

06;07;12

Энергия активации электронно-стимулированного гашения фотолюминесценции пористого кремния n-типа

© Б.М. Костишко, А.М. Орлов, В.А. Фролов

Ульяновский государственный университет

Поступило в Редакцию 13 марта 1997 г.

Исследовалась деградация фотолюминесценции пористого кремния под действием электронов киловольтных энергий, механизм и энергия активации этого процесса. Получены количественные зависимости интегральной интенсивности фотолюминесценции от дозы облучения и температуры подложки. Обсуждается механизм процесса, определена его энергия активации.

Открытие светоизлучающих свойств пористого кремния [1] вызвало к нему большой интерес как к перспективному материалу оптоэлектроники. Попытки практического внедрения этого материала вызвали все возрастающее количество работ, посвященных влиянию различных типов воздействий (термических [2], электромагнитных [3–4], проникающих излучений [5] и т.д.) на свойства пористого кремния и, в частности, на его фотолюминесценцию. Однако до сих пор многие аспекты этой проблемы остаются не раскрыты. В частности, очень мало данных [6–7] по эффекту электронной стимуляции гашения фотолюминесценции пористого кремния.

Данная работа посвящена исследованию деградации фотолюминесценции под действием электронов киловольтных энергий, определению механизма и энергии активации этого процесса.

Исходным материалом для образцов пористого кремния служили легированные фосфором пластины кремния с ориентацией (100) и удельным электрическим сопротивлением $\rho = 2.4 \Omega \cdot \text{cm}$ ($N_a = 1.5 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$). Пористый кремний формировался по стандартной технологии в процессе электрохимического травления в электролите, состоящем из 48%-ной плавиковой кислоты (HF) и этилового спирта в соотношении

1:1. Время электрохимического травления составляло $t_{\text{etch}} = 40 \text{ min}$ при плотности тока $j = 20 \text{ mA/cm}^2$. Каждый образец подвергался предварительному контролю величины начальной интенсивности фотолюминесценции и ее однородности по поверхности.

Облучение электронами с энергией $E_p = 4 \text{ keV}$ осуществлялось в сверхвысоковакуумной камере Оже-спектрометра 09ИОС10-005 при остаточном давлении в камере $5 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$ в режиме разворачивания электронного луча в растр. Это позволило варьировать дозу облучения в пределах $D = 10^{15} - 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. На одном образце площадью 1 cm^2 формировалась серия до 12 участков с различными значениями доз. Для исследования температурной зависимости скорости деградации фотолюминесценции под электронным облучением держатель с образцов пористого кремния непосредственно в камере нагревался широким электронным лучом, направленным на обратную сторону держателя. Температура облучаемого пористого кремния варьировалась в пределах $20 - 125^\circ \text{C}$ и фиксировалась термопарой. Интенсивность свечения обработанных участков пористого кремния была различной и сильно зависела от дозы электронного облучения и температуры облучаемого образца.

Количественные зависимости интегральной интенсивности фотолюминесценции I_L от дозы D электронного облучения и температуры подложки T были определены по стартовым значениям интенсивностей при облучении поверхности пористого кремния He-Cd лазером ЛГН-409 ($\lambda = 325 \text{ nm}$, $P = 20 \text{ mW/cm}^2$) и приведены на рис. 1. Как видно, интегральная интенсивность фотолюминесценции имеет вид асимптотической экспоненты — быстрый спад при малых значениях доз с последующим выходом на насыщение. Особенно наглядно этот характер электронной стимуляции гашения фотолюминесценции пористого кремния проявляется при высоких температурах. Для комнатных температур выход на насыщение происходит при больших значениях доз [7].

В соответствии с положениями, развиваемыми в работе [7], деградация фотолюминесценции пористого кремния под действием электронов киловольтных энергий связана не с дефектообразованием в монокристаллической матрице, а с изменением состава атомов, пассивирующих поры, и количества оборванных связей. Предполагается, что под действием электронов происходит эффективное разрушение Si-H₂-групп на поверхности квантовых нитей. Это в свою очередь приводит к увеличе-

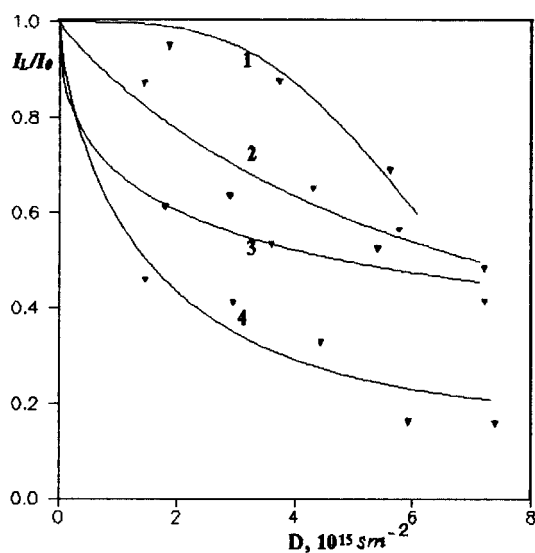


Рис. 1. Зависимость от нормированной интегральной интенсивности фотолуминесценции от дозы электронного облучения для пористого кремния *n*-типа. Точки — экспериментальные значения, линии — результаты расчета по уравнению (3). Кривым 1, 2, 3, 4 соответствуют температуры подложки 20, 40, 90 и 125°C соответственно.

нию концентрации центров безызлучательной аннигиляции экситонов и уменьшению интенсивности фотолуминесценции [8]:

$$I_L = A_{ex}\beta N_L n_{ex}, \quad (1)$$

где N_L — концентрация центров излучательной аннигиляции экситонов, соответствующая концентрации адсорбированного водорода N_{H_s} ; n_{ex} — концентрация экситонов; β — вероятность излучательной аннигиляции; A_{ex} — размерная константа.

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно предположить, что дозовая зависимость концентрации SiH_2 -групп и соответственно центров свечения на глубине максимального проникновения электронов h , соизмеримой с толщиной светоизлучающего слоя h_0 ,

может быть записана в виде

$$N_L(D) = N_0 \exp(-(D/D_0)^\alpha), \quad (2)$$

где N_0 — начальная концентрация светоизлучающих центров в образце; D_0 — характерная доза электронов, при которой концентрация пассивированных водородом связей в пористом кремнии спадет в e раз; α — эмпирический параметр. Отношение интенсивностей фотолюминесценции участка, облученного с дозой D и необлученного электронами, описывается выражением

$$I_L(D)/I_0 = 1 - (h/h_0)(1 - \exp(-(D/D_0)^\alpha)). \quad (3)$$

Уравнение (3) использовалось при расчете теоретических кривых, наложенных на экспериментальные точки рис. 1. Очевидно, экспериментальные данные достаточно хорошо описываются в рамках предложенной модели.

Полученные для различных температур образцов значения характерных доз представлены на рис. 2 в виде зависимости $\ln(D_0) = f(1/T)$. Как видно, экспериментальные точки укладываются на прямую — коэффициент парной корреляции близок к единице ($R = 0.98$). Следовательно, можно сделать вывод о том, что электронная деградация фотолюминесценции пористого кремния имеет активационный характер, а температурная зависимость D_0 подчиняется закону Аррениуса

$$D_0 = D_{00} \exp(-\Delta E/kT), \quad (4)$$

где ΔE — энергия активации электронно-стимулированного гашения фотолюминесценции пористого кремния, а D_{00} — предэкспоненциальный множитель. Аппроксимация данных, представленных на рис. 2, методом наименьших квадратов позволила получить параметры уравнения (4): $\Delta E = 0.13$ eV, $D_{00} = 5 \cdot 10^{13}$ см⁻².

Необходимо отметить, что эмпирический параметр α с увеличением температуры уменьшается от 3.44 для 20°C до 0.73 для 125°C. Этот факт, по нашему мнению, связан с ускорением отвода атомов водорода из пористого кремния при его нагревании. Уменьшение α с увеличением энергии электронов [9] также указывает на то, что диффузия атомов, десорбированных с поверхности квантовых нитей, играет существенную роль в кинетике уменьшения интенсивности фотолюминесценции

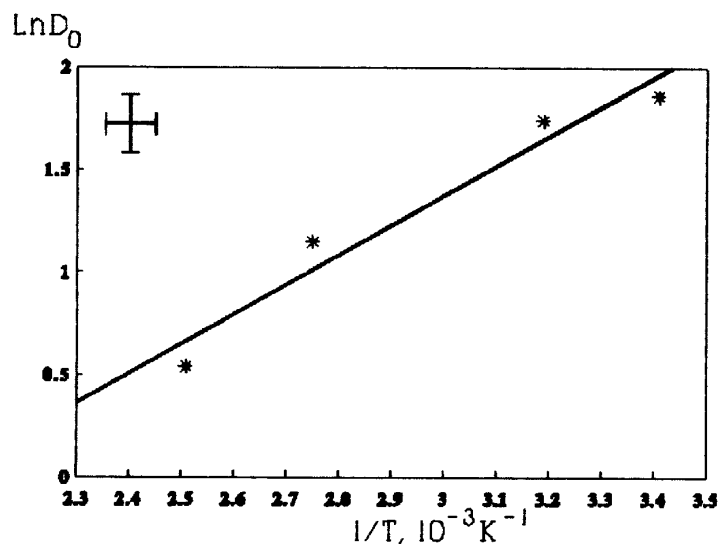


Рис. 2. Зависимость характерной дозы электронной стимуляции гашения фотолуминесценции от величины обратной температуры пористого кремния.

пористого кремния. В связи с этим в работе предлагается следующая модель для оценки величины коэффициента диффузии водорода в пористом кремнии. Поскольку пористый кремний является мелкопористым материалом и при электронной обработке находится в вакууме, т.е. давление газа в порах мало, можно рассматривать только кнудсеновский механизм диффузии [10]. В этом случае не учитывается классическая диффузия водорода в объеме квантовых нитей и пор, а также по их поверхности из-за большого диффузионного пути вдоль извилистых стенок пор. Запишем уравнение непрерывности для одномерного случая в общем виде:

$$dN_{Hg}/dt = k_C(N_S - N_{Hs}) - k_D N_{Hs} - D_{Kn} d^2 N_{Hg} / dx^2, \quad (5)$$

где N_{Hg} , N_{Hs} — концентрации атомов водорода в порах в газовой фазе и хемосорбированном состоянии; N_S — концентрация поверхностных связей в пористом кремнии (перед облучением большинство поверхностных связей заняты водородом); k_D , k_C — скорости электронной

стимуляции разрушения водородных комплексов и их восстановления; D_{Kn} — коэффициент Кнудсеновской диффузии. Ось x перпендикулярна поверхности пористого кремния и направлена в объем материала. Так как при облучении используются электроны киловольтных энергий, можно считать, что скорость десорбции водорода много больше скорости восстановления гидридов. Тогда с началом электронного облучения практически все атомы водорода мгновенно десорбируются, и количество водорода в порах будет определяться только их диффузионным отводом. Запишем линейную аппроксимацию первого закона Фика:

$$J_H = -D_{Kn}(N_{Hg} - N_v)/\delta = -N_{Hs}v, \quad (6)$$

где $N_v = 0$ — концентрация водорода за пределами поверхности пористого кремния (в вакууме); δ — длина диффузионной зоны, а $v = d\delta/dt$ — скорость продвижения диффузионной зоны в пористом кремнии. Интегрирование (6) дает зависимость $\delta^2 = 2D_{Kn}t/\theta$, где для рассматриваемой модели $\theta = N_{Hg}/N_{Hs}$ — пористость образца, а t — время электронной обработки. Процесс гашения фотолюминесценции под действием электронов из-за активности оборванных связей можно считать безынерционным. Тогда, после прекращения облучения, оборванные поверхностные связи достаточно быстро насыщаются оставшимся в газовой фазе водородом. Спад интенсивности фотолюминесценции, следовательно, будет определяться только количеством водорода, диффундировавшего из пористого кремния в процессе облучения, и выражение (3) можно записать в следующем виде:

$$qI_L(D)/I_0 = 1 - \sqrt{D_{Kn}t/2\theta h_0^2}. \quad (7)$$

Обработка экспериментальных данных, представленных на рис. 1 в соответствии с (7) и следующими данными — $h_0 = 0.5 \mu\text{m}$, $\theta = 0.5$ [7], позволила получить следующее выражение для коэффициента диффузии водорода в пористом кремнии:

$$D_{Kn} = 6.3 \cdot 10^{-9} \exp(-0.17[\text{eV}]/kT) [\text{cm}^2/\text{s}]. \quad (8)$$

Величина D_{Kn} при $T = 20^\circ\text{C}$ равняется $8 \cdot 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$. Это значение практически на три порядка выше коэффициента диффузии водорода в объеме монокристаллического кремния [11], что подтверждает предположение о кнудсеновском механизме диффузии в пористом кремнии.

Таким образом, в работе получены зависимости интегральной интенсивности фотолюминесценции пористого кремния *n*-типа проводимости от дозы электронного облучения при различных температурах подложки ($T = 20-125^\circ\text{C}$). Экспериментальные результаты объясняются уменьшением количества центров излучательной рекомбинации при электронно-стимулированной деструкции SiH_2 -групп на поверхности квантовых нитей. Показано, что температурная зависимость характерной дозы электронно-стимулированного гашения фотолюминесценции пористого кремния подчиняется закону Аррениуса, и определена энергия активации этого процесса. Приведена модель диффузионного отвода десорбции из пористого кремния и проведена оценка коэффициента диффузии водорода в пористом кремнии.

Работа финансировалась грантом Госкомвуза.

Список литературы

- [1] *Canham L.T.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. P. 1046–1048.
- [2] *Tsai C., Li K.-H., Sarantz J.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. P. 2814–2816.
- [3] *Chang I.M., Chuo G.S., Chang D.C.* et al. // J. Appl. Phys. 1995. V. 77. N 10. P. 5365–5368.
- [4] *Костишко Б.М., Орлов А.М., Емельянова Т.Г.* // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 10. С. 68–72.
- [5] *Астрова Е.В., Лебедев А.А., Ременюк А.Д.* и др. // ФТП. 1995. Т. 29. В. 9. С. 1649–1656.
- [6] *Migazaki S., Sniba K., Sakamoto K.* et al. // Optoelectron.: Devices and Technol. 1992. V. 7. N 1. P. 95–102.
- [7] *Костишко Б.М., Орлов А.М., Емельянова Т.Г.* // Изв. РАН. Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 12. С. 1432–1435.
- [8] *Волькенштейн Ф.Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 431 с.
- [9] *Костишко Б.М., Орлов А.М., Герасимов С.Н.* // Тез. докл. I Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам получения легированных кристаллов кремния "Кремний-96". М., 1996. С. 158.
- [10] *Шервуд Т., Пиффорд Р., Уилки Ч.* Массопередача. М.: Химия, 1982. 695 с.
- [11] *Paerton S.J., Corbett J.M., Shi T.S.* // J. Appl. Phys. A. 1987. V. 43. P. 153–195.