

06:07

Нестабильность фотолюминесценции пористого кремния

© А.М. Орлов, А.В. Синдяев

Ульяновский государственный университет,
432700 Ульяновск, Россия

(Поступило в Редакцию 2 апреля 1998 г.)

По результатам исследований фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния (ПК) с различной предысторией вскрыт механизм и природа нестабильности люминесцирующих свойств свежеприготовленных образцов. Установлено, что начальное гашение и последующее возгорание ФЛ связано с промежуточным образованием монооксида кремния (деградация ФЛ) и последующим доокислением до SiO_2 (возгорание ФЛ). По отношению к пассивному хранению образцов на воздухе УФ лазерное облучение способствует 200...250-кратному ускорению этого процесса. Плазмохимическая обработка (ПХО) в кислородной среде благодаря образованию на поверхности ПК монооксида приводит лишь к последующему возгоранию ФЛ. Предложена кинетическая модель этого процесса.

Люминесцирующие свойства пористого кремния (ПК) в видимой области спектра впервые были обнаружены менее десяти лет назад [1]. Однако уникальность этого явления, связанная с квантовой размерностью кремниевых нитей и природой хемосорбированных атомов, послужила основной причиной интенсивного его изучения.

В настоящей работе представлены основные результаты исследований, позволяющие конкретизировать механизм и природу эволюционных изменений ФЛ свойств ПК. Образцы готовились из легированных бором бездислокационных пластин $p\text{-Si}$ ($p = 2.6 - 3.1 \Omega \cdot \text{cm}$), ориентированных в направлении [111]. Электрохимическое травление осуществлялось при анодной плотности тока $7-14 \text{ mA/cm}^2$ в смеси 48% HF и этилового спирта с объемным соотношением 1:1. Предварительно каждая кремниевая пластинка подвергалась двухминутному химическому травлению в смеси кислот 48% HF: HNO_3 с объемным соотношением реагентов 1:2. Фотолюминесценция возбуждалась ультрафиолетовым He-Cd лазером ЛГН-409 ($\lambda = 325 \text{ nm}$) с мощностью излучения $3.0 \pm 0.1 \text{ mW}$. Расчетная плотность мощности УФ потока с учетом облучаемой площади соответствовала 133.6 mW/cm^2 . Каждый из 6–8 участков исследуемого образца подвергался непрерывному (до 8 h) воздействию УФ лучами с временным интервалом между последовательными облучениями 14–16 h. О протекающих процессах на стенках ПК судили как по изменениям стартовой интенсивности $I_0(\tau)$ люминесцирующих образцов, пассивно хранящихся на воздухе в течение времени τ , так и по изменениям $I(t)$ в процессе непрерывного УФ облучения. Повторное облучение любого участка исключалось за счет точного установления предварительно выбранных координат двухкоординатного столика микроскопа.

Типичные изменения интенсивности ФЛ от времени облучения свежеприготовленных и предварительно выдержанных на воздухе образцов ПК представлены кривыми 1 и 2 на рис. 1. Видно, что независимо от времени предварительной выдержки на воздухе ФЛ ПК всегда

характеризуется экстремальным изменением. Быстрое гашение на начальном этапе облучения сопровождается последующим плавным возгоранием ФЛ с тенденцией выхода на стационарное значение. При этом время достижения экстремальной (min) точки, фиксируемой после 15–20 min облучения УФ лучами, практически не зависит от длительности хранения образца на воздухе. В то же время численное значение стартовой интенсивности находится в сильной зависимости от продолжительности воздействия воздушной атмосферы. В результате стационарное значение ФЛ может быть как меньше, так и больше его начального значения.

Установлено (кривая 1 на рис. 2), что изменение I_0 при длительном хранении образца на воздухе подобно изменению ФЛ при непрерывном лазерном воздействии (кривые 1, 2 на рис. 1). Однако протяженность аналогичных участков и временных смещений экстремальных точек при лазерном освещении сокращается в 200–250 раз. Это указывает на идентичность химических процес-

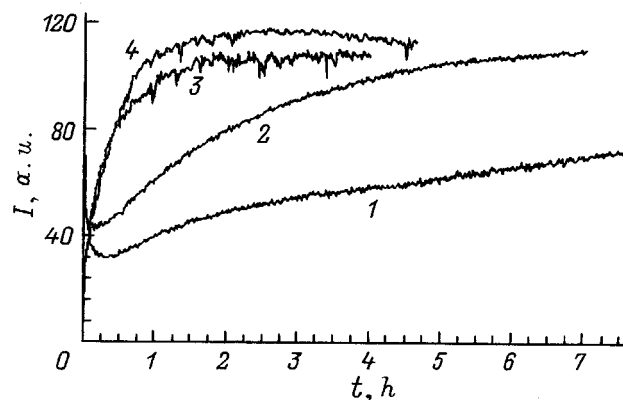


Рис. 1. Изменение ФЛ ПК в процессе непрерывного лазерного облучения после различных времен выдержки на воздухе: $\tau_1 = 47.22 \text{ h}$, $\tau_2 = 188.2 \text{ h}$ (ПК не подвергался ПХО), $\tau_3 = 22.2 \text{ h}$, $\tau_4 = 4.5 \text{ min}$ (предварительно свежеприготовленные образцы подвергались пятиминутной ПХО). Индексы 1–4 к τ_1 соответствуют номерам кривых этого рисунка.

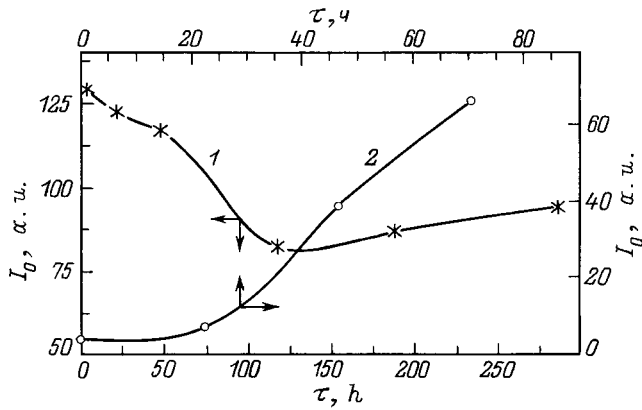
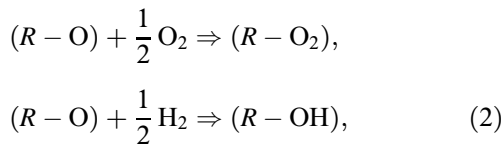
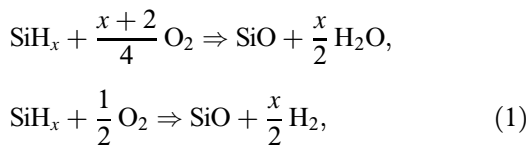


Рис. 2. Зависимость стартовой интенсивности ФЛ ПК от времени выдержки на воздухе: 1 — после анодного травления, 2 — после дополнительного пятиминутного плазмохимического травления.

сов, протекающих на стенках ПК, которые могут быть представлены последовательно-параллельными реакциями типа



где $x = 1$ или 2 , R отражает химическую связь молекулы с кристаллической решеткой кремния.

Если причины наблюдаемых экстремальных изменений, в том числе при пассивном хранении ПК на воздухе, связывать с вытеснением адсорбированного водорода кислородом и последующим доокислением стенок пористого кремния, то на первом этапе, предшествующем экстремальному значению I_{\min} , приоритет, очевидно, остается за реакцией (1), на втором — за реакцией (2). Это предполагает, что ФЛ ПК с соответствующим набором адсорбированных атомов должна подчиняться требованию $I_{\text{SiO}_2} \geq I_{\text{SiH}_x} \gg I_{\text{SiO}}$, хотя вклад SiO и SiO₂ в ФЛ ПК до настоящего времени не определен. Поэтому были проведены дополнительные исследования с использованием высокочастотной (13.65 МГц) кислородной плазмы низкого давления (2.7 Па). Плазмохимическая обработка (ПХО) образцов проводилась на установке "Плазма-600", реакционная камера которой представлена кварцевым цилиндром с расположенными снаружи конденсаторными пластинами. Плазма возбуждалась и поддерживалась генератором с выходной мощностью до 600 W при анодном токе 0.6–0.7 А и сеточном токе 50 mA.

ПХО оказывает радикальное влияние на ФЛ ПК, снижая стартовое значение I_0 приблизительно в 26 раз (кривые 1 и 4 на рис. 1) и полностью исключая деградационный участок на кривых $I(t)$ при всех исследуемых временах (1–40 min) обработки в плазме. Следовательно, при ПХО завершается процесс начального окисления стенок ПК с естественным исключением реакции (1), которая, по нашему мнению, несет основную ответственность за гашение ФЛ на начальном этапе УФ облучения образцов, не подвергнутых ПХО. Это убедительно подтверждается данными оже-спектрального анализа:¹ если одномоментная ПХО дает 35 atomic % кремния, 28.3% углерода и 36.7% кислорода, то после 40-минутной ПХО практически все связи на поверхности заняты кислородом, отвечающим стехиометрическому составу монооксида SiO (50.3 atomic % O и 49.7% Si).

Полное заполнение поверхностных связей кислородом должно стабилизировать светоизлучающие свойства ПК [2,3]. Но ярко выраженное возгорание на кривых $I(t)$ и $I_0(\tau)$ может быть вызвано лишь дополнительно протекающими химическими процессами, к числу которых прежде всего следует отнести доокисление кремния (2) и возможную адсорбцию водорода или молекул H₂O с образованием гидроксильной группы OH⁻, которые по данным ИК спектроскопии всегда присутствуют на поверхности квантовых нитей [4] и не подвержены УФ разрушению $E(h\nu) = 3.82$, $E(\text{Si}-\text{O}) = 4.4$, $E(\text{O}-\text{H}) = 4.8$ eV [5,6].

Рассмотрим эти явления с точки зрения кинетики протекающих процессов. Пусть C_Σ — общая концентрация поверхностных связей; C_n — концентрация безызлучательных центров (связываемых нами с SiO); C_1 и C_2 — концентрации излучательных центров, отождествляемых с SiO₂ и SiOH. Поскольку $C_\Sigma = C_n + C_1 + C_2 = \Sigma C_i = \text{const}$, то скорости параллельно протекающих реакций (2) могут быть представлены очевидными уравнениями

$$\frac{dC_1}{dt} = k_1 C_n = k_1 (C_\Sigma - C_1 - C_2), \quad (3)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = k_2 C_n = k_2 (C_\Sigma - C_1 - C_2), \quad (4)$$

где k_i — константы соответствующих реакций (2).

Полагая $C_1 + C_2 = C$ и $k_1 + k_2 = k$, представим (3) и (4) после суммирования в более компактном виде

$$\frac{dC}{dt} = k C_n = k (C_\Sigma - C). \quad (5)$$

Решение этого уравнения при $C_n(0) = C_{0n} = C_\Sigma - C(0)$ и $C(\infty) = C_\Sigma$ имеет вид

$$C = C_\Sigma - C_{0n} \exp(-kt). \quad (6)$$

Интенсивность ФЛ пропорциональна суммарной концентрации C . Следовательно, $I(t) = PC = P(C_1 + fC_2)$,

¹ Авторы благодарны доценту Б.М. Костишко за помощь при проведении оже-спектрального анализа.

где P — коэффициент пропорциональности, f учитывает различие люминесцирующих свойств C_1 и C_2 . Последующее дифференцирование этого уравнения и учет (3), (4) позволяет определить

$$I(t) = I_0 + \frac{k_1 + fk_2}{k_1 + k_2} PC_{0n} \left\{ 1 - \exp[-(k_1 + k_2)t] \right\} \\ = F - G \exp(-k). \quad (7)$$

Здесь F и G — соответствующие константы, индекс 0 удовлетворяет начальным условиям $t = 0$, а $I_0 = P(C_{01} + f \cdot C_{02})$. Если C_{02} , следовательно и k_2 , равны нулю, то

$$I(t) = PC_{\Sigma} - PC_{0n} \exp(-k_1 t). \quad (8)$$

Уравнение (7) хорошо согласуется с экспериментом, если для кривых 3 и 4 (рис. 1) $F = 107.38$ и 114.02 , $G = 75.68$ и 100.79 , $k = 2.29$ и 2.86 s^{-1} .

Таким образом, изменения ФЛ ПК во времени связаны с вытеснением адсорбированного водорода кислородом. Этот процесс вначале сопровождается образованием монооксида кремния и характеризуется гашением ФЛ. Последующее доокисление кремния до SiO_2 приводит к возгоранию ФЛ. УФ лазерное облучение способствует многократному ускорению этого процесса.

Работа финансировалась грантом Госкомвуза (раздел "Химические технологии") и научно-технической программой "Конверсия и высокие технологии" (№ 101-1-2).

Список литературы

- [1] *Canham L.T.* // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 57. P. 1046–1048.
- [2] *Zoubir N. Hadj, Vergnat M., Delatour T.* et al. // Thin Solid Films. 1995. Vol. 255. N 1–2. С. 228–230.
- [3] *Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.G.* // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82. N 3. P. 909–965.
- [4] *Hilliard T., Andsager D., Abu Hassan L.* et al. // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76. N 4. P. 2423–2428.
- [5] Плазменная технология в производстве СБИС. Пер. с англ. / Под ред. Н.Г. Айнспрука, Д.М. Брауна. М.: Мир, 1987. 472 с.
- [6] Краткая химическая энциклопедия // Под ред. И.Л. Кнунянца, Г.Я. Бахаровского, А.И. Бусева и др. М.: Сов. энциклопедия, 1963. Т. 2. 1088 с.