



С целью получения дополнительной информации о природе поглощающих и люминесцирующих объектов в настоящей работе было исследовано изменение интенсивности и формы спектров ФЛ, спектров возбуждения ФЛ, а также состава вещества на поверхности кремниевых нитей методами вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС) при послойном травлении *por*-Si пучком ионов  $Ag^+$ . Возможность получения такой информации основана на следующих предпосылках. В процессе анодного травления кремния вследствие ограниченного доступа травителя в глубь слоя образование соединений на поверхности Si-нитей может происходить по-разному у поверхности и в глубине слоя. После получения слоя пористого Si с течением времени под действием атмосферы протекают процессы изменения состава веществ на поверхности нитей, что также может происходить по-разному на поверхности и в глубине слоя.

### Методика эксперимента

Исследовались образцы пористого Si, полученные анодным травлением подложек *p*-типа проводимости (с удельным сопротивлением  $\rho = 1.0 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), легированных бором, с ориентацией (111). Анодное травление осуществлялось в спиртовом растворе HF ( $HF:H_2O:C_2H_5OH = 1:1:2$ ) в течение 20 мин при плотности тока  $50 \text{ мА}/\text{см}^2$ . Измерения проводились на свежеприготовленных образцах, хранившихся в течение 6 месяцев на воздухе.

Спектры ФЛ пористого Si измерялись при  $T = 300 \text{ К}$  и возбуждении светом ксеноновой лампы ДКСШ-150 через монохроматор МДР-12 в диапазоне длин волн возбуждающего излучения  $330 \div 550 \text{ нм}$ . Для исследования поведения полосы ФЛ при возбуждении ультрафиолетовым (УФ) излучением в экспериментах с послойным травлением было использовано излучение  $N_2$ -лазера ( $\lambda = 337 \text{ нм}$ ).

Для контроля за состоянием поверхности кремниевых нитей и его изменением по глубине пористого слоя использовался метод ВИМС. Измерения спектров отрицательно и положительно заряженных ионов производились в диапазоне масс от 1 до 100 а.е.м. на приборном комбайне — лаборатории трехмерного анализа поверхности (модель LAS 2000 фирмы RIBER) при послойном травлении вещества пучком ионов  $Ag^+$  с энергией 4 кэВ. Поскольку этот метод является разрушающим, то измерения были выполнены на серии образцов, полученных из одной подложки кремния при одинаковом режиме травления. Метод ВИМС позволяет анализировать все элементы Периодической системы (включая водород) с чувствительностью до  $10^{-6} \div 10^{-7} \text{ ат}\%$ , однако количественные измерения весьма затруднены из-за большого числа трудно учитываемых факторов, влияющих на результат. Метод ЭОС позволяет осуществлять количественное определение элементного состава поверхности при содержании элементов на ней более  $1 \cdot 10^{-2} \text{ ат}\%$ , при погрешности измерений 10%. Информационная глубина обоих методов одинакова и составляет  $1 \div 2 \text{ нм}$ .

Для контроля за изменением спектров ФЛ и спектров возбуждения ФЛ *por*-Si путем травления пучком ионов  $Ag^+$  в установке ВИМС на одном образце образовывали несколько площадок, расположенных на различной глубине пористого слоя. Параллельно в процессе травле-

ния производился контроль спектра масс вторичных ионов. Непосредственно после извлечения образца из установки на этих площадках контролировались спектры ФЛ и спектры возбуждения ФЛ.

### Экспериментальные результаты

Спектры ФЛ, ( $I_{PL}$ ), измеренные при возбуждении излучением лампы ( $\lambda = 430$  нм) и  $N_2$ -лазера ( $\lambda = 337$  нм), для одного из исследованных свежеприготовленных образцов *por-Si* приведены на рис. 1. Полоса ФЛ при возбуждении излучением с  $\lambda = 430$  нм, как правило, имеет максимум в области  $670 \div 720$  нм и полуширину около 120 нм. При возбуждении излучением  $N_2$ -лазера положение максимума полосы несколько смещается в коротковолновую область, а полуширина незначительно возрастает — до 150 нм (рис. 1). Спектр возбуждения ФЛ, как видно из рис. 2, *a*, имеет сложную форму и состоит, по-видимому, из двух перекрывающихся полос с максимумами на 410 и 470 нм, а также имеет особенность в форме «плеча» в ближней ультрафиолетовой области ( $330 \div 350$  нм).

Для образцов, хранившихся на воздухе в течение 6 месяцев, спектры ФЛ и возбуждения ФЛ подобны описанным выше (рис. 2, *b* и 3), однако интенсивность полос в видимой области в спектре возбуждения ФЛ меньше, чем в свежеприготовленных образцах (рис. 2, *b*).

На рис. 4 приведены результаты исследований методом ВИМС распределения по толщине  $d$  пористого слоя положительно и отрицательно заряженных ионов, количество  $N$  которых оказалось значительным для свежеприготовленного образца. Имеется группа отрицательно заряженных ионов  $O^-$ ,  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $H^-$ ,  $SiH^-$ ,  $SiF^-$ ,  $SiO_2^-$ , в распределении которых наблюдается спад от поверхности в глубину пористого слоя.

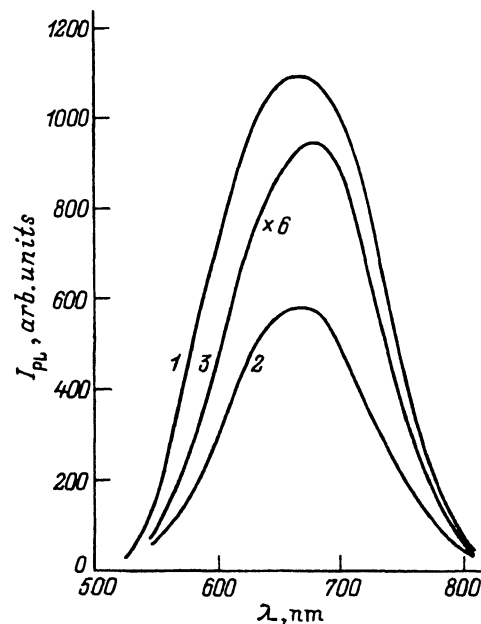


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции  $I_{PL}$  свежеприготовленного образца пористого Si, измеренные при 300 К и возбуждении светом с длиной волны 337 нм (1, 3) и 430 нм (2) до (1, 2) и после (3) ионного травления на глубину 2000 Å.

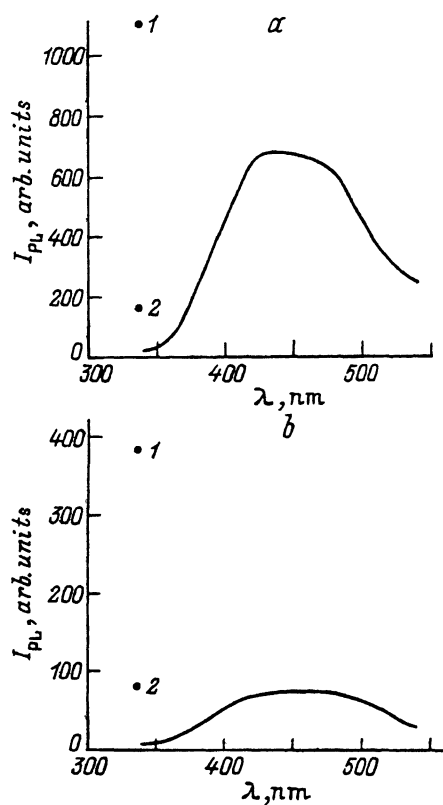


Рис. 2. Спектры возбуждения фотолюминесценции  $I_{PL}$  свежеприготовленного (а) и хранившегося в течение 6 месяцев (б) образцов пористого кремния, измеренные для максимумов соответствующих полос люминесценции при 300 К до ионного травления. Точки показывают значения интенсивности фотолюминесценции, измеренной при возбуждении  $N_2$ -лазером до (1) и после (2) ионного травления пористого слоя на глубину 2000 Å.

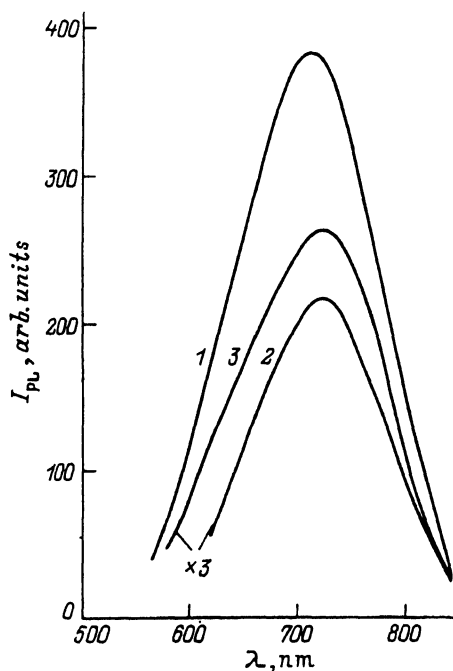


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции  $I_{PL}$  образца пористого Si, хранившегося в течение 6 месяцев на воздухе, измеренные при 300 К и возбуждении излучением с  $\lambda = 337$  нм (1, 3) и  $\lambda = 430$  нм (2) до (1, 2) и после (3) ионного травления на глубину 2000 Å.

Как видно из рис. 4, а, б, спад количества ионов  $H^-$ ,  $SiH^-$  и  $OH^-$  происходит более резко (на глубине  $500 \div 1500$  Å). В то же время спад количества ионов  $O^-$ ,  $F^-$ ,  $SiO_2^-$  и  $SiF^-$  происходит более плавно (на глубине  $2000 \div 3500$  Å). Отметим, что в некоторых образцах спаду количества ионов  $SiO_2^-$  предшествовало некоторое нарастание их количества на глубинах  $\sim 1000$  Å от поверхности. В более глубоких слоях ( $> 3500$  Å) количество упомянутых выше ионов (кроме  $O^-$ ) не изменяется со временем травления. Для ионов  $O^-$  иногда наблюдается возрастание их количества в глубину слоя. Для большинства других регистрировавшихся ионов ( $SiO^+$ ,  $SiO_2^+$ ,  $SiOH^+$ ) заметного изменения их количества по глубине слоя не наблюдается. Исключение составляют ионы  $Si^+$  и  $Si_2^+$ , количество которых возрастает в глубь слоя (см. рис. 4, в).

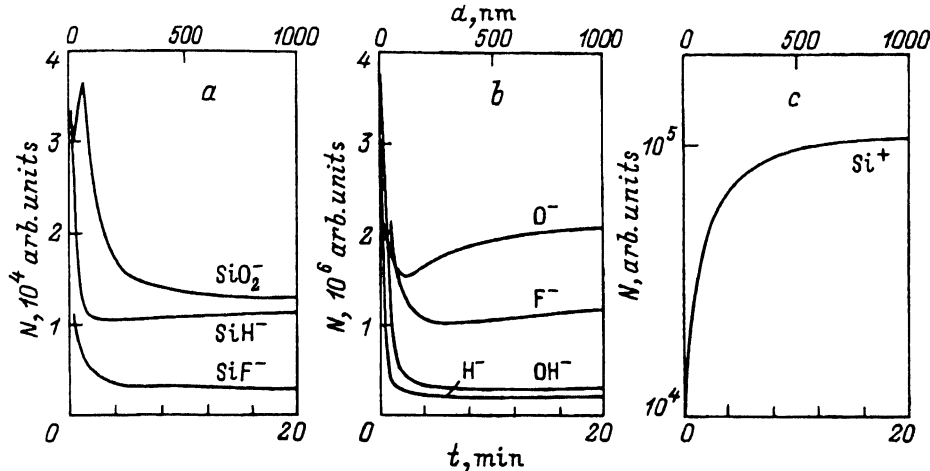


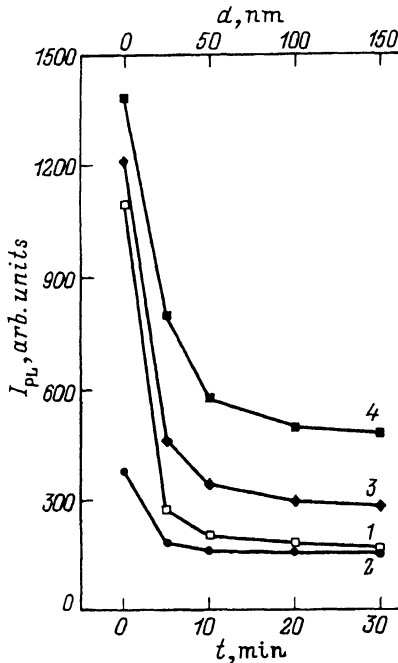
Рис. 4. Распределение по толщине ( $d$ ) пористого кремния для свежеприготовленного образца количества ( $N$ ) наиболее существенно изменяющихся ионов, оцененное методом ВИМС, при послойном лотравливании пористого слоя пучком ионов  $Ag^+$ .

Для образцов, хранившихся на воздухе в течение 6 месяцев, характер распределения ионов по глубине пористого слоя был таким же, как и для свежеприготовленных образцов. Однако общее количество ионов кислорода и кислородсодержащих комплексов в них было больше, особенно у поверхности слоя.

Как свидетельствуют данные оже-спектроскопии, количество кислорода плавно спадает, а количество кремния — возрастает в глубь как в свежеприготовленных, так и в состаренных образцах. При этом соотношение количества  $O$  и  $Si$  в приповерхностном слое в состаренном образце существенно выше, чем в свежеприготовленном, и близко к соотношению  $O$  и  $Si$  в  $SiO_2$ . Отметим, что при измерениях оже-спектров в состаренных образцах наблюдалось значительное заряджение поверхности, препятствовавшее их измерению на начальном этапе травления. Это свидетельствует о присутствии на поверхности изолирующего слоя, по-видимому, окисла.

Исследования ФЛ при послойном стравливании пористого слоя пучком ионов  $Ag^+$  показали, что наиболее значительно изменяющимся параметром является интенсивность. Зависимости интенсивности ФЛ, измеренной при возбуждении светом  $N_2$ -лазера, от толщины стравленного пористого слоя для свежеприготовленного образца и образца, хранившегося 6 месяцев на воздухе, приведены на рис. 5. Как видно из рис. 5, имеются два участка в снижении интенсивности ФЛ. Участок резкого спада на глубине пористого слоя  $2000 \text{ \AA}$  и более слабый спад при дальнейшем стравливании. Форма спектра ФЛ независимо от длины волны возбуждения в свежеприготовленном и состаренном образцах при стравливании не изменялась (рис. 1 и 3). Интенсивность полос в видимой области спектра возбуждения ФЛ снижалась сильнее, чем в ультрафиолетовой, так что уже при стравливании слоя  $1500 \div 2000 \text{ \AA}$  они не наблюдались.

Оказалось, что с течением времени после процесса ионного травления на свежеприготовленном образце интенсивность ФЛ при возбужде-



**Рис. 5.** Изменение интенсивности фотолюминесценции  $I_{PL}$  при возбуждении  $N_2$ -лазером свежеприготовленного (1, 3, 4) и хранившегося в течение 6 месяцев (2) образцов пористого кремния сразу после ионного травления (1, 2), а также спустя 3 (3) и 6 (4) дней.

нии ее УФ излучением возрастала (рис. 5, кривые 3, 4) без изменения формы спектра. При возбуждении ФЛ излучением из видимой области спектра (410 или 470 нм) роста интенсивности ФЛ не наблюдалось. Для состаренного образца увеличения интенсивности ФЛ со временем после ионного травления не было.

### Обсуждение результатов

Результаты исследований методом ВИМС показывают, что наблюдаемый нами спектр ионов может быть связан с остатками электролита на поверхности и в порах ( $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $H^+$ ), а также с компонентами соединений на поверхности нитей. Последними могут быть полисиланы, силоксен с различным содержанием кислорода, гидроксильных групп и водорода, а также окислы. Этим соединениям могут соответствовать компоненты  $Si_2O$ ,  $SiO$ ,  $SiO_2$ ,  $SiOH$ ,  $SiH$ ,  $SiF$ ,  $O$ ,  $H$ ,  $OH$ .

Большинство ионов, количество которых уменьшается в глубину пористого слоя, по-видимому, связаны с соединениями. Об обогащении поверхности *por-Si* соединениями свидетельствует и рост в глубину слоя количества положительно заряженных ионов  $Si^+$  (рис. 4,с). Поскольку распределение по толщине слоя ионов  $SiH^-$ ,  $OH^-$ ,  $H^-$  отличается от распределения ионов  $F^-$ ,  $SiF^-$ ,  $O^-$ ,  $SiO_2^-$ , можно думать, что не только количество, но и состав этих соединений различен на разном расстоянии от поверхности слоя. При этом область  $500 \div 1500 \text{ \AA}$  сильнее всего обогащена водородом и группами  $OH$ . Это может означать,

что в этой области на поверхности Si-нитей доминируют обогащенные водородом и группами OH окислы, либо даже могут присутствовать полисиланы или силоксен.

Сопоставим с данными ВИМС распределение интенсивности ФЛ по глубине пористого слоя. Как видно из рис. 5, имеются два участка спада интенсивности ФЛ, возбужденной УФ излучением, при послыжном стравливании пористого слоя. Основное падение интенсивности на всех кривых ФЛ происходит на глубине 2000 Å, что коррелирует с резким спадом в распределении ионов  $H^-$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $O^-$ ,  $SiH^-$  и  $SiF^-$ . Главный участок спада интенсивности ФЛ по мере стравливания пористого слоя коррелирует со снижением в глубину слоя количества ионов  $SiO_2^-$  (рис. 4 и 5).

Корреляция резкого спада интенсивности ФЛ по глубине с изменением количества ионов, которые могут играть роль пассиваторов ( $H^-$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ), свидетельствует о том, что одной из причин уменьшения интенсивности ФЛ является рост в глубину слоя концентрации оборванных связей — центров быстрой рекомбинации [10].

Поскольку наряду с уменьшением интенсивности ФЛ происходит трансформация спектра возбуждения ФЛ (преимущественное ослабление полос в видимой области), очевидно, что рост концентрации оборванных связей в глубину слоя — не единственная причина уменьшения интенсивности ФЛ. Резкий спад интенсивности ФЛ при возбуждении видимым излучением по глубине слоя можно отнести на счет преимущественного снижения эффективности возбуждения вследствие уменьшения объема вещества, обогащенного  $H^-$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $O^-$ ,  $SiH^-$  и  $SiF^-$ , в котором происходит поглощение возбуждающего света.

Связь возбуждения видимым излучением с соединениями, обогащенными ионами  $H^-$ ,  $F^-$  и  $OH^-$ , подтверждается сопоставлением характера изменения интенсивности ФЛ пористого Si со временем после ионного травления с аналогичными данными для случая травления в одном растворе HF [9].

Как показали наши исследования, после ионного травления увеличения со временем интенсивности ФЛ при возбуждении видимым излучением не наблюдалось. В то же время после травления в водном растворе HF, когда также преимущественно снижалась эффективность возбуждения ФЛ видимым излучением, со временем происходило ее восстановление. Можно думать, что процесс восстановления со временем ФЛ *por-Si* при возбуждении видимым излучением после химического травления был возможен благодаря насыщению поверхности *por-Si* водородом, фтором и группами OH. Медленная кинетика процесса восстановления со временем интенсивности ФЛ скорее всего связана с образованием соединения, приводящего к росту поглощения возбуждающего света.

Обсудим теперь возможную природу возбуждения ФЛ УФ излучением. Как уже отмечалось, наряду с резким спадом интенсивности ФЛ при таком возбуждении в области  $< 2000 \text{ Å}$  имеется плавный участок спада, коррелирующий с распределением по толщине пористого слоя ионов  $SiO_2^-$ . Это дает основание связать возбуждение ФЛ *por-Si* УФ излучением с окислами.

Дополнительную информацию о природе возбуждения ФЛ УФ излучением позволяет получить анализ данных по увеличению интенсивности ФЛ свежеприготовленного образца пористого кремния со време-

нем после ионного травления, а также сопоставление спектров возбуждения ФЛ свежеприготовленного и состаренного образцов. Как следует из рис. 5, даже в тех областях, где был удален верхний слой, обогащенный H, SiH, F, SiF и остатками электролита, со временем происходит увлечение интенсивности ФЛ при возбуждении УФ излучением, что может быть связано как с увеличением поглощения, так и с ростом концентрации излучающих центров. Аналогичное увеличение эффекта возбуждения ФЛ УФ излучением наблюдается и в процессе старения образцов и, очевидно, связано с процессом окисления поверхности кремниевых нитей.

Отметим, что если бы возбуждение УФ излучением было связано с поглощением в кремнии (в исходном монокристаллическом или пористом), как это предполагалось в работах [7,11], то рост интенсивности ФЛ со временем не должен бы иметь места. Наконец, неизменность формы спектра ФЛ в процессе окисления со временем, а именно — отсутствие коротковолнового сдвига максимума (что согласуется с данными работы [4]), свидетельствует о том, что свечение *por-Si* не связано с рекомбинацией в кремниевых нитях.

В заключение отметим, что, поскольку ФЛ наблюдается в основном в тонком приповерхностном слое ( $1000 \div 2000 \text{ \AA}$ ), влиянием процессов распространения излучения, возбуждающего и люминесцентного, на форму спектров возбуждения ФЛ и спектров ФЛ в *por-Si* можно пренебречь.

## Заключение

Показано, что процесс ФЛ *por-Si* сосредоточен преимущественно в тонкой приповерхностной области ( $1000 \div 2000 \text{ \AA}$ ). Одной из причин этого является снижение концентрации оборванных связей в приповерхностном слое вследствие эффекта пассивации. Другой причиной высокой яркости люминесцентного излучения приповерхностной области пористого слоя является повышенное содержание веществ, поглощающих излучение, возбуждающее ФЛ.

Сложность спектра возбуждения ФЛ *por-Si* обусловлена, по-видимому, различным составом окислов Si, поглощающих свет и характеризующихся различным количеством в них ионов  $\text{H}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{SiH}^-$  и  $\text{SiF}^-$ ,

## Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [2] V. Lehmann, U. Gosele. Appl. Phys. Lett., **58**, 856 (1990).
- [3] H.D. Fuchs, M. Stutzmann, M.S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breirschwerdt, P. Deak, M. Cardona. Phys. Rev. B, **48**, 8172 (1993).
- [4] S.M. Prokes, O.J. Glembovski. Phys. Rev. B, **49**, 2238 (1993).
- [5] J.M. Lavine, S.P. Sawan, Y.T. Shieh, A.J. Bellezza. Appl. Phys. Lett., **62**, 1099 (1993).
- [6] A.J. Kontkiewicz, A.M. Kontkiewicz, J. Siejka, S. Sen, G. Nowak, A.M. Hoff, P. Sakthivel, K. Ahmed, P. Mukherjee, S. Witanachchi, J. Lagowski. Appl. Phys. Lett., **65**, 1436 (1994).
- [7] J. Kanemitsy, T. Matsumoto, T. Futagi, H. Mimura. Japan. J. Appl. Phys., **32**, 411 (1993).
- [8] M.S. Brandt, H.D. Fuchs, M. Stutzman, J. Weber, M. Cardona. Sol. St. Commun., **81**, 307 (1992).



- [9] I.A. Bujanova, N.E. Korsunskaya, A.V. Savchuk, M.K. Sheinkman, H.J. von Bardeleben. Thin Sol. Films, **255**, 185 (1995).
- [10] R.T. Collins, M.A. Tischler, J.H. Stathis. Appl. Phys. Lett., **61**, 1649 (1992).
- [11] I. Sagnes, A. Halimaoui, G. Vincent, P.A. Badoz. Appl. Phys. Lett., **62**, 1155 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

## The dependence of photoluminescence of porous Si on the substance upon silicon wire surface

*N.E.Korsunskaya, T.V.Torchinskaya, B.R.Dzhumaeu, B.M.Bulakh, O.D.Smiyan,\* A.L.Kapitanchuk,\* S.O.Antonov\**

Institute of Semiconductor Physics, Ukrainian Academy of Sciences,  
252650 Kiev, the Ukraina

\*Institute of Electrowelding, Ukrainian Academy of Sciences,  
252650 Kiev, the Ukraina

We have shown that photoluminescence of porous Si occurs mostly from upper surface layer ( $1000 \div 2000 \text{ \AA}$ ) of porous silicon samples. The dangling bond density lessens in the surface layer due to  $\text{H}^-$  and  $\text{OH}^-$  ion passivation, which is one of the reasons for this effect. Another one may be linked to an increase in the silicon oxides content in the surface layer, which results in absorption of the photoluminescence excitation light. At the same time, it has been revealed by the SIMS method that photoluminescence excitation within  $410 \div 470 \text{ nm}$  range is connected with a silicon oxide highly doped by  $\text{H}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{SiH}^-$ ,  $\text{SiF}^-$ .

---