

06

## Механизмы гашения фотолюминесценции пористого кремния электронным облучением различной интенсивности

© Б.М. Костишко, Ю.С. Нагорнов

Ульяновский государственный университет  
E-mail: kost@sv.uven.ru

Поступило в Редакцию 13 апреля 2001 г.

Изучено влияние плотности потока частиц при электронном облучении пористого кремния на кинетику десорбции поверхностных комплексов и соответственно степень гашения фотолюминесценции. Показано, что при плотностях пучка электронов более  $5.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  происходят зарядка поверхности и уменьшение ее адсорбционной способности по отношению к донорным молекулярным группам.

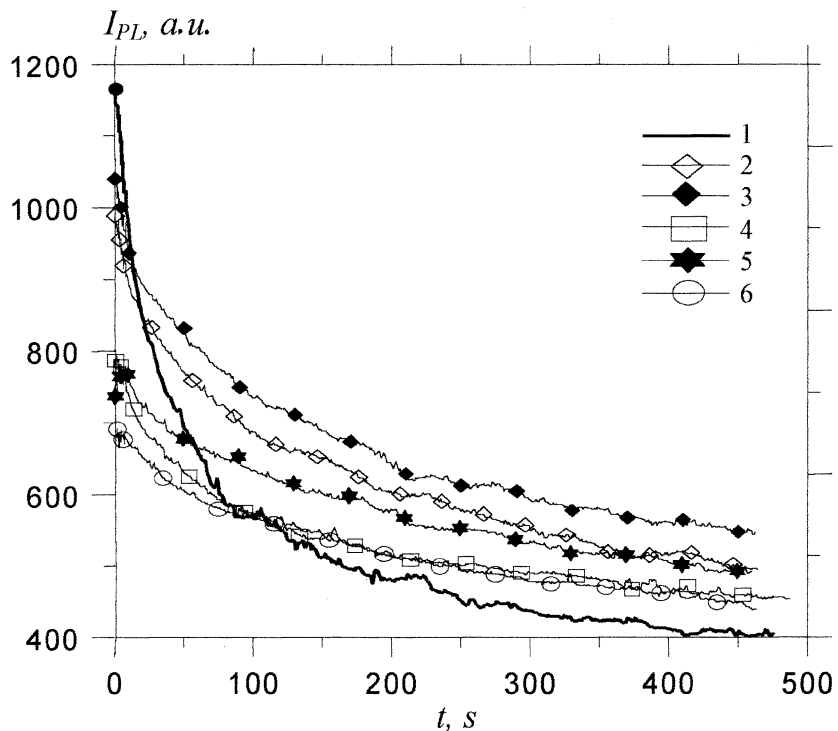
Пористый кремний (por-Si) стал объектом исследования многих научных коллективов сравнительно недавно. Причиной тому послужила работа Кэнхема [1], в которой было высказано предположение о квантовой природе фотолюминесценции (ФЛ) por-Si. На сегодняшний день тот факт, что именно нанокристаллиты кремния диаметром 2–12 nm обуславливают возможность видимой ФЛ por-Si, практически не вызывает сомнений [2,3], однако конкретные механизмы излучательной аннигиляции до сих пор остаются предметом дискуссий [2,4]. Наиболее активно в последние семь лет развивается модель ФЛ, в которой светоизлучающие свойства por-Si объясняются наличием различных молекулярных групп на поверхности квантово-размерных кремниевых кристаллитов [4–7].

В предыдущих работах [5,6] нами были проведены исследования зависимости ФЛ por-Si от дозы электронного облучения и показано, что облучение электронами средних энергий (2–4 keV) также приводит к разрушению адсорбированных комплексов на поверхности por-Si и уменьшению ФЛ. Причем степень гашения ФЛ существенно зависит как от энергии электронов, так и от дозы облучения. Влияние интенсивности пучка электронов при этом исключалось и до сегодняшнего

момента оставалось неисследованным. Очевидно, что величина потока налетающих частиц также должна определять кинетику разрушения поверхностных молекулярных групп. Для получения наиболее полной информации о процессах, протекающих на поверхности пористого кремния при электронном облучении, в настоящей работе изучается влияние плотности электронного луча на его ФЛ.

Образцы  $\text{por-Si}$  изготавливались на основе пластин монокремния ориентацией (100)  $n$ -типа проводимости с удельным сопротивлением  $32 \Omega \cdot \text{cm}$ . Пористый кремний формировался стандартным анодным электрохимическим травлением в течение 40 min в электролите, содержащем  $\text{HF}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1:1), при плотности тока  $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  и подсветке галогенной лампой. Облучение электронами с энергией  $E = 3 \text{ keV}$  осуществлялось в аналитической камере Оже-спектрометра 09ИОС-10-005 при давлении остаточных газов менее  $10^{-7} \text{ Pa}$  с дозой облучения  $D = 6.25 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . В соответствии с результатами работы [6] при указанных условиях облучения происходит практически полное разрушение моно- и дигидридных групп, пассивирующих стенки пор, а накопление радиационных дефектов еще не наблюдается. Плотность потока частиц  $j_{el}$  варьировалась в диапазоне от  $2.4 \cdot 10^{13}$  до  $8.3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , что было обусловлено исключительно техническими характеристиками электронной пушки. Доза облучения при этом оставалась постоянной, так что время электронного облучения изменялось в пределах от 78 до 260 s. Непосредственно после помещения образцов в воздушную атмосферу производилось измерение зависимости интегральной интенсивности ФЛ  $\text{por-Si}$  от времени лазерной экспозиции. Возбуждение ФЛ осуществлялось He–Cd ультрафиолетовым лазером с мощностью  $P < 80 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  и длиной волны  $\lambda = 325 \text{ nm}$ .

Полученные по описанной методике деградационные кривые ФЛ пористого кремния представлены на рис. 1, из которого видно, что плотность электронного луча во время предварительного облучения существенно влияет как на интенсивность ФЛ, так и на кинетику фотостимулированных процессов на поверхности  $\text{por-Si}$ . Следуя модели, развиваемой в многочисленных работах [4,5,7], деградация ФЛ под лазерным светом обусловлена разрушением водородных и углеродосодержащих молекулярных групп, что связано с наличием двух характерных времен  $\tau_H$  и  $\tau_C$  фотостимулированного спада ФЛ. Именно поэтому

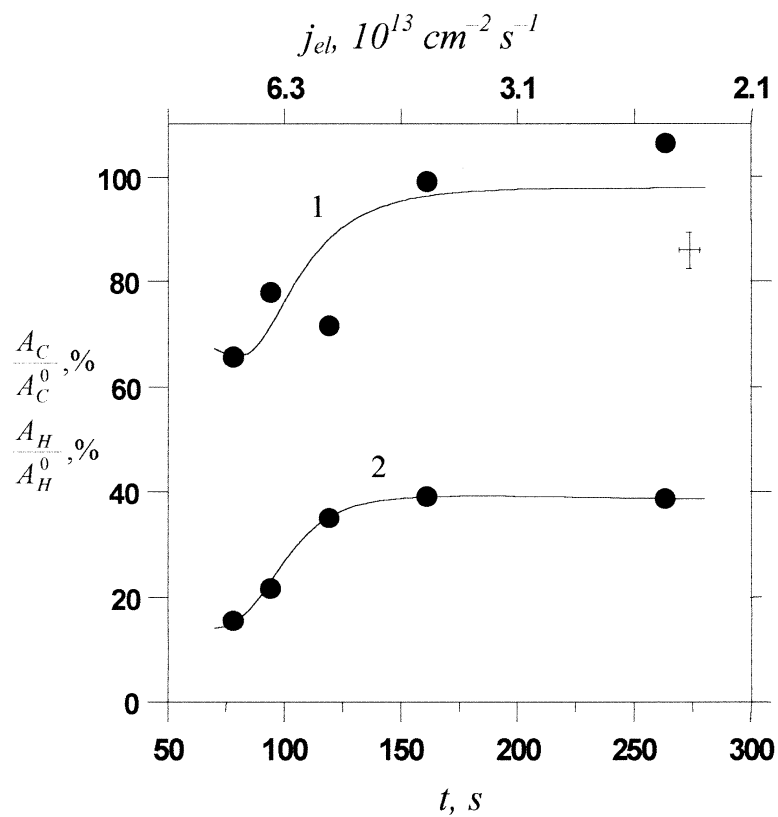


**Рис. 1.** Дegradация фотолуминесценции пористого кремния после предварительного облучения электронами. Доза облучения постоянна  $D = 6.25 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  для всех участков, интенсивность облучения варьировалась: 2 —  $j_{el} = 2.4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 3 —  $j_{el} = 3.9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 4 —  $j_{el} = 5.3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 5 —  $j_{el} = 6.6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 6 —  $j_{el} = 8.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 1 — не облученный электронами участок образца.

каждый график (рис. 1) можно аппроксимировать уравнением

$$I_{PL} = A_0 + A_H \cdot \exp(-t/\tau_H) + A_C \cdot \exp(-t/\tau_C), \quad (1)$$

где  $A_0$  — константа насыщения ФЛ;  $\tau_H$  и  $\tau_C$  — характерные времена разрушения гидридных групп и углеродосодержащих молекул соответственно; предэкспоненциальные множители  $A_H$  и  $A_C$  являются функ-



**Рис. 2.** Зависимость нормированных коэффициентов уравнения (1) от времени и плотности облучения электронами при соблюдении условия постоянства дозы: 1 — коэффициенты  $A_C/A_C^0$ , 2 — коэффициенты  $A_H/A_H^0$ . Точками указаны экспериментальные результаты, линии — численный подбор по уравнениям системы (2).

циями начальных концентраций поверхностных групп и характерных времен деструкции.

Расчеты показали, что в условиях проводимых опытов величины времен  $\tau_H$  и  $\tau_C$  в (1) находятся в интервалах 15–27 и 145–267 s соответственно. На рис. 2 представлена зависимость величин  $A_H$  и  $A_C$

от плотности электронного облучения. Данные величины нормированы на значения констант, рассчитанных для необлученного электронами участка ( $A_H^0$  и  $A_C^0$ ). Проведенная нормировка позволяет понять, как изменяются концентрации водородных ( $A_H/A_H^0$ ) и углеродных ( $A_C/A_C^0$ ) центров после электронной обработки в вакууме.

Объяснение полученных экспериментальных результатов может быть дано в рамках модели, учитывающей несколько каналов изменения концентрации хемосорбированных комплексов на поверхности квантовых нитей. Их концентрация уменьшается в процессе электронно-стимулированной десорбции [5,6,8] и увеличивается за счет адсорбции из газовой атмосферы пор, причем одновременно с этим продукты десорбции отводятся в вакуумную камеру. Поскольку атомы водорода и углеродосодержащие молекулы диффундируют в порах независимо друг от друга, то уравнения непрерывности, описывающие изменения их концентраций на поверхности и в объеме пор, могут быть записаны в следующем виде:

$$\begin{cases} \partial C_G / \partial t = D_{Kn} \cdot \partial^2 C_G / \partial x^2 - \partial C_S / \partial t \\ \partial C_S / \partial t = k_c \cdot C_G \cdot (C^0 - C_S) - k_d \cdot C_S \end{cases}, \quad (2)$$

где  $C_S$ ,  $C_G$  — концентрации атомов водорода (углеродосодержащих молекул) на поверхности и в объеме пор соответственно,  $C^0$  — общее количество центров адсорбции,  $k_d$  и  $k_c$  — коэффициенты адсорбции и десорбции поверхностных комплексов,  $x$  — координата глубины поры (максимальная глубина проникновения электронов была взята  $0.5 \mu\text{m}$  [5,6]),  $D_{Kn}$  — коэффициент кнудсеновской диффузии [5] соответствующих продуктов десорбции.

Таким образом, во время электронного облучения в  $\text{por-Si}$  существует три потока — диффузионный, адсорбции и десорбции, которые пропорциональны соответствующим коэффициентам системы (2) —  $D_{Kn}$ ,  $k_c$  и  $k_d$ . При этом в системе (2) коэффициент диффузии варьировался в диапазоне от 0 до значения  $1.28 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , взятого для коэффициента диффузии молекулярного водорода в газе [9].

В ходе численного расчета выяснилось, что потоки адсорбции и десорбции уравниваются на малых временах облучения ( $t < 1 \text{ s}$ ). Затем диффузионный поток постепенно отводит продукт десорбции, определяя тем самым кинетику разрушения поверхностных комплексов. Поскольку на малых временах облучения ( $t < 100 \text{ s}$ ) диффузионный

отвод не успевает справиться со всеми продуктами десорбции, то в этом случае должен был наблюдаться спад зависимостей  $A_H/A_H^0$  и  $A_C/A_C^0$  от времени облучения электронами с последующим выходом на постоянную величину. Причем за наибольшее время облучения электронами  $t = 150$  с выход на константу, наблюдаемую для водородных центров свечения ( $A_H/A_H^0$  на рис. 2), возможен только при коэффициентах диффузии атомов водорода более  $D_{Kn} = 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , что в общем определяет нижнюю границу этой величины и согласуется с данными работы [6], где при комнатной температуре были получены значения  $D_{Kn} = 8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Экспериментальные результаты свидетельствуют об аномальном характере поведения величин  $A_H/A_H^0$  и  $A_C/A_C^0$  (рис. 2), проявляющемся в том, что вместо ожидаемого спада данных зависимостей происходит их рост со временем облучения. Данный факт потребовал более детального рассмотрения процессов, протекающих во время электронной бомбардировки, и анализа параметров системы (2). В связи с этим была проведена численная оценка отвода электронов с поверхности образца за счет вторичной эмиссии, диффузионного потока через высокоомный [10] пористый слой, а также за счет дрейфового тока. Оценка показала, что поверхность квантовых нитей должна заряжаться во время облучения электронами с плотностями тока более  $10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Зарядка поверхности пористого кремния до поверхностных плотностей носителей заряда  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  при воздействии квантами света (1.2–5 eV) уже наблюдалась в работе [11]. Кроме этого, известно, что при зарядке адсорбционная способность поверхности меняется по экспоненциальному закону в зависимости от накопленного потенциала [12]. Поскольку в эксперименте происходит накопление именно отрицательного заряда, а снижение адсорбционной способности поверхности и соответствующего адсорбционного потока в этом случае возможно только для донороподобных частиц [12], то можно сделать вывод о роли водородо- и углеродосодержащих групп как донороподобных центров. С учетом всех процессов коэффициенты  $k_d$  и  $k_c$  были взяты в виде [12]:

$$\begin{cases} k_d = \sigma_0 \cdot j_{el}, \\ k_c = k_{c0} \cdot \left(1 + \exp \frac{m \cdot (j_{el} - j_0)}{j_0}\right)^{-1}, \end{cases} \quad (3)$$

где  $\sigma_0$  — сечение взаимодействия,  $m \approx 10$  — безразмерный коэффициент,  $k_{c0}$  — коэффициент адсорбции в случае незаряженной поверхности,

$j_0$  — плотность потока электронов, для которой зарядка поверхности начинает играть существенную роль в адсорбционной способности.

Аппроксимация экспериментальных значений  $A_H/A_H^0$  и  $A_C/A_C^0$  по (2) приведена на рис. 2 в виде плавных линий, из которых видно, что учет зарядки поверхности позволил достаточно хорошо описать полученные данные. Вычисления показали, что коэффициент адсорбции  $k_c$  уменьшается в 2 раза уже при возрастании потока электронов до значения  $j_0 = 5.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Видно (кривая 1, рис. 2), что для углеродосодержащих комплексов существуют некоторые различия теории и эксперимента и, кроме этого, наблюдаются отсутствие четкого выхода на насыщение при интенсивностях электронного пучка менее  $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  и превышение в этой области значения 100%. По нашему мнению, данный факт может быть объяснен тем, что в этом случае реализуется не десорбция, а электронно-стимулированная адсорбция углерода на поверхность квантовых нитей, наблюдавшаяся в работе [13].

Таким образом, в работе были проведены исследования влияния плотности электронного облучения на фотолюминесценцию  $\text{por-Si}$ . Экспериментальные данные объяснены с точки зрения теории десорбции и адсорбции водородо- и углеродосодержащих групп и их диффузионным отводом из пор в процессе электронного облучения, а также зарядкой поверхности исследуемых образцов.

Работа финансировалась грантами "Университеты России — фундаментальные исследования" и РФФИ № 99-02-17903 и № 01-02-06154.

## Список литературы

- [1] *Canham L.T.* // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 57. P. 1046–1048.
- [2] *Gullis A.G., Canham L.T.* et al. // *Appl. Phys. Rev.* 1997. V. 82 (3). N 1. P. 909–965.
- [3] *Cruz M., Beltran M.R.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59. N 23. P. 15381–15387.
- [4] *Ельцов К.Н., Караванский В.А.* и др. // *Письма в ЖЭТФ.* 1996. Т. 63. В. 2. С. 106–111.
- [5] *Костишко Б.М., Орлов А.М.* // *ЖТФ.* 1998. Т. 68. В. 3. С. 58–64.
- [6] *Kostishko B.M., Guseva M.B.* et al. // *Phys. Low-Dim. Struct.* V. 1999. V. 7/8. P. 9–14.
- [7] *Chang I.M., Chuo G.S.* et al. // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 77. N 10. P. 5365–5368.
- [8] *Zimin S.P., Zimin D.S.* et al. // *Phys. Stat. Sol. (a).* 2000. V. 182. P. 221–225.

- [9] *Физические величины*. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева. 1991. 1232 с.
- [10] *Зимин С.П.* // ФТП. 2000. Т. 34. В. 3. С. 359–363.
- [11] *Петров А.В., Петрухин А.Г.* // ФТП. 1994. Т. 28. В. 1. С. 82–85.
- [12] *Волькенштейн Ф.Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 432 с.
- [13] *Костишко Б.М., Атажанов Ш.Р.* и др. // Изв. вузов. Электроника. 1999. В. 6. С. 5–12.