

ОПТИЧЕСКОЕ ЗАРЯЖЕНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

А. В. Петров, А. Г. Петрухин

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119899, Москва, Россия
(Получена 27 апреля 1993 г. Принята к печати 11 июня 1993 г.)

Обнаружено накопление на поверхности пористого кремния зарядов порядка 10^{11} эл. зар./см² при освещении в диапазоне энергий квантов света 1.2÷5 эВ. Изучены кинетики накопления и стекания фотоиндуцированных зарядов обоих знаков. Обсуждается возможная связь заряжения поверхности с деградацией люминесцентных свойств пористого кремния.

Открытие фотолюминесценции пористого кремния (ПК) [1] ввиду перспективности этого материала для применения в интегральной оптоэлектронике стимулировало интенсивное исследование свойств ПК с применением различных методик. Однако по многим важнейшим вопросам, включая конкретную природу источников свечения ПК с высоким квантовым выходом, окончательной ясности пока не достигнуто. Отсутствует понимание причин и механизма деградации ПК при освещении и при термообработках, не ясна роль кислорода на поверхности ПК и т. д. (см., например, [2, 3]). Одним из наиболее интересных вопросов, связанных с ПК, является механизм электронных переходов и зонная структура неоднородной поверхностной фазы, включающей монокристаллическую кремниевую матрицу, нанометрические кластеры Si, аморфный кремний и оксид кремния. Дополнительная информация в этом направлении может быть получена методом оптического заряжения поверхности, отработанным ранее при изучении гетеропереходов полупроводник—диэлектрик, в частности для структур Si—SiO₂ [4, 5].

Методика

Пластины Si (марки КДБ-0.1) предварительно протравливались в растворе Hf: HNO₃: CH₃COOH в течение трех минут. Часть таких пластин использовалась для контрольных экспериментов (с-Si). Получение ПК проводилось электрохимическим травлением в течение 10 мин в 24% растворе HF при дневном освещении ($j = 40$ мА/см²). Полоса фотолюминесценции ПК имела максимум вблизи $\lambda = 720$ нм. Спектры оптического заряжения поверхности измерялись методом последовательных засветок при ступенчатом увеличении энергии квантов $h\nu$ через 0.2 эВ, $h\nu = 1.0 \div 5.0$ эВ. Поток квантов составлял $\Phi = 10^{16}$ кв./см²·с. Заряжение поверхности фиксировалось по изменению значения контактной разности потенциалов (КРП) между образцом и колеблющимся золотым проволочным электродом аналогично [6], причем знак изменения КРП совпадал со знаком заряжения. Для оценки абсолютной величины захватываемого на поверхности заряда использовалась калибровка, полученная на с-Si сравнением изменений КРП и поверхностной проводимости в эффекте поля. Эксперименты проводились в вакууме 10^{-3} Па при $T = 290$ К.

В первую очередь рассмотрим данные по *c*-Si. На исходном образце (до прогревов) при длительности засветок 1 мин мы наблюдали чисто отрицательное фотозаряжение поверхности с порогом вблизи $h\nu = 1.6$ эВ (см. кривую 1 на рис. 1). Прогрев при 370 К приводил к уменьшению величины заряжения без изменения знака заряжения. После прогревов, начиная с $T = 470$ К, наблюдалось полное исчезновение отрицательного фотозаряжения и проявление положительного оптического заряжения с порогом вблизи 3.5 эВ (кривая 3 на рис. 1). Качественно характер фотозаряжения *c*-Si согласуется с ранее полученными литературными данными [4].

На исходном (не прогретом) образце ПК освещение сопровождалось накоплением на поверхности отрицательных зарядов, начиная с весьма малых энергий квантов (≈ 1.4 эВ) (рис. 1). Накопленный отрицательный заряд на таких образцах достигал наибольших величин при $h\nu \approx 4$ эВ. При $h\nu > 4$ эВ заряжение поверхности обусловлено главным образом захватом положительных зарядов.

В результате прогревов образцов ПК при $T \geq 370$ К в спектрах оптического заряжения наблюдалось радикальное изменение знака заряжения в низкоэнергетической области с отрицательного на положительный (ср. кривые 4 и 5 на рис. 1). Порог положительного фотозаряжения оказывается чрезвычайно низок (по сравнению с *c*-Si) и лежит вблизи 1.2 эВ. Величина отрицательного фотозаряжения ПК монотонно уменьшается с увеличением температуры прогрева, а протяженность спектральной области, в пределах которой при освещении на поверхности накапливается отрицательный заряд, сокращается. Амплитуда положительного оптического заряжения в результате прогревов в вакууме возрастает как в низкоэнергетической области $1.2 < h\nu < 3$ эВ, так и в области $h\nu > 4$ эВ.

Сравним спектры заряжения ПК и *c*-Si. Наиболее яркие различия наблюдаются в низкоэнергетической области ($h\nu < 3$ эВ), где на ПК проявляется не наблюдаемое на *c*-Si положительное фотозаряжение. Характер изменения при термовакуумных обработках отрицательного и положительного при $h\nu > 4$ эВ фотозаряжений и их амплитуды в целом аналогичны соответствующим изменениям в спектрах заряжения на *c*-Si. Заметим, что на *c*-Si, согласно калибро-

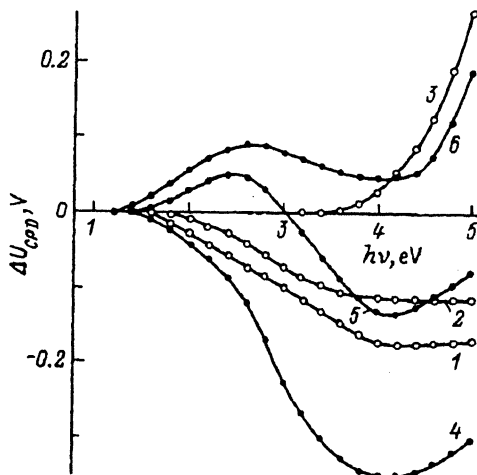


Рис. 1. Спектры оптического заряжения *c*-Si (1—3) и ПК (4—6): исходный (1, 4), после часовых прогревов в вакууме при 370 (2, 5) и 470 К (3, 6). Длительность каждой засветки составляла 1 мин.

вочным данным, представленные на рис. 1 изменения КРП ($\Delta U_{CPD} \approx 200$ мВ) достигаются при величинах заряжения порядка $3 \cdot 10^{11}$ эл. зар./см².

Представляет интерес сравнить кинетики накопления и стекания оптического заряда на ПК и *c*-Si. На рис. 2 приведены в качестве примера данные по прогретым при 470 К образцам. На ПК уже при малых энергиях квантов заряжение обусловлено одновременным накоплением на поверхности зарядов обоих знаков. При этом накопление положительного заряда характеризуется сравнительно быстрой кинетикой (с выходом на насыщение при экспозиции $nt \sim 10^{18}$ кв./см²), а накопление отрицательных зарядов проявляется как тенденция к уменьшению захваченного в начальный период освещения положительного заряда при больших экспозициях (см. кривые 1—4 на рис. 2). После прекращения освещения изменение КРП соответствует стеканию положительных зарядов. Как отмечалось выше, в отличие от ПК на *c*-Si после прогрева при 470 К фотозаряжение при $h\nu < 3.5$ эВ отсутствует. При $h\nu > 3.5$ эВ кинетика накопления и стекания заряда (положительного) на ПК и *c*-Si близки (ср. кривые 5 и 6 на рис. 2). Таким образом, при освещении с $h\nu > 1.2$ эВ в ПК накапливаются заряды обоих знаков, причем накопление и стекание положительных зарядов характеризуются гораздо более быстрой кинетикой, чем отрицательных. Указанное различие может быть связано с особенностями пространственного и энергетического положения соответствующих центров захвата.

Изменение соотношения между концентрациями центров захвата электронов и дырок в результате прогревов является в исследованном диапазоне $T = (290 \div 470)$ К обратимым. Адсорбция паров воды (10^3 Па, 1 ч) на прогретых при 470 К образцах ПК и *c*-Si приводит к восстановлению исходных (до прогревов) спектральных зависимостей фотозаряжения. Исчезновение отрицательного оптического заряжения (и рост положительного в случае ПК) в результате прогревов в вакууме, по-видимому, связано с разрушением центров захвата электронов.

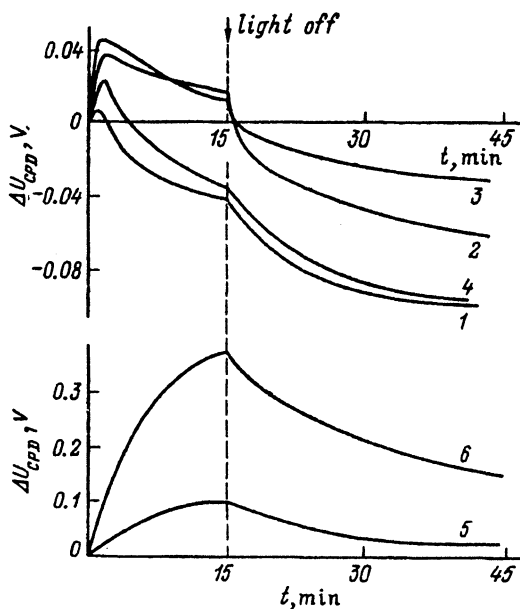


Рис. 2. Кинетика накопления ($t < 15$ мин) и стекания ($t > 15$ мин) заряда на поверхности ПК (1—5) и *c*-Si (6) при освещении образцов потоком квантов $n = 10^{16}$ кв./см² · с с энергиями, эВ: 1.2 (1), 1.4 (2), 1.6 (3), 3.4 (4), 4.4 (5, 6). Свет включен при $t = 0$ и выключен при $t = 15$ мин. Образцы предварительно прогреты в вакууме в течение 1 ч при $T = 470$ К.

Ранее в [1] отмечалось, что энергетический порог отрицательного фотозаряжения реальной поверхности *c*-Si (≈ 2 эВ) существенно ниже соответствующего порога для структур Si—SiO₂ с толстым оксидом (≈ 4.4 эВ). При этом оптическое заряджение *c*-Si сильно зависит от состава травителя и последующих отмывок. Не исключено, что при использовании травителей со фтором как для *c*-Si, так и для ПК на поверхности присутствуют силоксены (Si₆H₆O₃)_{*n*}.

Фотолюминесценцию ПК ряд авторов связывает с присутствием в поверхностной фазе нанометрических кластеров Si (квантовый размерный эффект), областей аморфного кремния, слоев SiO₂ и силоксенов. Кинетика релаксации захватываемых на ПК при освещении зарядов (с характерными временами порядка 10 мин для положительных и часов для отрицательных зарядов) свидетельствует о их локализации в диэлектрических прослойках сложной поверхности изучаемой структуры, возможно, в SiO₂ или (Si₆H₆O₃)_{*n*}.

Интересно отметить, что диапазон экспозиций *nt*, использованных в нашей работе, совпадает с диапазоном *nt*, вызывающих значительную (в десятки раз) деградацию интенсивности фотолюминесценции ПК (см., например, [3]). Из [3] следует, что деградация идет уже при крайне низких интенсивностях освещения (~ 20 мкВт/см²) и независимо от интенсивности определяется величиной экспозиции. Согласно нашим данным, величина оптического заряджения как ПК, так и *s*-Si также определяется экспозицией, а не интенсивностью возбуждающего света. Кинетика стекания захваченного на ПК оптического заряда резко ускорялась при нагревании образцов до 370÷470 К, так что часовые прогревы при указанных температурах обеспечивали восстановление исходного потенциала поверхности. Авторы [3] наблюдали в результате прогревов в том же температурном интервале частичное восстановление интенсивности фотолюминесценции на деградированных при освещении структурах.

Обнаруженное резкое снижение энергетических порогов для инжекции носителей заряда обоих знаков в ПК по сравнению с *c*-Si может быть связано с большими кривизнами межфазных границ на кластерах ПК с нанометрическими размерами и с различиями в химическом составе диэлектрического слоя в порах ПК по сравнению с *c*-Si. Заряджение ПК при освещении необходимо учитывать при интерпретации данных по фотолюминесценции ПК, поскольку локальные кулоновские поля захваченных на поверхности зарядов могут влиять на электронные переходы. Эффективная перезарядка ПК наблюдается во всей полосе излучения этого материала. Поэтому изменение заряда поверхности ПК может происходить как за счет света, возбуждающего фотолюминесценцию, так и за счет перепоглощения излучаемого этим материалом света (независимо от способа возбуждения свечения).

Авторы благодарят В. Ф. Киселева и С. Н. Козлова за ценную дискуссию, а также В. Ю. Тимошенко и В. М. Демидович за предоставление образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] L. T. Canham. Appl. Phys. Lett., 57, 1046 (1990).
- [2] F. Symposium. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 283, 211 (1992).
- [3] H. Nishitani, H. Nakata, Y. Fujiwara, O. Tuuzi. Japan. J. Appl. Phys., Pt. 2. 31, 1577 (1992).
- [4] С. Н. Козлов, С. Н. Кузнецов. ФТП, 12, 1680 (1978).
- [5] П. К. Кашкаров, С. Н. Козлов, А. В. Петров. Изв. вузов. Физика. № 5, 36 (1982).
- [6] П. К. Кашкаров, А. Н. Образцов, И. Н. Сорокин, Ю. Н. Сосновских. Микроэлектроника, 15, 129 (1986).