

Обратимые и необратимые изменения спектров фотолюминесценции пористого кремния при выдерживании в воде

© Б.Р. Джумаев

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
252650 Киев, Украина

(Получена 9 марта 1999 г. Принята к печати 13 апреля 1999 г.)

Исследовано изменение спектров фотолюминесценции и спектров ее возбуждения в процессе выдерживания пористого кремния в воде. Обнаружено, что опускание образца в воду вызывает одновременно обратимые и необратимые изменения интенсивности и положения максимума фотолюминесценции. Показано, что необратимые изменения обусловлены теми же процессами, которые протекают на воздухе: окислением и десорбцией с поверхности пористого слоя веществ, участвующих в фотолюминесценции и обуславливающих видимую полосу спектра возбуждения. Установлено, что скорость этих процессов в воде существенно больше, чем на воздухе. Показано, что обратимые изменения связаны с исчезновением в воде видимой полосы возбуждения фотолюминесценции. Предполагается, что эта полоса обусловлена кластерами воды, включающими компоненты травителя.

Несмотря на многочисленные исследования, вопрос о механизме свечения пористого кремния (*P-Si*) остается открытым до сих пор. При этом очевидно, что ввиду большой площади поверхности и присутствия на ней целого ряда веществ (компонентов травителя, продуктов реакции) роль поверхности в процессе фотолюминесценции (ФЛ) может быть существенной. В то же время именно выяснение ее роли является достаточно сложным вопросом. Для получения соответствующей информации исследовались процессы старения *P-Si* на воздухе [1–5], в вакууме [5–7], а также изменения, протекающие при выдерживании образцов в травителе после прекращения процесса анодирования [8]. Поскольку имеются работы, указывающие на значительную роль воды в процессах ФЛ [6], в настоящей работе было исследовано влияние пребывания образцов пористого кремния в воде на спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ).

Результаты и их обсуждение

Исследуемые образцы были получены анодным травлением пластин Si *p*-типа проводимости (удельное сопротивление $\rho = 5 \div 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) с ориентацией (100) или (111) в спиртовом растворе HF ($\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1:2$) при плотности тока $I_{\text{etch}} = 20 \text{ мА/см}^2$ и времени травления $\tau = 2, 15$ и 30 мин. ФЛ возбуждалась светом ксеноновой лампы, пропущенным через монохроматор МДР-23, и регистрировалась с помощью монохроматора ИКС-12.

На рис. 1 приведены СВЛ $W(\lambda_{\text{exc}})$ трех свежеприготовленных образцов, полученных при одной плотности тока 20 мА/см^2 и разным времени травления $\tau = 2, 15$ и 30 мин. В дальнейшем для простоты образцы полученные при $\tau = 2, 15, 30$ мин, обозначим как образцы 1, 2, 3 соответственно. Как видно из рисунка, СВЛ неэлементарны и состоят из 2-х полос — видимой, широкой полосы в области $\lambda_{\text{exc}} = 310 \div 500 \text{ нм}$ (поло-

са I), и ультрафиолетовой, в области $\lambda_{\text{exc}} = 250 \div 310 \text{ нм}$ (полоса II). Отметим, что полоса II наблюдалась во всех исследованных образцах и положение ее максимума было одинаковым для разных образцов. В то же время положение максимума полосы I смещалось в длинноволновую сторону с ростом времени травления. Кроме того, в некоторых образцах она вообще отсутствовала (рис. 1, кривая 1).

Спектры ФЛ $W(\lambda_{\text{PL}})$ свежеприготовленного образца 2, измеренные при возбуждении светом разных длин волн (λ_{exc}), приведены на рис. 2, а. Как видно из рисунка, длина волны максимума полосы ФЛ ($\lambda_{\text{PL}}^{\text{max}}$) зависит от длины волны возбуждения λ_{exc} . При смещении λ_{exc} в коротковолновую сторону максимум полосы ФЛ также смещается в коротковолновую сторону (от 660 до 600 нм), что свидетельствует о неэлементарности полосы ФЛ.

На рис. 2, б приведены СВЛ образца 2 на разных участках полосы ФЛ (при разных λ_{PL}): на коротковолновом крае ($\lambda_{\text{PL}} = 555 \text{ нм}$), в максимуме ФЛ ($\lambda_{\text{PL}}^{\text{max}} = 636 \text{ нм}$)

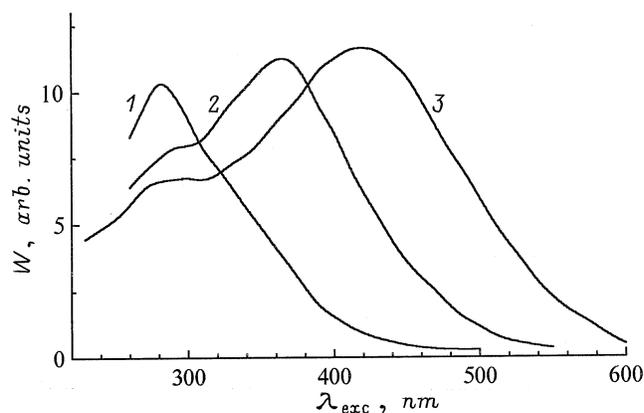


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции трех свежеприготовленных образцов *P-Si*, полученных при плотности тока $I_{\text{etch}} = 20 \text{ мА/см}^2$ и времени травления 2 (1), 20 (2) и 30 мин (3).

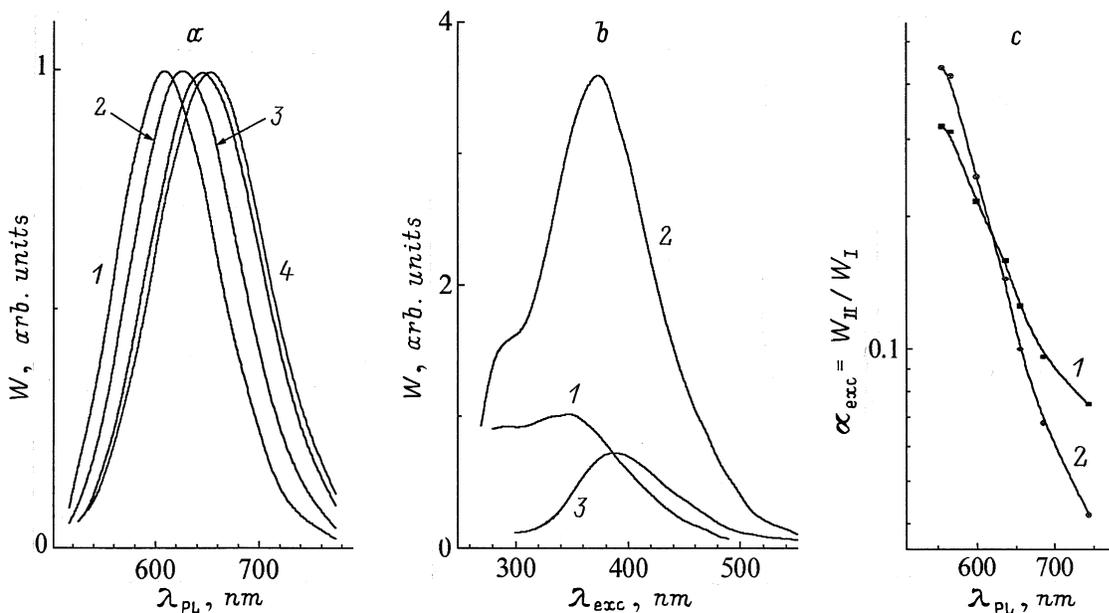


Рис. 2. *a* — спектры ФЛ образца 2 *P*-Si при длинах волн возбуждения $\lambda_{\text{exc}} = 300$ (1), 350 (2), 400 (3) и 450 нм (4). *b* — спектры возбуждения люминесценции, измеренные для разных длин волн полосы ФЛ $\lambda_{\text{PL}} = 555$ (1), 636 (2) и 744 нм (3). *c* — соотношение интенсивностей для разных длин волн спектра возбуждения люминесценции $\alpha_{\text{exc}} = W_{300}/W_{360}$ (1) и $\alpha_{\text{exc}} = W_{300}/W_{420}$ (2) от λ_{PL} .

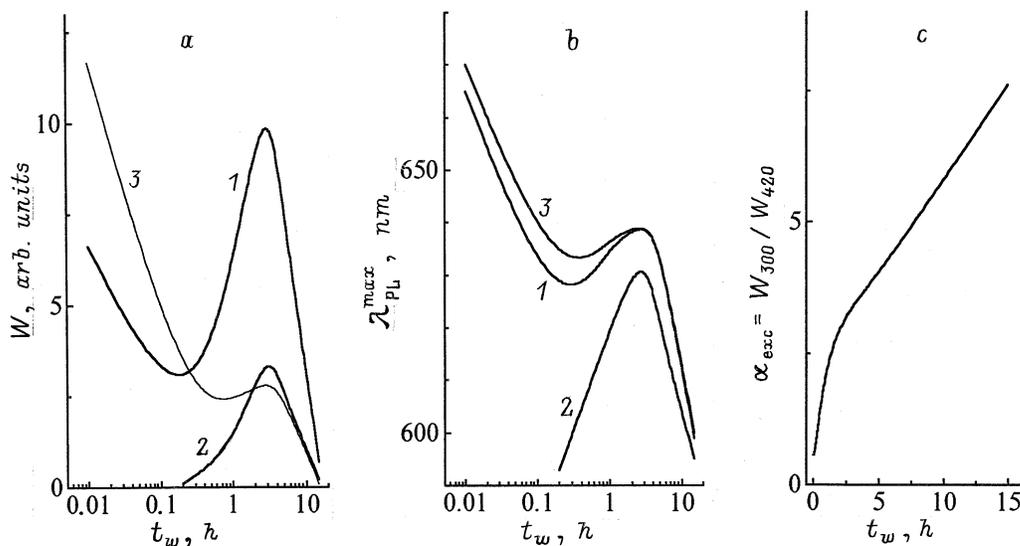


Рис. 3. Зависимости интенсивности ФЛ W (*a*), длины волны максимума ФЛ $\lambda_{\text{PL}}^{\text{max}}$ (*b*) при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_{\text{exc}} = 300$ (1, 2), 420 нм (3), измеренные на воздухе (1, 3), в воде (2), и $\alpha_{\text{exc}} = W_{300}/W_{420}$ (*c*) от времени старения в воде t_w образца 3 *P*-Si.

и на длинноволновом крае ($\lambda_{\text{PL}} = 744$ нм). Как видно из рис. 2, *c*, соотношение интенсивностей $\alpha_{\text{exc}} = W_{\text{II}}/W_{\text{I}}$ полос II (300 нм) и I (360, 420 нм) (W_{300}/W_{360} и W_{300}/W_{420}) зависит от длины волны ФЛ λ_{PL} , для которой измеряется СВЛ, и падает с увеличением λ_{PL} . Это означает, что длинноволновая часть полосы ФЛ возбуждается преимущественно в полосе СВЛ I, а коротковолновая — в полосе II. При этом непрерывное смещение максимума ФЛ при смещении длины волны возбуждения может быть связано с одновременным перекрытием полос ФЛ и СВЛ.

Существенно, что в образцах 1 и 3 зависимости положения максимума полосы ФЛ $\lambda_{\text{PL}}^{\text{max}}$ от длины волны возбуждения λ_{exc} не наблюдалось, во время как положение максимумов ФЛ $\lambda_{\text{PL}}^{\text{max}}$ при возбуждении в этих полосах было различным. Это свидетельствует об элементарности полос СВЛ с $\lambda_{\text{exc}} = 290 \div 300$ и $420 \div 430$ нм и об отсутствии их сильного перекрытия.

Следует отметить, что полоса I также может иметь сложную структуру и в ней также может наблюдаться зависимость соотношения интенсивности подполос от

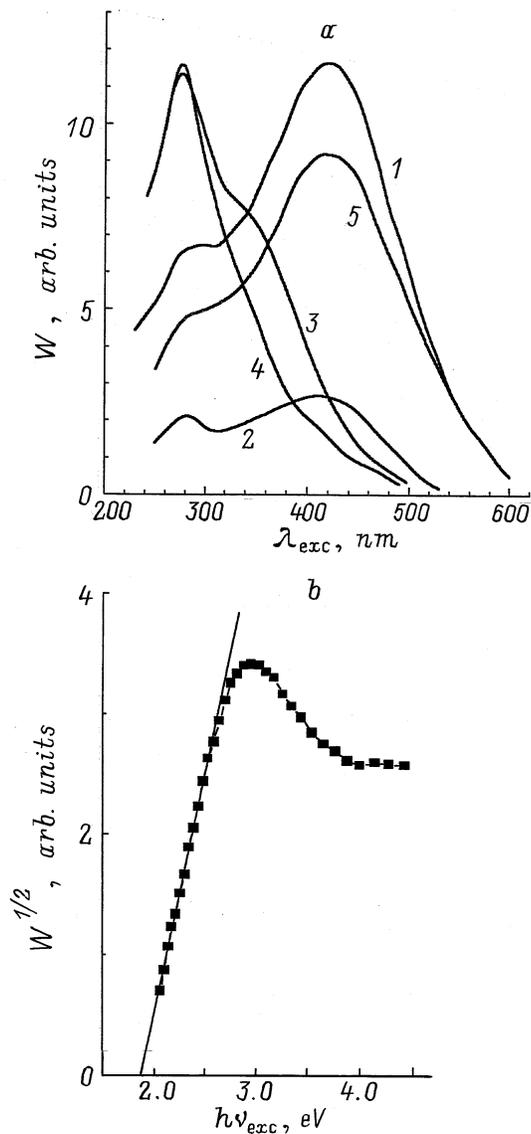


Рис. 4. *a* — спектры возбуждения люминесценции, измеренные в разное время старения образца 3 *P*-Si в воде: 1 — исходный, 2 — $t_w = 10$ мин, 3 — $t_w = 3$ ч, 4 — $t_w = 15$ ч; 5 — разность кривых 1 и 2; 4 — масштаб по шкале интенсивностей увеличен в 10 раз. *b* — спектр возбуждения люминесценции в координатах $W^{1/2} - h\nu_{exc}$.

λ_{PL} . Этот факт, а также различное ее положение в разных образцах означают, что полоса I может быть неэлементарной.

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о том, что в *P*-Si существует, как минимум, два канала возбуждения ФЛ и каждому каналу соответствует своя полоса ФЛ.

Для того чтобы проследить за поведением компонент ФЛ, возбуждающихся в полосах I и II, в дальнейшем приведены интенсивности ФЛ при возбуждении светом двух длин волн, соответствующих этим полосам ($\lambda_{exc} = 300$ и 420 нм).

Процесс старения образцов *P*-Si в воде проводился при комнатной температуре. ФЛ измерялась как на воздухе (образец на время измерения вынимался из воды), так и непосредственно в воде. Спектры возбуждения люминесценции измерялись только на воздухе.

При погружении образцов в воду интенсивность ФЛ при измерении непосредственно в воде уменьшалась и ее максимум смещался в коротковолновую сторону (например, от $665 \div 670$ до $590 \div 600$ нм для образца 3). После извлечения из воды в процессе высыхания на воздухе интенсивность ФЛ возрастала и ее максимум смещался в длинноволновую сторону. Однако как интенсивность, так и λ_{PL}^{max} не возвращались к исходному значению (рис. 3). После выдерживания в воде трансформировался также и СВЛ: кроме общего уменьшения интенсивности росло соотношение $\alpha_{exc} = W_{300}/W_{420}$ (рис. 3, *c*), что подтверждается кривой 5 на рис. 4, *a*, представляющей собой разность кривых 1 и 2.

При повторном опускании *P*-Si в воду снова наблюдалось смещение λ_{PL}^{max} в коротковолновую сторону и падение интенсивности ФЛ, а при высушивании образца — их частичное восстановление.

Таким образом, изменение интенсивности ФЛ и λ_{PL}^{max} при опускании образца *P*-Si в воду обусловлено наложением двух эффектов: обратимого и необратимого. Необратимые изменения регистрируются при измерении ФЛ и СВЛ на воздухе до и после пребывания в воде. Отметим, что обратимое уменьшение интенсивности ФЛ при опускании в воду наблюдалось на всех образцах независимо от вида спектра СВЛ. В то же время обратимое смещение максимума имело место лишь в тех образцах, которые кроме максимума СВЛ II содержали также максимум СВЛ I. При отсутствии полосы СВЛ I (образец 1) смещения не наблюдалось.

Необратимый эффект. Величина и характер необратимых изменений зависят от времени пребывания образца *P*-Si в воде (t_w). Как видно из рис. 3, *a* (кривая 1, образец 3), при возбуждении ФЛ светом $\lambda_{exc} = 300$ нм (полоса СВЛ II) с ростом t_w сначала наблюдается уменьшение ее интенсивности, затем заметный рост и снова падение (измерение на воздухе). При этом λ_{PL}^{max} на участке падения интенсивности ФЛ смещается в коротковолновую сторону, а на участках роста — в длинноволновую (рис. 3, *b*, кривая 1). При возбуждении ФЛ светом из полосы СВЛ I ход кривой $W(t_w)$ подобен ходу кривой в случае $\lambda_{exc} = 300$ нм, однако доминирующим эффектом является уменьшение интенсивности ФЛ (рис. 3, *a*, кривая 3). Смещение λ_{PL}^{max} при $\lambda_{exc} = 420$ нм также аналогично смещению λ_{PL}^{max} при $\lambda_{exc} = 300$ нм (рис. 3, *b*, кривая 3). Существенно, что уменьшение интенсивности ФЛ происходит преимущественно в полосе СВЛ I, а рост — в полосе СВЛ II, что проявляется в изменении α_{exc} (рис. 3, *c*).

Сравнение результатов старения образцов пористого кремния в воде и на воздухе [5] показывает, что в воде

протекают те же процессы, что и на воздухе (окисление и уход некоторых веществ с поверхности Si-нитей), однако скорость этих процессов в воде значительно выше. С уходом веществ, принимающих участие в ФЛ, связано уменьшение интенсивности ФЛ, сдвиг $\lambda_{\text{PL}}^{\text{max}}$ в коротковолновую сторону и уменьшение интенсивности полосы СВЛ I, а с окислением — рост интенсивности ФЛ, смещение $\lambda_{\text{PL}}^{\text{max}}$ в длинноволновую сторону и рост интенсивности полосы СВЛ II. При этом наличие участка роста интенсивности ФЛ при возбуждении светом из полосы СВЛ I (рис. 3, кривая 3) можно объяснить перекрытием полос СВЛ I и II. Последующее сильное уменьшение интенсивности ФЛ можно объяснить полным окислением слоя пористого кремния, что наблюдается, например, при окислении в кислороде [9]. Отметим, что при хранении образцов на воздухе при комнатной температуре в течение 1–2 лет полного окисления не происходит, что связано с меньшей скоростью этого процесса. Можно думать, что уход веществ, ответственных за полосу СВЛ I, с поверхности Si-нитей обусловлен их растворением в воде и последующим удалением в результате диффузии, что согласуется с высказанным выше предположением о том, что они включают компоненты травителя или продукты реакции.

Возможно, что полоса СВЛ I может быть обусловлена поглощением света в кластерах воды, содержащих примеси (которыми могут быть компоненты травителя или продукты реакции). Это согласуется с исследованиями влияния откачки и напуска паров воды на интенсивность ФЛ [6]. Кроме того известно, что кластеры молекул воды, содержащие примеси (Li, Na, K, H, CH₃ и др.), дают ФЛ в области 350÷500 нм [10], что соответствует спектральному положению полосы СВЛ I. Поэтому можно предположить, что эта полоса связана с такими кластерами, содержащими, например, присутствующие в травителе H, CH₃ или F.

В пользу этого предположения свидетельствует анализ формы длинноволнового края СВЛ, который позволяет оценить спектральный ход коэффициента оптического поглощения $\alpha(h\nu)$ в предположении, что величина сигнала СВЛ пропорциональна поглощению в пределе оптически тонкого образца при условии, что квантовая эффективность не зависит от энергии падающих фотонов. Оказалось, что низкоэнергетичный край полосы СВЛ I описывается зависимостью $(\alpha)^{1/2} \sim (h\nu - E_e)$, причем величина E_e составляет 1.8÷2.2 эВ (рис. 4, b). Эта зависимость характерна для непрямых переходов и согласуется с предположением о том, что поглощающий объект представляет собой кластер.

Обратимый эффект. Можно было бы предположить, что обратимые изменения ФЛ при опускании образцов P-Si в воду связаны с особенностями прохождения света в воде (поглощение, преломление). Это может объяснить изменения интенсивности ФЛ, однако в этом случае остается непонятным обратимое смещение

в коротковолновую сторону $\lambda_{\text{PL}}^{\text{max}}$, которое наблюдается только в том случае, если в спектре СВЛ присутствует полоса I.

Таким образом, смещение $\lambda_{\text{PL}}^{\text{max}}$ связано с присутствием полосы СВЛ I и происходит в ту же сторону, что и при десорбции адсорбентов, с которыми она связана [5]. Поэтому представляется, что это смещение обусловлено ослаблением вклада в СВЛ полосы I при погружении образцов в воду. В необратимом эффекте такое ослабление связано, по-видимому, с уходом примесей, входящих в кластеры, с поверхности пористого слоя (нитей) в результате диффузии. Если такая диффузия не успела произойти, то при высыхании полоса СВЛ I может восстановиться, что позволяет объяснить частичную обратимость эффекта.

В связи со сказанным, исчезновение возбуждения в полосе СВЛ I в обратимом эффекте можно связать с появлением сплошного слоя воды на поверхности пористого слоя (нитей). Таким образом, представление о том, что полоса СВЛ I обусловлена поглощением света кластерами воды с примесью компонентов травителя, позволяет объяснить как необратимый, так и обратимый эффекты, а также то, что происходит в последнем случае: уменьшение интенсивности СВЛ I и смещение $\lambda_{\text{PL}}^{\text{max}}$ происходит сильнее, чем в необратимом эффекте. Действительно, процесс уменьшения интенсивности полосы СВЛ I в необратимом эффекте должен определяться скоростью ухода примесей и в наших образцах происходит в течение десятков минут, в то время как образование сплошного слоя воды приводит к исчезновению кластеров сразу после опускания в воду.

В заключение отметим, что измерения интенсивности и положения ФЛ в воде при возбуждении светом $\lambda_{\text{exc}} = 300$ нм (рис. 3, кривая 2) отражают характер необратимых изменений. При этом отсутствие первого участка старения означает, что этот участок на воздухе связан с перекрытием полос возбуждения I и II.

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] Н.Е. Корсунская, Т.В. Торчинская, Б.Р. Джумаев, Л.Ю. Хоменкова, Б.М. Булах. ФТП, **31**(8), 908 (1997).
- [6] М.С. Бродин, В.Н. Быков, Д.Б. Данько, А.А. Кипень, Г.А. Наумовец, Р.Д. Федорович, Н.И. Янушевский. УФЖ, **40**(9), 933 (1995).
- [7] Н.Е. Корсунская, Т.В. Торчинская, Б.Р. Джумаев, Б.М. Булах, О.Д. Смяян, А.Л. Капитанчук, С.О. Антонов. ФТП, **30**(8), 1507 (1996).
- [8] S. Letant, J.C. Vial. J. Appl. Phys., **80**, 7018 (1996).

- [9] A. Bsiesy, J.C. Vial, F. Gaspard, R. Herino, M. Legion, F. Muller, R. Romestain, A. Wasieła, A. Halimaoui, G. Bomchil. Surf. Sci., **254**, 195 (1991).
- [10] D.N. Sitharamarao, J.F. Duncan. J. Phys. Chem., **67**, 2126 (1963).

Редактор Л.В. Шаронова

Reversible and irreversible changes in photoluminescence spectra of porous silicon under water treatment

B.R. Dzhumaev

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

Abstract The transformation of photoluminescence and photoluminescence excitation spectra of porous silicon samples during ageing in water has been investigated. It has been found that immersion of the sample in water leads to both irreversible and reversible changes in the photoluminescence intensity and the peak position. It has been shown that irreversible changes occur due to the same processes which proceed in air: namely, oxidation and desorption from porous silicon layer surface of some substances, which cause the visible photoluminescence excitation band. It has been found that in water the rate of these processes is considerably higher than in air. It has been shown that reversible changes take place due to visible photoluminescence excitation band disappearance in water. This band is supposed to be connected with water clusters that contain electrolyte components.