

06;07;12

## Влияние физических и химических обработок поверхности на фотолюминесценцию пористого кремния

© И.Е. Марончук, М.Н. Найденов, М.В. Найденова, А.В. Сариков, Т.Л. Волошина

Херсонский государственный технический университет,  
325008 Херсон, Украина

(Поступило в Редакцию 9 февраля 1998 г.)

Показано, что обработка поверхности пористого кремния в неорганических кислотах и растворах хлоридов металлов приводит к увеличению интенсивности фотолюминесценции этого материала. В случае хлоридов также наблюдается коротковолновый сдвиг ее максимума. Исследовано влияние кратковременного высокотемпературного отжига пористого кремния в вакууме на его фотолюминесценцию. При этом наблюдается ее частичная деградация.

Люминесцирующий пористый кремний (ПК) привлекает внимание многих исследователей в связи с перспективностью его использования как дешевого материала в различных приборах современной опто- и микроэлектроники. Возникновение видимой люминесценции в ПК объясняется на основе различных моделей. Наиболее широкое применение получила модель, основанная на размерном квантовании, которая объясняет возникновение люминесценции переходами в нуль- и одномерных нанокристаллитах, а ее деградацию — процессами, протекающими на поверхности этих нанокристаллитов [1].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния химической обработки поверхности в растворах солей металлов и кислотах и высокотемпературного отжига ПК на интегральную интенсивность и спектр его фотолюминесценции (ФЛ).

Слои ПК изготавливались электрохимическим травлением пластин легированного бором кремния *p*-типа с удельным сопротивлением  $5.5 \Omega \cdot \text{cm}$  и ориентацией (100) в электролите состава  $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1:2$  при средней плотности тока  $5 \text{ mA/cm}^2$  в течение 30 мин. Изготовленные структуры промывались в деионизованной воде и раскалывались на образцы так, чтобы провести на одной структуре химические обработки во всех используемых растворах. Это позволило исключить неоднородность ФЛ, связанную с техникой изготовления ПК, и исследовать влияние на нее только обработок.

Химическая обработка свежеприготовленных слоев ПК осуществлялась в растворах хлоридов металлов CsCl, NaCl, ZnCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> и концентрированных кислотах HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при комнатной температуре и температурах кипения.

Высокотемпературные отжижки свежеприготовленных образцов проводились в вакууме  $6 \cdot 10^{-6}$  Торр при температуре 1000°C в течение 15–40 с. Перед проведением отжигов образцы выдерживались в рабочем вакууме при температуре 200°C в течение 5–10 мин для удаления с поверхности нанокристаллитов адсорбированных в процессе выращивания пористого слоя элементов и соединений.

Спектры ФЛ свежеприготовленных и прошедших химическую обработку образцов снимались с помощью монохроматора МДР-2 при комнатной температуре. Фотолюминесценция возбуждалась газоразрядным аргонным лазером ( $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ) с мощностью возбуждения  $0.1\text{--}1 \text{ W/cm}^2$ . Интенсивности ФЛ обработанных слоев ПК были нормированы на интенсивности контрольных образцов, которые не проходили обработку. Для отожженных образцов проводилась только качественная оценка изменений в спектре и интенсивности ФЛ.

Обработка поверхности ПК в водных растворах BaCl<sub>2</sub>, CsCl, ZnCl<sub>2</sub> и NaCl приводила к росту интенсивности ФЛ и смещению пика в синюю область (кривые 1–4 на рис. 1 по сравнению с кривой 5 для необработанных образцов). Интенсивность ФЛ увеличивалась с ростом концентрации раствора, смещение пика росло с ростом ионности химической связи в хлориде металла.

Для нанокристаллитов пористого кремния характерно отношение  $B/S \ll l_D$ , где  $B$  — объем,  $S$  — площадь поверхности кристаллита,  $l_D$  — длина экранирования. При этом условии адсорбционная способность ионизированных молекул акцепторного и донорного типов резко уменьшается и более существенной является адсорб-

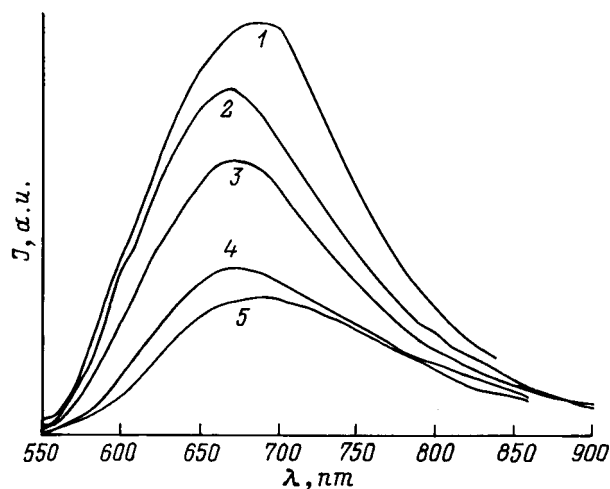


Рис. 1.

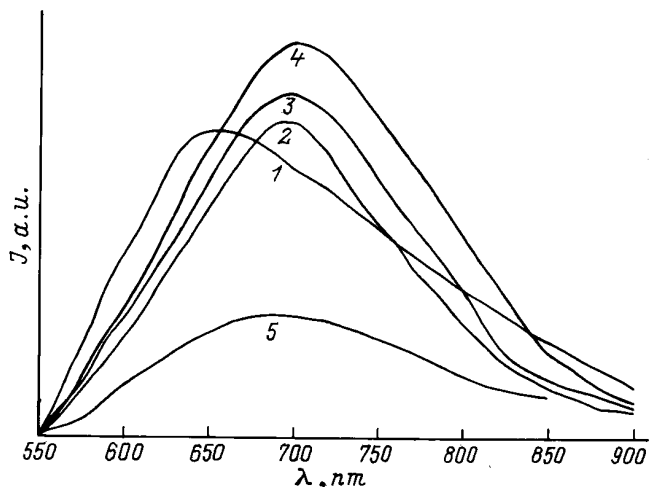


Рис. 2.

ция полярных молекул, образующих координационную форму связи. Адсорбция полярных молекул приводит к резкому уменьшению скорости поверхностной рекомбинации [2]. Этим и объясняется увеличение интенсивности ФЛ после обработок в растворах хлоридов металлов. Смещения максимумов фотолюминесценции в коротковолновую область также, очевидно, связаны с дипольными моментами адсорбированных молекул, так как с увеличением последних смещение в коротковолновую область увеличивалось (рис. 1).

Спектры фотолюминесценции образцов, обработанных в кислотах при температуре 300 К на протяжении 15 min, показаны на рис. 2. Пики ФЛ образцов, обработанных в HCl (кривая 1), сместились в сторону больших энергий по сравнению с пиками для необработанных (кривая 5) и обработанных в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (кривая 2), HNO<sub>3</sub> (кривая 3) и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (кривая 4) образцов. Исследования зависимости интенсивности ФЛ от времени выдержки в кислотах свидетельствуют, что обработка в HNO<sub>3</sub> на протяжении 1–5 min дает в результате ее увеличение в 5 раз. Дальнейшая обработка в HNO<sub>3</sub> уменьшает интенсивность фотолюминесценции ПК. Для остальных кислот эта зависимость выражена слабее.

Обработка образцов ПК в кислотах при кипении в течение 1–3 min приводила к росту интенсивности ФЛ и уменьшению ее деградации. Увеличение интенсивности ФЛ после обработок поверхности пористого кремния в кислотах, очевидно, обусловлено уменьшением поверхностной безызлучательной рекомбинации. Известно, что поверхность кремния, изготовленного при химическом травлении, покрыта гидратированной оксидной пленкой. Координационно связанные молекулы воды на полностью гидратированной поверхности оксидной пленки блокируют координационно-ненасыщенные центры и уменьшают скорость рекомбинации на поверхности через быстрые состояния [3]. Существенным недостатком такой поверхности является ее деградация,

связанная с неоднородностью гидратного покрытия оксида и механическими напряжениями, обусловленными различными постоянными решеток кремния и оксидной пленки. Обработка поверхности ПК в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> уменьшает неоднородности и напряжения в оксидной пленке путем замещения координационно связанных молекул воды комплексами, содержащими серу, азот и фосфор. Это приводит к уменьшению плотности поверхностных состояний и усилению деградационной стойкости фотолюминесценции ПК. Разница в интенсивностях ФЛ образцов, обработанных в различных кислотах, по-видимому, связана с различными адсорбционными способностями этих комплексов. Интенсивность ФЛ отожженных образцов уменьшилась примерно в 2 раза. Положение максимума излучения при этом не изменялось.

## Список литературы

- [1] Kanemitsu Y // Phys. Rep. 1995. Vol. 263. P. 1–91.
- [2] Ржанов А.В. Электронные процессы на поверхности полупроводников. М.: Наука, 1971. 480 с.
- [3] Киселев В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1970. 340 с.