

06.3; 07; 12

© 1993

СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ И ИК ПОГЛОШЕНИЯ
ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ПЛЕНОК НА КРЕМНИИР.Ф. В и т м а н, Л.М. К а п и т о н о в а,
А.А. Л е б е д е в, А.Н. С т а р у х и н,
Б.С. Р а з б и р и н

В последние годы обнаружена и интенсивно исследуется люминесценция в видимой области спектра пористого кремния (ПК), получаемого в результате электрохимической обработки (ЭХО) монокристаллического кремния [1, 2]. Предполагается, что люминесценция ПК связана с квантово-размерными эффектами в „столбиках“, образующихся при ЭХО. Однако существует и альтернативное объяснение наблюдаемого явления – образование по поверхности Si слоев химического соединения типа силоксена $Si_6O_3H_6$ с переменным составом [3]. Такие слои могут образовываться и при чисто химическом воздействии на Si без участия электрического тока [4]. В данной работе приведены результаты исследования фотолюминесценции (ФЛ) и ИК поглощения в таких химических пленках (ХП), и делается попытка выявить особенности спектров „излучающего“ кремния, обработанного по различным технологиям.

Пленки были получены на пластинах кремния обоих типов проводимости с удельным сопротивлением 1–200 Ом·см и ориентацией (111) и (100). Травление производилось в смеси кислот HF (48%) + HNO_3 (78%) + H_2O с соотношением компонент 1:5:10 и 4:1:5 [4], или же в смеси HF + HNO_3 60:(1–3). Использовались также растворы 0,5–2 г $NaNO_2$ или KNO_2 в 100 мл HF [4]. Травление во всех случаях производилось при комнатной температуре в течение 1–15 мин.

Химические пленки (ХП) сразу после изготовления (до соприкосновения с воздухом) не люминесцируют, а видимое излучение наблюдается только через несколько секунд после их высыхания, т.е. контакт с воздухом приводит к активизации центров излучения. После контакта с воздухом ХП светятся и в воде. В отличие от ХП, пленки ПК люминесцируют сразу после изготовления во влажном состоянии.

Существенной разницы в спектрах ФЛ и ХП образцов различного удельного сопротивления и кристаллографического направления не обнаружено.

Все исследованные химические пленки люминесцировали в красной области спектра. Излучение ПК было более разнообразным – в зависимости от технологии изготовления цвет их свечения визуально менялся от красного до зеленого. Интенсивность излучения ПК была в несколько десятков раз больше, чем ХП. На рис. 1

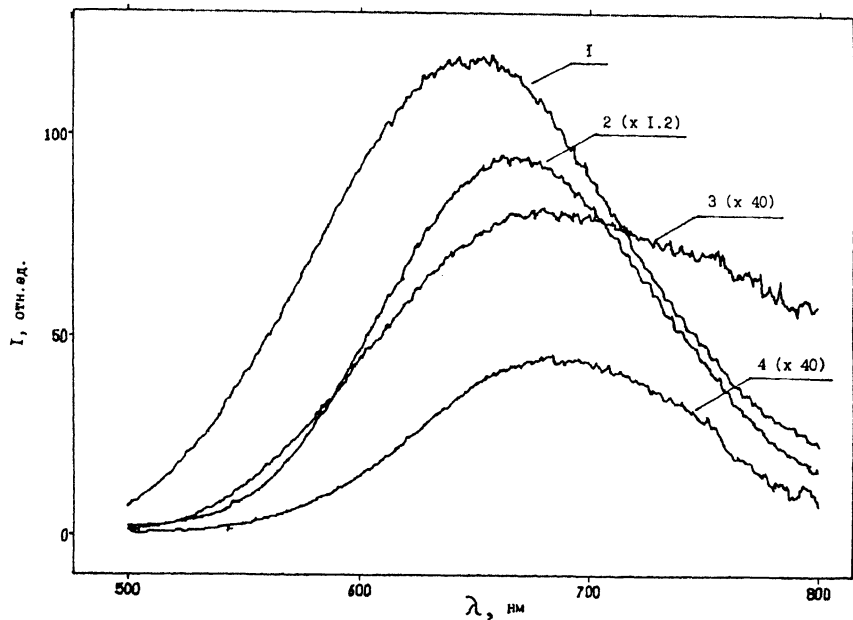


Рис. 1. Типичные спектры излучения пористого кремния (1, 2) и химических пленок на кремнии (3, 4) при температурах 90 (кр. 1, 3) и 300 К (кр. 2, 4). Возбуждение осуществлялось аргоновым лазером с λ 476.5 нм.

показаны типичные спектры ФЛ ХП и образцов ПК с „красным“ излучением при температурах T 290 и ≈ 90 К. С понижением T интенсивность излучения возрастала примерно вдвое. Обращает на себя внимание подобие этих спектров (по спектральному положению и по форме). Это широкие полосы с максимумами в области 660–690 нм (300 К). Контур полосы ФЛ ПК симметричен и хорошо аппроксимируется гауссовским распределением интенсивностей излучения. Коротковолновое крыло полосы ФЛ ХП также хорошо аппроксимируется гауссовским распределением, но в целом полоса асимметрична и напоминает спектр излучения силоскена $Si_6O_3H_6$, приведенный в работе [3].

Как уже отмечалось ранее [5], в ПК нами была обнаружена скрытая анизотропия излучательных переходов, проявляющаяся в сохранении линейной поляризации люминесценции при возбуждении линейно поляризованным светом. Мы попытались провести аналогичные поляризационные исследования и в ХП, однако низкая интенсивность люминесценции не позволила уверенно зарегистрировать поляризацию излучения.

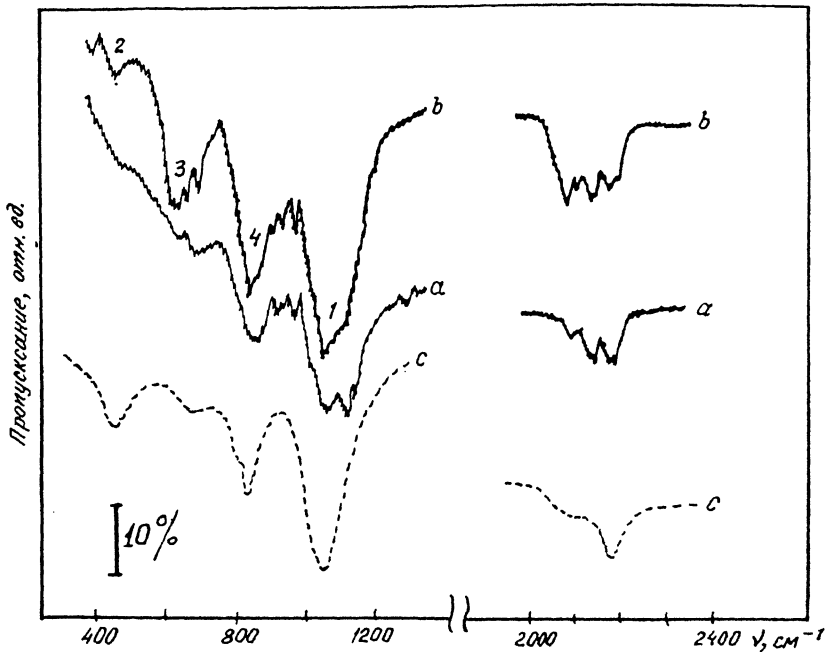


Рис. 2. Типичные спектры пропускания пленок на Si при 300 К, а – химические пленки, б – электрохимические пленки, с – силосен [3].

Измерения спектров ИК поглощения производились с помощью двухлучевого спектрофотометра Specord-IR-75 при комнатной температуре в диапазоне $400-4000\text{ см}^{-1}$. В контрольное окно помещали исходный Si той же толщины, но без пленки. Типичные спектры ИК поглощения химических пленок ХП и ПК приведены на рис. 2, кривые а и б соответственно. Как видно из рисунка, спектры поглощения ХП и ПК качественно подобны, однако есть и некоторые различия. Обзор характеристических частот осцилляторов приведен в работе [6]. Здесь же будут только кратко рассмотрены некоторые различия в спектрах поглощения ХП и ПК.

Основная „кислородная полоса (1) 1050 см^{-1} в ПК одиночная со ступенькой около 1100 см^{-1} , в ХП она двугорбая с максимумами при 1050 и 1140 см^{-1} . Ширина основной полосы поглощения кислорода в ХП и ПК приблизительно одинакова. Кроме того, в ПК наблюдаются еще три достаточно интенсивные полосы (2, 3, 4): 450 , 630 и $840-850\text{ см}^{-1}$. Первые две полосы в ХП практически отсутствуют. В области поглощения кремний-водородными осцилляторами в ПК наблюдаются три полосы при 2100 , 2180 , и 2240 см^{-1} , а в ХП – только две последние.

На рис. 2, кривая с, приведен также спектр ИК поглощения силоксена из работы [3]. Видно, что этот спектр в основных чертах близок к спектру поглощения ПК (рис. 2, кривая в). Отличие от ХП состоит в том, что спектр поглощения ХП является наложением двух спектральных линий в области кислородного поглощения. В спектрах ХП и ПК в области 930–980 см⁻¹ наблюдаются две дополнительные полосы, которые отсутствуют в работе [3]. В области поглощения кремний–водородными осцилляторами в ХП наблюдается также больше полос поглощения, чем в силоксене. В области 3400–3500 см⁻¹ в ХП и ПК, в отличие от [3], поглощение не наблюдается. Из сопоставления приведенных на рис. 2 спектров видно, что спектры поглощения ХП и ПК имеют более сложную структуру, чем спектр поглощения силоксена [3].

Таким образом, сравнение спектров „дористого“ кремния и химических пленок на кремнии показывает их значительное сходство и, возможно, указывает на их общую природу. Мы полагаем, что в обоих случаях ответственными за излучение в видимой области спектра являются продукты химических реакций (возможно, силоксен или близкие по составу соединения), возникающие в процессе химического или электрохимического травления. Для более определенных выводов требуются дальнейшие исследования.

Авторы благодарят Ю.В. Данковского за предоставление кремния с необходимыми параметрами.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] C a n h a m L.T. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. N 10. P. 1046–1048.
- [2] K o g a m a H., A r a k i M., Y a m a m o t o Y., K o s h i d a N. // Jap. J. Appl. Physics. 1991. V. 30. N 12 B. P. 3606–3609.
- [3] B r a n d t M.S., F u c h s H.D., S t u t z m a n n M., W e b l e r J., C a r d o n a M. // Sol. St. Comm. 1991. V. 81. N 4. P. 307–312.
- [4] F a t h a u e r R.W., G e o r g e T., K s e n d z o v A., V a s q u e z R.P. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60. N 8. P. 995–997.
- [5] С т а р у х и н А.Н., Л е б е д е в А.А., Р а з б и р и н Б.С., К а п и т о н о в а Л.М. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 16. С. 60–63.
- [6] Л о г и н о в Б.Б., Г а й д е н к о В.П. // Журн. прикладной спектроскопии. 1979. Т. 31. В. 1. С. 126–131.

Физико–технический
институт им. А.Ф. Иоффе
РАН, С.–Петербург

Поступило в Редакцию
26 февраля 1993 г.