

Усиление фотолюминесценции структур с нанокристаллическим кремнием, стимулированное низкодозовым γ -облучением

© И.П. Лисовский[¶], И.З. Индутный, М.В. Муравская, В.В. Войтович*, Е.Г. Гуле, П.Е. Шепелявый

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

* Институт физики Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

(Получена 20 июня 2007 г. Принята к печати 12 октября 2007 г.)

Проведено исследование спектров инфракрасного поглощения и фотолюминесценции тонкопленочных структур nc -Si/SiO₂ с нанокристаллическим кремнием (nc -Si), подвергнутых ионизирующему облучению (⁶⁰Co) в диапазоне доз 10⁴–10⁷ рад. Впервые показано, что малые дозы облучения ($5 \cdot 10^4 < D < 10^5$ рад) приводят к заметному (до 40%) росту интенсивности полосы фотолюминесценции при 1.33 эВ. Инфракрасные спектры свидетельствуют об отсутствии изменения состава и структуры наноконкомпозита. Обнаруженный эффект объяснен структурным упорядочением границы раздела нанокристалл–матрица, стимулированным низкодозовым облучением, т.е. устранением дефектов (рекомбинационных центров) на границах раздела nc -Si–SiO₂ и вследствие этого усилением излучательного канала рекомбинации.

PACS: 61.80.Ed, 78.55.Ap, 78.67.Bf, 78.67.Hc

1. Введение

Тонкопленочные композиты, которые содержат нанокристаллы Si (nc -Si) в диэлектрической матрице, (как правило, это композиты nc -Si/SiO₂) привлекли внимание многих исследователей как перспективные светоизлучающие структуры, совместимые с современной кремниевой технологией. Поэтому в настоящее время прилагаются значительные усилия к расширению спектрального диапазона [1,2] и увеличению интенсивности излучаемого такими наноконкомпозитами света [3,4]. В последнем случае, как известно, эффективными оказываются термообработки в водород- [3] и кислородсодержащих [4] средах, воздействие ультрафиолетовым излучением высокой интенсивности [5]. В настоящей работе впервые показано, что облучение малыми дозами ионизирующей радиации также способно приводить к заметному возрастанию интенсивности полосы фотолюминесценции (ФЛ) структур nc -Si/SiO₂.

2. Методика эксперимента

Структуры nc -Si/SiO₂ получались путем отжига в атмосфере Ar (1100°C, 15 мин) пленок SiO_x, нанесенных на полированные с двух сторон кремниевые подложки методом термического испарения порошка SiO (производство фирмы Seгаc Inc., чистота 99.9%) в вакууме при остаточном давлении $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Температура подложки в процессе осаждения составляла 150°C. Толщина пленок (d) контролировалась *in situ* методом кварцевого осциллятора, а после напыления измерялась микроинтерферометром МИИ-4. Для исследованных пленок она составляла 450 нм.

В дальнейшем образцы подвергались γ -облучению (⁶⁰Co) в диапазоне доз 10⁴–10⁷ рад при интенсивности облучения 36.77 рад · с⁻¹.

Спектры инфракрасного (ИК) пропускания измерялись в диапазоне 800–1400 см⁻¹ с использованием автоматизированного спектрометра ИКС-25М. В качестве образца сравнения использовалась кремниевая подложка без оксидной пленки. В указанном диапазоне расположена полоса поглощения на асимметричных валентных колебаниях атомов мостикового кислорода (положение максимума в пределах 1000–1100 см⁻¹). Указанная полоса раскладывалась на гауссовы профили, основные характеристики которых (положение и интенсивности пиков) анализировались в рамках модели случайной связи. Цель анализа — определение структурного состояния атомов мостикового кислорода в диэлектрической матрице наноконкомпозита в соответствии с подходом, предложенным ранее [6,7]. Точность разложения характеризовалась среднеквадратичным отклонением суммы гауссианов от экспериментальной кривой. В наших экспериментах это отклонение не превышало 10⁻².

Спектры фотолюминесценции измерялись в спектральном диапазоне 750–1150 нм при возбуждении излучением второй гармоники неодимового лазера (длина волны $\lambda = 532$ нм). Мощность излучения составляла 37 мВт. Для регистрации сигнала фотолюминесценции использовались монохроматор МДР-23 и охлаждаемые жидким азотом фотоприемник ФЭУ-62. Приводимые спектры скорректированы с учетом спектральной чувствительности установки.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны спектры пропускания исследованных структур. Видно, что отжиг исходных образцов, как и ожидалось, приводит к существенному изменению

[¶] E-mail: lisovsky@isp.kiev.ua

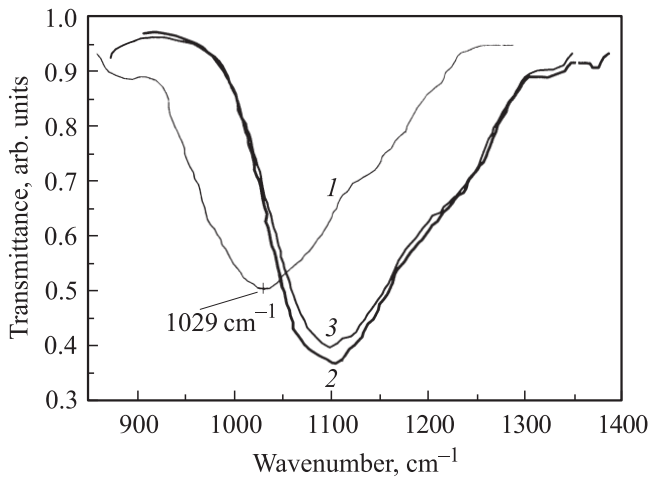


Рис. 1. Спектры ИК пропускания: 1 — свеженанесенная пленка SiO_x , 2 — отжиг при 1100°C в течение 15 мин, 3 — отжиг и облучение (доза облучения $2 \cdot 10^4$ рад).

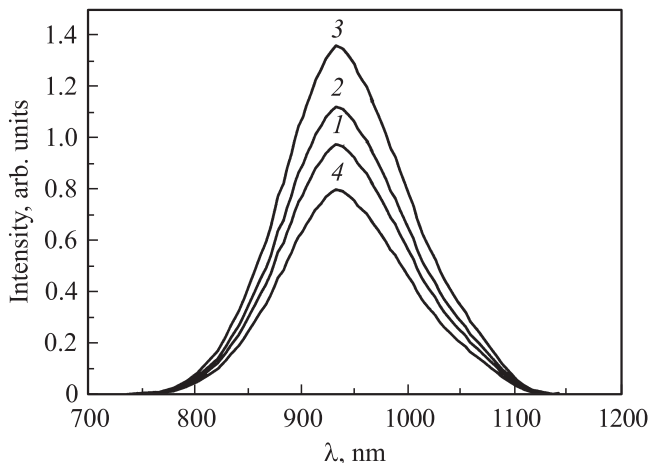


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции отожженного необлученного образца (1) и образцов, облученных дозами 10^4 (2), $2 \cdot 10^4$ (3) и 10^7 рад (4).

положения, площади и формы полосы пропускания: в частности, в результате отжига ее минимум сместился с 1029 до 1097 см^{-1} , площадь увеличилась на 76%. Отмеченные факты свидетельствуют о том, что отжиг приводит к существенному изменению стехиометрии пленки и росту концентрации атомов мостикового кислорода. Принципиально изменился и состав гауссовых профилей: в области поперечных оптических (ТО) колебаний вместо четырех составляющих 995 , 1034 , 1067 и 1095 см^{-1} , характерных для фазы SiO_x [7,8], появились только два профиля — 1057 и 1095 см^{-1} , характерные для диоксида кремния [6,9]. Отмеченные факты свидетельствуют, что отжиг приводит к полному разложению фазы SiO_x на смесь фаз SiO_2 и Si вследствие термостимулированных структурно-фазовых превращений [10].

Фаза кремния находится в виде встроенных в матрицу SiO_2 нанокристаллов, о чем свидетельствует по-

явление интенсивной полосы фотолюминесценции (положение пика 930 нм) в спектрах отожженных пленок (рис. 2). Размеры включений $nc\text{-Si}$ в аналогичных образцах измерялись нами ранее [11] с использованием электронной микроскопии высокого разрешения и для пленок, отжигавшихся при несколько меньшей температуре (1000°C), составляли $\sim 3\text{ нм}$.

Последующее облучение не приводило к изменению спектров пропускания (см. рис. 1). Таким образом, ионизирующее облучение в области доз $10^4\text{--}10^7$ рад не вызывает изменений состава и структуры оксидной матрицы исследованных нанокристаллических пленок.

В то же время радиационная обработка заметно влияла на фотолюминесценцию нанокристаллических структур (рис. 2): при малых дозах облучения заметен рост интенсивности ФЛ до 40%. При этом положение, полуширина и форма полосы ФЛ не изменяются, т.е. радиация не изменяла ни размеров нанокристаллов, ни разброса этих размеров.

На рис. 3 представлена дозовая зависимость интенсивности полосы ФЛ. Видно, что представленная кривая немонотонна: вначале (до дозы $6 \cdot 10^3$ рад) не наблюдается изменений интенсивности ФЛ, которая затем начинает расти (максимальное изменение при дозе $2 \cdot 10^4$ рад) и, наконец, в области $10^5\text{--}10^7$ рад, напротив, уменьшается, становясь меньше исходной уже при дозе $2 \cdot 10^5$ рад.

Рост интенсивности ФЛ при низкодозовом облучении нанокристаллических структур $nc\text{-Si/SiO}_2$, впервые наблюдаемый в настоящей работе, в принципе может объясняться либо возрастанием концентрации излучающих нанокристаллов кремния, либо относительным усилением излучательного канала рекомбинации в результате облучения. В нашем случае γ -облучение не вызывало ни изменения размеров нанокристаллов, ни дальнейшего фазового разделения в окисле, которое могло бы повлечь дополнительное (по сравнению с отжигом) появление нанокристаллов. Следовательно,

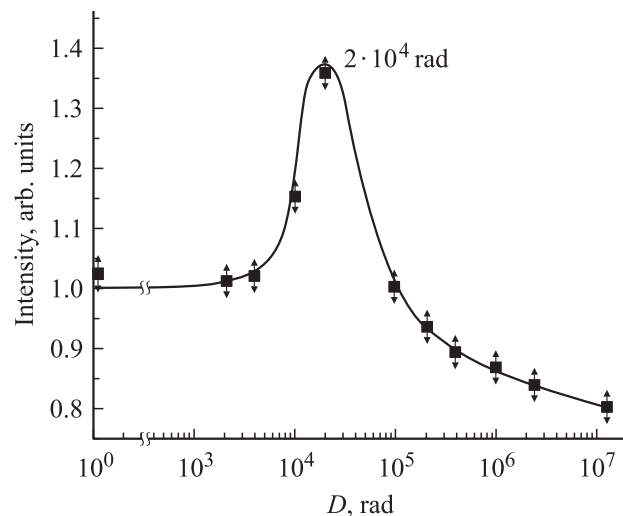


Рис. 3. Дозовая зависимость интенсивности фотолюминесценции.

природа данного эффекта, скорее всего, связана с изменением рекомбинационных характеристик системы нанокристалл/матрица.

Экспериментальные данные по влиянию на фотolumинесценцию структур nc -Si/SiO₂ обработок в водород- и кислородсодержащих средах [1–4] свидетельствуют о том, что безызлучательный канал рекомбинации в таких структурах обусловлен в основном так называемыми P_b -центрами. Так, в работе [3] была показана обратная корреляция между интенсивностью ФЛ и концентрацией P_b -центров (последняя отслеживалась по сигналу электронного парамагнитного резонанса). P_b -центры — это оборванные связи кремния, которые достаточно хорошо „залечиваются“ атомами водорода. Именно пассивация оборванных связей кремния на границе nc -Si–SiO₂ атомами водорода либо их доокисление и приводят к уменьшению концентрации данного вида дефектов и, как следствие, к ослаблению безызлучательного канала рекомбинации, т. е. к увеличению светимости нанокристаллов.

В нашем случае радиация, напротив, должна была бы увеличивать концентрацию рекомбинационно-активных центров на границах раздела nc -Si–SiO₂. Действительно, эффекты радиационно-стимулированного нарушения границы раздела Si–SiO₂ в планарных системах кремний–окисел (рост плотности быстрых поверхностных состояний, обусловленных ненасыщенными связями кремния [12]) хорошо известны и интенсивно изучались три десятилетия назад. Наблюдавшееся нами уменьшение интенсивности ФЛ в результате облучения (при дозах 10^5 – 10^7 рад), по-видимому, и связано с подобными эффектами радиационного дефектообразования.

Положительная роль радиации в случае планарных систем кремний–окисел проявлялась только при проведении радиационно-термических обработок [13]. Однако в этом случае уменьшение плотности рекомбинационных центров на границе раздела Si–SiO₂ требовало термического отжига (при температурах 250°C и выше) предварительно облученных структур металл–окисел–полупроводник.

С другой стороны, эффекты радиационно-стимулированного упорядочения при малых дозах ионизирующей радиации хорошо известны и достаточно интенсивно исследовались в ряде работ для случая прямозонных полярных полупроводников A^{III}B^V и слоистых систем на их основе (см., например, обзор [14]). В частности, γ -облучение образцов GaAs дозой $5 \cdot 10^5$ рад приводило к существенному (до 2 раз) повышению интенсивности полос фотolumинесценции при 1.49 и 1.51 эВ [14]. Интересно отметить, что явление радиационного упорядочения было наиболее ярко выражено на границах раздела этих полупроводников и в контакте их с металлами и диэлектриками, т. е. усиливается поверхностью.

Отметим, что и в нашем случае изменение оптических свойств нанокристаллических структур происходило при дозах, которые влияют на границу раздела Si–SiO₂ и существенно (на порядки величины)

ниже пороговой дозы для объема кристаллов кремния ($\sim 10^8$ – 10^9 рад) [15]. Это обстоятельство позволяет предположить, что обнаруженный в настоящей работе эффект обусловлен стимулированным радиацией изменением структуры именно на границах раздела nc -Si–SiO₂, т. е. структурным упорядочением границы раздела нанокристалл–матрица. Подобное упорядочение может заключаться в устранении дефектов (в частности оборванных связей кремния), которые являются безызлучательными рекомбинационными центрами. В результате происходит усиление излучательного канала рекомбинации.

Отметим, что облучение не вызывало заметного нагрева образцов — их температура не превышала 30°C. Ионизация радиацией атмосферы при таких температурах не должна влиять на дефектно-структурное состояние окисла или границы раздела окисел–кремний [16]. К тому же обнаруженный эффект наблюдался и на нанокристаллических структурах nc -Si/SiO₂, полученных другими методами (лазерной абляцией, отжигом пленок SiO_x, нанесенных методом CVD [17]), причем степень изменения интенсивности ФЛ существенно зависела от технологии получения структур. Таким образом, механизм устранения дефектов на границах раздела nc -Si–SiO₂ в результате низкодозового облучения имеет, скорее всего, чисто радиационную природу.

4. Заключение

Установлено, что облучение малыми дозами ($5 \cdot 10^4 < D < 10^5$ рад) нанокристаллических структур nc -Si/SiO₂ приводит к заметному (до 40%) росту интенсивности полосы фотolumинесценции. В то же время радиация не влияет на состав и структуру оксидной матрицы, а также на размеры нанокристаллических включений кремния, т. е. не приводит к увеличению концентрации нанокристаллов. Отмеченный эффект объяснен радиационно-стимулированным упорядочением границ раздела нанокристалл–матрица, ранее известным для прямозонных полупроводников (типа A^{III}B^V) и структур на их основе. В результате такого упорядочения снижается концентрация безызлучательных рекомбинационных центров и, следовательно, возрастает светимость нанокристаллов. При высоких дозах облучения интенсивность фотolumинесценции уменьшается ниже исходной, что, по-видимому, связано с интенсивной генерацией поверхностных радиационных дефектов в системе nc -Si/SiO₂.

Список литературы

- [1] B. Garrido Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodriguez, R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie. J. Appl. Phys., **91**, 798 (2002).
- [2] M. Lopez, B. Garrido, C. Garcia, P. Pellegrino, A. Perez-Rodriguez. Appl. Phys. Lett., **80**, 1637 (2002).
- [3] K. Sato, K. Hirakuri. J. Appl. Phys., **97**, 104326 (2005).

- [4] I.Z. Indutnyy, V.S. Lusenko, I.Yu. Maidanchuk, V.I. Min'ko, A.N. Nazarov, A.S. Tkachenko, P.E. Shepelyavyi, V.A. Dan'ko. *Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron.*, **9**, 9 (2006).
- [5] D. Cha, J.H. Shin, I.-H. Song, M.-K. Han. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1287 (2004).
- [6] I.P. Lisovskii, V.G. Litovchenko, V.G. Lozinskii, G.I. Steblovskii. *Thin Sol. Films*, **213**, 164 (1992).
- [7] I.P. Lisovskii, V.G. Litovchenko, V.G. Lozinskii, S.I. Frolov, H. Flietner, W. Fussel, E.G. Schmidt. *J. Non-Cryst. Sol.*, **187**, 91 (1995).
- [8] G. Perez, J.M. Sanz. *Thin Sol. Films*, **416**, 24 (2002).
- [9] I.W. Boyd. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 418 (1987).
- [10] 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**, 98 (2003).
- [11] A. Szekeres, T. Nikolova, A. Peneva, A. Cziraki, Gy.J. Kovacs, I. Lisovsky, D. Mazunov, I. Indutnyy, P. Shepeliavyi. *Mater. Sci. Eng. B*, **124–125**, 504 (2005).
- [12] C.T. Sah. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-23**, 1563 (1976).
- [13] N.L. Dmitruk, V.G. Litovchenko, V.Ya. Kiblik. *Cryst. Lattice Defects Amorphous Mater.*, **13**, 381 (1986).
- [14] Н.Л. Дмитрук. В кн.: *Фундаментальные вопросы ионной имплантации* (Алма-Ата, Наука, 1987) с. 60.
- [15] В.С. Вавилов, Н.А. Ухин. *Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах* (М., Атомиздат, 1969).
- [16] I.P. Lisovsky, V.G. Litovchenko, R.O. Litvinov. *Phys. Status Solidi A*, **53**, 253 (1979).
- [17] I.P. Lisovsky, V.G. Litovchenko, A.A. Evtukh, M.V. Muravska, V.V. Voitovych, E.G. Manojlov. *Mater. XI Int. Conf. PTTFN-XI* (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2007) p. 112.

Редактор Л.В. Шаронова

Enhancement of photoluminescence of nanocrystalline silicon structures induced by low dose γ -irradiation

I.P. Lisovsky, I.Z. Indutnyy, M.V. Muravska, V.V. Voitovych, E.G. Gule, P.E. Shepelyavyi*

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

* Institute of Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

Abstract Using infrared transmission spectroscopy and photoluminescence technique thin film structures with nanocrystalline silicon (*nc*-Si) were investigated after ionizing irradiation (^{60}Co) within the dose range of 10^4 – 10^7 rad. It was firstly shown that the low-dose ($5 \cdot 10^4 < D < 10^5$ rad) irradiation leads to remarkable (up to 40%) increase of photoluminescence band (1.33 eV) intensity. Infrared spectra demonstrated that composition and the structure of the nanocomposite matrix were not changed by irradiation. The effects was explained by radiation induced structural ordering nanocrystal–matrix interface: low-dose irradiation partially eliminated defects (recombination centers) at *nc*-Si–SiO₂ interfaces that resulted in enhancement of nanocrystal luminescence.