

**К.В. Михайловська, В.А. Данько, О.Й. Гудименко,
В.П. Кладько, І.З. Індутний, П.Є. Шепелявий,
М.В. Сопінський**

ОСОБЛИВОСТІ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ НАНОЧАСТИНОК КРЕМНІЮ У БАГАТОШАРОВИХ $(\text{SiO}_x\text{-SiO}_y)_n$ СТРУКТУРАХ З ПОРУВАТИМИ ІЗОЛЮЮЧИМИ ШАРАМИ

Досліджено спектральні характеристики фотолюмінесценції (ФЛ) світловипромінюючих багатошарових $(nc\text{-Si-SiO}_x\text{-SiO}_y)_n$ структур, сформованих на $c\text{-Si}$ пластинах за допомогою термічного осадження у вакуумі 30-40 пар суцільних SiO_x наношарів і проміжних поруватих SiO_y наношарів ($x < y \leq 2$) та наступного високотемпературного відпалу і пасивування у парі HF. Встановлено, що положення максимуму та інтенсивність ФЛ таких надграток залежать від двох факторів: товщини робочих шарів і часу пасивації у парі фтористоводневої кислоти. Це дає можливість керувати спектральним складом і інтенсивністю випромінювання, змінюючи як товщину вихідних шарів надгратки, так і час пасивації наноструктури. Останнє досягається за рахунок використання в структурі надгратки в ролі розділяючих шарів поруватих плівок SiO_y , крізь які можливе проникнення пари HF до активних SiO_x шарів, в яких після високотемпературного відпалу формуються наночастинки кремнію.

Проведено дослідження кінетики згасання ФЛ в багатошарових $(nc\text{-Si-SiO}_x\text{-SiO}_y)_n$ зразках і встановлено, що вона має моноекспоненційний характер. Виміряна залежність швидкості випромінювальної рекомбінації від енергії випромінювальних квантів. Отримані значення середнього часу життя ФЛ і параметра його дисперсності в зразках надгратки з різними товщинами бішарів. Встановлена залежність цих параметрів від часу фторводневої обробки зразків $(nc\text{-Si-SiO}_x\text{-SiO}_y)_n$ структури. За допомогою еліпсометричних досліджень було встановлено, що в багатошарових $(nc\text{-Si-SiO}_x\text{-SiO}_y)_n$ надгратках проявляється ефект конверсії поляризації, що обумовлено наявністю нахилених колон в скісно осаджених проміжних поруватих SiO_y наношарах.

Ключові слова: кремнієві наночастинки, фотолюмінесценція, надгратки.

ВСТУП

Світловипромінюючі нанокompозити на основі наночастинок кремнію в оксидній або оксинітридній матриці інтенсивно вивчаються уже біля двох десятиліть у зв'язку з перспективою їх використання в області оптоелектроніки, фотовольтаїки та створення нового покоління пристроїв пам'яті [1-3]. Такі нанокompозити мають низку переваг порівняно з поруватим кремнієм, зокрема, вони повністю сумісні з традиційною технологією мікроелектроніки. Методи формування цих структур включають два етапи: формування на підкладці різними способами (шляхом імплантації іонів кремнію у плівку SiO_2 , стимульованого плазмою хімічного осадження, високочастотного магнетронного розпилення, термічного чи лазерного випаровування у вакуумі та ін.) плівки нестехіометричного оксиду кремнію SiO_x (де $x < 2$), а потім високотемпературний відпал в атмосфері інертного газу чи вакуумі. Під час відпалу відбувається розклад SiO_x на кремній та SiO_2 та формування наночастинок кремнію ($nc\text{-Si}$) в матриці оксиду. Як правило, такий розклад здійснюється не повністю, тому склад отриманого композита можна записати як $nc\text{-Si-SiO}_y$, де $x < y \leq 2$.

Фотолюмінесценція (ФЛ) такої структури спостерігається у червоному і ближньому ІЧ діапазонах спектра і характеризується доволі низькою інтенсивністю внаслідок присутності великої кількості центрів безвипромінювальної рекомбінації, які асоціюються з P_b дефектами – обірваними зв'язками на межі $nc\text{-Si}$ /оксид кремнію [4]. Загальноприйнятим методом підвищення інтенсивності ФЛ є пасивація воднем цих дефектів (відпал в атмосфері водню, обробка плазмою). Ще більш ефективним методом пасивації, який може забезпечити підвищення інтенсивності ФЛ до двох порядків, є обробка відпалених $nc\text{-Si-SiO}_y$ структур у розчині чи парі HF [5, 6]. Особливо ефективно процес пасивації відбувається в розроблених нами поруватих $nc\text{-Si-SiO}_y$ структурах, які формуються методом термічного випаровування монооксиду кремнію у вакуумі і осадження пари на підкладку під певним кутом та

© К.В. Михайловська, В.А. Данько, О.Й. Гудименко, В.П. Кладько,
І.З. Індутний, П.Є. Шепелявий, М.В. Сопінський, 2018

наступним високотемпературним відпалом одержаного шару оксиду у вакуумі [7, 8]. Такі шари мають колоноподібну порувану структуру, причому оксидні наноколони нахилені під певним кутом до нормалі до поверхні зразка. При високотемпературному відпалі таких плівок відбувається термостимульоване формування нановключень кремнію в обмеженому об'ємі SiO_y колон, що приводить до формування наночастинок nc-Si меншого розміру, ніж у суцільних плівках того ж самого складу. Обробка таких відпалених шарів у парі дозволяє швидко і повністю пасивувати обірвані зв'язки за рахунок проникнення молекул HF у пори на всю товщину плівки nc-Si-SiO_y, значно підвищуючи інтенсивність ФЛ [9]. Крім того, внаслідок доокиснення поверхні наночастинок під час обробки можна зменшувати їх розмір, контролюючи таким чином спектральний склад випромінювання.

Ще однією особливістю світловипромінюючих nc-Si-SiO_y структур (як поруватих, так і суцільних) є значний розкид розмірів наночастинок nc-Si, що зумовлює достатньо велику напівширину смуги ФЛ. Контролювати розмір наночастинок кремнію можна зміною складу вихідного (до відпалу) нестехіометричного оксиду: при збільшенні вмісту кремнію розмір наночастинок зростає, при цьому суттєво змінюється і концентрація наночастинок, а значить, і інтенсивність люмінесценції. Для того, щоб мати можливість незалежно контролювати концентрацію і розмір наночастинок, був запропонований метод багат шарових надграток [10, 11]. Проведено велику кількість досліджень таких структур, нанесених різними методами, та переконливо продемонстровано можливість задавати середній розмір наночастинок за допомогою технології виготовлення надграток [12-14]. У найбільш поширеному варіанті цей метод полягає в нанесенні структури $(\text{SiO}_x\text{-SiO}_2)_n$, де n – кількість пар шарів. У такій структурі шари SiO_x є активними, в них після високотемпературного відпалу формуються наночастинок кремнію, а шари SiO_2 є пасивними, розділяючими активні шари. У певному інтервалі товщин активного шару розміри наночастинок кремнію, а значить, і положення максимуму ФЛ будуть визначатись товщинами SiO_x . Змінюючи товщини SiO_x від 1,5 до 5 нм, у роботі [4] вдалось отримати монотонний зсув максимуму ФЛ від 730 до 980 нм.

У даній роботі поєднано переваги оксидних багат шарових надграток та поруватих шарів оксиду шляхом виготовлення $(\text{SiO}_x\text{-SiO}_y)_n$ надграток, в яких суцільні шари SiO_x є активними (в них формуються наночастинок кремнію nc-Si), а пасивні розділяючі шари SiO_y ($y > x$) є поруватими. Проведено дослідження процесів пасивування таких структур та спектральних характеристик їх ФЛ, а також кінетики загасання ФЛ.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Досліджувані зразки отримували термічним випаровуванням у вакуумі $(1...2) \cdot 10^{-3}$ Па монооксиду кремнію SiO фірми Ceras. Inc. чистотою 99,9% та осадженням на поліровані кремнієві підкладки. Під час осадження оснастка, в якій кріпились зразки, періодично поверталась навколо горизонтальної осі за допомогою електродвигуна з автоматичним керуванням таким чином, що протягом проміжку часу t_1 зразки розміщувались під кутом 75° між нормаллю до поверхні підкладки та напрямком на випарник, а протягом наступного проміжку t_2 нормаль була орієнтована паралельно до напрямку на випарник. Протягом t_2 , коли потік випаровуваної речовини падає перпендикулярно на підкладку, осаджується суцільна плівка SiO_x . При напыленні під кутом 75° осаджується порувана плівка з іншою стехіометрією SiO_y . Такі цикли повторювались 30–40 разів при постійній швидкості випаровування, в результаті чого на підкладці формувалась багат шарова структура $(\text{SiO}_x\text{-SiO}_y)_n$, яка складалась з тотожних пар: суцільна–порувата плівки оксиду. Товщини складових шарів такої структури визначаються тривалістю проміжків t_1 і t_2 та швидкістю випаровування. Швидкість випаровування контролювали за допомогою каліброваного кварцового датчика і підтримували постійною. Товщини отриманих структур вимірювались після нанесення за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4. Отримані плівки відпалювали у

вакуумній камері при залишковому тиску $1 \cdot 10^{-3}$ Па і температурі 975 °С, внаслідок чого SiO_x розкладався на кремній та SiO_2 , при цьому формувалась багатошарова структура з вкрапленнями наночастинок кремнію, яку будемо позначати $(nc\text{-Si-SiO}_x\text{-SiO}_y)_n$. Травлення відпалених зразків проводили у герметичному боксі, в якому насичена пара HF знаходилась при контрольованій температурі. Вплив травлення на спектри ФЛ отриманих зразків вивчали шляхом варіювання часу травлення за фіксованої температури пари HF. Еліпсометричні дослідження таких плівок проводились з використанням монохроматичного еліпсометра ЛЭФ-3М-1 ($\lambda = 632,8$ нм).

Дослідження спектрів ФЛ проводили при кімнатній температурі. Для збудження ФЛ використовували імпульсний азотний лазер (енергія квантів $3,68$ еВ, тривалість імпульса 10 нс, частота повторення 25 Гц, середня потужність ~ 10 мВт). Спектральний склад випромінювання аналізували за допомогою монохроматора ЗМР-2 і реєстрували фотопомножувачем ФЕП-51, враховуючи спектральну чутливість вимірювальної установки. Кінетика ФЛ записувалась за допомогою фотопомножувача ФЕП-79, з'єданого з цифровим осцилографом.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Проведені раніше дослідження структури осаджених під кутом поруватих плівок SiO_y за допомогою високороздільного електронного мікроскопа ZEISS EVO 50XVP показали, що плівки мають колоноподібну структуру, де діаметр колон змінюється в межах $10 \dots 100$ нм [7, 15]. Розміри колон, їх орієнтація, а також поруватість структури залежить від кута осадження плівки. Поруватість зразків, визначена в роботі [15], дорівнювала $51\text{-}53\%$ для кута осадження плівки в 75° , параметр u цій плівки становив $1,51$ до відпалу та близько двох ($y \approx 1,92$) після відпалу. Поруватість нормально осаджених плівок SiO_x була меншою за 10% , параметр x становив $1,27$ до відпалу і також близько двох ($x \approx 1,91$) після відпалу. Такі плівки після відпалу були практично суцільними [16]. Густина суцільних плівок становила $1,9$ г/см³, а поруватих – $0,89 \dots 0,93$ г/см³. Таким чином, з урахуванням стехіометрії та поруватості до відпалу надлишок кремнію на одиницю об'єму в поруватій плівці в 4 рази менший, ніж у суцільній. Тому в нашій багатошаровій структурі поруваті шари можна розглядати як ізолюючі, які розділяють робочі суцільні. Завдяки значно меншому надлишку кремнію розмір та концентрація наночастинок $nc\text{-Si}$, які формуються у поруватих шарах при високотемпературному відпалу, значно менші, ніж у суцільних прошарках. При обробці у парі HF ці наночастинок $nc\text{-Si}$ в основному доокиснюються і практично не дають внесок у ФЛ структури.

Указані вище результати структурних досліджень [7, 15] були отримані на плівках з товщинами більшими за 100 нм. Однак для надтонких шарів з товщинами в декілька нанометрів порувата структура, яка формується за рахунок ефекту затінення при скісному осадженні оксиду, може і не проявитись. Тому для дослідження отриманих багатошарових надграток була використана методика рентгенівської рефлектометрії (XRR) [17]. Метод XRR (X-ray reflectometry) базується на ефекті повного зовнішнього відбиття рентгенівських променів на межі поділу двох середовищ. Значення критичного кута повного зовнішнього відбиття визначає величину електронної густини досліджуваного зразка, від якої легко перейти (враховуючи хімічний склад) до масової густини. Рефлектометричні дослідження виконувалися на високороздільному рентгенівському дифрактометрі PANalitical X-Pert PRO MRD з використанням $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -характеристичного випромінювання. Більш детально методику вимірювань описано в роботі [17].

Аналіз отриманих кривих дзеркального відбиття виконувався в програмі PANalitical Reflectivity, яка базується на рівняннях Паррата [18]. На кривій відбиття спостерігались осциляції з двома різними періодами. Осциляції з малим періодом зумовлені інтерференцією на поверхнях поділу надгратка-повітря та надгратка-підкладка і дають інформацію про

товщину всієї плівки як цілого. Осциляції з великим періодом зумовлені інтерференцією в межах однієї пари наночарів та дають інформацію про товщину однієї пари наночарів, параметри яких внесено до таблиці. Із таблиці видно, що отримані значення товщин наночарів до відпалу достатньо близькі до величин, виміряних за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4 (при відомих густинах суцільних та поруватих шарів): 8,8 та 3,5 нм. В результаті відпалу товщина структури дещо зменшується (на 10%), що узгоджується з іншими експериментальними даними [16].

Еліпсометричні дослідження були проведені на відпаленому зразку $(nc-Si-SiO_x-SiO_y)_n$ з найменшими товщинами наночарів (суцільні шари SiO_x мали товщину 3,1 нм кожен, а поруваті розділяючі шари $SiO_y - 7,6$ нм), загальна початкова товщина зразка – 440 нм ($n = 37$). Тестування багатошарової плівки проводилось за методикою, описаною в роботі [19]. Було встановлено, що така надгратка, як і контрольна плівка SiO_y тієї ж товщини 440 нм, осаджена під кутом 75° , проявляє ефект конверсії поляризації. Це вказує на присутність в ній принаймні однієї оптичної осі, яка не є перпендикулярною до поверхні підкладки. Однак максимальний кут повороту аналізатора (величина, яка кількісно характеризує конверсію поляризації) у випадку багатошарових надграток на порядок менший. Це може вказувати на те, що оптичні осі ефективного анізотропного середовища, якою по суті є багатошарова надгратка, є ближчими до вертикалі і горизонталі відповідно у порівнянні з одношаровою товстою скісно осадженою плівкою, а також на те, що багатошарова плівка має менш виражену анізотропію у площині, паралельній поверхні підкладки. Наявність такої анізотропії свідчить про те, що навіть такі тонкі скісно осаджені SiO_y наночари, які входять до складу багатошарових надграток, є поруватими і характеризуються нахилом нанокolon у площині падіння випаровуваної речовини на підкладку, хоча і меншим нахилом, ніж контрольні плівки.

На рис. 1 показано спектри ФЛ зразка, осадженого у вакуумі у вигляді $(SiO_x-SiO_y)_n$ надгратки, в якій суцільні шари SiO_x мають товщину 3,5 нм кожен, а розділяючі шари SiO_y мають товщини по 8,5 нм і є поруватими. Після відпалу протягом 15 хв зразок розрізали на 4 частини і протравлювали у парі HF при $23^\circ C$ протягом 100 (крива 2), 120 (3), 160 (4) та 200 с (5). Зразки з описаними параметрами у подальшому позначаються як зразки серії 1. На рис. 1 (крива 1) для порівняння показано також спектр ФЛ нетравленого зразка цієї серії. Видно, що за відсутності пасивування зразка його спектр описується смугою ФЛ малої інтенсивності з максимумом при 780 нм. Фтористоводнева обробка призводить до суттєвих змін в спектрі ФЛ. Зі збільшенням часу обробки максимум смуги ФЛ починає помітно зсуватися у короткохвильову область спектра від 780 до 560 нм. Окрім того, спостерігається зміна інтенсивності ФЛ з часом травлення – спочатку інтенсивність суттєво зростає, а потім дещо зменшується. Аналогічні результати було отримано в нашій роботі [8], де досліджувались спектри ФЛ одношарової поруватої $nc-Si-SiO_x$ структури, осадженої під кутом 60° та обробленої в аналогічних умовах. Ця структура має середню концентрацію кремнію, близьку до середньої концентрації у досліджуваній багатошаровій структурі. У вказаній роботі спостерігався зсув максимуму ФЛ від 820 до 620 нм при збільшенні часу травлення і зростання інтенсивності на два порядки. Однак відмінність цих результатів полягає у тому, що у багатошаровій структурі, ФЛ якої показано на рис. 1, спектральний інтервал випромінювання зсунуто на 60 нм у короткохвильову область спектра.

Таблиця. Результати підгонки кривої дзеркального відбиття рентгенівських променів багатошаровими структурами $(SiO_x-SiO_y)_n$, та $(nc-Si-SiO_x-SiO_y)_n$, де $n = 30$, товщини наночарів $SiO_x - 3,5$ нм, $SiO_y - 8,8$ нм.

30 періодів		Товщина до відпалу, нм	Товщина після відпалу, нм
	Поруватий наночар SiO_y	8,6	7,5
	Суцільний наночар SiO_x	3,2	3,1

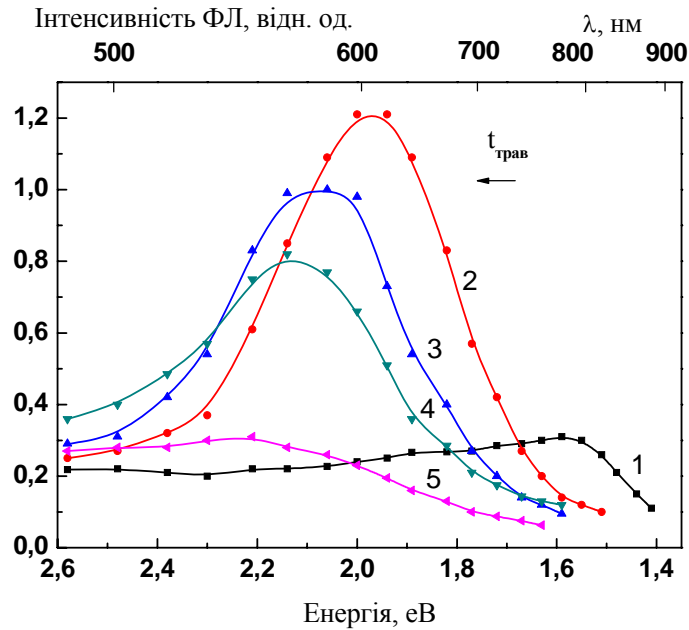


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції багат шарової структури $(nc-Si-SiO_x-SiO_y)_n$ до (1) і після травлення у парі HF протягом 100 (2), 120 (3), 160 (4) та 200 (5) секунд. Товщини шарів SiO_x – по 3,5 нм, SiO_y – по 8,5 нм, $n = 37$.

На рис. 2 і 3 показано нормовані спектри ФЛ структур, в яких як суцільні шари SiO_x , так і поруваті розділяючі шари SiO_y мають значно більші товщини: по 6 і 15 нм (зразки, що позначаються як серія 2) та по 10 і 25 нм (серія 3) відповідно. В спектрі випромінювання нетравленого зразка з серії 2 добре видно смугу ФЛ, максимум якої знаходиться при 830 нм (рис. 2, крива 1). Зі збільшенням товщини активного SiO_x шару, як показано у багатьох роботах [4, 10-12], зростає розмір наночастинок кремнію, які формуються в цих шарах, і спектральне положення максимуму ФЛ зміщується в довгохвильову частину спектра. Оскільки товщина шару SiO_x в зразках із серії 3 і відповідно розміри наночастинок nc-Si були ще більшими у порівнянні із зразками серії 1 і 2, сигнал ФЛ від непасивованих зразків знаходився в інфрачервоній області спектра ($\lambda > 900$ нм) і був за межею спектральної чутливості ФЕП-51. Для таких товщин наночастинок SiO_x розміри наночастинок кремнію у багат шарових надгратках не будуть відрізнятися від розмірів наночастинок nc-Si, які формуються при відпалі суцільних шарів SiO_x з товщинами в декілька сотень нанометрів. Зокрема, у наших попередніх роботах показано [20, 21], що у відпалених суцільних шарах SiO_x з $x \sim 1,3$ максимум ФЛ знаходиться біля 920...960 нм.

Із зростанням часу пасивації багат шарових надграток відбувається зсув максимуму смуги ФЛ у короткохвильовий бік від 830 до 630 нм у зразках серії 2 і від $\lambda > 900$ нм до 640 нм в зразках з серії 3. Подібно до зразків серії 1 зі зростанням часу травлення інтенсивність ФЛ спочатку росте, а потім дещо зменшується (не показано), при цьому в усіх серіях зразків зі збільшенням часу пасивації напівширини смуг ФЛ збільшуються (розглянуто нижче). Збільшення товщин шарів у багат шаровій структурі впливає на швидкість процесу пасивації. Так, наприклад, смуга ФЛ з максимумом біля 630 нм з'являється при HF обробці зразка серії 1 через 100 с, з серії 2 – 210 с і з серії 3 – 120 хв.

Таким чином, у досліджуваних зразках $(nc-Si-SiO_x-SiO_y)_n$ положення максимуму ФЛ залежить від двох факторів: товщини робочих шарів і часу пасивації у парі фтористоводневої кислоти. Це дає можливість реалізувати два шляхи керування спектральним складом і інтенсивністю ФЛ: зсув спектра за рахунок зміни товщини робочих шарів та значне підвищення інтенсивності і зсув положення максимуму у певних межах внаслідок обробки у парі HF. Крім того, може проявлятися залежність спектра ФЛ і від товщини буферного SiO_y

шару за рахунок взаємодії між нанокластерами: коли наночастинки nc-Si стають більш ізольованими хоча б по одному з напрямків, наприклад, уздовж нормалі до підкладки максимум ФЛ зсувається у більш короткохвильовий бік [22]. Як зазначалось в роботі [23], це також може супроводжуватись і зміною в кінетиці згасання ФЛ, зокрема зміною параметра дисперсії часу згасання β . Обидва прояви взаємодії між нанокластерами непогано пояснюються міграцією і захватом екситонів або збуджених носіїв [24].

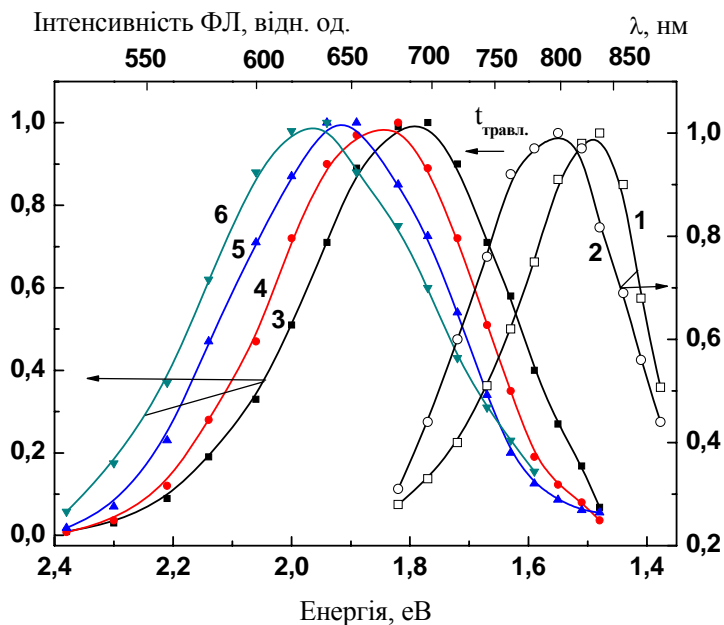


Рис. 2. Нормовані спектри фотолюмінесценції багатшарової структури $(nc-Si-SiO_x-SiO_y)_n$ до (1) і після травлення у парі HF протягом 25 (2), 110 (3), 140 (4), 190 (5) та 210 (6) секунд. Товщини шарів SiO_x – по 6 нм, SiO_y – по 13 нм, $n = 31$.

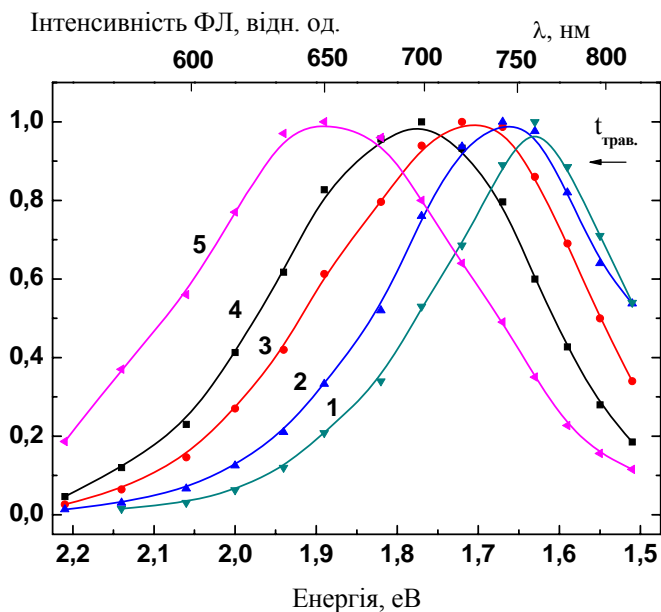


Рис. 3. Нормовані спектри фотолюмінесценції багатшарової структури $(nc-Si-SiO_x-SiO_y)_n$, після травлення у парі HF протягом 10 (1), 20 (2), 40 (3), 80 (4) та 120 (5) хвилин. Товщини шарів SiO_x – по 10 нм, SiO_y – по 25 нм, $n = 37$.

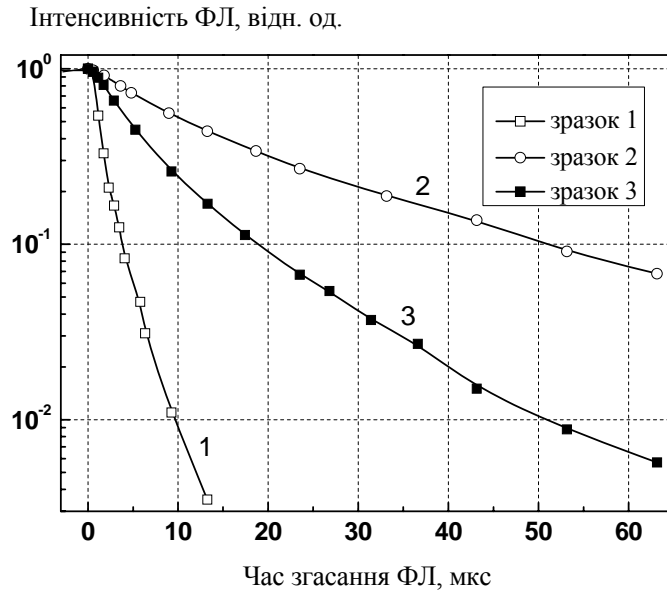


Рис. 4. Нормовані кінетики згасання ФЛ, виміряні при кімнатній температурі при енергії випромінювання 1,82 еВ ($\lambda = 680$ нм) на зразках серії 1 (1), 2 (2) і 3 (3). Енергія збуджуючого променя 3,67 еВ, точки – експериментальні дані, суцільні криві – апроксимація з допомогою розтягнутої експоненти.

Для з'ясування механізму рекомбінації носіїв у $(nc\text{-Si-SiO}_x\text{-SiO}_y)_n$ структурах ми провели дослідження кінетики згасання ФЛ при різних енергіях випромінюваних квантів на зразках, що відрізнялись товщинами розділяючих SiO_y і активних SiO_x шарів та часом пасивації. При кімнатній температурі згасання ФЛ в усіх досліджуваних зразках відбувається у мікросекундному діапазоні. На рис. 4 у нормованому вигляді показано згасання ФЛ в зразках з серій 1, 2 і 3 (криві 1, 2 і 3 відповідно) при енергії випромінюючих квантів ($E_{em} = 1,82$ еВ), що відповідала найбільшій інтенсивності ФЛ. Час травлення зразків 1, 2 і 3 становив 100 с, 140 с і 80 хв відповідно. Можна бачити, що в зразку з серії 1 домінують більш швидкі випромінювальні процеси і ФЛ згасає значно швидше, ніж в зразках з серій 2 і 3, а форма кривої згасання ФЛ наближена до моноекспоненти з постійною часу $\sim 1,6$ мкс. Ми не виключаємо, що на початковій стадії згасання ФЛ постійна часу може бути і меншою.

Кінетика згасання ФЛ в зразках 2 і 3 має немоноекспоненціальний профіль, а експериментальні дані апроксимуються розтягнутою експонентою, $I(t) = I_0 \exp\left[-(t/\tau_0)^\beta\right]$, де $I(t)$ – інтенсивність люмінесценції за час t , τ_0 – постійна часу згасання, тобто час життя ФЛ, β – параметр дисперсності τ_0 , що змінюється в межах $0 < \beta \leq 1$. Розтягнуте експоненціальне спадання ФЛ у нанокремнієвих структурах може бути зумовлено дисперсією розмірів наночастинок $nc\text{-Si}$, міграцією екситонів або делокалізацією носіїв заряду в присутності різних каналів рекомбінації, що мають різні постійні часу [25, 26]. З експериментальних даних, наведених на рис. 4, визначено, що в зразку 2 час життя ФЛ становить 19,6 мкс, а параметр $\beta = 0,81$. У той же час значення τ_0 і β в зразку 3 дорівнюють 6,8 мкс і 0,73 відповідно. З визначених параметрів τ_0 і β можна розрахувати середній час життя ФЛ $\langle \tau \rangle$ згідно з виразом: $\langle \tau \rangle = \tau_0 \beta^{-1} \Gamma(\beta^{-1})$, де Γ – гамма функція [24]. Розраховані за цим виразом значення $\langle \tau \rangle$ для енергії випромінювання $E_{em} = 1,82$ еВ у зразках 2 і 3 становили 22 і 8,65 мкс відповідно.

Аналіз кінетик згасання ФЛ у досліджуваних зразках показує, що в зразку 1, де товщина активного шару є найменшою і нанокластери кремнію також є найменшими за розміром і більш ізольованими, дисперсність τ_0 майже відсутня і $\beta = 1$. Тому форма кривої згасання ФЛ має вигляд, близький до моноекспоненти, що відповідає механізму рекомбінації збуджених носіїв за участю еквівалентних станів. Це можуть бути як рівні розмірного

квантування nc-Si, так і рівні на поверхні nc-Si, тобто на межі nc-Si/SiO₂. При зростанні товщини активних шарів і відповідно збільшенні розмірів наночастинок кремнію у зразках 2 і 3 з'являються зміни в кінетиці згасання ФЛ. Збільшення часу життя ФЛ і поява дисперсності в значеннях τ_0 , тобто ($\beta < 1$), свідчать про те, що в цих зразках може відбуватись зміна каналів рекомбінації, наприклад внаслідок міграції екситонів. Слід зауважити, що в зразках 3 ми отримали значення параметрів згасання ФЛ τ_0 і β дещо менші у порівнянні зі зразками 2. На нашу думку, це пов'язано з тим, що при збільшенні товщин активного і буферного шарів зменшується швидкість пасивації nc-Si, а час травлення в HF суттєво зростає. Як наслідок, в зразках 3 може збільшуватись присутність P_b центрів, які є центрами безвипромінювальної рекомбінації екситонів на межі nc-Si/SiO₂ [4]. Екситони, які мігрують, можуть бути захоплені на цих центрах, що і є причиною зменшення часу життя ФЛ.

Дослідження показали, що середній час життя ФЛ у (nc-Si-SiO_x-SiO_y)_n структурах суттєво залежить від енергії випромінювання, в той час як величина параметра β у всьому спектральному діапазоні залишається майже незмінною. В роботі [27], виходячи з моделі квантового обмеження, було теоретично доведено, що швидкість випромінювальної рекомбінації екситонів або збуджених носіїв к експоненціально залежить від енергії випромінювання:

$$\kappa = 1/\tau \sim \exp(E_{em}/E_0),$$

де τ – середній час життя, E_{em} – енергія кванта випромінювання, E_0 – характеристична енергія, яка змінюється від 0,2 до 0,4 еВ. На рис. 5 у напівлогарифмічних координатах представлена розрахована з експериментальних даних швидкість випромінювальної рекомбінації к носіїв у зразках серії 2 (крива 1) і серії 3 (крива 2) в залежності від енергії випромінювання. Як бачимо, експоненціальна залежність κ від E_{em} добре виконується, при цьому характеристична енергія E_0 в зразках обох серій майже однакова і дорівнює $0,35 \pm 0,01$ еВ. Це значення є дуже близьким до значень параметра характеристичної енергії, які відомі для всіх видів нанокристалічного кремнію [27]. Таким чином, наведені на рис. 5 залежності κ від E_{em} , а також зсув максимуму ФЛ у короткохвильовий бік зі збільшенням часу пасивації зразків (див. рис. 1-3) добре пояснюються проявом квантово-розмірного ефекту. Як і в багатошарових SiO/SiO₂ надгратках, випромінювальна рекомбінація в досліджуваних нами (nc-Si-SiO_x-SiO_y)_n структурах може відбуватись між рівнями розмірного квантування зони провідності і валентної зони в межах окремих наночастинок кремнію, а також за участю енергетичних рівнів на межі nc-Si/SiO₂ [28].

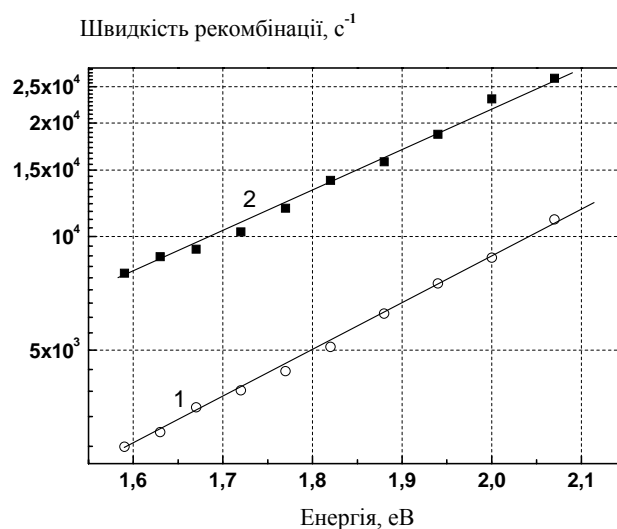


Рис. 5. Залежність швидкості рекомбінації к від енергії випромінюваних квантів у зразках серії 2 (1) і 3 (2). Час травлення зразка серії 2 – 100 с, зразка 3 – 80 хв. Прямі лінії – апроксимація експериментальних даних.

Одним з факторів, який впливає на швидкість випромінювальної рекомбінації к у наночастинках кремнію, окрім їх розміру, є стан поверхні nc-Si та наявність обірваних зв'язків (P_b центри), що є каналами безвипромінювальної рекомбінації та які «заліковуються» під час пасивації наноструктур [29]. Як зазначалось вище, зі збільшенням часу пасивації в зразках всіх трьох серій після досягнення найвищого значення спостерігається зменшення інтенсивності ФЛ, а зсув положень максимумів випромінювання дещо уповільнюється. Окрім того, при зберіганні оброблених зразків в атмосфері повітря вони «старіють». Найбільш яскраво це проявляється в зразках серії 1, в яких інтенсивність смуг ФЛ при цьому зменшується найбільш помітно. Останнє можна пояснити значною швидкістю окиснення і утворенням додаткових зв'язків Si=O на поверхні nc-Si. Wolkin *et al.* [30] показали, що в структурах на основі окисненого поруватого кремнію з розміром наночастинок nc-Si меншим за 3 нм більш енергетично вигідним є захват і рекомбінація збуджених носіїв на інтерфейсних станах Si=O, які розташовані в забороненій зоні. Якщо рекомбінація носіїв відбувається за участю цих станів, то енергія випромінювання вже не залежить від розміру наночастинок nc-Si. Ця модель знайшла своє підтвердження як в структурах на основі поруватого кремнію, так і в досліджуваних нами $(\text{SiO}_x\text{-SiO}_y)_n$ надгратках. Слід зазначити, що утворення шару SiO_2 на поверхні ядра nc-Si може приводити також до зміни параметра кристалічної решітки nc-Si і, як наслідок, до залежності к від типу і кількості фононів, що беруть участь у випромінювальних процесах [31]. Саме розсіювання екситонів (або n - p пар) на фононах може бути також однією з причин розтягнутого експоненціального згасання ФЛ у нанокремнієвих структурах [26, 31].

Дослідження показали, що тривалість фтористоводневої обробки $(\text{nc-Si-SiO}_x\text{-SiO}_y)_n$ структур впливає не тільки на спектральний склад, положення максимуму і напівширину смуги ФЛ, а також і на кінетику згасання ФЛ та її параметри. Залежності положень максимумів смуг ФЛ (крива 1), а також напівширини цих смуг (крива 2) від часу HF обробки на прикладі зразка з серії 2 наведено на рис. 6. Можна бачити, що зі зростанням часу пасивації від 0 до 250 с відбувається зсув максимуму ФЛ від 830 до 630 нм, при цьому напівширини відповідних смуг зростають від 0,3 до 0,45 еВ. Збільшення напівширини смуг ФЛ зі зростанням часу пасивації можна пояснити зміною функції розподілу наночастинок nc-Si за розмірами, а також участю фононів у рекомбінації n - p пар [26]. Дослідження кінетики згасання ФЛ цього ж зразка на початковій стадії пасивації обмежені часом життя ФЛ ($\tau_0 < 0,5$ мкс), який був меншим за часову роздільну здатність вимірювальної установки. Зі збільшенням часу пасивації інтенсивність ФЛ і час її життя зростали, а потім починали зменшуватись. Залежність середнього часу життя ФЛ на довжині хвилі 680 нм ($E_{em} = 1,82$ еВ) від часу пасивації зразка 2 показано на рис. 7 (крива 1). Можна бачити, що середній час життя ФЛ є найбільшим ($\langle\tau\rangle \approx 22$ мкс) у зразках, час пасивації яких становить 140–190 с. У цих зразках спостерігається і найбільша ефективність випромінювання. Зі збільшенням часу пасивації до 400 с інтенсивність ФЛ починає помітно падати, що супроводжується зменшенням значень $\langle\tau\rangle$ до 12 мкс. Як показали електронно-мікроскопічні дослідження поруватих nc-Si-SiO_x плівок, після тривалої фтористоводневої обробки їх структура стає дуже розупорядкованою [9]. Тому ми допускаємо, що великий час обробки $(\text{nc-Si-SiO}_x\text{-SiO}_y)_n$ структур в HF сприяє утворенню додаткових шляхів безвипромінювальної рекомбінації екситонів або n - p пар. На рис. 7 (крива 2) показано залежність дисперсійного параметра β від часу пасивації цього ж зразка. Значення β зі збільшенням часу пасивації також зменшуються. Зі збільшенням часу пасивації згідно з квантово-розмірним ефектом відбувається зменшення розмірів наночастинок кремнію і діелектричний контраст на межі nc-Si/SiO₂ зменшується, що згідно з роботою [32] може супроводжуватись зміною значень β .

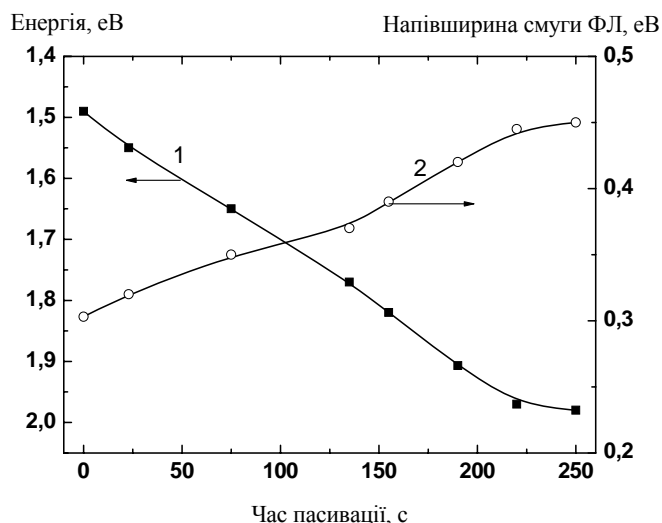


Рис. 6. Залежність положення максимуму (1) і напівширини смуги ФЛ (2) від часу пасивації зразка серії 2.

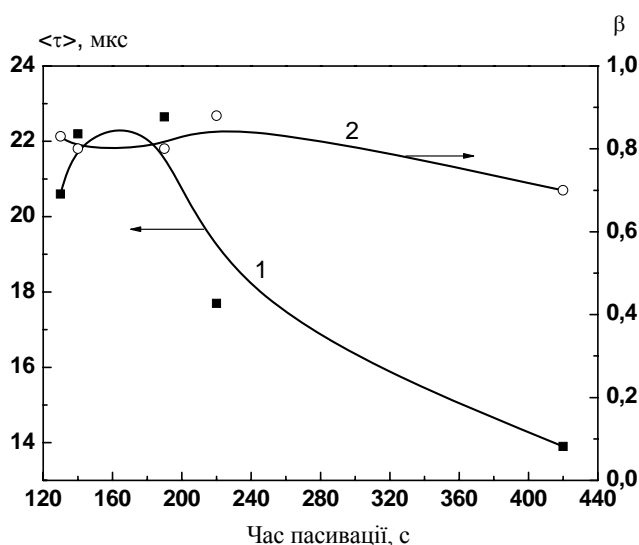


Рис. 7. Залежність середнього часу життя ФЛ (1) і параметра дисперсності β (2) від часу пасивації зразка серії 2.

ВИСНОВКИ

Таким чином, ми показали, що в багатошарових $(nc\text{-Si-SiO}_x\text{-SiO}_y)_n$ наноструктурах, створених на основі $(\text{SiO}_x\text{-SiO}_y)_n$ надгратки, можна керувати спектральним складом і інтенсивністю випромінювання, змінюючи як товщину вихідних шарів надгратки, так і час пасивації наноструктури. Останнє досягається за рахунок використання в структурі надгратки розділяючих поруватих плівок SiO_y , крізь які можливе проникнення пари HF до «робочих» SiO_x шарів. Це дозволяє здійснювати пасивацію і зміну розмірів наночастинок nc-Si в суцільних шарах SiO_x за допомогою фтористоводневої обробки. Оптимізація шарів надгратки по товщині показала, що найбільший час життя ФЛ і найбільшу інтенсивність випромінювання мають структури з товщинами активного SiO_x шару 5-6 нм і розділяючого SiO_y шару 12-15 нм. У таких структурах можна зсунути максимум випромінювання у короткохвильовий бік на 200 нм тільки за рахунок зміни часу пасивування. При використанні в надгратках більших за вказані вище значення товщин SiO_x і SiO_y час пасивування нанокремнію значно зростає, а середній час життя ФЛ і її інтенсивність зменшуються. У пасивованих структурах $(nc\text{-Si-SiO}_x\text{-SiO}_y)_n$, де товщина активного SiO_x шару менша ніж 3,5 нм, прояв квантово-розмірного ефекту значно послаблюється і структури достатньо швидко деградують (протягом декількох місяців).

**K.V. Michailovska, B.A. Dan'ko, O. Y. Gudymenko, V. P. Klad'ko,
I.Z. Indutnyi, P.E. Shepeliavyi, M.V. Sopinsky**

**PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF SILICON NANOPARTICLES
IN MULTILAYERED (SiO_x-SiO_y)_n STRUCTURES
WITH POROUS INSULATING LAYERS**

The investigations of spectral characteristics and kinetics of photoluminescence (PL) of light-emitting multilayer (nc-Si-SiO_x-SiO_y)_n structures formed on c-Si plates by thermal deposition in vacuum of 30-40 pairs of solid SiO_x nanolayers and intermediate porous SiO_y nanolayers ($x < y \leq 2$) as well as subsequent high-temperature annealing and passivation in HF vapor have been performed. It has been found that the position of the maximum and intensity of PL in these superlattices depends on two factors: the thickness of operating layers and time of passivation in vapor of fluorine-hydrogen acid. This makes it possible to control the spectral composition and intensity of radiation by changing both the thickness of the initial layers in these superlattices and time of passivation. The latter is achieved by using in the structure of the superlattice SiO_y porous films as separating layers, through which diffusion of HF vapor into active SiO_x layers (where after high-temperature annealing silicon nanoparticles are formed) is possible.

The study of PL decay in multilayered (nc-Si-SiO_x-SiO_y)_n samples was performed, and it was ascertained that the decay curves deviate from a single exponential function. The dependence of the radiative recombination rate on the energy of the emitting photons was measured. The average PL lifetime and its dispersion factor in the superlattices with different thicknesses of the bilayers have been obtained. The dependence of these parameters on the time of fluorine-hydrogen processing the samples has been found. Using ellipsometric researches, it has been also found that multilayer (nc-Si-SiO_x-SiO_y)_n superlattices show the effect of polarization conversion, which is caused by the presence of inclined columns in skew-deposited intermediate porous SiO_y nanolayers.

Keywords: silicon nanoparticles, photoluminescence, superlattice.

1. Priolo F., Gregorkiewicz T., Galli M., and Krauss T.F. Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics. *Nature Nanotechnology*. 2014. **9**, N 1. P. 19–32.
2. Belyakov V.A., Burdov V.A., Lockwood R. and Meldrum A. Silicon nanocrystals: fundamental theory and implications for stimulated emission. *Adv. Opt. Technol.* 2008. **208**. Article ID 79502. P. 1–32. doi:10.1155/2008/279502.
3. Yuan Z., Anopchenko A., Daldosso N., Guider R., Navarro-Urrios D., Pitanti A., Spano R. and Pavesi L. Silicon nanocrystals as an enabling material for silicon photonics. *Proc. IEEE*. 2009. **97**, N 7. P. 1250–1268.
4. Valenta J., Greben M., Gutsch S., Hiller D. and Zacharias M. Photoluminescence performance limits of Si nanocrystals in silicon oxynitride matrices. *J. Appl. Phys.* 2017. **122**. P. 144303; doi: 10.1063/1.4999023.
5. Indutnyi I.Z., Michailovska E.V., Shepeliavyi P.E. and Dan'ko V.A. Visible photoluminescence of selectively etched porous nc-Si-SiO_x structures. *Semiconductors*. 2010. **44**, №2. P. 206–210.
6. Sato K. and Hirakuri K. Improved luminescence intensity and stability of nanocrystalline silicon due to the passivation of nonluminescent states. *J. Appl. Phys.* 2005. **97**. P. 104326.
7. Indutnyy I.Z., Maidanchuk I.Yu., Min'ko V.I. Visible photoluminescence from annealed porous SiO_x films. *J. Optoelectron. and Adv. Mater.* 2005. **7**. P. 1231–1236.
8. Dan'ko V.A., Bratus' V.Ya., Indutnyi I.Z., Lisovskyy I.P., Zlobin S.O., Michailovska K.V., Shepeliavyi P.E. Controlling the photoluminescence spectra of porous nc-Si-SiO_x structures by vapor treatment. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2010. **13**, N 4. P. 413–417.
9. Dan'ko V.A., Zlobin S.O., Indutnyi I.Z., Lisovskyy I.P., Litovchenko V.G., Mikhailovskaya E.V., Shepeliavyi P.E., Begun E. Properties of Si-quantum dot/SiO_x porous film structure synthesized using hydrogen fluoride technology. *Mod. Electron. Mater.* 2015. **1**. P. 16–21.
10. Lu Z.H., Lockwood D.J. & Baribeau J.-M. Quantum confinement and light emission in SiO₂/Si superlattices. *Nature*. 1995. **378**, N 6554. P. 258–260.
11. Zacharias Z., Heitmann J., Scholz R., Kahler U., Schmidt M. and Blasing J. Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO₂ superlattice approach. *Appl. Phys. Lett.* 2002. **80**, N 4. P. 661–667.
12. Rinnert H., Jambois O. and Vergnat M. Photoluminescence properties of size-controlled silicon nanocrystals at low temperatures. *J. Appl. Phys.* 2009. **106**. 023501.
13. Hiller D., Jivanescu M., Stesmans A. and Zacharias M. P_{b(0)} centers at the Si-nanocrystal/SiO₂ interface as the dominant photoluminescence quenching defect. *J. Appl. Phys.* 2010. **107**. P. 084309.
14. Vaccaro L., Spallino L., Zatssepina A.F., Buntov E.A., Ershov A.V., Grachev D.A. and Cannas M. Photoluminescence of Si nanocrystals embedded in SiO₂: Excitation/emission mapping. *phys. status solidi (b)*. 2015. **252**, N 3. P. 600–606, doi: 10.1002/pssb.20145128.

15. Indutnyy I.Z., Lysenko V.S., Maidanchuk I.Yu., Min'ko V.I., Nazarov A.N., Tkachenko A.S., Shepeliavyi P.E. and Dan'ko V.A. Effect of chemical and radiofrequency plasma treatment on photoluminescence of SiO_x films. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2006. **9**, N 1. P. 9–13.
16. Лисовский И.П., Индутный И.З., Гненный Б.Н., Литвин П.М., Мазунов Д.О., Оберемок А.С., Сопинский Н.В. и Шепелявый П.Е. Фазово-структурные превращения в пленках SiO_x в процессе вакуумных термообработок. *ФТП*. 2003. **37**, вып. 1. С. 98–103.
17. Гудыменко А.И., Кривой С.Б., Станчу Г.В., Кладько В.П., Сафрюк Н.В., Слободян Н.В. Исследование плазмонных плёночных наноструктур золота методами рентгеновской рефлектометрии и дифрактометрии. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2015. **37**, № 9. P. 1215–1223.
18. Parratt L. G. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Phys. Rev.* 1954. **95**. № 2. P. 359–369.
19. Sopinsky M.V., Indutnyi I.Z., Michailovska K.V., Shepeliavyi P.E., Tkach V.M. Polarization conversion effect in obliquely deposited SiO_x film. *Semiconductors Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2011. **14**. №3. P. 273–278.
20. Indutnyy I.Z., Lysenko V.S., Maidanchuk I.Yu., Min'ko V.I., Nazarov A.N., Tkachenko A.S., Shepeliavyi P.E. and Dan'ko V.A. Effect of chemical and radiofrequency plasma treatment on photoluminescence of SiO_x films. *Semiconductors Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2006. **9**, №1. P. 9–13.
21. Rudko G. Yu., Maidanchuk I.Yu., Indutnyy I. Z., Misiuk A., Gule E. G. and Shepeliavyi P. E. Phase separation in SiO_x films annealed under enhanced hydrostatic pressure. *Phys. stat. sol. (b)*. 2008. **245**. №12. P. 2756–2760.
22. Glover M. and Meldrum A. Effect of “buffer layers” on the optical properties of silicon nanocrystal superlattices. *Optical Materials*. 2005. **27**, №5. P. 977–985.
23. Lockwood R., Hryciw A. and Meldrum A. Nonresonant carrier tunneling in arrays of silicon nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* 2009. **89**, 26. ID 263112.
24. Heitmann J., Muller F, Yi L., Zacharias M., Kovalev D. and Eichhorn F. Exciton in Si nanocrystals: confinement and migration effect. *Phys. Rev. B*. 2004. **69**. 19. ID 195309.
25. Gardilis S., Nassiopoulou A.G., Vouroutris N. and N.Frangis. Effect of exciton migration on the light emission properties in silicon nanocrystal ensembles. *J. Appl. Phys.* 2009. **105**. 113509.
26. Guillois O., Herlin-Boime N., Reynaud C., Ledoux G. and Huisken F. Photoluminescence decay dynamics of noninteracting silicon nanocrystals. *J. Appl. Phys.* 2004. **95**, №7. P. 3677–3682.
27. Delerue C., Allan G., Reynaud C., Guillois O., Ledoux G. and Huisken F. Multiexponential photoluminescence decay in indirect-gap semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. B*. 2006. **73**. P. 235318.
28. Jambois O., Rinnert H., Devaux X. and Vergnat M. Influence of the annealing treatments on the luminescence properties of SiO/SiO₂ multilayers. *J. Appl. Phys.* 2006. **100**. 123504.
29. Fauchet P.M., Trybeskov L., Duttagupta S.P. and Hirschman K.D. Stable photoluminescence and electroluminescence from porous silicon. *Thin Solid Films*. 1997. **297**. P. 254–260.
30. Wolkin M.V., Jorne J., Fauchet P.M., Allan G. and Delerue C. Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: the role of oxygen. *Phys. Rev. Lett.* 1999. **82**, №1. P. 197–200.
31. Hybertsen M.S. Absorption and emission of light in nanoscale silicon structures. *Phys. Rev. Lett.* 1994. **72**, № 10. P. 1514–1517.
32. Жигунов Д.М., Шалыгина О.А., Тетеруков С.А. и др. Особенности фотолюминесценции ионов эрбия в структурах с кремниевыми нанокристаллами. *ФТП*. 2006. **10**. С. 1224–1228.