

©1995 г.

ФОТОДЕГРАДАЦИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

И.Х.Ксие, И.Н.Германенко, В.Ф.Воронин, С.В.Гапоненко*

Институт физики им. Б.И. Степанова, Академии наук Беларуси,
220072, Минск, Беларусь

*AT&T Bell Labs, Murray Hill, NJ07974 USA

(Получена 23 августа 1994 г. Принята к печати 3 октября 1994 г.)

Исследовано изменение интенсивности и спектра фотолюминесценции пористого кремния под действием импульсного ультрафиолетового излучения наносекундной длительности. Обнаружено, что уменьшение интенсивности фотолюминесценции сопровождается сдвигом спектра в длинноволновую сторону. Фотодеградация интерпретируется как следствие роста вероятности безызлучательных переходов при оптическом зарядении активных областей, либо как результат фотодеструкции активных областей. Увеличение скорости деградации с уменьшением длины волны люминесценции качественно согласуется с квантово-размерной моделью, привлекаемой для объяснения природы фотолюминесценции пористого кремния.

Наблюдение эффективной фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния в видимом спектральном диапазоне [1] способствовало началу систематического изучения кремниевых микроструктур как нового перспективного материала для оптоэлектроники. Для объяснения механизма свечения привлекаются квантово-размерный эффект, образование аморфного кремния, а также образования различных соединений кремния (силоксены). Одним из основных препятствий на пути к практическому применению этого материала может оказаться фотодеградация люминесценции [2]. С другой стороны, изучение фотодеградации может дать дополнительную информацию о механизме ФЛ. В работах [2-5] исследовалась деградация люминесценции в атмосфере различных газов (N_2 , H_2 , O_2 , H_2O) под действием непрерывного излучения аргонового ($\lambda = 488$ и 514 нм) и гелий-кадмиевого ($\lambda = 325$ нм) лазеров. Было обнаружено, что облучение пористого кремния непрерывным излучением в присутствии кислорода приводит к уменьшению интенсивности ФЛ, а также к сдвигу максимума полосы излучения в голубую сторону [2,4,5]. В рамках квантово-размерной модели обнаруженный эффект объяснялся уменьшением размера кремниевых кристаллитов при облучении вследствие фотостимулированного окисле-

ния. Аналогичное смещение спектра ФЛ наблюдалось при термообработке пористого кремния на воздухе или в атмосфере кислорода [6].

Цель настоящей работы — исследование фотодеградации люминесценции пористого кремния под действием импульсного излучения наносекундной длительности. Использование наносекундных импульсов позволяет значительно уменьшить роль тепловых эффектов при облучении и может существенно изменить характер деградационных процессов.

Образцы пористого кремния приготавливались путем электрохимического травления кремниевой подложки *p*-типа с удельным сопротивлением 50 Ом·см в 15 % растворе HF в этиловом спирте (HF:C₂H₅OH=3:7). Травление проводилось вдоль кристаллографической оси (100) током 25 мА/см² в течение 12 мин.

Спектры излучения и зависимость интенсивности фотолюминесценции от числа лазерных импульсов измерялись на установке типа КСВУ. Фотолюминесценция возбуждалась импульсным азотным лазером типа ЛГИ-21 ($\lambda = 337$ нм). С помощью этого же лазера проводилось облучение образца в течение нескольких часов, при этом специально контролировалась стабильность мощности излучения лазера со временем. Частота следования импульсов составляла 100 Гц, длительность — не более 10 нс, энергия в импульсе — около 20 мкДж. Средняя мощность излучения составляла 40 мВт/см². Стационарные спектры возбуждения и испускания измерялись с использованием монохроматизированного излучения ксеноновой лампы на спектрофлуориметре Fica-55. Во всех случаях спектры ФЛ корректировались на спектральную чувствительность используемых для регистрации ФЭУ.

Спектры возбуждения и испускания фотолюминесценции исследованных образцов (рис. 1) типичны для пористого кремния и обсуждаются подробно в наших работах [7–9]. С ростом количества падающих импульсов интенсивность люминесценции падает во всем спектральном диапазоне. Для примера на рис. 2, *a* показана зависимость интенсивности ФЛ на длине волны 660 нм от количества падающих импульсов. Одновременно со снижением интенсивности свечения наблюдается сдвиг максимума полосы люминесценции в сторону более длинных волн (рис. 2, *b*).

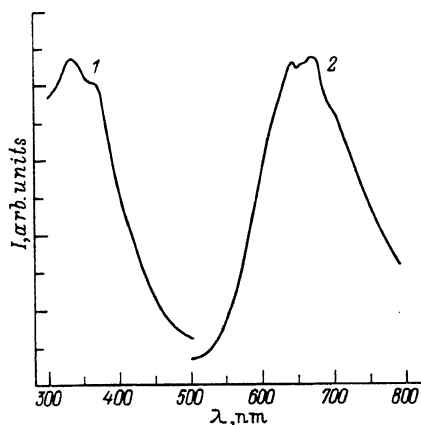


Рис. 1. Спектры возбуждения (1) и испускания (2) люминесценции пористого кремния. Длина волны регистрации при измерении спектра возбуждения 660 нм, длина волны возбуждения при измерении спектра излучения 350 нм.

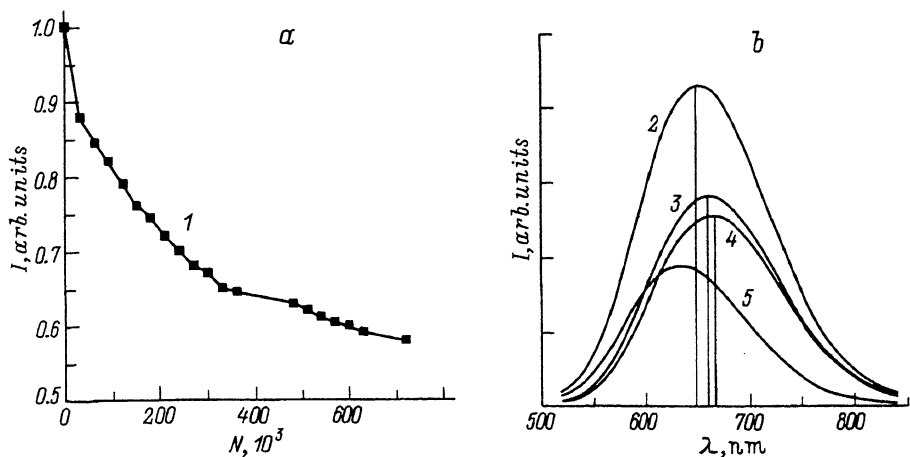


Рис. 2. Дegrаdация фотолюминесценции пористого кремния при облучении импульсным азотным лазером ($\lambda = 337$ нм). 1 — зависимость интенсивности люминесценции на длине волны 660 нм от количества импульсов лазера; 2 — спектр испускания необлученного образца; 3,4 — спектры испускания после облучения, количество импульсов $N = 3.6 \cdot 10^5$ (3) и $7.2 \cdot 10^5$ (4); 5 — разница между спектрами 2 и 4.

Смещение спектра излучения при фотодеградации, обнаруженное в наших экспериментах, принципиально отличается от результатов, полученных при непрерывном облучении излучением аргонового лазера с длиной волны 488 или 514 нм [2,4,5]. Во-первых, направления смещения для импульсного и непрерывного облучения противоположны. Во-вторых, смещение спектра излучения в наших экспериментах сопровождается снижением интенсивности люминесценции для всех длин волн, в то время как под действием непрерывного излучения длиной волны 488 нм смещение спектра ФЛ в коротковолновую сторону сопровождалось ростом интенсивности на коротковолновом крыле спектра излучения [5]. Отмеченные отличия позволяют исключить при обсуждении наших результатов фотостимулированные окислительные реакции, привлекаемые для интерпретации данных в работах [2-5]. Использование наносекундных импульсов позволяет также не рассматривать при обсуждении результатов термостимулированное окисление пористого кремния, изученное в работе [6].

В наших предыдущих работах [7-9] показано, что спектр излучения пористого кремния является неоднородно уширенным. В рамках квантово-размерной модели неоднородное уширение спектров поглощения и излучения является следствием неизбежного разброса размеров кристаллитов или нитей (см., например, обзор [10]). В рамках такого подхода смещение спектра излучения при фотодеградации можно объяснить различной скоростью деградации для квантово-размерных областей различного размера, а именно более высокой скоростью деградации для частиц меньшего размера. По аналогии с явлением лазерного отжига, подробно изученным для полупроводниковых кристаллитов в диэлектрических матрицах [11-13], фотодеградация может быть обусловлена ростом вероятности безызлучательных переходов вследствие фотоионизации излучающих микроструктур. Такое предполо-

жение согласуется с результатами работы [14], где показано, что поглощение света пористым кремнием приводит к накоплению положительного заряда. Возможен также иной механизм фотодеградации — необратимая фотодеструкция активных областей под действием лазерного облучения. Такое явление также известно для кристаллитов прямозонных соединений [15,16]. Более быстрая деградация для областей с меньшими размерами, обнаруженная в наших экспериментах, качественно согласуется с обеими моделями. В рамках модели фотоионизации повышение скорости деградации с изменением размеров обусловлено ростом вероятности оже-процессов [11]. В рамках модели фотодеструкции рост скорости деградации с уменьшением размера можно связать с ростом отношения числа поверхностных и объемных атомов.

Нельзя также исключить, что различная скорость деградации для различных участков спектра обусловлена не общей зависимостью скорости деградации от размера, а является следствием селективного воздействия монохроматического излучения на кристаллиты определенного размера из-за неоднородного уширения спектров поглощения. Изучение фотодеградации под действием излучения перестраиваемого импульсного лазера будет предметом дальнейших исследований.

Список литературы

- [1] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
- [2] M.S. Tishler, R.T. Collins, J.H. Stathis, J.C. Tsang. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 639 (1992).
- [3] H. Nishitani, H. Nakata, Y. Fujiwara, T. Ohyama. *J. Appl. Phys.*, **31**, L1577 (1992).
- [4] П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко, Е.А. Константинова, С.А. Петрова. *ФТП*, **28**, 100 (1994).
- [5] G. Mauckner, K. Thonke, R. Sauer. *J. Phys. C*, **5**, L9 (1993).
- [6] V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B.K. Meyer, F. Koch, V. Lehmann. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 943 (1992).
- [7] S.V. Gaponenko, I.N. Germanenko, E.P. Petrov, A.P. Stupak, V.P. Bondarenko, A.M. Dorofeev. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 85 (1994).
- [8] V.B. Bondarenko, V.E. Borisenko, A.M. Dorofeev, I.N. Germanenko, S.V. Garponenko. *J. Appl. Phys.*, **75**, 2727 (1994).
- [9] Y.H. Xie, W.L. Wilson, F.M. Ross, J.A. Mucha, E.A. Fitzgerald, J.M. Macaulay, T.D. Harris. *J. Appl. Phys.*, **71**, 2403 (1992).
- [10] К. Клингширн, С. Гапоненко. *ЖПС*, **56**, 550 (1992).
- [11] D.I. Chepic, A.L. Efros, A.I. Ekimov, M.G. Ivanov, V.A. Kharchenko, I.A. Kudriavtsev, T.V. Yazeva. *J. Luminesc.*, **47**, 113 (1990).
- [12] J. Malhotra, D. Hagan, B. Potter. *JOSA B*, **8**, 1531 (1991).
- [13] S.Y. Gaponenko, U. Woggon, M. Saleh, W. Langbein, A. Ubrig, M. Müller, C. Klingshirn. *JOSA B*, **10**, 1947 (1993).
- [14] А.В. Петров, А.Г. Петрухин. *ФТП*, **28**, 82 (1994)
- [15] S.V. Gaponenko, I.V. Germanenko, V.P. Gribkovskii, M.I. Vasiliev, E.E. Podorova, V.A. Tsekhomskii. *SPIE Proc.*, **1807**, 65 (1992).
- [16] M. Artemyev. *Abstracts Int. Conf. II-VI Compound* (New Port, USA, 1993) p. 120.

Редактор В.В. Чалдышев

Photodegradation of porous silicon luminescence under pulse excitation

*Y.H. Xie**, *I.N. Germanenko*, *V.F. Voronin*, *S.V. Gaponenko*

*AT&AT Bell Labs, Murray Hill, NJ 07974 USA

B.I. Stepanov Institute of Physics, Belarus Academy of Sciences, 220072 Minsk, Belarus

Changes in photoluminescence (PL) intensity and spectrum of porous Si under prolonged irradiation by nanosecond ultraviolet radiation were analyzed. A decrease of PL intensity with time was found to be accompanied by a long-wave spectral shift. Photodegradation is interpreted in terms of an increase of the probability of non-radiative transitions due to optical charging the emitting species and/or as a result of the photodestruction of active areas. Increase of the degradation rate with increase of PL emission energy is in qualitative agreement with the quantum confinement model, which is considered as a possible mechanism of the visible emission of porous silicon
