

ЭВОЛЮЦИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ТЕРМИЧЕСКОМ И ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

© Б.М.Костишко, А.М.Орлов, Т.Г.Емельянов

Большой интерес к пористому кремнию (ПК) обусловлен его оптическими свойствами, необычными для монокристалла [1]. Однако воздействие таких факторов, как лазерное и электронное облучение, химическая и термическая обработка, а также длительное хранение в обычной атмосфере способствуют [2-6] изменению фотолюминесценции (ФЛ) ПК. В некоторых случаях это приводит к деградации ФЛ, в других — к возгоранию.

В настоящей работе проведено исследование влияния нагрева и ультрафиолетового облучения пористого кремния на кинетику его фотолюминесценции. Образцы ПК получали 20-минутным электрохимическим травлением при анодной плотности тока $j = 10 \text{ мА/см}^2$. Исходным материалом служили легированные бором пластины p -кремния с ориентацией (111) и удельным сопротивлением $\rho = 2.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. В качестве источника непрерывного излучения использовался лазер ЛГН-409 ($\lambda = 325 \text{ нм}$, $W = 50 \text{ мВт/см}^2$). Для регистрации светового отклика применялся фотоэлектронный умножитель ФЭУ-64, совмещенный с окуляром микроскопа ИНФРАМ-И. При проведении исследований образцы ПК помещались на резистивно прогреваемый до заданной температуры ($T = 293-453 \text{ К}$) медный блок. Стационарный температурный режим устанавливался в течение 15 с.

На рис. 1 точками представлена типичная зависимость интегральной интенсивности ФЛ ПК от времени облучения $I(t)$ при непрерывном лазерном облучении. На рис. 2 изображены начальные участки этих кривых. Видно, что в процессе семичасового облучения при комнатной температуре ФЛ ПК претерпевает два существенных изменения: в течение десяти минут наблюдается падение интенсивности, а затем начинается медленное возгорание ФЛ с последующим выходом на стационарное значение.

Экстремальные изменения ФЛ ПК в процессе лазерного облучения, представленные на рис. 1, отчетливо проявляются для всего температурного интервала $T = 293-373 \text{ К}$. При этом темп падения интегральной интенсивности быстро возрастает с увеличением температуры, и

при $T > 393 \text{ K}$ наблюдаемые различия между кривыми лежат за пределами погрешности эксперимента.

В соответствии с теорией, изложенной в работе [6], характер изменения ФЛ ПК на начальной стадии обусловлен быстрым разрушением водородных связей (предположительно SiH_2) под действием ультрафиолетового облучения и соответственно увеличением количества центров безызлучательной рекомбинации. Медленное возгорание ФЛ объясняется постепенным уменьшением этих центров за счет насыщения оборванных связей на поверхности квантовых нитей кислородом и образованием SiO -связей. Однако более точный анализ эволюционных кривых $I(t)$ при повышенных температурах выявил наличие еще одной деградиационной компоненты с характерной скоростью спада, примерно на порядок меньшей, чем у первой, связанной с водородными связями. В связи с этим кинетические уравнения, описывающие изменение концентраций насыщенных связей, можно записать в следующем виде:

$$\begin{cases} dC_1/dt = -k_1 \cdot C_1; \\ dC_2/dt = -k_2 \cdot C_2; \\ dC_3/dt = k_3 \cdot (C_0 - C_1 - C_2 - C_3), \end{cases} \quad (1)$$

где C_1, C_3 — концентрации водородных и кислородных связей второй соответственно; C_2 — концентрация связей новой (второй) компоненты, природа которой будет обсуждаться позднее; k_1, k_2, k_3 — константы скоростей химических реакций фотодеструкции SiH_2 -связей, второй компоненты и реакции образования окисла соответственно. В системе (1) по сравнению с решением, приведенным в [6], не учитывается возможность обратимости химических реакций. Это допущение позволяет получить наглядное решение, достаточно хорошо согласующееся с экспериментальными данными. Таким образом, эволюция системы описывается двумя параллельными и одной последовательной химическими реакциями.

Зададим начальные условия для (1) в общем виде:

$$C_1(0) = C_{01}; \quad C_2(0) = C_{02}; \quad C_3(0) = C_{03}. \quad (2)$$

При этом концентрация поверхностных связей $C_0 = C_{01} + C_{02} + C_{03}$.

Используя предположение о том, что интенсивность ФЛ при неизменной структуре пор пропорциональна концентрации ответственных за люминесценцию насыщенных связей, можно записать:

$$I(t) = A \cdot [f_1 \cdot C_1(t) + f_2 \cdot C_2(t) + f_3 \cdot C_3(t)], \quad (3)$$

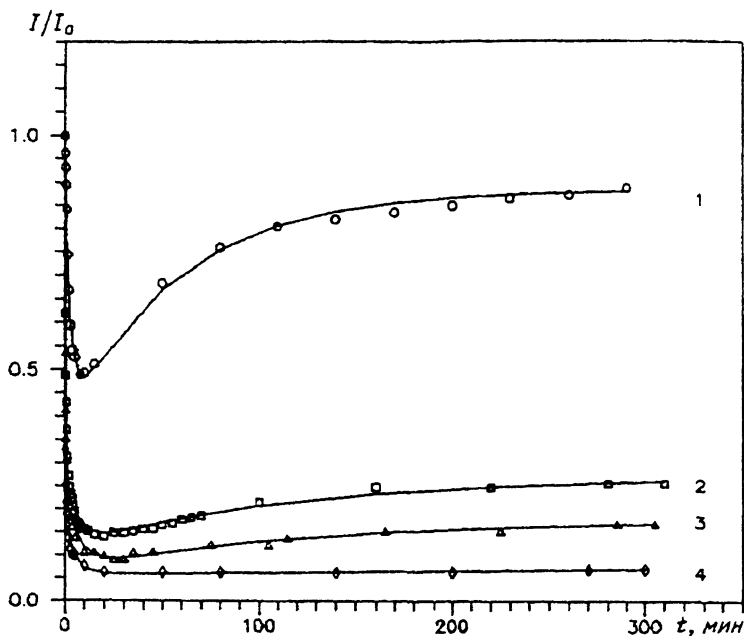


Рис. 1. Зависимости фотолуминесценции пористого кремния от времени облучения: кривая 1 — $T = 293$ К; 2 — $T = 323$ К; 3 — $T = 343$ К; 4 — $T = 373$ К. Точки относятся к экспериментальным данным, непрерывные линии — результат расчета по уравнению (6).

где A — размерная константа; f_1, f_2, f_3 — коэффициенты, определяющие эффективность образования центров излучательной рекомбинации за счет насыщения связей данными компонентами.

Решение системы дифференциальных уравнений первого порядка (1) с начальными условиями (2) и равенство (3) позволяют получить изменение интенсивности ФЛ в аналитическом виде:

$$I(t) = A^* \cdot \left[B + F_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + F_2 \cdot \exp(-k_2 \cdot t) - \exp(-k_3 \cdot t) \right], \quad (4)$$

где A^* — размерная константа, определяемая по начальной интенсивности ФЛ: $A^* = I_{0T} / [B + F_1 + F_2 - 1]$;

$$B = \frac{C_0}{k_1 \cdot C_{01} / (k_1 - k_3) + k_2 \cdot C_{02} / (k_2 - k_3)};$$

$$F_1 = \frac{C_{01} \cdot [f_1/f_3 + k_3/(k_1 - k_3)]}{k_1 \cdot C_{01}/(k_1 - k_3) + k_2 \cdot C_{02}/(k_2 - k_3)}; \quad (5)$$

$$F_2 = \frac{C_{02} \cdot [f_2/f_3 + k_3/(k_2 - k_3)]}{k_1 \cdot C_{01}/(k_1 - k_3) + k_2 \cdot C_{02}/(k_2 - k_3)}$$

В таблице приведены численные значения констант химических реакций и коэффициентов A^* , B , F_1 , и F_2 , наилучшим образом удовлетворяющих экспериментальным данным, а теоретические кривые, рассчитанные по формуле (3) с этими параметрами, наложены на экспериментальные точки на рис. 1 и 2. Как видно, результаты кинетической модели (1) достаточно полно описывают изменение интегральной интенсивности фотолюминесценции как при комнатной, так и при повышенных температурах.

Из значений параметров, приведенных в таблице, и уравнений (5) со всей очевидностью следует, что эффективности ФЛ каждой компоненты соотносятся как $f_1 > f_3$; $f_2 \geq f_3$. Таким образом, количество центров излучательной рекомбинации, образуемых за счет насыщения оборванных связей атомами водорода и кислорода, больше, чем образуемых атомами второй компоненты.

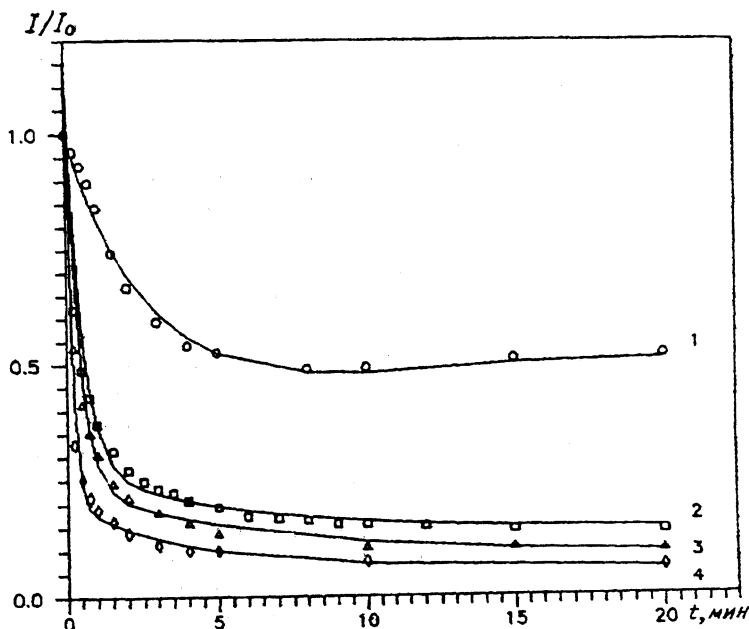


Рис. 2. Начальные деградационные участки кривых, представленных на рис. 1.

T, K	$k_1,$ мин ⁻¹	$k_2,$ мин ⁻¹	$k_3,$ мин ⁻¹	$A^*,$ отн. ед.	B	F_1	F_2
293	0.37	—	$1.68 \cdot 10^{-2}$	65.5	1.79	1.24	0
323	2.06	0.15	$8.78 \cdot 10^{-3}$	18.9	1.74	5.66	1
343	2.59	0.14	$8.84 \cdot 10^{-3}$	7.0	1.62	8.65	1.57
393	5.69	0.24	$2.90 \cdot 10^{-4}$	11.5	1.39	6.47	0.97

Температурные зависимости констант скоростей химических реакций позволяют определить энергии активации ΔE процессов деструкции и насыщения связей на поверхности пор по уравнению Аррениуса:

$$k_i = k_{0i} \cdot \exp(-\Delta E_i/kT), \quad (6)$$

где индекс i принимает значения от 1 до 3. Рассчитанные по углу наклона $\ln(k_1)$ в координатах $1/kT$ энергии активации имели следующие значения: $\Delta E_1 = 0.39 \pm 4\% \text{ эВ}$, $\Delta E_2 = 0.11 \pm 7\% \text{ эВ}$ и $\Delta E_3 = -0.43 \pm 6\% \text{ эВ}$.

Величина ΔE_1 указывает на то, что процесс фотодеструкции водородных связей лимитируется диффузией атомов из пор, причем этот процесс протекает не в газовой фазе или по поверхности пор, где энергии активации должны характеризоваться меньшими значениями [7], а через объем квантовых нитей. Кроме того, данное утверждение основывается на равенстве величин экспериментально определенной энергии активации $\Delta E_1 = 0.39 \text{ эВ}$ и энергии активации диффузии атомов водорода через монокристаллический кремний (0.395 эВ [7]). В то же время активационный барьер второй компоненты (0.11 эВ) позволяет предположить, что эта реакция связана с ультрафиолетовой очисткой поверхности квантовых нитей от углеродсодержащих загрязнений. Такое предположение согласуется с результатами исследований Неволина и др. [8], исходя из которых рассчитанная нами энергия активации фотостимулированного удаления с поверхности кремния углеводородов и оксидных углеводородов $\Delta E = 0.1 \text{ эВ}$.

Отрицательное значение энергии активации образования окисла на поверхности пор, и следовательно атермичность этой реакции, может быть вызвано насыщением поверхности пор кислородом и переработкой окисла SiO в оксид SiO₂ с соответствующим уменьшением центров излучательной рекомбинации. При одном порядке скоростей химических реакций конкуренция двух этих процессов может

привести к появлению отрицательного значения активационного барьера.

Таким образом, в работе исследовано влияние температурного возмущения на изменение интегральной интенсивности ФЛ ПК при непрерывном лазерном облучении. Предложена модель, описывающая этот процесс удалением под действием ультрафиолетового света с поверхности пор водородо- и углеродосодержащих компонентов и образованием устойчивых кислородных связей.

Проведен расчет численных значений констант скоростей указанных фотохимических реакций и определены их энергии активации. Показана атермичность процесса возгорания ФЛ ПК.

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] *Stivens P.D., Glosser R.* // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. P. 803-805.
- [4] *Ookubo N., Ono H., Ochiai Y. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. P. 940-942.
- [5] *Tsai C., Li K.-H., Sarathy J. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. N 22. P. 2814-2816.
- [6] *Костишко Б.М., Орлов А.М., Емельянова Т.Г.* // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 19. С. 17-23.
- [7] *Болтакс Б.И.* Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972. 384 с.
- [8] *Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Вьюков Л.А. и др.* // Поверхность. 1995. Т. 1. С. 22-28.

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

Поступило в Редакцию
12 марта 1996 г.