

Влияние термических отжигов и химических воздействий на фотолюминесценцию пористого кремния

© Е.А. Шелонин, М.В. Найденова, А.М. Хорт, А.Г. Яковенко, А.А. Гвелесиани, И.Е. Марончук

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 117571 Москва, Россия

(Получена 17 марта 1997 г. Принята к печати 17 ноября 1997 г.)

Исследовано изменение интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) и спектров поглощения в ИК области образцов пористого кремния (ПК) при термических отжиге и химических обработках. Обнаружено, что обработка ПК в $\text{HCl} + \text{Zn}$ приводит к увеличению интенсивности ФЛ более чем в 2 раза и влияет на характер уменьшения интенсивности при отжиге. При сопоставлении наблюдавшихся изменений с ИК спектрами высказано предположение о ключевой роли связей Si-H_x в эффективной ФЛ в ПК.

К настоящему времени опубликовано большое число работ, посвященных исследованиям особенностей фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния (ПК) [1–3]. Однако имеющиеся экспериментальные данные весьма противоречивы и приводят к неоднозначности интерпретации механизмов излучательной и безызлучательной рекомбинации в ПК.

Результаты большинства исследований указывают на то, что ФЛ ПК связана с излучательной рекомбинацией с уровнем размерного квантования, локализованных на кремниевых кристаллитах. Что касается гашения (деградации) ФЛ ПК, то большинство исследователей связывают этот процесс с образованием глубоких центров безызлучательной рекомбинации на поверхности Si-нанокристаллитов.

Данная работа посвящена исследованию термической деградации ФЛ ПК и возможности пассивации центров безызлучательной рекомбинации путем химического воздействия на поверхность ПК.

В качестве исходного материала использовали кремниевые пластины ориентации (100) марок КЭФ-10 и КДБ-10. Анодное травление проводили в электролите $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:2$ при плотности тока $5\text{--}10\text{ мА/см}^2$ в течение $10\text{--}20$ мин. После травления полученные образцы ПК разрезались на части для снятия спектров ФЛ и проведения отжигов. Для проведения отжигов образцы предварительно подвергали старению выдержкой на воздухе при комнатной температуре в течение $2\text{--}3$ суток для исключения быстрых процессов. ФЛ измеряли спектрометром СДЛ-1 с использованием в качестве источника возбуждающего излучения азотного лазера ЛГИ-21, работающего в квазинепрерывном режиме на длине волны 334 нм . Спектры поглощения в инфракрасной (ИК) области снимали фурье-спектрометром FTIR-1710. Изохронный отжиг (20 мин) проводили в кварцевых ампулах в атмосфере гелия. После каждого этапа отжига снимали спектр ФЛ отожженного и контрольного образцов. Относительное изменение интенсивности ФЛ оценивали по изменениям интенсивности в максимуме и площади под кривой спектра. При этом обо способа измерения давали одинаковую величину относительного изменения интенсивности.

Зависимости относительного изменения интенсивности (I/I_0) ФЛ типичных образцов ПК, полученных при одинаковых условиях травления подложек p - и n -типа, от температуры отжига представлены на рис. 1. Изменение ФЛ могло быть аппроксимировано линейной функцией $I/I_0 = f(T)$ с отклонением от нее при высоких температурах. ФЛ практически полностью исчезла при 400°C . Образцы p -типа проявляли тенденцию к более быстрому уменьшению ФЛ по сравнению с образцами n -типа. При попытке представления изменения интенсивности в соответствии с уравнением Аррениуса в координатах $\ln(I/I_0) - (1/T)$ результаты измерений не могли быть аппроксимированы прямыми линиями и в приближенном виде описывались лишь более сложной функцией вида $y = a \cdot \ln(x) + b$. Соответственно, эффективная активация процесса, вычисляемая как производная к аппроксимирующей кривой, изменялась в зависимости от температуры от значений $< 0.1\text{ эВ}$ до величины $> 1\text{ эВ}$. Это свидетельствовало о том, что в нашем случае процесс деградации ФЛ по крайней мере не является одностадийным. Это согласуется с работой [3], в которой изменение ФЛ под воздействием лазерного излучения при нагревании связывается с протеканием нескольких процессов с разной энергией активации. По-видимому, можно выделить начальную стадию, при которой происходят резкие изменения ФЛ, промежуточную стадию, на которой изменение ФЛ примерно описывается функцией вида $(I/I_0) = a - bT$, и стадию замедленного гашения ФЛ при температурах выше $250\text{--}300^\circ\text{C}$.

Длина волны для максимума ФЛ практически не изменялась с температурой отжига. В ИК спектрах образцов после отжигов происходило исчезновение полос поглощения, отмеченных в [1,2] и обусловленных колебаниями связей вида Si-H_x . Однако характер изменения интенсивности ФЛ в зависимости от температуры не имел вид "ступеньки", как это было обнаружено в работе [1].

После выдержки образцов с полностью погашенной ФЛ при комнатной температуре на воздухе в течение нескольких недель происходило восстановление их способности к ФЛ до уровня $45\text{--}50\%$ от первоначальной величины с частичным восстановлением вышеуказанных полос поглощения в ИК спектрах. Повторный отжиг

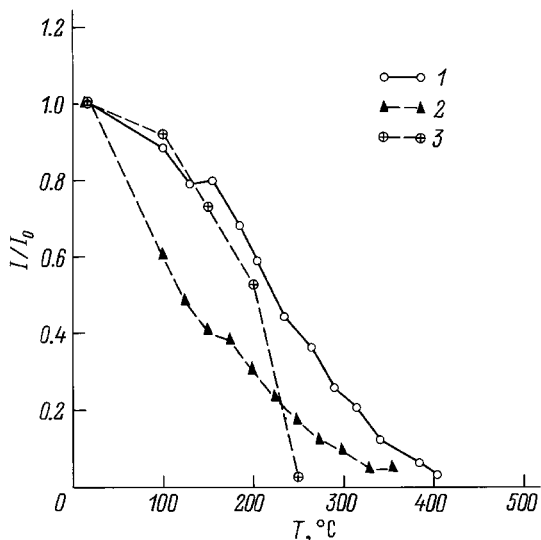


Рис. 1. Относительное изменение интенсивности ФЛ (I/I_0) при изохронных термических отжигах образцов ПК: 1 — образец n -типа, 2–3 — p -типа (образец 3 обработан в $HCl + Zn$).

образцов приводил к повторному исчезновению способности ПК к ФЛ.

Основным препятствием для применения ПК в оптоэлектронике является нестабильность его люминесцентных свойств и деградация люминесценции как в процессе старения на воздухе, так и при термическом воздействии. Нестабильность и деградация ФЛ связываются главным образом с образованием на поверхности нанокристаллитов центров безызлучательной рекомбинации. После проведения анодного травления поверхность ПК содержит значительное количество центров безызлучательной рекомбинации, которые не пассивированы водородом и кислородом, находящимися в электролите, тем не менее концентрация водорода в порах велика. Когда с поверхности ПК удаляются остатки электролита, идет процесс пассивации на воздухе кислородом, в процессе которой кремниевый кристаллит в ПК становится окруженным аморфным окисным слоем.

В работе сделана попытка пассивации центров безызлучательной рекомбинации в ПК посредством обработки ПК в $Zn + HCl$. Процесс пассивации водородом, выделяющимся в ходе реакции, можно рассмотреть в качестве альтернативы процессу окисления на воздухе. При проведении обработки образцы ПК сразу после изготовления выдерживали в соляной кислоте с цинком в течение 30 мин. ПК получали при тех же режимах, что и для исследования влияния отжигов на ФЛ.

Начальная интенсивность ФЛ обработанных образцов ПК была примерно в 2 раза больше, чем у контрольных образцов. В то же время спектры ФЛ образцов ПК, обработанных в HCl и $ZnCl_2$, практически совпадали со спектрами необработанных образцов. В ИК спектрах обработанных образцов ПК наблюдались существенные отличия от типичных спектров необработанных образ-

цов (рис. 2). В дублете при 2120 см^{-1} , отвечающем валентным колебаниям связей SiH и SiH_2 , изменяется соотношение между полосами при уменьшении вклада колебаний SiH_2 . Кроме того, появляются небольшие полосы поглощения при 890 и 860 см^{-1} , которые возможно связаны с SiH и SiH_2 . В дублете при $630\text{--}670\text{ см}^{-1}$ также изменяется соотношение между образующими его полосами. Это поглощение, частично маскируемое полосой поглощения на колебаниях $Si\text{--}Si$ при 616 см^{-1} (в этой области, несмотря на вычитание спектра поглощения подложки, возможно некоторое увеличение погрешности измерений), также приписывают колебаниям SiH и SiH_2 [1], и, вероятно, в этом случае также происходит изменение соотношения между количеством данных связей. Следует также отметить, что поглощение на асимметричных валентных колебаниях $Si\text{--}O\text{--}Si$, наблюдаемое при 1100 см^{-1} , имело разную величину, даже при одинаковом режиме получения образцов. Более того, в ряде случаев наблюдалась область очень сильного поглощения при волновых числах $> 1100\text{ см}^{-1}$, что возможно обусловлено поверхностными оксидами. При этом спектр поглощения в области волновых чисел $< 1100\text{ см}^{-1}$ не изменялся. В таких образцах интенсивность ФЛ находилась примерно на том же уровне, что и в образцах, не имевших подобную область в ИК спектре.

Уменьшение ФЛ при изохронном отжиге образцов ПК, обработанных в $HCl + Zn$, происходило быстрее. Кроме того, после проведения отжигов при температурах выше 250°C ФЛ практически отсутствовала (рис. 1, кривая 3), т.е. в отличие от необработанных образцов не наблюдалось замедленное уменьшение ФЛ при температурах $> 250^\circ\text{C}$.

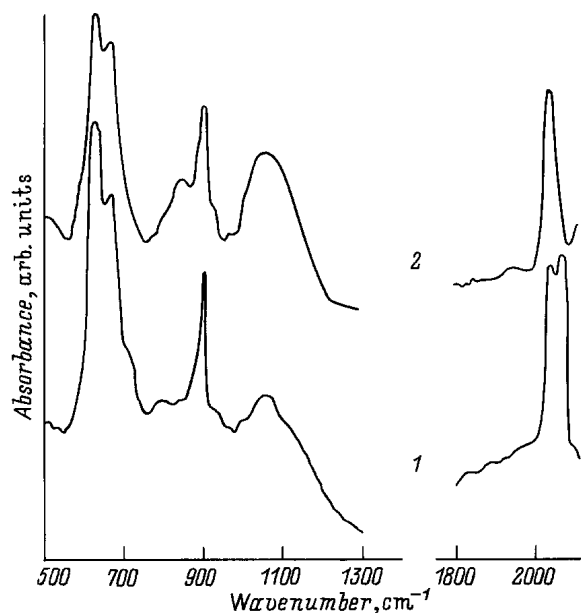


Рис. 2. Изменение ИК спектров поглощения в результате обработки в $HCl + Zn$: 1 — до обработки, 2 — после обработки.

Резюмируя вышесказанное, можно по-видимому, утверждать, что наличие на поверхности ПК связей SiH_x играет важную, если не ключевую, роль в гашении ФЛ при термообработках и возрастании ее интенсивности при химических обработках. Проведенные исследования позволяют сделать предварительный вывод о том, что по крайней мере в нашем случае на ФЛ ПК существенно влияет адсорбция химических веществ на поверхности ПК. Химическая обработка ПК позволяет изменить характеристики его ФЛ. Так, наблюдаемые изменения фотолуминесцентных свойств ПК при обработке в $\text{HCl} + \text{Zn}$ можно объяснить пассивацией каналов безызлучательной рекомбинации.

Список литературы

- [1] C. Tsai, K.-H. Li, J. Sarathy, S. Shih, J.C. Campbell. Appl. Phys. Lett., **59**, 2814 (1991).
- [2] S.M. Prokes. J. Appl. Phys., **73**, 407 (1993).
- [3] В.М. Костишко, А.М. Орлов, Т.Г. Емельянов. Письма ЖТФ, **22**, 689 (1996).

Редактор В.В. Чалдышев

Influence of thermal annealing and chemical treatment of porous silicon on its photoluminescence properties

E.A. Shelonin, M.V. Naidenkova, A.M. Hort,
A.G. Yakovenko, A.A. Gvelesiani, I.E. Maronchuk

Moscow State Academy of Fine Chemical Technology,
117571 Moscow, Russia

Abstract Influence of thermal annealing and chemical treatment on intensity of porous silicon photoluminescence (PL) and Fourier-transform spectra have been investigated. It has been revealed that treatment in $\text{HCl} + \text{Zn}$ results in more than twice increase of porous silicon photoluminescence intensity and influences the porous silicon photoluminescence thermal behavior. On the ground of the changes in PL and IR absorption bands the suggestion has been forwarded that SiH_x play a key role in the efficiency of the PL in porous silicon.