

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРЕМНЕВОДОРОДНЫХ ПЛЕНОК

Е. В. Астрова, С. В. Белов, А. А. Лебедев, Б. Б. Логинов,¹
А. Д. Ременок, Ю. В. Рудь

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Россия

¹ Центральный научно-исследовательский институт «Электрон»

(Получена 3 сентября 1993 г. Принята к печати 30 сентября 1993 г.)

Исследована фотолюминесценция кремневодородных пленок, полученных в растворах HF—NaNO₂ в статическом и динамическом режимах. Наблюдались два типа спектров фотолюминесценции. Спектры первого типа представляют собой симметричные полосы, подобные спектрам пористого кремния. Их спектральный контур, положение максимумов и полуширина незначительно зависят от температуры. Спектры излучения второго типа наблюдались на некоторых образцах при возбуждении фотолюминесценции пленок, образующихся на нижней («нерабочей») стороне кремниевых пластин. Показано, что эти спектры состоят из двух полос фотолюминесценции, причем более коротковолновая полоса сильнее зависит от температуры, чем более длинноволновая, и с понижением температуры смещается в сторону больших энергий фотонов.

Образование кремневодородных (КВП) или окрашенных пленок при действии на кремний растворов плавиковой кислоты, в которую вводили окислитель в малом количестве (0.001—0.1 моля), впервые описано более 30 лет назад [1]. Применение пленок в полупроводниковой технологии, в частности для активации процесса осаждения на кремний металлов из раствора, для получения окисных слоев и для декорирования дефектов на поверхности кремния, основано на кинетических особенностях роста пленок [2, 3], а также на повышенной химической активности за счет связей Si—H, идентифицируемых по ИК спектрам поглощения [4–6].

Литературные данные о структуре КВП противоречивы. Авторы работы [7] утверждают, что пленки состоят из монокристаллического материала такой же ориентации, что и подложка, и являются разновидностью пористого кремния (ПК). Недавно обнаруженная фотолюминесценция пленок, образующихся на кремнии в растворах HF—HNO₃—H₂O [8], так же как и ранее открытая ФЛ пористого кремния [9], казалась бы, подтверждают эту точку зрения, однако, как установлено, люминесцирующие пленки были аморфны.

Вместе с тем, исходя из результатов кинетических исследований [2, 3], образование КВП отличается от роста ПК при анодной обработке кремния в растворах HF рядом моментов. Прежде всего растущая пленка растворяется на границе раздела пленка—раствор с заметной скоростью, тогда как при анодировании кремния такой процесс либо незначителен, либо отсутствует вовсе. Кроме того, для образования связей Si—H необходимо полное окисление части атомов кремния и переход их в раствор, причем выполняется строгое соотношение между числом образующихся связей Si—H и числом атомов кремния, уходящих из объема кремния в раствор [3]. Эти обстоятельства вызывают повышенный интерес к исследованию природы ФЛ кремневодородных пленок.

Пленки получали в растворах $\text{HF}-\text{NaNO}_2$ в статическом и динамическом (при вращении сосуда с раствором и пластиной) режимах по методике, описанной в [2], за исключением очистки поверхности, которую в данном случае проводили в стандартных перекисных растворах. Кремневодородные пленки выращивали на полированных поверхностях пластин p -типа с удельным сопротивлением $200 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и n -типа с сопротивлением $7.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и ориентацией (111). Концентрация плавиковой кислоты составляла 49.0, 35.8 и 31.1 вес%, концентрация азотисто-кислого натрия 0.01 и 0.03 моль/л. Время выращивания пленок было от 0.5 до 45 мин, толщина образованных при этом пленок на поверхности кремния лежала в интервале от 0.04 до 0.30 мкм.

В работе исследована стационарная фотолюминесценция (ФЛ) более чем 20 образцов с пленками разной толщины, выращенных в разных по составу растворах при возбуждении перестраиваемым аргоновым лазером ILA-120 фирмы «Карл Цейсс». Энергия фотонов возбуждающего света менялась от 2.4 до 2.7 эВ. Температура образцов T варьировалась от 77 до 330 К. Интенсивность и энергия фотонов возбуждающего излучения в указанных пределах на форму и положение спектра ФЛ не влияли.

Результаты и их обсуждение

Спектры люминесценции, которые наблюдали на пленках большинства образцов (спектры первого типа), подобны спектрам, опубликованным в [6] для пористого кремния, и представляли собой симметричные полосы с максимумом при 1.75—1.80 эВ и полушириной $(0.40 \pm 0.05) \text{ эВ}$ [6, 9].

Типичные спектры ФЛ пленок этого типа при 300 и 77 К показаны на рис. 1. Спектральный контур, положение максимумов и полуширина полос ФЛ от температуры зависят незначительно. Спектры при $77 < T < 300 \text{ К}$ занимают промежуточное положение между спектрами при 300 и 77 К. Форма полос хорошо описывается распределением Гаусса [10, 11]

$$I(h\nu) = I_M \exp \left[- \left(\frac{h\nu - h\nu_M}{\delta h\nu} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где $h\nu$ и $I(h\nu)$ — энергия излучаемых фотонов и соответствующая ей интенсивность ФЛ, $h\nu_M$ и I_M — те же величины в максимуме полосы излучения, $\delta h\nu$ связано с полушириной полосы $\Delta h\nu$ соотношением

$$\Delta h\nu = 2 \sqrt{\ln 2} \delta h\nu. \quad (2)$$

На рис. 1, кривая 3 приведена зависимость $\sqrt{\ln(I_M/I)} = f(h\nu)$ для типичного образца первого типа. Из рисунка видно, что зависимость (1) хорошо выполняется для всей полосы излучения. Как было сказано выше, спектры ФЛ образцов этого типа близки между собой и, как правило, слабо зависят от температуры.

Спектры излучения второго типа наблюдались на некоторых образцах при возбуждении ФЛ пленок, образующихся на нижней (нерабочей) стороне кремниевых пластин. Их толщина, как правило, на 40—60% меньше толщины КВП, образующейся на верхней («рабочей») стороне пластины. При комнатной и более высоких температурах спектры ФЛ этих пленок отличаются от спектров пленок первого типа только небольшой асимметрией с расширением в коротковолновую сторону (рис. 2). Однако при понижении температуры полоса ФЛ

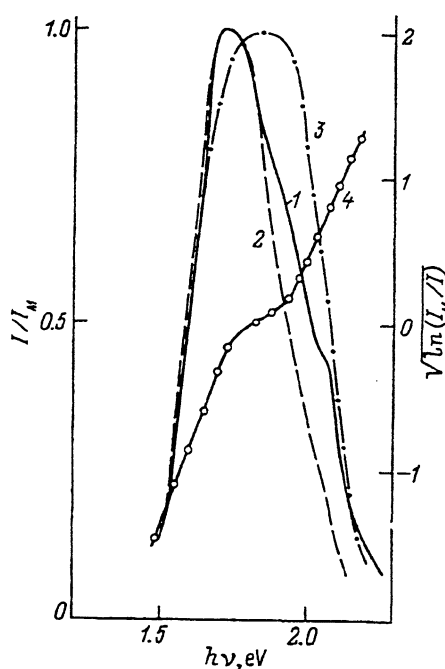
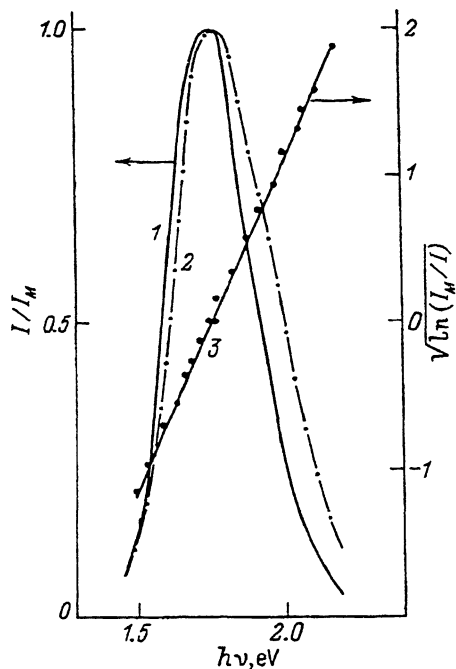


Рис. 1. Нормированный спектр ФЛ для КВП первого типа (1, 2) и зависимость $y = \sqrt{\ln(I_M/I)} = f(h\nu)$ (3). Значения $\sqrt{\ln(I_M/I)}$ при $h\nu < 1.75$ эВ приведены с обратным знаком. Т, К: 1, 3 — 300, 2 — 77.

Рис. 2. Нормированный спектр ФЛ для пленок второго типа (1—3) и зависимость $y = \sqrt{\ln(I_M/I)} = f(h\nu)$ (4). Т, К: 1, 2 — 300, 3, 4 — 168.

расширяется в коротковолновую сторону с изменением полуширины от ~ 0.35 до ~ 0.5 эВ при $T \geq 160$ К.

На рис. 2, кривая 4, показана зависимость $y = \sqrt{\ln(I_M/I)} = f(h\nu)$ для образца второго типа при $T = 168$ К. Из рисунка видно, что крылья полосы хорошо подчиняются формуле (1), а расширение полосы происходит в основном вблизи максимума ($1.7 \approx h\nu \approx 1.93$ эВ). Для длинноволнового крыла полосы зависимость $y(h\nu)$ практически совпадает с аналогичной зависимостью для образца первого типа. При азотной температуре полоса сужается, но в ней появляется плечо с коротковолновой стороной (рис. 3, кривая 1). Такой вид спектра может быть связан с наложением нескольких полос излучения. В случае ограниченного числа налагающихся полос возможно их математическое разделение, если известна или предполагается определенная зависимость $I = f(h\nu)$. В нашем случае длинноволновая часть суммарной полосы при $h\nu \leq 1.75$ эВ хорошо согласуется с формулой (1) (рис. 3, прямая 4). Из наклона зависимости $y = f(h\nu)$ была определена величина $\delta h\nu$, и по формуле (1) вычислены значения $I = f(h\nu)$ в области $h\nu > 1.75$ эВ. Разница между экспериментальными и расчетными значениями отложена на рис. 3 штриховой линией (кривая 3). Полученная таким образом коротковолновая полоса с максимумом при $h\nu \approx 1.98$ эВ также удовлетворительно согласуется с формулой (1) (рис. 3, прямая 5). Таким образом, спектр второго типа состоит из двух полос ФЛ, причем более коротковолновая полоса сильнее зависит от температуры T и с понижением T смещается в сторону больших энергий фотонов. Такая зависимость очень похожа на температурную зависимость максимума

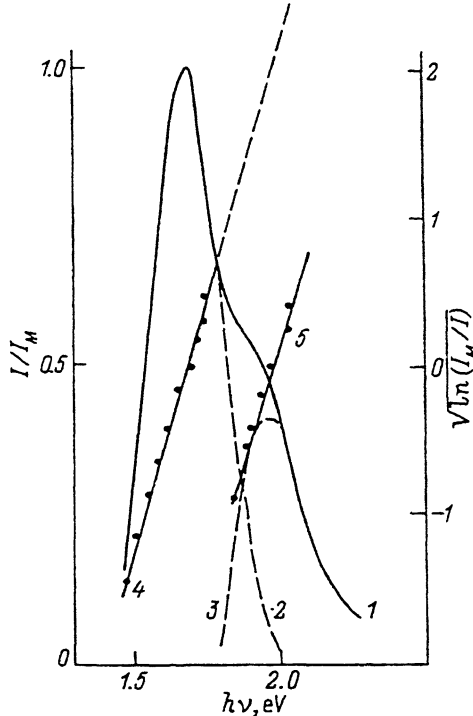


Рис. 3. Нормированный спектр ФЛ для пленок второго типа при 77 К (1–3) и зависимости $y(h\nu)$ (4, 5). 1 — эксперимент; 2, 3 — $y(h\nu)$; 4 — для кривой 1, 2; 5 — для кривой 3.

ФЛ ПК. Энергия фотона в максимуме этой полосы также хорошо коррелирует с соответствующим значением $h\nu_M$ для ПК, в котором эта энергия определяется режимом получения.

Сходство спектров ФЛ для КВП со спектрами для ПК позволяет следующие допущения: природа ФЛ в этих двух типах структур весьма близка и близки структуры КВП и ПК. В рамках размерной гипотезы свойств ПК можно предположить, что в пленках с симметричными спектрами ФЛ обеспечивается более однородное распределение кремниевых тонких кристаллитов (кластеров)

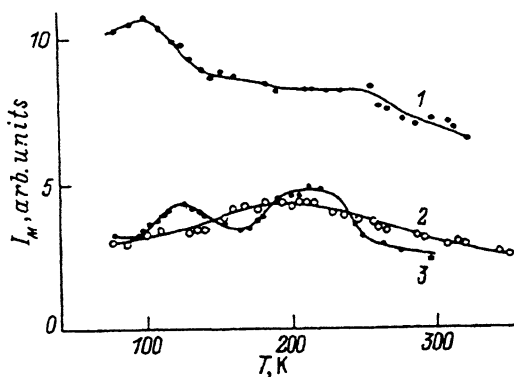


Рис. 4. Температурная зависимость амплитуды ФЛ I_M для КВП: 1 — с симметричным спектром ФЛ; 2, 3 — с асимметричными спектрами ФЛ.

по размерам, тогда как в пленках с асимметричными спектрами ФЛ имеются кристаллиты (кластеры) различных размеров, что и приводит к более сложному спектру ФЛ.

Температурная зависимость интенсивности ФЛ показана на рис. 4. Как видно из рис. 2, асимметричный спектр ФЛ при изменении T изменяется достаточно сильно. Поэтому для определения температурной зависимости амплитуды ФЛ при каждой T регистрировался спектр в области обоих максимумов и таким образом определялось максимальное значение I_M . На рис. 4 приведена зависимость $I_M(T)$ для трех образцов. Для всех образцов при $T > 210-250$ К наблюдалось гашение ФЛ, также как и для ПК [12], однако в целом $I_M(T)$ для КВП является более сложной и свидетельствует, возможно, о наличии большего, чем в случае ПК, разброса кристаллитов (кластеров) по размерам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] R. J. Archer. J. Phys. Chem. Sol., 14, 104 (1960).
- [2] Б. Б. Логинов, ЖПХ, 50, 1683 (1977).
- [3] Б. Б. Логинов, С. И. Кольцов. ЖПХ, 55, 1230 (1982).
- [4] R. H. Beckman. Surf. Sci., 3, 314 (1965).
- [5] Б. Б. Логинов, В. П. Гайдаенко. ЖПС, 31, 126 (1979).
- [6] Р. Ф. Витман, Л. М. Капитонова, А. А. Лебедев, А. И. Старухин, Б. С. Разбирин. Письма ЖТФ, 19, 10 (1993).
- [7] M. J. I. Becele, J. D. Benjamins, M. J. Uren, N. G. Chew, A. G. Cullis. J. Cryst. Growth, 75, 408 (1986).
- [8] R. W. Fatauer, T. George, A. Ksendzov, R. P. Vasyner. Appl. Phys. Lett., 60, 995 (1992).
- [9] С. Т. Canham. Appl. Phys. Lett., 57, 1046 (1990).
- [10] Д. Кюри. Люминесценция кристаллов. М.: Иностран. лит. (1961).
- [11] Б. И. Гурвич. Введение в физическую химию кристаллофоров. М.: Высш. шк. (1977).
- [12] Л. М. Капитонова, А. А. Лебедев, А. Д. Ременюк, Ю. В. Рудь. Письма ЖТФ, 19, 32 (1993).

Редактор Т. А. Полянская
