

06;07;08;12

Влияние УФ облучения на температурную зависимость фотолюминесценции и фотоакустический отклик пористого кремния

© С.Н. Бащенко, И.В. Блонский, М.С. Бродин, В.Н. Кадан, Ю.Г. Скрышевский

Институт физики НАН Украины,
252028 Киев, Украина
E-mail: kadan@iop.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 14 января 2000 г. В окончательной редакции 13 апреля 2000 г.)

Изучено влияние УФ облучения на вид зависимости интегральной интенсивности люминесценции $I_{lum}(T)$ образцов пористого кремния от температуры. Установлено, что для образцов с немонотонным характером температурного затухания при повышении плотности возбуждения максимум $I_{lum}(T)$ смещается в сторону более высоких температур. УФ облучение таких образцов меняет вид $I_{lum}(T)$ от немонотонного к монотонно убывающему. В образцах с изначально монотонно убывающим характером зависимости $I_{lum}(T)$ влияние предварительного УФ облучения приводит к изменению структуры спектра излучения и увеличению темпа температурного тушения красно-оранжевой полосы. Изучено изменение амплитуды импульсного фотоакустического отклика с изменением дозы УФ облучения. Установленная зависимость объясняется с позиций очистки развитой поверхности пористого кремния от инородных включений. Предложена энергетическая диаграмма состояний, с учетом которой объясняется поведение $I_{lum}(T)$. Обращается внимание на то, что вид зависимости $I_{lum}(T)$ может оказаться тем тестом, с помощью которого можно разграничить вклады в суммарную красно-оранжевую полосу излучения от осцилляторов разной природы.

Введение

Известен ряд аномалий в люминесцентном излучении пористого кремния. Кроме наиболее яркой, касающейся проявления при комнатной температуре красно-оранжевой полосы с высоким квантовым выходом излучения [1] существует и ряд других, связанных с реакцией основных параметров полос излучения на изменение различных внешних факторов. Одна из них — немонотонное изменение интегральной интенсивности красно-оранжевой полосы при изменении температуры является предметом изучения в настоящей работе.

Из данных разных групп авторов [2–5] вытекает, что при повышении температуры от гелиевой до комнатной вначале наблюдается рост $I_{lum}(T)$, затем выход на плато и при $T > 100$ К наблюдается температурное тушение полосы, правда, по закону, отличающемуся от обычного, аррениусовского. Разные группы авторов расходятся в основном относительно положения максимума зависимости $I_{lum}(T)$. Однако следует также отметить и работы [6,7], в первой из которых сообщается об обычном экспоненциальном характере температурного тушения полосы во всем диапазоне изменения температуры от 4 до 300 К, а во второй — о непрерывном росте ее интенсивности. При анализе результатов исследований, приведенных в работах [2–7] и других, создается впечатление о существовании определенной корреляции между технологией получения слоев пористого кремния и видом $I_{lum}(T)$.

Целью настоящей работы является изучение влияния импульсного УФ облучения на вид зависимости $I_{lum}(T)$ в пористом Si. Идея работы состоит в том, чтобы выяснить влияние осажденного на кремниевые нити вещества на вид характеристики $I_{lum}(T)$ и вместе с этим получить

дополнительные сведения о природе основной полосы излучения. Контроль за эффективностью очистки слоев пористого Si мы проводили на основании изучения импульсного фотоакустического (ФА) отклика.

Методика эксперимента

Облучение образцов производилось мощными УФ импульсами эксимерного лазера оригинальной конструкции на смеси XeCl, созданного по схеме генератор — трехпроходный усилитель [8]. Длина волны генерируемого излучения составляла 308 nm, длительность импульса 25 ns, энергия в импульсе 20 mJ. При облучении образцы помещались в специальную камеру, конструкция которой допускала возможность варьирования газового состава.

Спектры ФЛ образцов пористого Si возбуждались излучением ртутной лампы или импульсного азотного лазера с длиной волны 337 nm. Регистрация люминесцентного излучения осуществлялась с помощью дифракционного спектрометра, снабженного линейкой приборов с зарядовой связью, с разрешением 0.2 nm. Изменение и стабилизация температуры обеспечивались с точностью не хуже 1 К.

Импульсный ФА отклик при облучении образцов наносекундными импульсами эксимерного XeCl лазера регистрировался широкополосным осциллографом с помощью фотоакустической ячейки, изготовленной на основе отобранных образцов высокочувствительной пьезокерамики. Более подробно эта методика измерения описана в [8].

Исследовались фотолюминесцентные и фотоакустические свойства образцов пористого Si, приготовленных по традиционной технологии [2] при различных плотно-

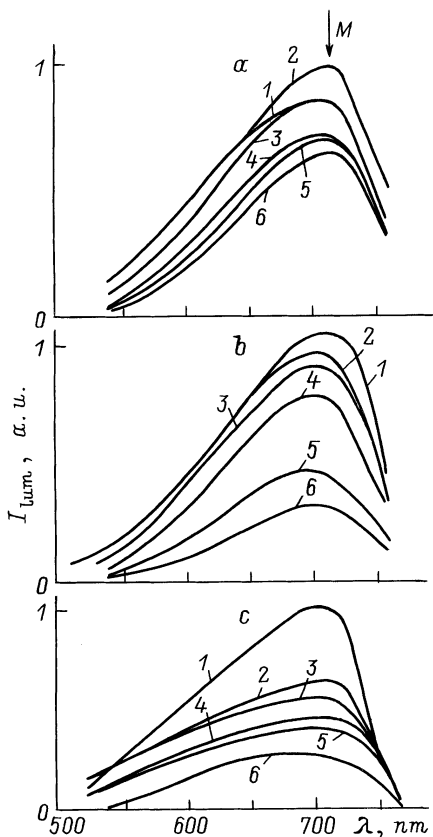


Рис. 1. Спектры люминесценции образцов пористого Si первой группы: *a* — исходный образец, *b* — после предварительного облучения 50 импульсами эксимерного лазера, *c* — после предварительного облучения 150 импульсами эксимерного лазера. T, K : 1 — 5, 2 — 70, 3 — 150, 4 — 200, 5 — 250, 6 — 300.

стях тока анодирования в пределах от 5 до 80 mA/cm^2 , временах электротравления от 15 до 90 min, временах старения образцов от 1 h до 2 месяцев. Образцы отличались также способом их конечной очистки. Исходные кремниевые пластины с *p*-типом проводимости и удельным сопротивлением 10 Ω/cm были ориентированы вдоль направления (111). Из всех имеющихся в нашем распоряжении образцов пористого Si основное внимание при исследовании температурных зависимостей интенсивности люминесценции и ФА отклика было уделено образцам двух типов, различающимся как условиями получения, так и внешним видом. Образцам первого типа свойственна высокая механическая прочность и металлический блеск, подобный монокристаллическому кремнию. Технология их получения не отличалась от описанной в работе [2]. Максимум полосы излучения образцов этой группы соответствовал 720 nm. Образцы второй группы, наоборот, имели буровато-коричневый оттенок и низкую механическую прочность, допускающую возможность отделения тонкой непрочной пленки пористого Si от монокристаллической кремниевой

основы. Технологический режим получения свободных пленок пористого Si соответствовал режиму, описанному в работе [9]. Максимум полосы излучения при $T = 4.2 K$ для образцов этой группы наблюдается на длине волны 610 nm.

Влияние УФ облучения на фотолюминесцентные свойства пористого Si

Проанализируем характер температурного изменения интенсивности $I_{lum}(T)$ оранжево-красной полосы излучения в образцах пористого Si указанных двух типов, отметив при этом, что на вид $I_{lum}(T)$ влияет плотность возбуждения [4]. По-видимому, с этим обстоятельством и следует связывать одну из причин расхождения в положении максимума зависимости $I_{lum}(T)$ по данным разных групп авторов [2–7]. Следовательно, обсуждая вид зависимости $I_{lum}(T)$, необходимо указывать плотность возбуждения, при которой регистрировались спектры ФЛ. Приведенные на рис. 1 и 2 спектры получены при возбуждении ртутной лампой с плотностью возбуждения $10^{19} \text{ photon}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ для образцов группы 1 и 2 соответственно. Исследовались температурные зависимости 1–6 спектров ФЛ как исходных образцов, так и предварительно облученных различными дозами

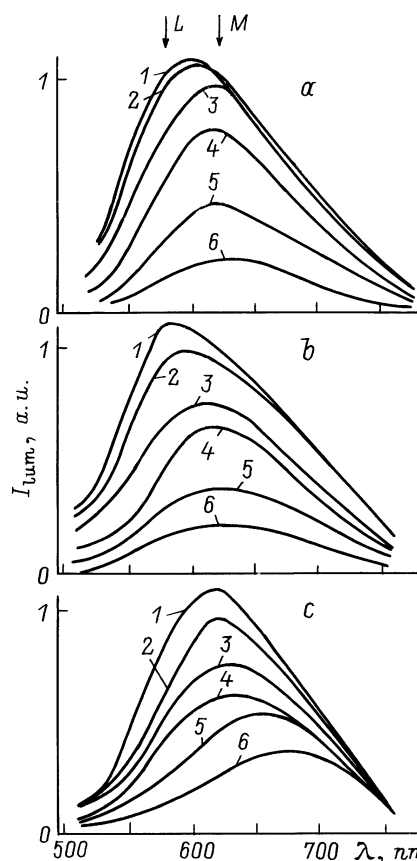


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для второй группы образцов.

УФ излучения эксимерного лазера (а–с). Основное внимание будем уделять следующим результатам: немонотонности зависимости $I_{lum}(T)$ для образцов группы 1 при обычном аррениусовском характере температурного затухания красно-оранжевой полосы в образцах второй группы; влиянию УФ облучения, изменяющего немонотонную зависимость $I_{lum}(T)$ на монотонно убывающую с ростом T в образцах группы 1 и увеличивающего скорость температурного тушения в образцах группы 2; деформации контура полосы излучения образцов группы 2 при изменении температуры за счет более быстрого затухания ее коротковолнового крыла. Такая особенность проявляется тем ярче, чем выше доза облучения, и допускает возможность разделения (по признаку различного темпа температурного затухания) суммарного контура полосы на две составляющие: L и M . Следует также подчеркнуть, что в результате более быстрого затухания полосы L вид спектров ФЛ образцов группы 1 и 2 при комнатной температуре становится практически одинаковым (спектры б на рис. 1 и 2).

На рис. 3 приведена люкс-интенсивностная характеристика, т.е. зависимость интегральной интенсивности люминесценции от плотности мощности возбуждения в образце группы 1. Измеренные нами люкс-интенсивностные характеристики образцов второй группы имеют аналогичный вид и здесь не приводятся. Как видно, соответствующие зависимости имеют тенденцию выхода на насыщение, что свойственно процессам излучательной рекомбинации, протекающим с участием примесных центров. Точка A на зависимостях отвечает начальному линейному участку характеристики и соответствует низким уровням возбуждения, при которых изучались температурные зависимости полос излучения образцов обоих типов, приведенные на рис. 1 и 2. Подобные же температурные исследования были проведены и при более высоких (точка B) плотностях возбуждения. На рис. 4 представлены зависимости интегральной интенсивности люминесценции от температуры при плотности возбуждения, отвечающей точкам A и B соответственно

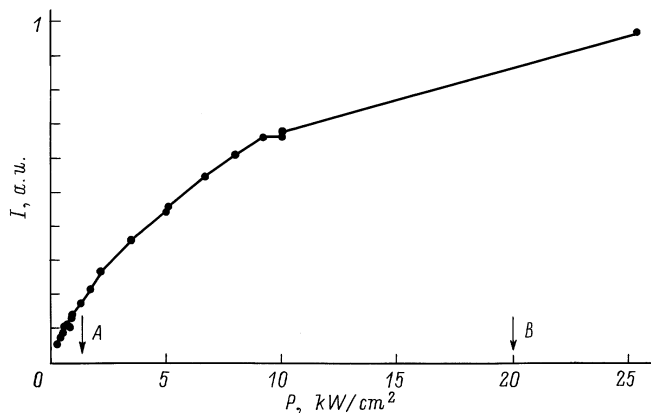


Рис. 3. Люкс-интенсивностная характеристика образца первой группы при $T = 300$ К.

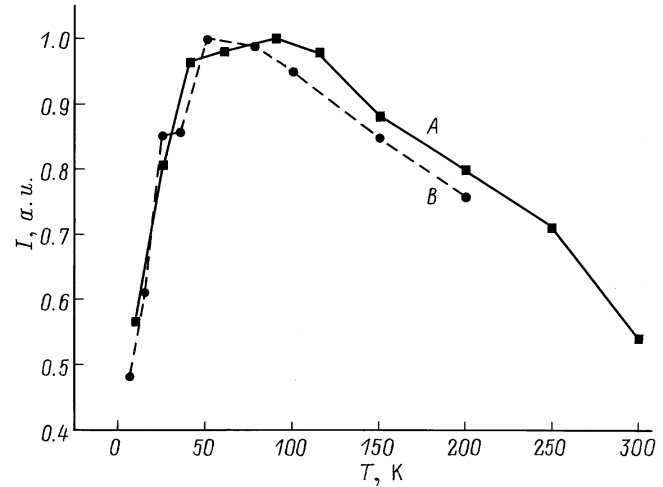


Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности люминесценции образцов первой группы от температуры при плотности возбуждения 1 (A) и 20 kW/cm^2 (B) в импульсе излучения азотного лазера.

для образцов группы 1. Общая наблюдаемая тенденция при повышенной плотности возбуждения состоит в смещении максимума зависимости $I_{lum}(T)$ в сторону более высоких температур.

Влияние УФ облучения на импульсный ФА отклик пористого Si

Фотоакустические свойства образцов пористого Si обоих типов во многом сходны. Типичный вид осциллограммы, отображающей ФА отклик образцов пористого Si под влиянием облучения наносекундными импульсами ХеСl лазера показан на вставке в верхней части рис. 5. Обратим внимание на некоторые параметры ФА отклика. Форма импульса биполярная и отражает генерацию в образце под влиянием фотовозбуждения волны растяжения–сжатия. Амплитуда отклика пропорциональна эффективности преобразования электромагнитной волны в звуковую, а длительность моноимпульса — времени прохождения звуковой волны через область фотовозбуждения. Структура отклика — ”акустический звон”. Такой цуг импульсов образуется вследствие многократного переотражения звуковой волны в процессе ее распространения по звуководу от области фотовозбуждения до пьезодатчика [8,10].

Несколько слоев о механизмах фотогенерации звука в пористом Si. Некоторые из них, такие как термоупругий, пульсационный (связанный с термоизолированностью отдельных фрагментов структуры каркаса пористого Si) и псевдострикционный, обсуждались нами ранее при объяснении природы экспериментально наблюдаемого эффекта — фотогенерации звука гигантской интенсивности [10,11]. Однако при используемых плотностях возбуждения образцов импульсами эксимерного ХеСl лазера

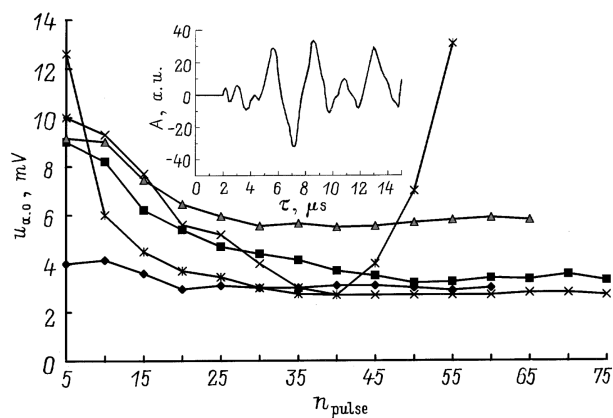


Рис. 5. Зависимость амплитуды ФА отклика в образцах группы 2 от количества импульсов эксимерного лазера. Плотность энергии в импульсе mJ/cm^2 : \blacklozenge — 156, \blacksquare — 210, \triangle — 280, \times — 410, $*$ — 1950. На вставке показан типичный вид ФА отклика образцов пористого Si под влиянием облучения импульсами Хе-Сl лазера.

возможны также проявления других механизмов. На это указывают приведенные на рис. 5 зависимости амплитуды ФА отклика от количества лазерных импульсов n_{pulse} при различных значениях плотности энергии в импульсе. Качественно общей чертой зависимостей $u_{\text{a.o.}}(n_{\text{pulse}})$ для образцов обоих типов является резкое уменьшение амплитуды ФА отклика с последующим выходом (при $n_{\text{pulse}} > 10$) на плато. Различие же состоит в том, что для образцов второго типа при увеличении плотности мощности (начиная с $1950 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) при $n_{\text{pulse}} > 40$ снова наблюдается резкий рост $u_{\text{a.o.}}$.

Приведенные на рис. 5 результаты удастся непротиворечивым образом объяснить, предполагая, что основной вклад в фотогенерацию звука при облучении образцов мощными импульсами эксимерного ХеСl лазера дает абляция инородных включений с поверхности кремниевых нитей, образующих каркас структуры пористого Si. При этом наблюдаемый спад зависимости $u_{\text{a.o.}}(n_{\text{pulse}})$ отображает степень очистки поверхности образцов с каждым последующим импульсом облучения. При наиболее высоких плотностях мощности облучения, превышающих $1950 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, и $n_{\text{pulse}} > 40$ доминирует уже механизм генерации звука, связанный с разрушением каркаса структуры пористого Si. Правомерность такого объяснения независимо подтверждают и визуальные наблюдения — изменение окраски с последующими следами разрушения структуры образцов при увеличении n_{pulse} , визуально проявляющееся на образцах второго типа (буро-коричневых). С учетом такого варианта объяснения зависимости $u_{\text{a.o.}}(n_{\text{pulse}})$ логичной представляется генетическая связь природы компоненты L оранжево-красной полосы излучения в образцах группы 2 с инородными включениями, обволакивающими поверхность кремниевых нитей. Об этом свидетельствует проявляющаяся корреляция между уменьшением

интенсивности люминесценции полосы L и уменьшением амплитуды ФА отклика при увеличении дозы УФ облучения.

Обсуждение результатов

Приведенные в предыдущем разделе экспериментальные данные по влиянию УФ облучения на вид зависимостей $I_{\text{lum}}(T)$ образцов групп 1 и 2 можно непротиворечивым образом объяснить в рамках следующей модели. Предположим, что элемент структуры пористого Si имеет вид, показанный в верхней части рис. 6, т.е. нанометровую кремниевую нить переменной толщины 1 вначале обволакивает слой SiO_2 2 , а затем композитный слой 3 более сложного состава, содержащий в числе прочих и продукты травления. Допустим, что структурные различия между образцами групп 1 и 2 состоят в том, что в образцах группы 1, которым свойственен металлический блеск, толщина слоя 3 существенно меньше, чем в буровато-коричневых образцах группы 2. Будем исходить также из сенсibilизированной модели люминесценции в пористом Si состоящей в том, что поглощение и излучение света происходит в различных веществах, т.е. люминесценция имеет место в результате пространственного переноса энергии возбуждения от одного вещества к другому [12]. Предположим, что основное поглощение света происходит в обволакивающих кремниевую проволоку 1 слоях 3 , (переход $0-1$). После этого электроны безызлучательно переходят в зону проводимости кремниевых наноструктур $1-2$, энергетическое положение которой перенормировано по отношению к объемному кремнию вследствие проявления квантово-размерного эффекта. Принимая во внимание высокоразвитую поверхность пористого Si, учтем также присутствие набора ловушечных состояний 3 . При

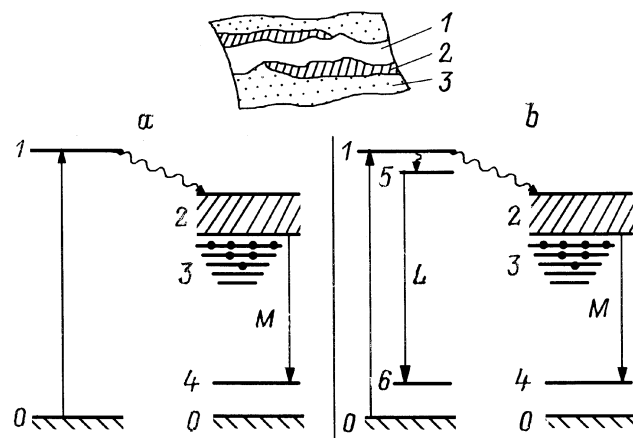


Рис. 6. Энергетические диаграммы, поясняющие природу люминесцентного излучения пористого Si. a — для образцов первого типа, b — для образцов второго типа. Переходы: $0-1$ — поглощение, $1-2$ — безызлучательный переход, $2-4$ — полоса излучения M , $5-6$ — полоса излучения L .

гелиевых температурах на таких центрах происходит захват значительной части электронов из зоны проводимости пористого Si (2–3). Остальная часть электронов зоны проводимости излучательно рекомбинирует на положительно заряженных дефектах, вероятнее всего, локализованных в области контакта пористого Si/SiO₂, образуя полосу излучения M определенной интенсивности (переход 2–4). Очевидно, что по мере повышения температуры происходит делокализация электронов из ловушечных состояний 3, что и приводит к увеличению заселенности зоны проводимости 2 и, как следствие этого, к увеличению интегральной интенсивности полосы M . Наибольшее значение интегральной интенсивности (точка инверсии знака $I_{lum}(T)$) отвечает полной термической делокализации ловушек. В рамках предложенной схемы легко объяснить и наблюдаемую зависимость положения точки инверсии $I_{lum}(T)$ от интенсивности возбуждения: при увеличении концентрации фотовозбужденных электронов растет вероятность заполнения более глубоких ловушечных состояний. Последующее температурное тушение M полосы при более высоких температурах (выше точки инверсии) следует связывать уже с термическим разрушением состояния 4. Влияние предварительного УФ облучения приводит к деструкции центров, ответственных за ловушечные состояния. С этим и следует связывать экспериментально наблюдаемое влияние УФ облучения на изменение вида зависимости $I_{lum}(T)$ в образцах первой группы.

Таковы основные черты модели, объясняющей природу немонотонности зависимости $I_{lum}(T)$, проявляющейся в образцах группы 1.

Подобный же механизм, определяющий вид зависимости $I_{lum}(T)$, может быть предложен и для образцов группы 2. Однако он ответствен только за M компоненту красно-оранжевой полосы излучения. Более же интенсивной является L -компонента спектра, природу которой, как следует из предыдущего раздела, логично связывать с рекомбинацией носителей заряда во внешней оболочке 3, обволакивающей кремниевую нить (переход 5–6). На это указывает изменение структуры спектра ФЛ вида зависимости $I_{lum}(T)$ и ФА отклика от дозы УФ облучения. С этим согласуется и более быстрый темп температурного затухания L полосы по сравнению с полосой M .

Естественно, что изложенное объяснение природы $I_{lum}(T)$ достаточно упрощенное. Для углубления понимания процессов, ответственных за вид $I_{lum}(T)$, необходимы более точные сведения как о переносе заряда в такой частично разупорядоченной среде, каковой является внешний слой 3, обволакивающий кремниевую проволоку 1, так и о влиянии УФ облучения на состав слоев, пассивирующих структуру пористого Si ("перекатка" водорода от одних осцилляторов к другим, доокисление кремния и пр.).

Более детальное изучение этих и других вопросов представляется важным в связи с тем, что вид зависимости $I_{lum}(T)$ может оказаться тем тестом, который

позволит отделить излучение силоксенов и других продуктов травления от излучения, генетически связанного с кремниевыми нитями (см. энергетические диаграммы на рис. 6).

Выводы

Изучено влияние предварительного УФ облучения на вид зависимости $I_{lum}(T)$ образцов пористого Si, облученных при различных технологических условиях. Для образцов с немонотонным характером температурного затухания также исследовано влияние интенсивности возбуждения на положение точки инверсии знака $I_{lum}(T)$. Подтверждено, что при повышении плотности возбуждения точка инверсии знака $I_{lum}(T)$ смещается в сторону более высоких температур. Влияние предварительного УФ облучения образцов с немонотонным характером $I_{lum}(T)$ способствует преобразованию вида $I_{lum}(T)$ от немонотонного к монотонно убывающему. В образцах второго типа с изначально монотонно убывающим характером зависимости $I_{lum}(T)$ влияние предварительного УФ облучения приводит к изменению структуры спектра излучения и увеличению темпа температурного тушения красно-оранжевой полосы. Изучено изменение амплитуды импульсного фотоакустического отклика с изменением дозы УФ облучения. Установленная аналитическая зависимость объясняется с позиций очистки развитой поверхности пористого Si от инородных включений, обволакивающих кремниевые нити в пористом Si. Предложена энергетическая диаграмма состояний, с учетом которой объясняется поведение $I_{lum}(T)$ в образцах пористого Si, полученных при различных технологических условиях. Обращается внимание на то, что вид зависимости $I_{lum}(T)$ может оказаться тестом, с помощью которого можно разграничивать вклады в суммарную красно-оранжевую полосу излучения от осцилляторов разной природы.

Список литературы

- [1] Canham L.T. // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 57. N 10. P. 1046–1048.
- [2] Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D. // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82. N 3. P. 909–965.
- [3] Zheng X.L., Wang W., Chen H.C. // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 60. N 8. P. 986–988.
- [4] Mochizuki Y., Mizuta M., Ochiai Y. et al. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46. N 19. P. 12353–12357.
- [5] Кашкаров П.К., Константинова Е.А., Петрова С.А. и др. // ФТП. 1997. Т. 31. № 6. С. 745–748.
- [6] Xu Z.Y., Gal M., Gross M. // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 60. N 11. P. 1375–1377.
- [7] Murayama K., Miyazaki S., Hirose M. // Jap. J. Appl. Phys. 1994. Vol. 33. N 6A. P. 3310–3313.
- [8] Bashchenko S.N., Blonskiy I.V., Puzikov V.M. // Materials SPIE. 1997. Vol. 3359. P. 519–522.

- [9] Свечников С.В., Саченко А.В., Сукач Г.А. и др. // Опт. и полупр. техн. 1994. Вып. 27. С. 3–29.
- [10] Blonskiy I.V., Brodin M.S., Thoryk V.A. // Semicond. Sci. Technol. 1997. Vol. 12. N 1. P. 11–18.
- [11] Бродин М.С., Блонский И.В., Тхорик В.А. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 14. С. 41–45.
- [12] Буянова И.А., Городецкий И.Я., Корсунская Н.Е. и др. // ФТП. 1996. Т. 30. № 8. С. 1516–1524.