

06.3;07

©1994

ТРАНСФОРМАЦИЯ СПЕКТРОВ ЗЕЛЕННОЙ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

*Е.В.Астрова, А.А.Лебедев,
А.Д.Ременько, Ю.В.Рудь*

Извлечение кремния из реактора и последующая сушка являются обычными компонентами в технологии создания пористого кремния (ПК) [1,2]. В процессе исследования излучательных свойств ПК в зависимости от технологических условий его образования и последующих технологических обработок нами была обнаружена трансформация спектрального состава фотолюминесценции (ФЛ), которая происходила непосредственно после завершения анодного травления кремния и высушивания ПК. Представленная работа посвящена краткому описанию обнаруженного явления.

Слои ПК формировались на пластинах *n*- и *p*-кремния с удельным сопротивлением 2.5–250 Ом · см и ориентацией (111). Анодное травление производилось в течение 0.25–1.5 ч в 20–40 % водном или спиртовом растворе плавиковой кислоты с окислительными добавками при плотности тока 5–20 мА/см². Анодное травление и измерение спектров ФЛ производилось при комнатной температуре. После травления образцы промывали в воде и помещали в деионизованную воду или этиленгликоль. Визуально цвет их свечения под действием ультрафиолетового излучения ртутной лампы до извлечения из воды оставался ярко-зеленым или даже голубым. После испарения воды, как правило, цвет излучения трансформировался преимущественно в ярко-красно-оранжевый. Повторное погружение этих слоев в воду практически не восстанавливало первоначального цвета излучения. Таким образом, уже при первом контакте ПК с воздухом происходило необратимое изменение его излучательных свойств.

Спектры стационарной ФЛ были измерены при возбуждении ПК излучением аргонового лазера ПА-120-1 с энергией фотонов $h\nu = 2.708$ эВ и удельной мощностью ~ 300 мВт/см².

Все измеренные образцы ПК можно условно разделить на две группы. Типичные спектры ФЛ образца первой группы в воде и после ее испарения показаны на рис. 1. В данном

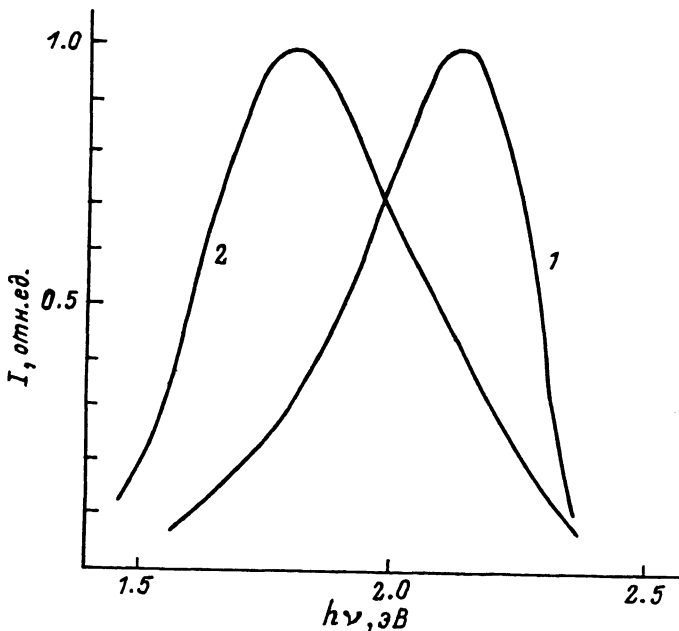


Рис. 1. Нормированные спектры фотолюминесценции пористого кремния первого типа после изготовления в воде (кривая 1) и после высыхания на воздухе (кривая 2), $T = 300$ К.

образце смещение максимума ФЛ после завершения процесса сушки достигало 0.3 эВ. В других исследованных образцах ПК этого типа это смещение также было направлено в низкоэнергетическую область спектра, но было несколько меньше и составляло $\sim 0.1-0.2$ эВ. Существенные изменения спектров ФЛ в большинстве случаев заканчиваются через 10–15 мин после извлечения образцов ПК из воды. Было замечено, что интенсивность спектров ФЛ, находящихся в воде слоев ПК, была, как правило, на 20–30 % выше, чем после их сушки на воздухе. После первого контакта ПК с воздухом спектр ФЛ стабилизируется и повторные погружения образца в воду в подавляющем большинстве опытов не приводят к восстановлению зеленой ФЛ, хотя и были исключения. Восстановить зеленую ФЛ удавалось путем обработки этих образцов в спиртовом растворе плавиковой кислоты при одновременном освещении УФ излучением. При этом протекала бурная реакция, связанная, по-видимому, с растворением образовавшихся на поверхности ПК химических соединений.

В образцах второго типа энергетическое положение максимума спектра ФЛ оказалось практически не чувствительным к извлечению из воды и высушиванию образцов. Однако при этом либо значительно уменьшалась интенсивность

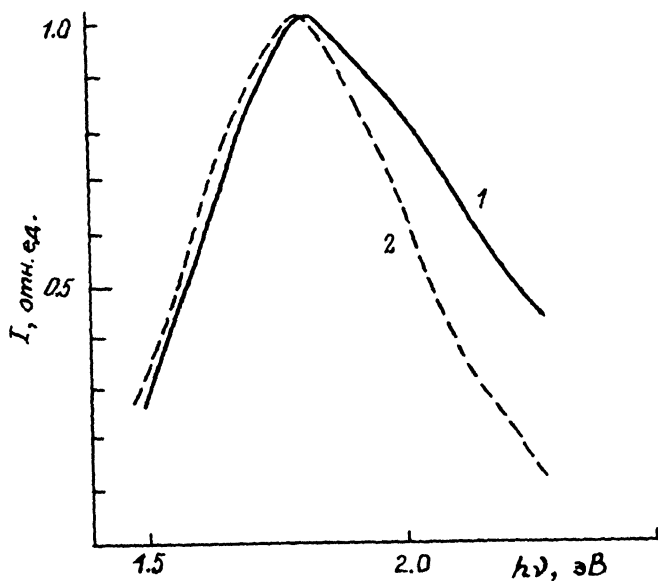


Рис. 2. Нормированные спектры фотолюминесценции пористого кремния второго типа сразу после изготовления в воде (кривая 1) и после высыхания (кривая 2), $T = 300$ К.

излучения в области коротковолнового крыла полосы ФЛ, либо нарастала интенсивность в области “красного” крыла этой полосы. Визуально такое изменение спектра воспринимается как покраснение ПК.

Ранее было замечено, что пленки, полученные на кремнии чисто химическим путем [4], и некоторые анодные пленки в мокром виде вообще не обнаруживали заметной видимой люминесценции, а наблюдение красного свечения становилось возможным по мере высыхания образцов. Повторное погружение в воду не вызывает тушения видимой ФЛ. Природа этого явления, по-видимому, такая же, как для зеленого ПК.

Наряду с отмеченными выше закономерностями было также установлено, что спектры “свежих” пленок ПК, взятых непосредственно после их изготовления, практически не изменяются при длительном хранении в охлажденном этиленгликоле, а также в случае сушки образцов в атмосфере или в вакууме. Но после первого контакта с воздухом они “краснеют”.

Все перечисленные факты показывают, что на спектральный состав видимой ФЛ большое влияние оказывает взаимодействие поверхности ПК с воздухом в процессе сушки. Скорее всего, видимая ФЛ обусловлена наличием на

поверхности ПК сложных соединений типа силоксена [4,5]. При контакте с воздухом происходит их дополнительное окисление, которое приводит к изменению свойств центров излучательной рекомбинации. Восстановление зеленой ФЛ после УФ облучения ПК в спиртовом растворе плавиковой кислоты указывает на возможность фотохимических реакций на поверхности ПК. В ранней работе [5] также было отмечено смещение спектров силоксена при хранении образцов, правда, максимум ФЛ смещался со временем в коротковолновую сторону.

Возможно и другое объяснение описанным выше фактам. Известно, что на воздухе поверхность монокристаллического кремния быстро покрывается естественным окислом толщиной несколько нм [6].

Поверхность ПК еще более активна. В первую очередь будут окисляться и разрушаться самые тонкие кремниевые "нити", которые дают основной вклад в коротковолновую ФЛ. Уменьшение доли коротковолнового излучения приведет к длинноволновому смещению максимума ФЛ или более крутому спаду в коротковолновую сторону. Визуально это приведет к "покраснению" излучения ПК. При повторном травлении в растворе плавиковой кислоты с УФ облучением возможно образование новых тонких "нитей" в основном за счет растворения SiO_2 , которые и обеспечивают восстановление зеленой ФЛ.

Список литературы

- [1] *Canham L.T.* // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 57. P. 1046–1048.
- [2] *Астрова Е.В., Лебедев А.А., Ременюк А.Д., Рудь Ю.В.* // *ФТП.* 1994. Т. 28. С. 494–498.
- [3] *Muller F., Kuz A., Koch F.* // *Photochemicaltuning of the Luminescence Spectrum of Porous Si. Workshop on the Properties of Light-emitting Si. "LESi II"*, 1992, Muenchen, Germany.
- [4] *Brandt M.S., Fuchs H.D., Stutzmann M., Weber J., Cardona M.* // *Solid State Comm.* 1992. V. 81. P. 307–312.
- [5] *Kautsky H., Neitzke O.* // *Zeitschrift für Physik unter der red. K.Scheel.* Berlin, 1925. P. 60–71.
- [6] *Основы технологии кремниевых интегральных схем. Окисление, диффузия, эпитаксия.* / Под ред. Р.Бургера, Р.Донована. М., 1969. 451 с.

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
5 апреля 1994 г.