F. Huisken, B. Kohn, V. Pallard. Phys. Rev. B, **62**, 15 942 (2000).
- [16] Xiaoming Wen, Lap Van Dao, Peter Hannaford. J. Phys. D: Appl. Phys., **40**, 3573 (2007).
- [17] A.R. Brodford, G. Hass, M. McFarland. Appl. Optics, **4** (8), 971 (1965).
- [18] M. Wang, D. Yang, D. Li, Z. Yuan, D. Que. J. Appl. Phys., **101**, 103 504 (2007).
- [19] K. Nishio, J. Koga. Phys. Rev. B, **67**, 195 304 (2004).
- [20] Y. Kanemitsu. J. Luminesc., **100**, 209 (2002).
- [21] K. Nishio, J. Koga, T. Yamaguchi, F. Yonezawa. Phys. Rev. B, **67**, 195 303 (2003).
- [22] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo. Phys. Rev. Lett., **78**, 3161 (1997).
- [23] C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo. Phys. Rev. B, **48**, 11 024 (1993).
- [24] L.W. Wang, A. Zunger. J. Phys. Chem., **98**, 2158 (1994).
- [25] T. Takagahara, K. Takeda. Phys. Rev. B, **46**, 15 578 (1992).

Редактор Л.В. Беляков

## Visible photoluminescence of selective etched porous $nc$ -Si-SiO<sub>x</sub> structures

*I.Z. Indutnyi, E.V. Michailovska, P.E. Shepeliavyi, V.A. Dan'ko*

Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
03028 Kyiv, Ukraine

**Abstract** Effect of selective etching on the photoluminescence of porous  $nc$ -Si-SiO<sub>x</sub> structures. In initial samples at a room temperature the intensive photoluminescence peaks with maxima at 840 and 660 nm are observed. These peaks are explained in terms of radiating recombination of free (or bound in excitons) carriers which are excited in  $nc$ -Si. As a result of selective etching of  $nc$ -Si-SiO<sub>x</sub> structures in 1% solution of HF these peaks exhibit strong blueshift with an increase of etching time. It is expected that evolution of spectra is caused by decreasing of  $nc$ -Si sizes in consequence of the oxide etching and oxidizing of  $nc$ -Si. The obtained results show, that by the selective etching of oxide matrix it is possible to control the photoluminescence spectrum of porous  $nc$ -Si-SiO<sub>x</sub> structures.