

Два источника возбуждения фотолюминесценции пористого кремния

© Н.Е. Корсунская, Т.В. Торчинская, Б.Р. Джумаев, Л.Ю. Хоменкова, Б.М. Булах

Институт физики полупроводников Национальной академии наук,
252650 Киев, Украина

(Получена 7 августа 1996 г. Принята к печати 14 ноября 1996 г.)

Исследовано изменение спектров фотолюминесценции и спектров ее возбуждения в процессе старения образцов пористого кремния на воздухе и в вакууме. Установлено, что характер изменений фотолюминесценции в процессе старения зависит от длины возбуждающего света: при возбуждении в видимой полосе спектра возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{exc}} > 490 \text{ нм}$) наблюдается уменьшение интенсивности фотолюминесценции, а при возбуждении в ультрафиолетовой полосе — преимущественно рост. Показано, что две полосы спектра возбуждения люминесценции (видимая и ультрафиолетовая) соответствуют двум разным объектам на поверхности пористого слоя.

Известно [1], что интенсивность и спектр фотолюминесценции (ФЛ) свежеприготовленных образцов пористого кремния (PS) изменяются со временем (процесс старения). Исследование этого процесса, очевидно, может дать полезную информацию относительно нерешенного до сих пор вопроса о природе свечения пористого кремния.

Исследованию процессов старения посвящен ряд работ [1–4], в которых, как правило, наблюдалось уменьшение интенсивности ФЛ (W). Оно связывалось либо с десорбцией водорода [5] или комплексов SiH, SiH₂, SiH₃ [1,6,7], либо с окислением [8] и объяснялось двумя причинами. Одна из них — рост концентрации центров быстрой рекомбинации (оборванных связей кремния), образующихся при десорбции [7], вторая — разрушение люминесцирующего вещества на поверхности кремневых нитей, компонентами которого являются десорбирующиеся комплексы [6]. Имеются также сообщения о росте интенсивности ФЛ со временем [9,10].

В настоящей работе показано, что характер изменения интенсивности ФЛ в процессе старения зависит от длины волны возбуждающего света. На основании исследования спектров ФЛ, спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) и их изменения при выдерживании образцов PS на воздухе и в вакууме сделан вывод о существовании двух различных объектов, с которыми связано возбуждение ФЛ пористого кремния.

Результаты

Исследуемые образцы были получены анодным травлением Si пластин p -типа ($\rho = 5 \div 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) в спиртовом растворе HF при плотностях тока (I_{etc}) 50 и 200 мА/см². Процесс старения полученных при одинаковых режимах травления образцов проводился либо на воздухе, либо в вакууме (10^{-8} мм.рт.ст) при комнатной температуре. ФЛ возбуждалась светом ксеоновой лампы через монохроматор МДР-23 или светом азотного лазера ($\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ нм}$).

Типичные спектры ФЛ свежеприготовленных образцов, измеренные при возбуждении светом ксеоновой

лампы ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ нм}$) и светом азотного лазера, приведены на рис. 1. Отметим, что использованные интенсивности света азотного лазера заметно не влияли на скорость изменения интенсивности ФЛ. Как видно из рисунка, положение максимума полосы ФЛ лежит в пределах 650–720 нм и, как правило, различно для случаев возбуждения светом лампы и лазера.

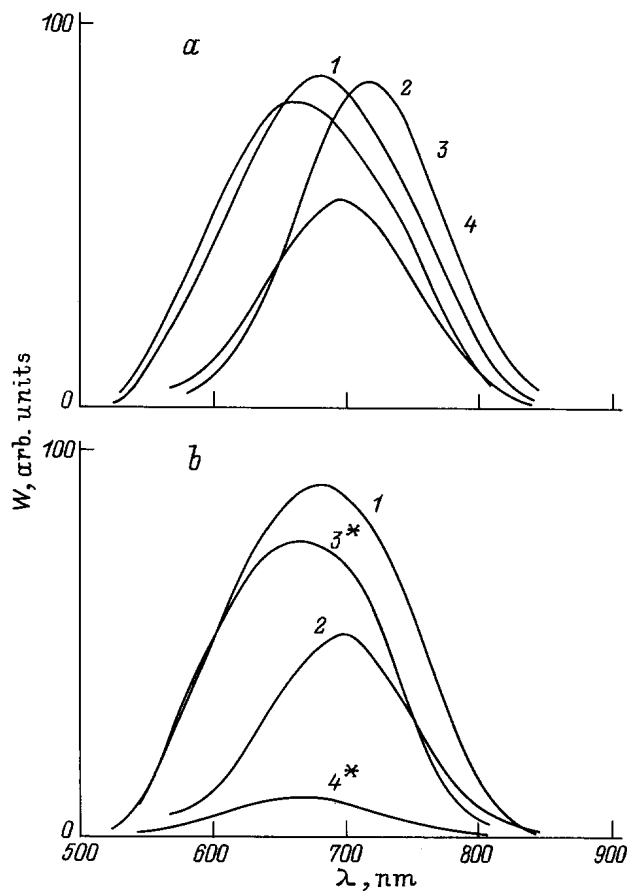


Рис. 1. Спектры ФЛ образцов PS при выдерживании на воздухе (а) и в вакууме (б), измеренные сразу после изготовления (1 и 2), через 7 дней (3 и 4) и через 10 дней (3* и 4*), при возбуждении $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ нм}$ (кривые 2, 4 и 4*) и $\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ нм}$ (кривые 1, 3 и 3*) ($I_{\text{etc}} = 50 \text{ мА/см}^2$).

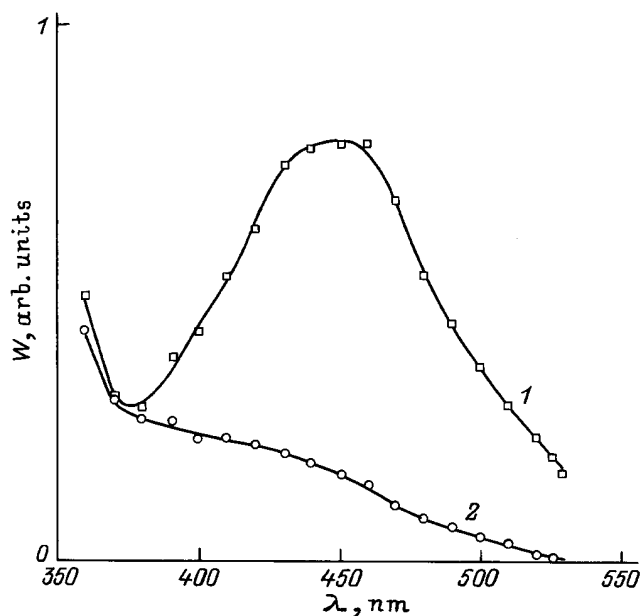


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции образца PS сразу после изготовления (1) и через 7 дней (2), ($I_{\text{etc}} = 50 \text{ mA/cm}^2$).

Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) состоят из 2-х компонент — видимой, представляющей собой структурный максимум в области 400–550 нм, положение которого может несколько меняться от образца к образцу, и ультрафиолетовой (УФ), представленной участком нарастания интенсивности в области 400–350 нм (рис. 2). Положение максимума полосы ФЛ зависит от длины волны возбуждающего света. При смещении последней в коротковолновую сторону в области максимум полосы ФЛ также смещается в коротковолновую сторону, что также согласуется с данными рис. 1.

Следует отметить, что соотношение интенсивности ФЛ при возбуждении в УФ и в видимом диапазоне может изменяться от образца к образцу и зависит от режима их получения. Так, при токе травления $I_{\text{etc}} = 20 \text{ mA/cm}^2$ возбуждение ФЛ в видимом диапазоне практически отсутствует.

В процессе старения происходит трансформация СВЛ: при достаточном больших временах существенно уменьшается интенсивность видимой полосы, причем преимущественно ее длинноволнового крыла, и увеличивается интенсивность ультрафиолетовой (рис. 2). В соответствии с этим интенсивность ФЛ в процессе старения при длинноволновом возбуждении ($\lambda_{\text{exc}} > 490 \text{ nm}$) уменьшается, а при более коротковолновом возбуждении она изменяется немонотонно: уменьшение интенсивности сменяется ростом (рис. 3). На рис. 4 приведены зависимости величин относительных изменений интенсивности ФЛ ($(W_n - W_0)/W_0$) от длины волны возбуждающего света на разных этапах процесса старения. Видно, что амплитуда спада интенсивности ФЛ с ростом длины волны возбуждающего света сначала возрастает,

а затем перестает изменяться (при $\lambda_{\text{exc}} > 490 \text{ nm}$). Это лучше всего проявляется на начальном этапе старения, когда доминирует процесс уменьшения интенсивности ФЛ. Амплитуда увеличения интенсивности ФЛ возрастает при сдвиге λ_{exc} в коротковолновую сторону. При $\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$ уменьшение интенсивности ФЛ, как правило, незначительно. В образце, не содержащем видимой полосы СВЛ ($I_{\text{etc}} = 200 \text{ mA/cm}^2$), наблюдается только рост интенсивности ФЛ (рис. 3).

В процессе уменьшения интенсивности ФЛ при возбуждении в видимом диапазоне, как правило, происходит смещение положения максимума полосы в коротковолновую сторону (рис. 1). При этом полоса ФЛ, возбуждаемая УФ светом, сужается за счет уменьшения интенсивности длинноволнового крыла. В процессе роста интенсивности ФЛ положение полосы при возбуждении в УФ диапазоне незначительно смещается в длинноволновую сторону, так что со временем положения максимумов полос ФЛ при видимом и УФ возбуждении становятся близкими.

При выдерживании образцов в вакууме наблюдается только уменьшение интенсивности ФЛ, а рост отсутствует (рис. 1, b).

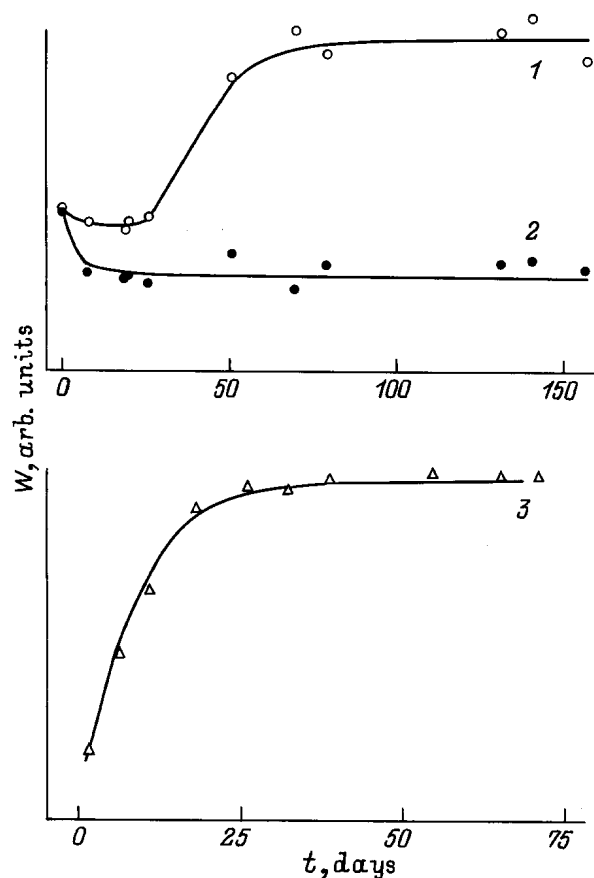


Рис. 3. Зависимости интенсивности ФЛ от времени старения на воздухе образцов, полученных в разных режимах: 1, 2 — $I_{\text{etc}} = 50 \text{ mA/cm}^2$; 1 — $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, 2 — $\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$, 3 — $I_{\text{etc}} = 200 \text{ mA/cm}^2$, $\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$.

Если после выдерживания образца в вакууме поместить его снова на воздух, то интенсивность ФЛ при возбуждении светом $\lambda_{\text{exc}} > 490$ нм практически не изменяется, а при возбуждении УФ светом возрастает со временем.

Обсуждение результатов

Как следует из приведенных выше данных, при возбуждении светом с $\lambda_{\text{exc}} > 490$ нм наблюдается только процесс уменьшения интенсивности ФЛ. В то же время в образцах, в которых присутствует одно УФ возбуждение, имеет место только процесс ее роста. Это позволяет сделать вывод о том, что спад интенсивности ФЛ соответствует видимой полосе СВЛ, а рост — ультрафиолетовой. При этом немонотонный характер изменений в области $\lambda_{\text{exc}} < 490$ нм объясняется перекрытием этих полос. Как видно из зависимости величины относительных изменений интенсивности ФЛ от длины волны возбуждающего света (рис. 4), амплитуда спада интенсивности ФЛ в области $\lambda_{\text{exc}} > 490$ нм не изменяется. Поэтому можно полагать, что в этой области перекрытие УФ и видимой полос СВЛ уже отсутствует.

Из сопоставления характера изменений интенсивности ФЛ на воздухе и в вакууме можно сделать некоторые выводы о природе процессов ее роста и уменьшения.

Отсутствие увеличения интенсивности ФЛ при возбуждении УФ светом в вакууме и значительный рост ее на воздухе как до, так и после пребывания в вакууме позволяет связать этот рост с процессом окисления. Увеличение количества окисла в процессе старения подтверждается и результатами масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) [11], которые показывают также, что окисел, как и свечение, локализованы преимущественно в приповерхностной области пористого слоя толщиной ~ 500 нм. Удаление этого слоя пучком аргона приводит к существенному уменьшению интенсивности ФЛ, возбужденной УФ светом [11], а последующее выдерживание на воздухе — к ее росту.

Уменьшение интенсивности ФЛ можно связать с процессом десорбции, как это чаще всего и предполагается [1,5,6]. С этим согласуется наличие соответствующих изменений интенсивности ФЛ при выдерживании свежеприготовленных образцов как на воздухе, так и в вакууме, а также отсутствие роста интенсивности при выдерживании образцов на воздухе после пребывания их в вакууме. Таким образом, при старении одновременно протекают два различных процесса, влияющих на интенсивность ФЛ: десорбция и окисление.

Приведенные выше данные свидетельствуют также о том, что две полосы СВЛ пористого кремния связаны с двумя различными объектами. Действительно, процесс десорбции приводит к уменьшению интенсивности или исчезновению видимой полосы СВЛ, которая затем не восстанавливается со временем. В то же время интенсивность ФЛ при УФ возбуждении слабо изменяется при

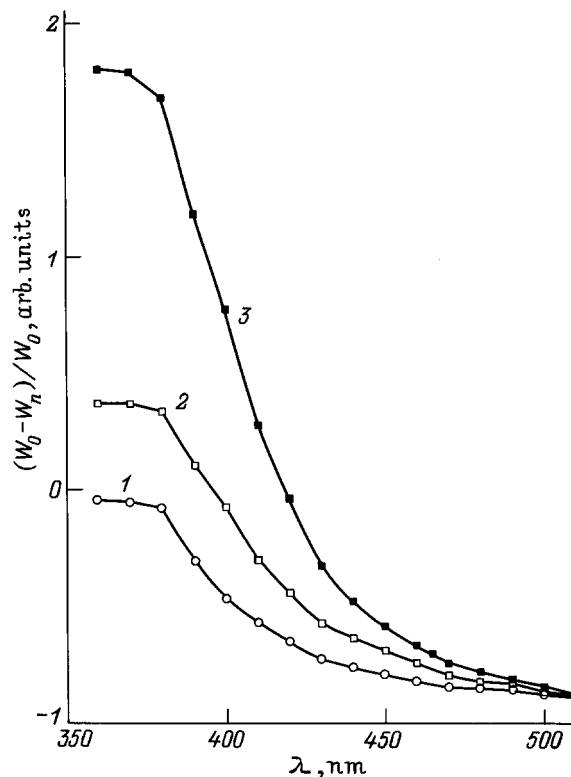


Рис. 4. Зависимости относительных изменений интенсивности ФЛ $((W_0 - W_n)/W_0)$ от длины волны возбуждающего света на разных этапах процесса старения: 1 — $\Delta t = 7$ дней, 2 — $\Delta t = 40$ дней, 3 — $\Delta t = 60$ дней, ($I_{\text{exc}} = 50$ мА/см²).

десорбции и затем возрастает со временем на воздухе. Различное поведение интенсивности ФЛ со временем при возбуждении в видимом и УФ диапазонах означает, что уменьшение интенсивности ФЛ нельзя объяснить только ростом концентрации оборванных связей кремния, как это чаще всего предполагается [7]. Этот процесс, по-видимому, связан также с исчезновением центров поглощения, обуславливающих видимую полосу СВЛ возбуждающего ФЛ света. Отсутствие восстановления видимого возбуждения после десорбции или травливания поверхностного слоя PS пучком ионов аргона позволяет предположить, что объект, с которым связана видимая полоса СВЛ, является компонентом травителя или продуктом реакции. Объектом, ответственным за УФ возбуждение ФЛ PS, по-видимому, является окисел.

При уменьшении интенсивности ФЛ в принципе может происходить и уменьшение концентрации центров свечения. Зависимость положения максимума полосы ФЛ от длины возбуждающего света свидетельствует о ее неэлементарности, что подтверждается данными работы [12,13]. Поэтому логично предположить, что ФЛ обусловлена наложением двух полос, одна из которых возбуждается в видимой полосе СВЛ, а другая — в ультрафиолетовой. В этом случае зависимость положения максимума полосы ФЛ от λ_{exc} , как и немонотонную зави-

симось интенсивности ФЛ от времени старения, можно объяснить перекрытием полос СВЛ. Таким образом, возможно, что с каждым из объектов связана и своя полоса свечения. С этим выводом согласуется и сужение в процессе старения полосы ФЛ при УФ возбуждении, которое можно объяснить уменьшением вклада полосы, возбуждаемой видимым светом.

Вместе с тем следует, что имеется ряд фактов, свидетельствующих о том, что наложение этих двух полос — не единственная причина смещения максимума ФЛ в процессе старения. Действительно, и в отсутствие перекрытия полос СВЛ (например, при отсутствии видимой полосы возбуждения) также имеется, хотя и более слабое, смещение максимума ФЛ. Этот сдвиг может быть связан, например, с изменением приповерхностного электрического поля при десорбции. О такой возможности свидетельствуют данные работ [14,15], в которых наблюдалось смещение максимума полосы ФЛ в коротковолновую сторону при приложении к образцу отрицательного потенциала.

Для окончательного выяснения роли десорбирующегося объекта в процессах ФЛ и его природы требуются дальнейшие исследования.

В заключение сделаем еще одно замечание. Оно касается различия в спектрах возбуждения ФЛ, наблюдавшегося в разных работах [6,16–21]. Приведенные выше результаты позволяют понять это различие, поскольку, как выяснилось, вид СВЛ зависит от времени, прошедшего после изготовления образцов, а также от технологии их получения (рис. 2).

Список литературы

- [1] Y.M. Weng, Zh.N. Fan, X.F. Zong. Appl. Phys. Lett., **63**, 168 (1993).
- [2] R.T. Collins, M.A. Tischler, J.H. Stathis. Appl. Phys. Lett., **61**, 1649 (1992).
- [3] M.A. Tischler, R.T. Collins, J.H. Stathis, J.C. Tsang. Appl. Phys. Lett., **60**, 639 (1992).
- [4] M.S. Brandt, H.D. Fuchs, M. Stuzmann, J. Weber, M. Cardona. Sol. St. Commun, **81**, 307 (1992).
- [5] B.A. Khan, R. Pinker, Kh. Shahzad, B. Rossi. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **256**, 143 (1992).
- [6] C. Tsai, K.H. Li, D.S. Kinosky, R.Z. Qian, T.C. Hsu, J.T. Irby. Appl. Phys. Lett., **60**, 1700 (1992).
- [7] N.H. Zoubir, M. Vergnat, Ph. de Donato. Appl. Phys. Lett., **65**, 82 (1994).
- [8] A. Bsiesy, J.C. Vial, F. Gaspard, R. Herino, M. Legion, F. Muller, R. Romestain, A. Wasiela, A. Halimaoui, G. Bomchil. Surf. Sci., **254**, 195 (1991).
- [9] P.D. Stevens, R. Glosser. Appl. Phys. Lett., **63**, 803 (1993).
- [10] Y. Xiao, M.J. Heben, J.M. McCullough, Y.S. Tsoo, J.I. Pankove, S.K. Deb. Appl. Phys. Lett., **62**, 1152 (1993).
- [11] Н.Е. Корсунская, Т.В. Торчинская, Б.Р. Джумаев, Б.М. Булах, О.Д. Смиян, А.Л. Капитанчук, С.О. Антонов. ФТП, **30**, 7 (1996).
- [12] K.L. Harasimhan, S. Banerje, A.K. Srivastava, A. Sardesai. Appl. Phys. Lett., **62**, 331 (1993).
- [13] S. Liu, C. Palsule, S. Yi, S. Gangopadhyay. Phys. Rev. B, **49**, 10 318 (1994).
- [14] A. Bsiesy, F. Muller, I. Mihalcescu, M. Ligeon, F. Gaspard, R. Herino, R. Romestain, J.C. Vial. J. Luminecs., **57**, 29 (1993).
- [15] H. Koyama, T. Oguro, N. Koshida. Appl. Phys. Lett., **62**, 3177 (1993).
- [15] H. Koyama, T. Oguro, N. Koshida. Appl. Phys. Lett., **62**, 3177 (1993).
- [16] Y. Kanemitsu, T. Matsumoto, T. Futagi, H. Mimura. Japan. J. Appl. Phys., **32**, 411 (1993).
- [17] H. Aoyagi, A. Motohashi, A. Kinoshita, T. Anoto, A. Satou. Jap. J. Appl. Phys., **32**, L1 (1993).
- [18] T. Motohiro, T.Kachi, F. Miura, Y. Takeda, J. Hyodo, S. Noda. Jap. J. Appl. Phys., **31**, L207 (1992).
- [19] И.А. Буянова, С.С. Остапенко, М.К. Шейнкман. ФТП, **20**, 1123 (1986).
- [20] А.Н. Старухин, А.А. Лебедев, Б.С. Разбирин, Л.М. Капитонов. Письма ЖТФ, **18**, Вып. 16, 60 (1992).
- [21] I.A. Buyanova, E.I. Oborina, S.S. Ostapenko. Semicond. Sci. Techn., **4**, 797 (1989).

Редактор В.В. Чалдышев

Two excitation sources of porous silicon photoluminescence

N.E. Korsunskaya, T.V. Torchinskaya, B.R. Dzhumaev, L.Yu. Khomenkova, B.M. Bulakh

Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences,
252650 Kiev, the Ukraine

Abstract The transformation of photoluminescence and photoluminescence excitation spectra of porous silicon samples during aging at the air and in vacuum are investigated. It has been found that the character of the intensity of photoluminescence changes depends on the excitation wavelength. Under visible light excitation ($\lambda_{exc} > 490$ nm), the photoluminescence intensity decreases while under ultraviolet light excitation it mostly increases. It was shown that the two bands of the photoluminescence excitation spectra (the visible and ultraviolet) relate to different objects on silicon layer surface.

Fax: (044)-265-8344 (T.V.Torchinskaya)

E-mail: torch@opto.kiev.ua (T.V.Torchinskaya)