

06;07;12

©1995

ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ ЕГО ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ

Б.М.Костишко, А.М.Орлов, Т.Г.Емельянова

Открытие фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния (ПК) [1] послужило началом разносторонних исследований этого перспективного в оптоэлектронике материала. Единой теории, объясняющей ФЛ ПК, пока не существует. По мнению одних авторов [2], она связывается с квантово-размерным эффектом, других [3-5] — с наличием на развитой пористой поверхности различных химических соединений. В то же время при изучении фотолюминесценции было обнаружено [3] изменение интенсивности свечения в процессе различных термических и химических обработок и облучения ПК ультрафиолетовым (УФ) и видимым излучениями.

В настоящей работе рассмотрена деградация и возгорание ФЛ свежеприготовленных и дополнительно обработанных в водных растворах HF и HNO₃ образцов ПК под действием непрерывного лазерного облучения. Исследования проводились на легированных бором пластинах кремния с ориентацией (111) и удельным сопротивлением $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Образцы ПК площадью 1–1.5 см² были получены двадцатиминутным электрохимическим травлением кремния по стандартной технологии при анодной плотности тока 10–15 мА/см². Для облучения использовался He–Cd-лазер ЛГН-409 (325 нм, 2 мВт).

Типичная зависимость интенсивности ФЛ свежеприготовленного ПК от времени облучения представлена линией 1 на рис. 1. Здесь же на вставке изображен начальный участок этой кривой.

Отличительной особенностью гашения ФЛ образцов, не прошедших дополнительной химической обработки, являлось наличие минимума $I(t)$ после 10–15 минут облучения. Интенсивность люминесценции в экстремуме составляла 30–35% от первоначального значения I_0 . Прерывание облучения на 5 минут на любом участке гашения не приводило к заметным изменениям ФЛ после продолжения облучения и оставляло общий вид $I(t)$ аналогичным изображенному на рис. 1 линией 1. Этот результат отличается

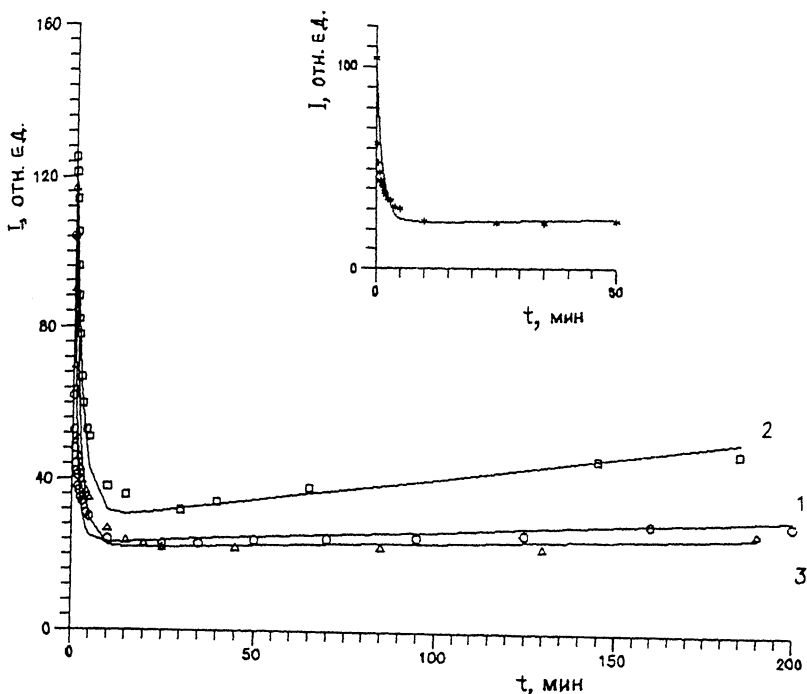


Рис. 1. Зависимость интенсивности ФЛ от времени облучения для образцов: 1 — свежеприготовленных; 2 — после химической обработки в HF; 3 — подвергшихся облучению до травления в HF. Точками отмечены экспериментальные значения. Непрерывные линии — результаты расчета по уравнению (4).

от данных, приведенных в работе [2], где зафиксировано существенное восстановление ФЛ ПК после кратковременного (менее минуты) прерывания облучения. Подобный эффект восстановления был получен нами только на образцах ПК после длительного (1–3 месяца) хранения в обычной атмосфере. Еще одна отличительная особенность изменения ФЛ свежеприготовленных образцов — наличие возгорания даже без долговременного затемнения.

Для определения влияния химической обработки на эволюцию ФЛ ПК при облучении УФ свежеприготовленные образцы подвергались дополнительному получасовому травлению в водных растворах HF (25%) и HNO₃ (35%). Интересен тот факт, что в процессе травления образца в HNO₃ реакция, судя по выделению газа, начиналась на ранее облученном участке, что свидетельствует об образовании там под действием УФ новых соединений.

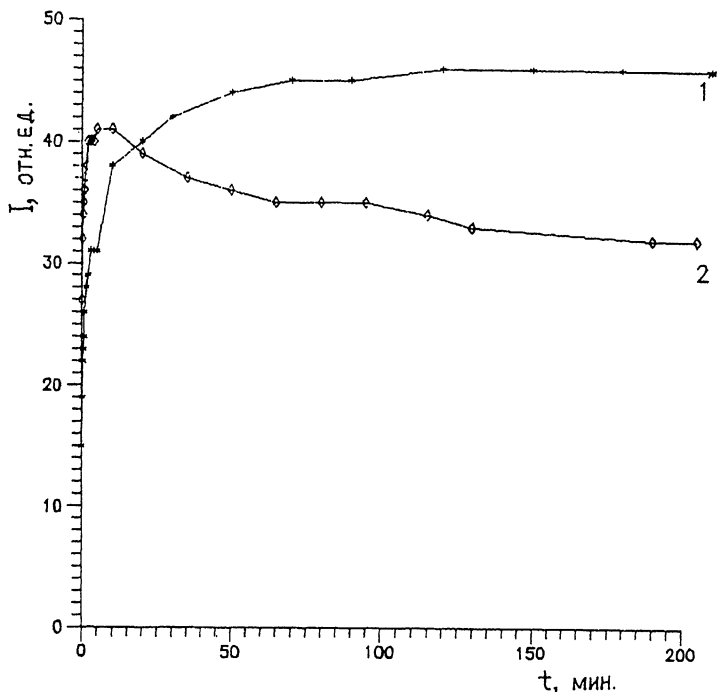


Рис. 2. Зависимость интенсивности ФЛ от времени облучения для образцов: 1 — после химической обработки в HNO_3 ; 2 — подвергшихся облучению до травления в HNO_3 .

После травления определялись зависимости $I(t)$ со свежих участков (линии 2 на рис. 1 и 1 на рис. 2) и с участков, ранее подвергавшихся облучению (линии 3 на рис. 1 и 2 на рис. 2). Общий вид изменения люминесценции после обработки в HF совпадает с $I(t)$ для свежеприготовленных образцов — резкий спад и медленное возгорание или выход на насыщение. В случае травления в HNO_3 ситуация существенно изменяется — при малых временах происходит не гашение, а наоборот, возгорание ФЛ с последующим выходом на стационар или медленным уменьшением интенсивности.

Авторам данной работы наиболее близка гипотеза [5] о том, что ФЛ ПК обусловлена двумя факторами — квантовыми размерами нитей кремния и обязательной пассивацией их поверхности атомами водорода, кислорода и т. д. Исходя из этого, при неизменной пористости объекта концентрация центров люминесценции пропорциональна концентрации насыщенных поверхностных связей. Под действием УФ

поверхностные связи могут разрушаться (если их энергия меньше энергии кванта света), что приведет к увеличению концентрации центров безызлучательной рекомбинации и, следовательно, падению интенсивности ФЛ.

Для объяснения экспериментальных результатов на примере изменения ФЛ свежеприготовленного образца рассмотрим кинетику изменения количества SiH₂ и SiO групп под действием УФ. Начальный выбор типа групп обусловлен следующими соображениями. Перед облучением поверхность пор в основном пассивирована водородом, причем в многочисленных исследованиях [3,5] отмечалась определяющая роль в светоизлучающих свойствах ПК именно SiH₂ групп. Интенсивный распад водородных групп приводит к быстрой деградации ФЛ, наблюдаемой в эксперименте. Последующее медленное увеличение интенсивности связано, по-видимому, с образованием более стабильных кислородных связей.

В этом случае кинетические уравнения будут иметь вид

$$\begin{cases} dC_h/dt = -C_h/\tau_{dh} + (C^O - C_h - C_O)/\tau_{ch} \\ dC_O/dt = -C_O/\tau_{dO} + (C^O - C_h - C_O)/\tau_{cO}, \end{cases} \quad (1)$$

где C_h , C_O — концентрации SiH₂ и SiO групп, τ_{dh} , τ_{dO} и τ_{ch} , τ_{cO} — характерные времена их разрушения и восстановления соответственно. C^O — концентрация поверхностных связей. Так как энергия связи SiO $E = 4.4$ эВ [6] больше энергии фотонов ($h\nu = 3.82$ эВ), то можно считать в (1) $\tau_{dO} = \infty$.

Для получения решения системы (1) зададим начальные условия в общем виде:

$$C_h(0) = C_{h0}, \quad C_O(0) = C_{O0}. \quad (2)$$

В первом приближении можно считать $C_{h0} = C^O$, а $C_{O0} = 0$.

При определении интенсивности ФЛ, по-видимому, необходимо ввести понятие эффективности f люминесценции ПК с SiO связями по сравнению с ФЛ той же структуры, имеющей только SiH₂ группы. Тогда интенсивность ФЛ

$$I(t) = A [C_h(t) + fC_O(t)], \quad (3)$$

где A — размерная константа.

Решение (1) с начальными условиями (2) в аналитической форме представляется выражением

$$I(t) = A' [B + F \exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)], \quad (4)$$

где k_1, k_2 зависят только от $\tau_{dh}, \tau_{dO}, \tau_{ch}, \tau_{cO}$; B и F определяются временами деструкции и восстановления, начальными условиями (2) и f , а A' зависит также от концентрации поверхностных связей, коэффициентов поглощения УФ и красного излучения в ПК.

Для иллюстрации применимости данной модели к описанию эволюции ФЛ ПК под действием лазерного излучения на рис. 1 на экспериментальные точки наложены расчетные линии. При осуществлении подбора коэффициентов в уравнении (4) считалось, что $f = 5$, так как в работе [4] отмечалось примерно пятикратное возрастание интенсивности ФЛ после полного замещения в ПК водорода кислородом. Линии 1 (рис. 1) соответствуют значения $\tau_{dh} = 1.5$ мин, $\tau_{ch} = 5.9$ мин, $\tau_{cO} = 10^4$ мин; линии 2 — $\tau_{dh} = 3.3$ мин, $\tau_{ch} = 16.7$ мин, $\tau_{cO} = 3.7 \cdot 10^3$ мин; линии 3 — $\tau_{dh} = 2.5$ мин, $\tau_{ch} = 11.1$ мин, $\tau_{cO} = 2 \cdot 10^4$ мин.

Как видно, существует достаточно хорошее совпадение экспериментальных точек и расчетных линий. Отметим одновременное увеличение характерных времен разрушения SiH₂-связей и начальной интенсивности ФЛ I_0 после дополнительной обработки образца в HF (линия 2, рис. 1). на участке, подвергнувшись облучению до травления (линия 3, рис. 1), τ_{dh} и I_0 имеют меньшие значения, чем для остальной поверхности образца.

Наблюдаемый эффект после дополнительного травления в HF может быть объяснен уменьшением квантовых нитей, увеличением пористости и глубины поверхностного слоя с развитой микропористой структурой и увеличением концентрации поверхностных связей C^0 . В рамках предложенной модели это должно вызывать повышение интенсивности ФЛ. Кроме того, произошедшие структурные изменения должны затруднить в ПК транспорт газообразных продуктов реакции (кислорода и водорода) и привести к возрастанию τ_{dh} .

На предварительно облучаемом длительное время участке образца происходит замена водородных групп на SiO. Это в свою очередь приводит к удалению в HF тонкого приповерхностного слоя с микропористой структурой и увеличению поперечных размеров нитей (эффект подтвержден при помощи спектров комбинационного рассеяния света). Следовательно, в области двукратного облучения должно происходить закономерное уменьшение значений τ_{dh} и I_0 .

Аналогично можно описать и изменение ФЛ образца, обработанного в HNO₃. Только в этом случае необходимо модифицировать систему (1), предположив, что поверхность нитей после травления в HNO₃ пассивируется комплексами, которые обеспечивают слабую люминесценцию, но, распадаясь под действием УФ на составляющие, увеличивают концентрацию излучательных центров.

Таким образом, в работе проведено исследование влияния травления ПК в HF и HNO₃ на обусловленное лазерным излучением изменение его ФЛ. Впервые обнаружено быстрое (характерные времена $\tau = 1$ мин) возгорание люминесценции образцов после обработки в HNO₃ и медленное возгорание ПК, свежеприготовленного и обработанного в HF. Приведена модель, объясняющая наблюдаемый эффект кинетикой изменения состава поверхностных групп под действием УФ.

Список литературы

- [1] Canham L.T. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. P. 1046-1048.
- [2] Журавлев К.С., Степина Н.П., Шамирзаев Т.С. и др. // Физика и техника полупроводников. 1994. Т. 28. С. 482-487.
- [3] Tsai C., Li K.-H., Sarathz J. et al. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. P. 2814-2816.
- [4] Nakajima A., Itakura T., Watanabe S. et al. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. P. 46-48.
- [5] Костишко Б.М., Орлов А.М., Миков С.Н. и др. // Изв. РАН. Неорг. матер. материалы. 1995. Т. 31. С. 1-3.
- [6] Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского, О.Н. Григорова, М.Е. Позина и др. Л.: Химия, 1966. 1072 с.

Филиал Московского
государственного университета
им. М.В. Ломоносова
Ульяновск

Поступило в Редакцию
30 мая 1995 г.