

В.А. Сминтина, О.А. Кулініч, М.А. Глауберман, О.В. Свірідова,
І.О. Марчук, І.Р. Яцунський

Роль пластичної деформації у формуванні наноструктурованого кремнію. Фотолюмінісцентні властивості наноструктурованого кремнію

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова. Фізичний факультет, кафедра експериментальної фізики.
Вул. Пастера, 42, Одеса, 65082, Україна, тел. 8-048-723-62-34, e-mail: sviridova@onu.edu.ua

У роботі показана роль пластичної деформації в процесі отримання шарів наноструктурованого кремнію. Процес отримання наноструктурованого кремнію полягає в тому, що на поверхні кремнієвої пластини вирощуються шари окислу кремнію різної товщини з подальшим їх видаленням і обробкою в хімічних травниках до появи бездефектного острівкового кремнію, що має фотолюмінісцентні властивості, притаманні нанокремнію. Приведені спектри інтенсивності фотолюмінісценції нанокремнію для різної товщини вирощеного оксиду кремнію. Обговорюються різні механізми зсуву максимуму інтенсивності спектру фотолюмінісценції в короткохвильову область спектру.

Ключові слова: наноструктурований кремній, фотолюмінісценція, хімічне виборче травлення

Стаття постуила до редакції 15.01.2010; прийнята до друку 15.12.2010.

Вступ

Дослідження фотолюмінісцентних властивостей поверхневих шарів пористого (наноструктурованого) кремнію приводить до спостережуваної фотолюмінісценції (ФЛ) у видимій області спектру [1, 2], що дозволило створити на їх основі електролюмінісцентні джерела випромінювання. Проведені подальші дослідження не дозволяють вважати природу ФЛ остаточно встановленою, проте, багато ознак свідчать на користь квантово-рекомбінаційної моделі [3].

Вважається, що шари пористого (наноструктурованого) кремнію можна отримувати за допомогою електрохімічного і/або хімічного виборчого травлення (ВТ) з попередньою обробкою потужним лазерним випромінюванням (лазерною модифікацією поверхні з метою отримання розвиненої дефектної структури) [4]. У зв'язку з цим, викликають цікавість подальші дослідження щодо пошуку нових способів отримання наноструктурованого кремнію із заданою структурою.

Добре відомо, що інтенсивність хімічного травлення залежить від наявності початкової дефектної структури, попередньої обробки і типу (орієнтації) поверхні. У роботі [5] для отримання

розвиненої періодичної структури наноструктурованого кремнію запропонований метод, заснований на вирощуванні шару термічного оксиду різної товщини з подальшим його травленням і обробкою хімічними ВТ Секко і Сиртля [6, 7]. У основу методу покладена ідея використання термічного оксидування для отримання оксидів кремнію різної товщини, що призводить до виникнення сіток дислокацій з різним періодом і утворення острівців бездефектного наноструктурованого кристалічного кремнію різних розмірів.

Метою представленої роботи є дослідження нової методики отримання наноструктурованого кремнію, заснованої на використанні попередньої хімічної обробки в суміші Каро і перекисноаміачному розчині приповерхневих шарів кремнію після видалення оксиду і перед обробкою у ВТ Секко і Сиртля, а, також, дослідження спектрів фотолюмінісценції, отриманих після дії на наноструктурований кремній лазерним випромінюванням з довжиною хвилі $\lambda = 337$ нм при різній товщині вирощеного оксиду.

I. Об'єкти, методика досліджень і використане устаткування.

Об'єктами досліджень були пластини кремнію марки КДБ 10 (111) і КДБ 10 (100). Для отримання оксиду кремнію пластини кремнію окислювалися в атмосфері сухого кисню при температурі 1150 °С (товщина оксидів складала від 0,1 до 1,5 мкм) з подальшим травленням оксиду в розчині HF із попередньою обробкою поверхні кремнію в суміші Каро і перекисноаміачному розчині [8], а далі – у ВТ Секко (поверхня 100) і Сиртля (поверхня 111). Застосування попередньої обробки в суміші Каро і перекисноаміачному розчині перед ВТ дозволило підвищити ефективність ВТ, оскільки додаткове окислення поверхні кремнію сприяє ослабленню Si-Si зв'язків.

Для досліджень поверхні кремнію після хімічних обробок використані наступні методи і устаткування:

- растрова електронна мікроскопія поверхні (РЕМП), електронний скануючий мікроскоп - аналізатор `Cam Scan`-4 D з системою енергетичного дисперсійного аналізатора `Link- 860`;
- Оже-електронна спектроскопія (ЕОС), спектрометр LAS-3000 фірми `Riber`);
- оптичні методи досліджень за допомогою мікроскопа металографії ММР- 2Р.

Амплітудний спектр ФЛ вимірювали за допомогою спектрометра ДФС з фотопомножувачем ФЕП в режимі стробування і підрахунку фотонів після пошарового ВТ при опромінуванні лазером з довжиною хвилі 337 нм, тривалістю імпульсів 10 нс, частоти повторення 50 Гц і середньою потужністю 10 мВт.

II. Отримані результати та їх обговорення

Як зазначено вище, ефективність ВТ залежить від багатьох чинників, зокрема, від наявності дефектів в початковому кремнії. На перших двох рисунках представлені електронні зображення скупчення дефектів дислокаційного типу (рис. 1) і точкових дефектів петлевого типу (рис. 2), що мають домішкову або вакансійну природу, отримані при дослідженні поверхні початкового кремнію (111) після обробки в суміші Каро і перекисноаміачному розчині з подальшою обробкою ВТ протягом 3 хвилин. В деяких випадках спостерігалася поява дефектів шаруватої недосконалісті з преципітованими домішкою дефектами упаковки в центрі (рис. 3). Рентгенівський аналіз дозволив встановити, що цією домішкою є солі калію (KCl).

Рентгенівський аналіз шарів кремнію безпосередньо під оксидом кремнію дозволив встановити наявність шарів кремнію з сильно розупорядкованою структурою. Спроби розглянути ці шари за допомогою електронного мікроскопу ні до

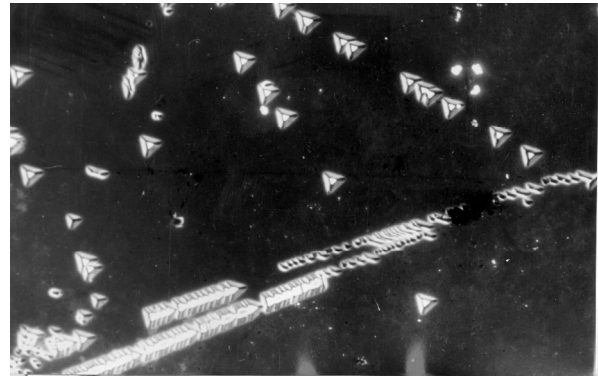


Рис. 1. Електронне зображення скупчення дислокацій.



Рис. 2. Електронне зображення дефектів петлевого типу

чого не призвели, оскільки унаслідок сильного розсіяння поверхні кремнію сильно заряджалась і не було можливості отримати пучок відображених електронів. При обробці цієї поверхні в суміші Каро, перекисноаміачному розчині і ВТ Сиртля протягом 5 хвилин спостерігалась поява сіток дислокацій з періодом, залежним від товщини вирощеного оксиду, які склалися з 60° дислокацій (рис. 4). Рентгенівський аналіз дозволив встановити, що сітки дислокацій декоровані оксидами типу SiO_x і киснем. Для видалення оксиду сітки дислокацій протравлювали в HF протягом 3 хвилин. В результаті цього, спостерігалася поява періодичної острівкової структури, що складається з областей бездефектного кремнію за розмірами близько 6 - 8 нм. Вимірювання спектрів ФЛ проводили вищеописаним методом в режимі детектування максимальних значень і реєстрації спектрів релаксації. На рис. 5 приведені спектри максимальних значень інтенсивності ФЛ і спектри релаксації для різної товщини вирощених оксидів. Добре спостерігається тенденція зростання інтенсивності і зсуву максимуму в більш короткохвильову область при збільшенні товщини

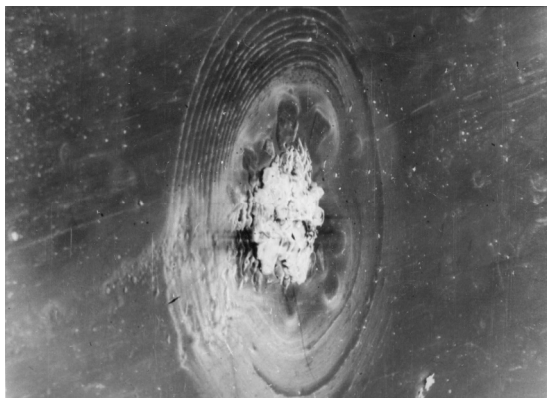


Рис. 3. Електронне зображення дефектів шаруваті недосконалісті з преципітованою домішкою.

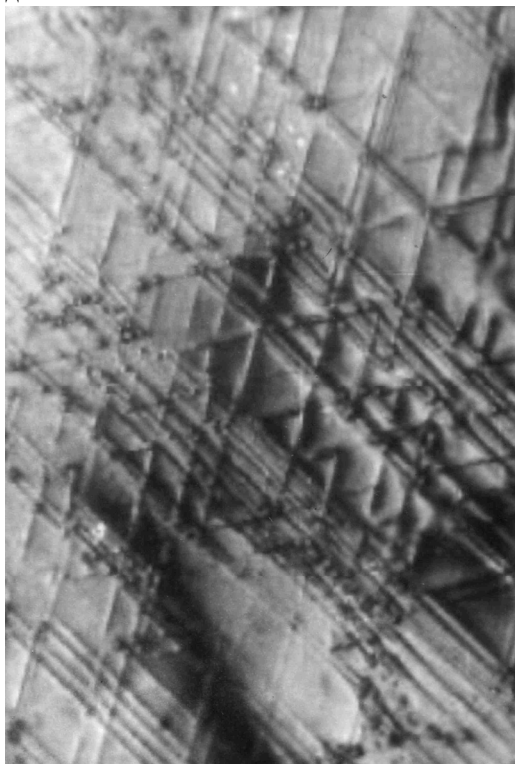


Рис. 4. Електронне зображення дислокаційних сіток.

оксидів до 1,5 мкм. В області 0,5 мкм - 0,6 мкм спостерігається зміна амплітудного спектру, напевно, за рахунок збільшення внеску короткочасової компоненти при збільшенні товщини оксиду кремнію. Спостережувані спектри релаксації характеризуються приблизно одним часом релаксації $\tau \sim 18$ нс, причому, цей час характерний для більшої частини спектрального діапазону. Спостережуваний час релаксації не залежить від інтенсивності лазерного збудження в широкому діапазоні енергій. При цьому, спостерігалася поява повільної компоненти часу релаксації в короткохвильовому спектральному діапазоні, зазвичай пов'язана з

наявністю оксидів типа SiO_x і тунельно - рекомбінаційних процесів за їх участю.

Якщо порівнювати спектри ФЛ для нашого випадку отримання наноструктурованого кремнію із спектрами, отриманими за допомогою електрохімічного травлення [9], можна відмітити, що в нашому випадку максимум спектру зсувається в більш короткохвильову область $\sim 0,4$ мкм, а відношення амплітуд «фіолетової» і «червоної» смуг більш ніж в 2,5 разу перевищує спостережуване в [9]. Цей факт можна пояснити тим, що в процесі оксидування механічні напруги і їх релаксації збільшуються із збільшенням товщини оксидів, що призводить до зсуву максимуму розподілу розмірів областей бездефектного кремнію у бік зменшення їх розмірів і до збільшення ефективної площі поверхні пористого кремнію. Крім того, відповідно до

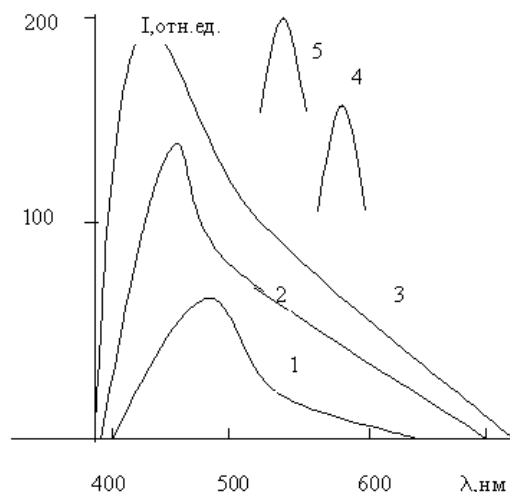


Рис. 5. Спектри фотолумінесценції, отримані після опромінювання області дислокаційних сіток (1, 2, 3 – амплітудні, 4, 5 – релаксаційні): 1 – для товщини оксиду 0,1 мкм, 2 – для товщини оксиду 1 мкм, 3 – для товщини оксиду 1,5 мкм.

квантово-розмірної моделі, зменшення розмірів острівців пористого кремнію призведе до збільшення квантового зазору між квантовими рівнями і зсуву фіолетової смуги в більш короткохвильову область. Можливі механізми виявленого ефекту пов'язані з близнюковою рекомбінацією (але не екситонною, оскільки для неї характерні часи більше 100 нс [10]) в області сильного спотворення кристалічної решітки у присутності сильних вбудованих електричних полів. Акт випромінювальної рекомбінації в кристалах близько 6 – 8 нм повинен відбуватися за часи менше 10 - 12 секунд, тобто практично миттєво, якщо врахувати, що довжина вільного пробігу в кремнії при температурі 293 К досягає 130 нм. Таким чином, найбільш вірогідним механізмом є механізм рекомбінації фотоносіїв на відстанях, рівних борівському радіусу.

Запропонований в даній роботі метод формування наноструктурованого кремнію, який

утворюється в результаті дії механізму пластичної деформації, має ряд переваг перед іншими методами, оскільки дозволяє отримувати наноструктурований кремній в єдиному циклі виготовлення приладів з окисною ізоляцією, а, також, дозволяє отримувати наноструктурований кремній із заданою топологією, варіюючи такі параметри як товщина вирощеного оксиду кремнію і час хімічних обробок.

Сминтина В.А. – доктор фізико-математичних наук, професор, академік, ректор Одеського національного університету імені І.І. Мечникова (ОНУ імені І.І. Мечникова), завідувач кафедри експериментальної фізики фізичного факультету ОНУ імені І.І. Мечникова;

Кулініч О.А. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Учбово-науково-виробничого центру при ОНУ імені І.І. Мечникова;

Глауберман М.А. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, директор Учбово-науково-виробничого центру при ОНУ імені І.І. Мечникова;

Свірідова О.В. – науковий співробітник НДЛ - 3 кафедри експериментальної фізики ОНУ імені І.І. Мечникова;

Марчук І.О. – аспірант кафедри експериментальної фізики ОНУ імені І.І. Мечникова;

Яцунський І.Р. – старший викладач кафедри експериментальної фізики ОНУ імені І.І. Мечникова.

- [1] L.T. Canham. Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers // *Appl. Phys. Lett.*, **57** (10), pp. 1046-1048 (1990).
- [2] A.G. Gullis, L.T. Canham, P.D.G. Calcott. The structural and luminescence properties of porous silicon // *J. Appl. Phys.*, **82** (3), pp. 909-965 (1997).
- [3] Chin-Yu Yeh, S.B. Zhang, A. Zunger. Identity of the light-emitting states in porous silicon wires // *Appl. Phys. Lett.*, **63** (25), pp. 3455-3459 (1993).
- [4] Е.Ф. Венгер, Р.Ю. Голиней, Л.О. Матвеева // *Оптоэлектронная и полупроводниковая техника*, (36), сс. 199-203 (2001).
- [5] О.А. Кулинич, М.А. Глауберман, Н.Н. Садова. Исследование приповерхностных слоёв кремния в структурах SiO₂ – Si // *Известия высших учебных заведений. Физика*, (10), сс. 63-66 (2003).
- [6] E. Sirtle, A. Adler, Chromsaure-FIUssaure als spezifisches System zur Atzgrubenentwicklung auf Silizium // *Z. Metallk.*, **52** (8), pp. 529-531 (1961).
- [7] Secco d'Aragona, F. Dislocation etch for (100) planes in silicon // *J. Electrochem. Soc.*, **119** (7), pp. 948-951 (1972).
- [8] О.А. Кулинич, А.А. Лисовская, Н.Н. Садова. О повышении выявляющей способности избирательного травления монокристаллов кремния // *УФЖ*, **35** (11), стр. 1691-1695 (1990).
- [9] А.В. Андрианов, Д.И. Ковалев, В.Б. Шуман, И.Д. Ярошецкий. Короткоживущая зеленая полоса и временная эволюция спектра фотолюминесценции пористого кремния // *Письма в ЖЭТФ*, **56** (5), сс. 242-245 (1992).
- [10] М.С. Бреслер, И.Н. Ясиевич. Физические свойства и фотолюминесценция пористого кремния // *ФТП*, **27** (5), сс. 871-883 (1989).

V.A. Smyntyna, O.A. Kulinich, M.A. Glauberman, O.V. Sviridova, I.O. Marchuk,
I.R. Yatsunskiy

A Role of Plastic Deformation in Formation of Nanostructured Silicon. Photoluminescent Properties of Nanostructured Silicon

*I. I. Mechnikov Odessa National University. Physical faculty, department of experimental physics.
Pastera str., 42, Odessa, 65082, Ukraine, tel. 8-048-723-62-34, sviridova@onu.edu.ua*

Presented work shows a role of plastic deformation in the course of nanostructured silicon layers reception. Nanostructured silicon reception process consists of growing of silicon oxide layers of a various thickness on a surface of silicon plate with their subsequent removal and processing in chemical etchants until occurrence of faultless island silicon, possessing photoluminescent properties, inherent nanosilicon. Spectra of photoluminescence intensity of nanosilicon for various thickness of grown up silicon oxide are given. Various mechanisms of photoluminescence intensity spectrum maximum displacement into a short-wave spectrum area are discussed.