

ВПЛИВ ОБРОБКИ У ПАРАХ HF НА СТРУКТУРУ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРУВАТИХ Si/SiO_x НАНОКОМПОЗИТИВ

В.А. ДАНЬКО, С.О. ЗЛОВІН, І.З. ІНДУТНИЙ, І.П. ЛІСОВСЬКИЙ,
В.Г. ЛИТОВЧЕНКО, К.В. МИХАЙЛОВСЬКА, П.Є. ШЕПЕЛЯВИЙ

УДК 621.315.592:535
© 2010

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ, 03028)

Методами ІЧ-спектроскопії та фотолюмінесценції досліджено вплив травлення парами HF оксидної матриці поруватих нанокompatитних Si/SiO_x структур. Структури отримували термічним осадженням монооксиду кремнію у вакуумі під кутом 60° на c-Si підкладці з подальшим відпалом при 975 °С. Показано, що обробка у парах HF приводить до значного зменшення об'єму плівки і часткового доокислення її поверхні, а також до появи у плівці комплексів O₃SiH та O₂SiF₂. На поверхні нановключень кремнію з'являються комплекси Si₃SiF. Одночасно спостерігають суттєвий (до 210 нм) зсув максимуму випромінювання з інфрачервоного у видимий діапазон спектра, а також значне (до 200 разів) збільшення інтенсивності люмінесценції. Ці ефекти можна пояснити процесом модифікування структурно-домішкового стану межі поділу нановключення Si-SiO_x в результаті дії травника на порувату плівку. Інтенсивність світловипромінювання зростає внаслідок пасивації обірваних зв'язків кремнію на межі поділу нановключення Si-SiO_x атомами кисню та атомами фтору. Оксидування поверхні кремнієвих нановключень зменшує їх розмір, що проявляється у короткохвильовому зсуві спектрів ФЛ.

1. Вступ

Нанокompatитні структури Si/SiO₂ (наночастинки кремнію, вбудовані в плівкову матрицю оксиду кремнію SiO₂) широко досліджують у зв'язку з їх перспективністю для створення нового покоління світловипромінюючих приладів і пристроїв пам'яті на основі квантових точок кремнію [1–5]. Випромінювання наночастинки кремнію в SiO₂ відбувається у червоному і ближньому ІЧ-діапазонах спектра і характеризується доволі низькою інтенсивністю внаслідок присутності великої кількості центрів безвипромінювальної рекомбінації на межі поділу nc-Si-SiO₂ [6]. Зменшення концентрації останніх можна досягти, зокрема, пасивацією поверхні nc-Si воднем [6], однак з часом інтенсивність випромінювання знову значно зменшується, що пов'язують з десорбцією атомів водню з поверхні зразків [7], особливо під дією УФ опромінювання, яке руйнує слаб-

кі Si-H-зв'язки. Відомо також [8], що при хімічній обробці у розчині плавикової кислоти суцільних плівок SiO₂, які містили nc-Si, спостерігалось значне підвищення інтенсивності червоної фотолюмінесценції (ФЛ), яка протягом року не змінювалась. Цей ефект пояснюють селективним розчиненням у HF фази SiO₂ навколо наночастинок кремнію і подальшою реакцією атомів водню і кисню травника з обірваними зв'язками кремнію, що приводить до утворення Si=H₂ і Si=O₂ зв'язків, пасивуючи таким чином поверхню nc-Si. В наших попередніх роботах [9, 10] було показано, що травлення поруватих тонкоплівкових структур нановключення Si/SiO_x у слабкому (1%) розчині HF також суттєво змінює люмінесцентні властивості цих структур – значно підвищується інтенсивність випромінювання внаслідок пасивації безвипромінювальних центрів рекомбінації на поверхні Si-нановключень, і змінюється його спектральний склад за рахунок зменшення розмірів nc-Si. Однак травлення поруватих плівок у рідині приводить до часткового переходу наночастинок Si у розчин, що зменшує інтенсивність люмінесценції. З іншого боку, відомо, що рекомбінаційна активність поверхні кремнію суттєво зменшується при його обробці у парах HF [11]. Тому у даній роботі продовжено вивчення впливу хімічної обробки на структурні та люмінесцентні властивості поруватих систем нановключення Si/SiO_x з використанням травлення в парах HF.

2. Методика експерименту

Тонкі (850±30 нм) поруваті плівки SiO_x отримували термічним випаровуванням у вакуумі (1–2·10⁻³ Па) монооксиду кремнію SiO фірми CeraC. Inc. чистотою 99,9% на двосторонньо поліровані Si підкладки (100), які розміщували під кутом 60° між нормаллю до поверхні підкладки та напрямком на

випаровувач. Отримані плівки відпалювали протягом 15 хвилин у вакуумній камері при залишковому тиску ($1 \cdot 10^{-3}$ Па) і температурі 975°C , внаслідок чого SiO_x розкладався на наночастинки кремнію Si та оксид кремнію. Проведені раніше дослідження структури напилених плівок SiO_x за допомогою високороздільного електронного мікроскопа ZEISS EVO 50XVP показали, що вихідні плівки мають порувану колоноподібну структуру, де діаметр колон змінюється в межах 10–100 нм [12–13]. Розміри колон, їх орієнтація, а також поруваність структури залежить від кута осадження плівки. Поруваність зразків, осаджених під кутом 60° , визначена в роботі [12] і становила 34%. Після високотемпературного відпалу плівок поруваність, а також розмір і орієнтація колон залишалися незмінними.

Травлення відпалених зразків нановключення Si/SiO_x проводили у герметичному боксі, в якому насичені пари HF знаходились при температурі 30°C . Пари плавикової кислоти мали селективний характер дії на досліджувану плівку, тобто травили оксид кремнію, утворюючи газоподібні радикали типу SiF₄ і не взаємодіяли з кремнієм.

Спектри ІЧ-пропускання вимірювали з використанням фур'є-спектрометра Spectrum BXII Perkin Elmer. Підкладка монокристалічного кремнію (без оксидної плівки) слугувала у ролі зразка для порівняння. За положенням максимумів смуг пропускання ідентифікували наявність та вид хімічних зв'язків. Склад матриці SiO_x (індекс стехіометрії *x*) визначали за положенням максимуму смуги поглинання на Si–O зв'язках (пік у діапазоні 1000–1100 см⁻¹, залежно від значення індексу стехіометрії) з відомої залежності [14] для оксидних плівок, отриманих термічним випаровуванням. Для визначення структурних елементів оксидної матриці (типу та відносного внеску молекулярних комплексів SiO_ySi_{4-y} ($1 \leq y \leq 4$)) спектри оптичної густини розкладалися на елементарні складові гаусової форми, які аналізували згідно з раніше запропонованим методом [15, 16].

Вимірювання спектрів ФЛ проводили при кімнатній температурі. Спектральний склад випромінювання аналізували монохроматором ЗМР-2 і реєстрували помножувачами ФЕП-51 та ФЕП-62, який охолоджували рідким азотом. Збудження ФЛ здійснювали випромінюванням імпульсного азотного лазера на довжині хвилі 337 нм. У спектрах ФЛ враховували спектральну чутливість вимірювальної установи.

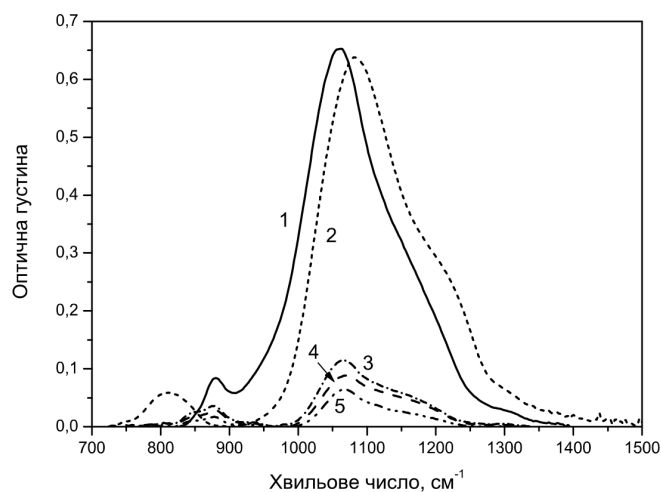


Рис. 1. Спектри ІЧ-поглинання в діапазоні 700–1500 см⁻¹ поруванатих нанокмозитних Si/SiO_x плівок: до відпалу (1), після відпалу (2) та після травлення у парах HF протягом 1,5 (3), 10 (4), і 30 (5) хвилин

3. Результати та їх обговорення

3.1. ІЧ-спектроскопія

На рис. 1 наведено спектри поглинання досліджуваних зразків в інтервалі 700–1400 см⁻¹. Основна смуга поглинання (на валентних асиметричних коливаннях атомів кисню у “містках” Si–O–Si) вихідної (до відпалу) плівки за своїм положенням (1062 см⁻¹) притаманна нестехіометричному оксиду кремнію з $x \approx 1,73$ [14], що цілком відповідає умовам нанесення плівки. Розклад її на елементарні складові (див. табл. 1 та 2) демонструє, що структура вихідної порувантої плівки описується в рамках моделі випадкового зв'язку як суміш молекулярних комплексів SiO_ySi_{4-y} ($1 \leq y \leq 4$). В результатах розкладу крім гаусіанів, властивих молекулярним кремній-кисневим комплексам, спостерігається також складова з положенням максимуму ~ 940 см⁻¹, яку, зазвичай, пов'язують з гідроксильними комплексами SiOH [17].

Крім основної смуги поглинання у згаданому спектральному діапазоні спостерігають також смугу ~ 878 см⁻¹ (рис. 2, табл. 1), яка може бути приписана поглинанню на деформаційних (ножицевих) коливаннях водню в Si–H комплексах [17, 18]. Наявність у вихідній плівці кремнієвих гідридів підтверджується і результатами вимірів в інтервалі 2000–2400 см⁻¹ (рис. 3, табл. 1), де розташовані смуги поглинання на валентних коливаннях атомів водню в Si–H комплексах з різною локальною конфігурацією, які знаходяться в оксидній матриці [17, 19]. Тут чітко про-

Т а б л и ц я 1. Коливальні частоти та природа смуг ІЧ-поглинання

Si-O мода		Домішкові моди	
Частота (см ⁻¹)	Структурна конфігурація	Частота (см ⁻¹)	Структурна конфігурація
810 (симетричні)	SiO ₄	845	Si ₃ SiF
1000	SiOSi ₃	878 (деформаційні)	O ₃ SiH
1032	SiO ₂ Si ₂	920	O ₂ SiF ₂
1054	SiO ₄ (4-членні кільця)	940	SiOH
1068	SiO ₃ Si	2155	O ₂ SiH ₂ або OSi ₂ H ₂
1090	SiO ₄ (6-членні кільця)	2255 (валентні)	O ₃ SiH
1140	SiO ₄ (лінійні фрагменти)		

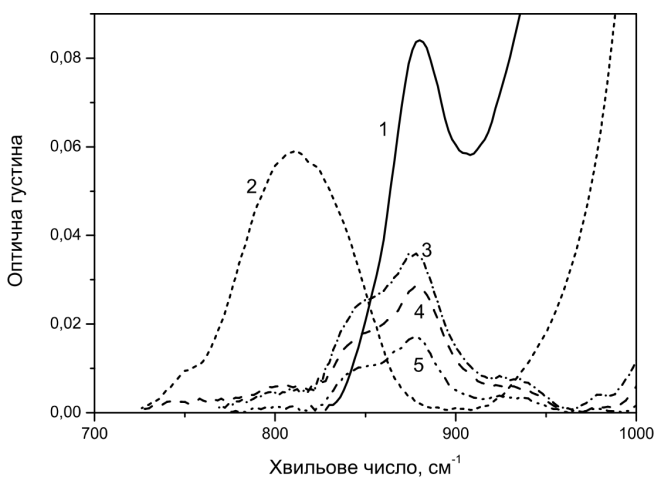


Рис. 2. Збільшене зображення смуг ІЧ-поглинання в діапазоні 700–1000 см⁻¹ поруватих нанокондитних Si/SiO_x плівок: до відпалу (1), після відпалу (2) та після травлення у парах HF протягом 1,5 (3), 10 (4), і 30 (5) хвилин

являється дуплет з положеннями максимумів поглинання ~2160 та ~2255 см⁻¹. Природу першої смуги пов'язують з кремнієвими оксигідратами, до складу яких входять два атоми водню [19, 20], хоча відносно їх структурної конфігурації існують різні думки – це або комплекси O₂SiH₂ [20], або комплекси OSi₂H₂ [19]. Природу смуги ~2255 см⁻¹ одностайно приписують комплексам O₃SiH [17–20], причому вважають, що даному структурному елементу в області деформаційних коливань відповідає також вищезгаданий пік ~878 см⁻¹ [19].

Таким чином, структуру вихідних поруватих плівок SiO_x можна описати як суміш кремній-кисневих тетраедрів з різним ступенем окислення кремнію. Частина кремнієвих та кисневих зв'язків насичена гідроксильними групами та атомами водню, що найбільш імовірно пов'язано з наявністю водяної пари в атмосфері залишкових газів при нанесенні плівки.

Наступний високотемпературний відпал приводить до принципових змін в спектрах ІЧ-поглинання (рис.

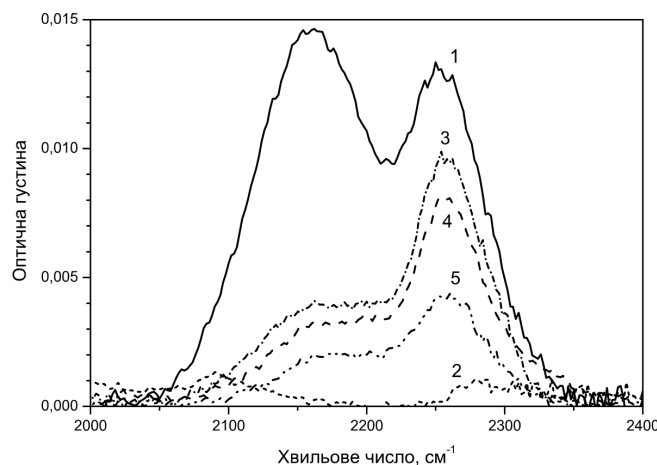


Рис. 3. Спектри ІЧ-поглинання в діапазоні 2000–2400 см⁻¹ поруватих нанокондитних Si/SiO_x плівок: до відпалу (1), після відпалу (2) та після травлення у парах HF протягом 1,5 (3), 10 (4), і 30 (5) хвилин

1–3). По-перше, спостерігається зміщення основної смуги поглинання у височастотну область (положення піка 1082 см⁻¹), деяке збільшення (на ~8%) площі смуги, пов'язаної з Si–O–Si коливаннями та зміна форми смуги. По-друге, у спектрах відпалених зразків з'являється досить сильна смуга з положенням максимуму ~810 см⁻¹. По-третє, зникають всі смуги, пов'язані з гідроксилами та воднем.

Т а б л и ц я 2. Частка смуг поглинання на валентних коливаннях атомів кисню в різних структурних конфігураціях

Зразок	Частка смуги поглинання в ТО моді, %			
	Si–O–Si ₃	Si–O ₂ –Si ₂	Si–O ₃ –Si	Si–O ₄
Вихідний	18,1	25,4	28,6	27,9
Відпалений	5,9	6,8	7,0	80,3
Травлений у HF 1,5 хв	0,0	18,1	30,9	51,0
Травлений у HF 10 хв	0,0	13,0	32,1	54,9
Травлений у HF 30 хв	0,0	10,7	40,1	49,2

Перші два факти свідчать про те, що в результаті відпалу відбувається термостимульований розклад оксиду з утворенням оксидної матриці з більшим індексом стехіометрії ($x \approx 1,97$ [14]), зменшується кількість розірваних зв'язків Si–O–Si, і структурний стан кисню у плівці суттєво змінюється. Згідно з даними розкладу структурна ґратка відпаленої плівки містить значну частку тетраедрів SiO₄, які формують взаємопов'язані чотири- та шестичленні кільця і лінійні фрагменти. В плівці залишається також певна кількість недоокислених кремнієвих комплексів SiOSi₃, SiO₂Si₂ та SiO₃Si (див. табл. 1). Таким чином, структуру відпаленого оксиду можна розглядати як суміш фаз SiO₂ та SiO_x. Наявність розвиненої фази SiO₂ підтверджує і поява смуги ~ 810 см⁻¹, яка притаманна саме діоксиду кремнію та пов'язана з валентними симетричними коливаннями атомів кисню [14, 21]. Зникнення гідратних та гідридних кремнієвих груп вочевидь пов'язано з десорбцією з поруватої плівки гідроксилів та атомів водню у результаті високотемпературної обробки у вакуумі.

Подальше травлення відпалених зразків приводить до суттєвого послаблення ГЧ-поглинання, ступінь якого корелює з часом обробки у парах HF. Цей факт пов'язаний зі зменшенням об'єму поруватої плівки. Одночасно основна смуга поглинання (рис. 1) зміщується в низькочастотну область (положення піка ~ 1068 см⁻¹), тобто індекс стехіометрії оксиду ($x \approx 1,81$ [14]) зменшується (у порівнянні з відпаленим зразком) внаслідок травлення. Смуги поглинання протравлених зразків розкладаються на гаусіани, які притаманні поглинанню фази SiO_x (див. табл. 2), тобто травлені плівки мають склад та структуру нестехіометричного оксиду кремнію. Останній факт підтверджується і зникненням смуги ~ 810 см⁻¹.

Водночас у спектрах плівок, оброблених у травнику знов, з'являються смуги поглинання в діапазонах 800–1000 см⁻¹ та 2000–2400 см⁻¹ (рис. 2, 3), але в дещо зміненому вигляді порівняно зі спектрами для вихідного зразка. Смуга з піком ~ 878 см⁻¹ помітно уширюється і стає асиметричною – вона може бути представлена як суперпозиція трьох смуг: ~ 878 см⁻¹ та (більш слабких) ~ 845 і ~ 920 см⁻¹ (табл. 1). Саме такий триплет спостерігали в системах nc-Si/SiO_x, оброблених плазмою, яка містила SF₆ [20]. Природу нової для вимірюваних спектрів смуги ~ 920 см⁻¹ приписують симетричним валентним коливанням у комплексах O₂SiF₂ [20, 22], тоді як смуги поблизу ~ 845 см⁻¹ пов'язують як з деформційними коливаннями водню в гідридних компле-

ксах [20], так і з валентними коливаннями Si–F [22]. Зважаючи, що в останньому випадку означену смугу спостерігали у плівках аморфного кремнію, легovanого фтором (водень відсутній), можна вважати найбільш імовірним, що смуга ~ 843 см⁻¹ у досліджуваних зразках пов'язана саме з комплексами Si–F, які локалізовані на поверхні нановключень кремнію.

Внаслідок травлення відбувся перерозподіл інтенсивностей смуг 2160 та 2255 см⁻¹ (порівняно з вихідним зразком) – остання домінує, тобто у плівці переважно формуються комплекси O₃SiH. Відзначимо, що означені зміни відбуваються вже на першому етапі (1,5 хвилини) обробки плівок і потім якісно зберігаються.

Отримані результати можна пояснити тим, що внаслідок обробки поруватих плівок в парах HF області фази SiO₂ розчиняються – у плівці залишається фаза SiO_x. Таке витравлювання фази діоксиду кремнію вже на першому етапі обробки можливе тільки за наявності її початкового контакту з травником під час травлення. Це може означати, що суміш фаз SiO₂ та SiO_x у відпаленій поруватій плівці не хаотична – швидше за все фаза SiO_x становить серцевину колонок, яка вкрита оболонкою з фази SiO₂.

Подальша обробка в парах травника продовжує зменшувати (хоча і набагато слабше) інтенсивність поглинання на Si–O-зв'язках (див. рис. 1). Цей результат можна пояснити тим, що у процесі дії парів травника на порувату плівку, яка після першого етапу травлення складається вже з колонок SiO_x, їх поверхня під впливом повітря доокислюється до стану SiO₂. Утворений поверхневий надтонкий шар діоксиду кремнію розчиняється парами HF, і відбувається подальше зменшення об'єму кремній-кисневої фази. Доокислення плівки у процесі травлення напряму підтверджується результатами вимірів ГЧ-спектрів. З даних, наведених у табл. 1, видно, що у процесі обробки у парах HF у плівці зникають молекулярні комплекси SiOSi₃ і зменшується вміст комплексів SiO₂Si₂, тоді як вміст комплексів SiO₃Si навпаки – збільшується. Іншими словами, під дією повітря відбувається перетворення слабкоокислених кремній-кисневих комплексів в сильноокислені. Отже, поява поверхневого шару SiO₂ (або SiO_x з x близьким до 2) підтверджується і тим фактом, що, згідно зі статистикою моделі випадкового зв'язку, комплекси O₃SiH, які формуються на поверхні колонок внаслідок взаємодії оксиду кремнію з травником, характерні для оксидів з високим вмістом тетраедрів

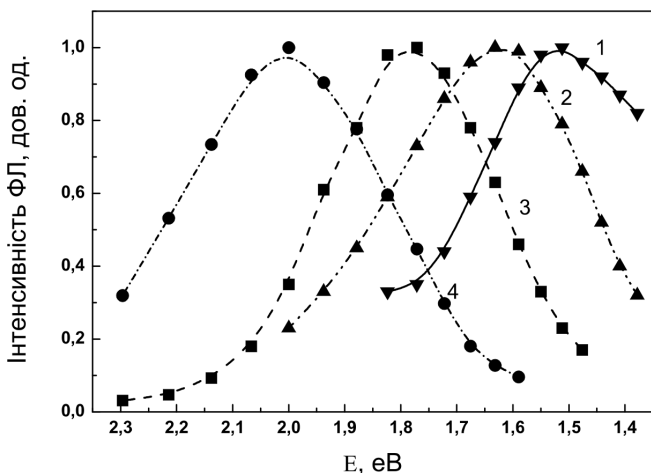


Рис. 4. Нормовані спектри ФЛ відпаленої поруватої нанокompatитної Si/SiO_x плівки до (1) і після травлення у парах HF протягом 1,5 (2), 10 (3) та 30 (4) хвилин

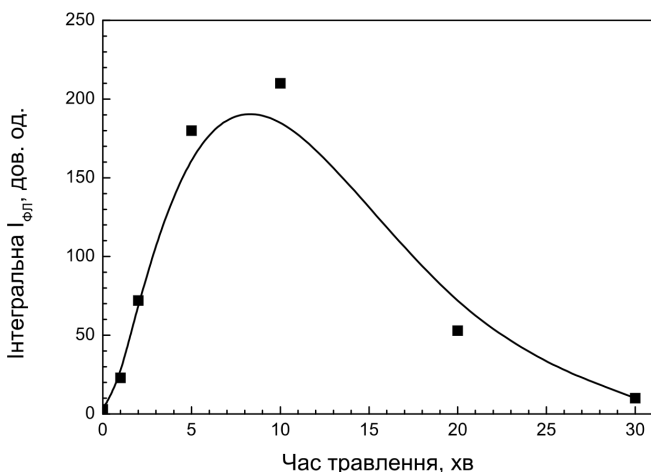


Рис. 5. Залежність інтегральної інтенсивності ФЛ нановключень Si в поруватих нанокompatитних Si/SiO_x плівках від часу травлення

SiO₃Si або SiO₄, тобто з великим індексом стехіометрії [18].

4. Фотолюмінесценція

На рис. 4 наведено нормовані спектри ФЛ нанокompatитних Si/SiO_x зразків, відпалених при 975 °C (крива 1), та оброблених після відпаду парами HF протягом 1,5, 10 та 30 хвилин (криві 2, 3 та 4 відповідно). Спектр випромінювання відпаленого зразка описується однією широкою смугою ФЛ в ГЧ-області спектра з максимумом поблизу 830 нм. Ця смуга має незначну інтенсивність, що зумовлено великою

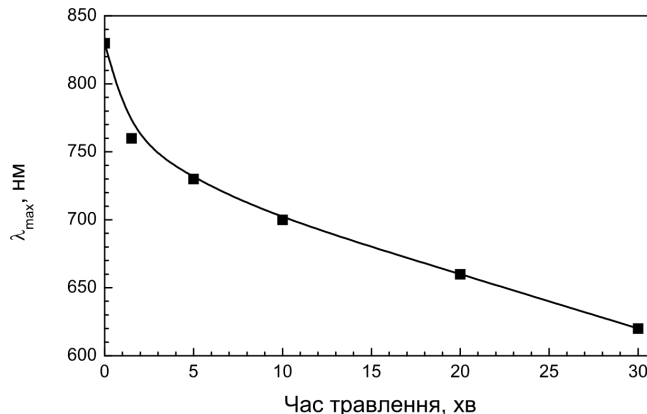


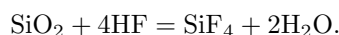
Рис. 6. Залежність положень максимумів ФЛ нановключень Si в поруватих нанокompatитних Si/SiO_x плівках від часу травлення

кількістю дефектів – обірваних зв'язків кремнію на поверхні нановключень Si, які слугують центрами безвипромінювальної рекомбінації [23]. У літературі цю смугу приписують випромінювальній рекомбінації електронно-діркових пар, зв'язаних в екситони, які збуджуються на окремих наночастинках кремнію, оточених оксидною матрицею [24].

Обробка зразків у парах HF приводить до суттєвих змін спектра випромінювання. По-перше, суттєво (до 200 разів) збільшується інтенсивність ФЛ (рис. 5). По-друге, спостерігається короткохвильовий зсув спектрів випромінювання з часом травлення (максимум смуги зміщується від 830 до 620 нм), що продемонстровано на рис. 4 та 6.

Відзначимо, що інтенсивність ФЛ змінюється впродовж обробки в парах HF немономонно: вона зростає в результаті короткочасного травлення, досягає максимального значення при обробці зразків протягом 10 хвилин і в подальшому починає зменшуватись. Зважаючи на те, що O₃SiH комплекси можуть бути локалізовані тільки в кремній-кисневій фазі, яка оточує нановключення кремнію, і не можуть бути приписані поверхні нановключення чи перехідному шару нановключення – оксид (для цього потрібна наявність в комплексі хоча б одного зв'язку Si-Si), можна зробити висновок, що пасивація обірваних зв'язків кремнію на поверхні нановключення воднем малоімовірна. Більш імовірна пасивація таких зв'язків киснем під час утворення шару оксиду на поверхні нановключення, а також фтором. В останньому випадку на поверхні нановключення утворюються комплекси типу Si₃-Si-F, наявність яких у травлених зразках демонструвала ГЧ-спектроскопія.

Таким чином, отримані зміни ІЧ- та ФЛ-спектрів у результаті обробки поруватих нанокондитивних Si/SiO_x плівок в парах HF можна пояснити таким чином. Під час травлення в парах газоподібної молекули HF легко проникають у порувату нанокондитивну Si/SiO_x плівку. Потім з поверхонь структурних колон починається селективне розчинення SiO₂ згідно з реакцією



Чотирифтористий кремній (SiF₄) як газоподібна речовина може видалятися через пори структури, а обірвані зв'язки кремнію на поверхні пс-Si пасивуються киснем. Оксидування кремнієвих нановключень починається, насамперед, із зовнішніх моношарів нанорозмірного кремнію, що зменшує вихідний розмір наночастинки і, згідно з квантово-розмірним ефектом, проявляється у короткохвильовому зсуві спектрів ФЛ зразків після їх обробки. Чим більший час травлення, тим менше за розміром стає Si-ядро. Механізм зменшення розмірів пс-Si внаслідок обробки HF аналогічний ефекту старіння на повітрі зразків, які містять нанокремній [25] і відрізняється від нього лише швидкістю протікання цього процесу.

Зменшення розмірів нановключень Si і пасивація поверхні нановключень Si при утворенні нових хімічних зв'язків типу Si-O та Si-F відбуваються одночасно, що відповідає зростанню інтенсивності випромінювання при зменшенні розмірів пс-Si. Пасивація центрів безвипромінювальної рекомбінації в поруватих нанокондитивних зразках Si/SiO_x, внаслідок обробки парами HF, підтверджується також результатами наших досліджень спектрів ЕПР [26].

Коли час травлення перевищує оптимальний ($t > 10$ хв), інтенсивність ФЛ починає плавно зменшуватись внаслідок зменшення кількості нанокремнію у зразках плівки. Таким чином, основні зміни люмінесцентних властивостей нанокондитивних систем Si/SiO_x після обробки їх парами HF можна описати процесом модифікування дефектного стану межі поділу нановключення Si-SiO_x.

5. Висновки

Досліджено вплив травлення оксидної матриці парами HF на ІЧ-спектри та спектри фотолюмінесценції поруватих нанокондитивних Si/SiO_x структур, отриманих за допомогою скісного осадження та високотемпературного відпалу у вакуумі. Показано, що обробка у парах HF приводить до значного зменшен-

ня об'єму плівки і часткового доокислення її поверхні, а також до появи у плівці комплексів O₃SiH та O₂SiF₂. На поверхні нановключень кремнію з'являються комплекси Si₃SiF. Використовуючи селективне травлення вдалось отримати суттєвий (до 210 нм) зсув максимуму випромінювання з інфрачервоного у видимий діапазон спектра, а також значне (більш ніж на 2 порядки) збільшення інтенсивності люмінесценції. Ці ефекти можна пояснити процесом модифікування структурно-дефектного стану межі поділу нановключення Si-SiO_x у результаті дії травника на порувату плівку. Інтенсивність світловипромінювання зростає внаслідок пасивації обірваних зв'язків кремнію на поверхні нановключень Si атомами кисню та фтору. Оксидування поверхні кремнієвих нановключень зменшує їх розмір, що проявляється у короткохвильовому зсуві спектрів ФЛ.

Роботу було підтримано проектами 1.1.5/9 та 1.1.7/18 Державної цільової науково-технічної програми розроблення і створення сенсорних наукоємних продуктів на 2008–2012 роки.

1. Д.И. Тетельбаум, О.Н. Горшков, А.П. Касаткин и др., ФТТ **47**, 17 (2005)
2. M. Molinary, H. Rinnert, and H. Vergnat, Appl. Phys. Lett. **82**, 3877 (2003).
3. В.Я. Братусь, В.А. Юхимчук, Л.И. Бережинский и др., ФТП **35**, 854 (2001).
4. D. Nesheva, C. Raptis, A. Perakis *et al.*, J. Appl. Phys. **92**, 4678 (2002).
5. J. Heitmann, F. Müller, M. Zacharias, and U. Gösele, Adv. Mater **17**, 795 (2005).
6. K. Sato, N. Kishimoto, K. Hirakuri, J. Appl. Phys. **102**, 104305 (2007).
7. P.M. Fauchet, L. Tsybeskov, S.P. Dutttagupta, and K.D. Hirschman, Thin Solid Films **297**, 254 (1997).
8. K Sato and K. Hirakuri, J. Appl. Phys. **97**, 104326 (2005).
9. І.З. Индутный, К.В. Михайловська, П.С. Шепелявий, Оптоэлектроника и полупроводниковая техника **44**, 74 (2009).
10. И.З. Индутный, Е.В. Михайловская, П.Е. Шепелявий и др., ФТП **44**, 218 (2010)
11. В.Г. Литовченко, В.П. Ковбасюк, Г.В. Смирнов, ФТП **2**, 1131 (1968).
12. В.А. Данько, І.З. Индутный, І.Ю. Майданчук та ін., Оптоэлектроника и полупроводниковая техника **39**, 65 (2004)

13. I.Z. Indutnyi, K.V. Michailovska, V.I. Min'ro *et al.*, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics* **2**, 105 (2009).
14. M. Nakamura, Y. Mochizuki, and K. Usami, *Solid State Communications* **50**, 1079 (1984).
15. I.P. Lisovskii, V.G. Litovchenko, V.B. Lozinskii, and G.I. Steblivskii, *Thin Solid Films* **213**, 164 (1992).
16. I.P. Lisovskij, V.G. Litovchenko, V.B. Lozinskij *et al.*, *J. Non-cryst. Solids* **187**, 91 (1995).
17. E.G. Parada, P. Gonzalez, J. Serra, B. Leon, M. Perez-Amor, M.F. da Silva, H. Wolters, and J.C. Soares, *J. Non-Cryst. Solids* **187**, 75 (1995).
18. A. Sassella, A. Borghesi, F. Corni, A. Monelli, G. Ottaviani, R. Tonini, B. Pivac, M. Bacchetta, and L. Zanotti, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 377 (1997).
19. G. Suchaneck, O. Steinke, B. Alhallani, and K. Schade, *J. Non-cryst. Solids* **187**, 86 (1995).
20. R.W. Liptak, U. Kortshagen, and S. A. Campbell, *J. Appl. Phys.* **106**, 064313 (2009).
21. A. Lehmann, L. Schumann, and K. Hubner, *Phys. stat. sol. (b)*, **117**, 689 (1983)
22. T. Shimada, Y. Katayama, and S. Horigome, *Jap. J. Appl. Phys.* **19**, L265 (1980).
23. В.Ф. Киселев, О.В. Крылов, *Электронные процессы в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках* (Москва, Наука, 1970).
24. С.В. Свечников, Э.Б. Каганович, *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника* **39**, 5 (2004).
25. G. Faraci, S. Gibilisco, A.R. Rennisi, G. Franzo, S. La Rosa, and L. Lozzi, *Phys. Rev. B* **78**, 245425-1-6 (2008).
26. V.A. Dan'ko, V.Ya. Bratus', I.Z. Indutnyi, I.P. Lisovskyy, S.O. Zlobin, K.V. Michailovska, and P.E. Shepeliavyi, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, **3**, (2010) (in press).

Одержано 13.07.10

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ В ПАРАХ HF НА СТРУКТУРУ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ Si/SiO_x НАНОКОМПОЗИТОВ

В.А. Данько, С.А. Злобин, І.З. Индутный, І.П. Лисовский, В.Г. Литовченко, Е.В. Михайловская, П.Е. Шепелявий

Резюме

Методами ИК-спектроскопии и фотолюминесценции исследовано влияние травления парами HF оксидной матрицы пористых наноконкомпозитных Si/SiO_x структур. Структуры получа-

ли термическим осаждением монооксида кремния в вакууме под углом 60° на c-Si подложки с последующим отжигом при 975 °С. Показано, что обработка в парах HF приводит к значительному уменьшению объема пленки и частичному доокислению ее поверхности, а также к появлению в пленке комплексов O₃SiH и O₂SiF₂. На поверхности нановключений кремния появляются комплексы Si₃SiF. Одновременно наблюдается существенный (до 210 нм) сдвиг максимума излучения из инфракрасного в видимый диапазон спектра, а также значительное (до 200 раз) увеличение интенсивности люминесценции. Эти эффекты можно объяснить процессом модификации структурно-примесного состояния границы раздела нановключения Si-SiO_x в результате действия травителя на пористую пленку. Интенсивность светоизлучения возрастает вследствие пассивации оборванных связей кремния на границе раздела нановключения Si-SiO_x атомами кислорода и атомами фтора. Окислирование поверхности кремниевых нановключений уменьшает их размер, что проявляется в коротковолновом сдвиге спектров ФЛ.

INFLUENCE OF THE HF VAPOR TREATMENT ON THE STRUCTURE AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF POROUS Si/SiO_x NANOCOMPOSITES

V.A. Dan'ko, S.O. Zlobin, I.Z. Indutnyi, I.P. Lisovskyy, V.G. Litovchenko, K.V. Michailovska, P.E. Shepeliavyi

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine (41, Nauky Prosp., Kyiv 03028, Ukraine)

S u m m a r y

By methods of IR-spectroscopy and photoluminescence, we studied the influence of the etching of the oxide matrix of porous nanocomposite Si/SiO_x structures by HF vapors. The structures were produced by the thermal deposition of silicon monooxide in vacuum at an angle of 60° on c-Si substrates with the subsequent annealing at 975 °C. It is shown that the treatment in HF vapors causes a significant decrease in the volume of a film and a partial additional oxidation of its surface, as well as to the appearance of complexes O₃SiH and O₂SiF₂ in the film. On the surface of silicon nanoinclusions, complexes Si₃SiF arise. Simultaneously, an essential (up to 210 nm) shift of the emission maximum from the infrared range to the visible one of the spectrum and a significant (up to 200 times) increase in the luminescence intensity are observed. These effects can be explained by the process of modification of a structural impurity-involved state of the nanoinclusion-Si-SiO_x interface as a result of the action of an etcher on a porous film. The light emission intensity grows due to the passivation of broken bonds of silicon on the nanoinclusion-Si-SiO_x interface by atoms of oxygen and fluorine. The oxidation of the surface of silicon nanoinclusions decreases their size, which is revealed in a short-wave shift of photoluminescence (PL) spectra.