

Возбуждение люминесценции пористого кремния при адсорбции молекул озона

© С.Н. Кузнецов[¶], В.Б. Пикулев, А.А. Сарен, Ю.Е. Гардин, В.А. Гуртов

Петрозаводский государственный университет,
185640 Петрозаводск, Россия

(Получена 20 сентября 2000 г. Принята к печати 26 октября 2000 г.)

Исследован новый эффект возбуждения люминесценции пористого кремния при адсорбции озона из газовой фазы. Сигналы озон-индуцированной люминесценции и фотолюминесценции строго коррелированно затухают со временем экспозиции в озоне, при этом наблюдается рост окисной фазы в составе пористого кремния. Обнаружена линейная связь между люминесцентным потоком и количеством окисной фазы при озоновом воздействии. Наблюдаются коррелированные сдвиги спектров озон-индуцированной люминесценции и фотолюминесценции спектра в пористом кремнии при вариации пористости. Предложен механизм эффекта, согласно которому при диссоциативной адсорбции озона происходит экзотермическая реакция окисления боковых связей атомов кремния на поверхности нанокристаллитов. Высвобождающаяся энергия идет на возбуждение электронного спектра кремниевых кристаллитов. Излучательная релаксация при озоновом возбуждении протекает аналогично случаю фотонного возбуждения люминесценции в пористом кремнии.

Введение

Исследование видимой люминесценции пористого кремния (ПК) было начато при использовании фотонного возбуждения (фотолюминесценция — ФЛ) [1], создающего неравновесные электронно-дырочные пары или экситоны при поглощении квантов света в наноразмерных кристаллических фрагментах ПК. Затем были привлечены две разновидности инжекционного метода поставки избыточных носителей заряда противоположных знаков в кремниевые нанокристаллиты: из твердотельных [2] и электролитических [3] контактов к пористому слою. Принципиально вышеуказанные способы создания возбужденного состояния в кристаллитах аналогичны, так как приводят к неравновесной заселенности спектра электронных состояний носителями заряда.

В нашей работе [4] впервые был обнаружен нетрадиционный способ возбуждения люминесценции ПК с помощью адсорбции озона из газовой фазы. Отметим, что в более ранней нашей статье [5] сообщалось о возбуждении люминесценции в ПК с помощью коронного разряда на воздухе, однако этот факт был тогда интерпретирован как проявление инжекционного механизма возбуждения. На первом этапе изучения нового эффекта оставались невыясненными существенные черты процесса: 1) возможная роль классического хемилюминесцентного механизма, протекающего при возбуждении и излучательной релаксации локальных центров атомного масштаба, 2) источник энергии возбуждения озон-индуцированного излучения. Результаты настоящей работы отвечают на эти вопросы, подтверждая доминирующую в литературе квантово-размерную модель видимой люминесценции ПК [1]. Полученные данные свидетельствуют о коллективном характере люминесцентного процесса в нанокристаллитах ПК при возбуждении озоном, поэтому исследованный эффект будет правильнее называть адсорболоминесценцией (АЛ).

Методика эксперимента

Образцы были приготовлены на полированных подложках *c*-Si *p*-типа (1 Ом·см, ориентация (100)) и *n*-типа проводимости (0.3 Ом·см, ориентация (111)). Анодирование было проведено в смеси $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1:2$ в гальваностатическом режиме при освещении галогеновой лампой. Травление подложек выполнялось при плотности тока 25 и 100 мА/см² для *p*- и *n*-Si соответственно в течение нескольких минут. Немедленно после формовки образцы ПК переносились в вакуумную камеру, в которой проводились измерения фото- и озон-индуцированной люминесценции. Исключением были промывки и быстрая вакуумная сушка обеспечивали минимальное окисление слоя ПК. Толщина слоев была ~ 10 мкм при пористости более 70%.

Измерение спектров ФЛ проводилось при давлении ~ 1 Па при возбуждении в узкой полосе энергии квантов вблизи $h\nu \approx 4\text{эВ}$ с мощностью ~ 1 мВт/см². Использовался автоматизированный решеточный спектрометр в режиме счета фотонов, спектры корректировались на чувствительность спектрометра.

Спектры адсорболоминесценции ПК регистрировались в потоке смеси озон-кислород при давлении ~ 100 Па. Озон генерировался в проточных реакторах одного из двух типов в атмосфере чистого кислорода (99.9%). В первом озон производился при воздействии ультрафиолетовым излучением от дейтериевой лампы. Эффективность генерации озона составляла единицы процентов. Другая конструкция использовала высокочастотный разряд с индуктивной связью. Этот тип реактора позволял также получать атомарные потоки других газов (водорода и азота).

Корреляция интенсивностей сигналов ФЛ и АЛ изучалась с помощью установки для измерения спектров возбуждения фотолюминесценции, подробно описанной в нашей работе [6]. Регистрация люминесцентного сигнала проводилась в полосе длин волн 600–850 нм. В этом

[¶] E-mail: snkuzn@mainpgu.karelia.ru

случае поток озонированного осушенного воздуха имел атмосферное давление.

Наблюдение относительных изменений концентрации гидридных и оксидных комплексов кремния в слоях ПК проводилось по инфракрасному (ИК) пропусканию образцов на двухлучевом спектрофотометре Specord M-80, при этом в канал сравнения помещалась подложка без слоя ПК. Экспериментальные данные в работе получены при комнатной температуре.

Экспериментальные результаты

Интенсивность адсорболоминесцентного сигнала обнаруживает прямую зависимость от концентрации молекул озона. При высокой концентрации изменение сигнала в зависимости от времени экспозиции приобретает характер вспышки, кинетика затухания интенсивности при низкой концентрации озона близка к экспоненциальной. Кроме того, сигнал АЛ определяется исходным состоянием слоя ПК: он меньше для окисленной поверхности. Поэтому корректное измерение спектра адсорболоминесценции возможно на свежеприготовленном образце (в нашем случае данные ИК измерений не показывают наличие окисной фазы) при низком давлении озона. На рис. 1 приведены нормированные спектры адсорболоминесценции и фотолюминесценции слоев ПК на *p*-Si с разной пористостью. Случай *b* соответствует более высокой пористости образца, чем *a*, достигнутой дополнительным фототравлением исходного состояния в формовочном электролите при плавающем потенциале подложки. Видно, что люминесцентные полосы практически совпадают для менее пористого слоя, для высокопористого спектр ФЛ смещен в коротковолновую область и уширен по сравнению с полосой АЛ. На рис. 2 тенденция расхождения положения пиков при росте пористости показана более подробно. Важно подчеркнуть, что коротковолновое смещение полосы ФЛ с ростом пористости слоя сопровождается монотонным сдвигом спектра АЛ в том

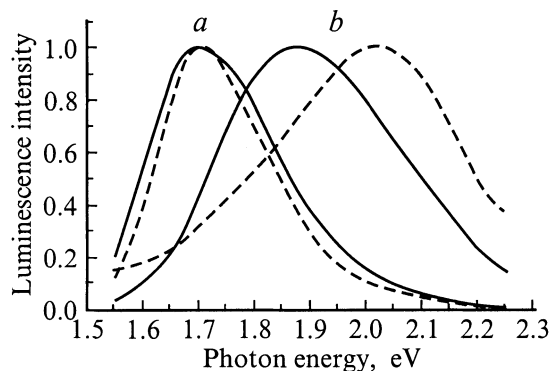


Рис. 1. Нормированные спектры адсорболоминесценции (сплошные линии) и фотолюминесценции (штриховые) для образцов ПК на *p*-Si с разной пористостью: *a* — исходная (~ 70%); *b* — повышенная в результате дополнительного травления (~ 80%).

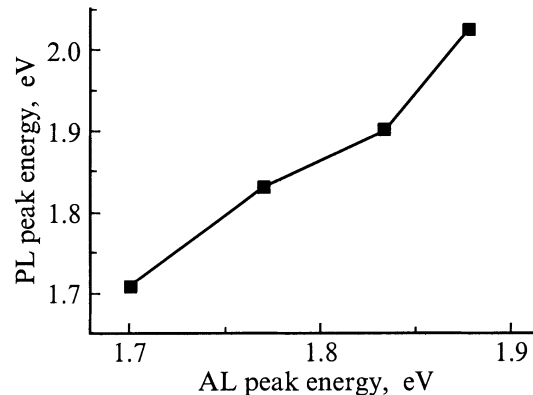


Рис. 2. Корреляция пиковых энергий в спектрах адсорболоминесценции (AL) и фотолюминесценции (PL) для образцов ПК на *p*-Si с пористостью в интервале 70–85%.

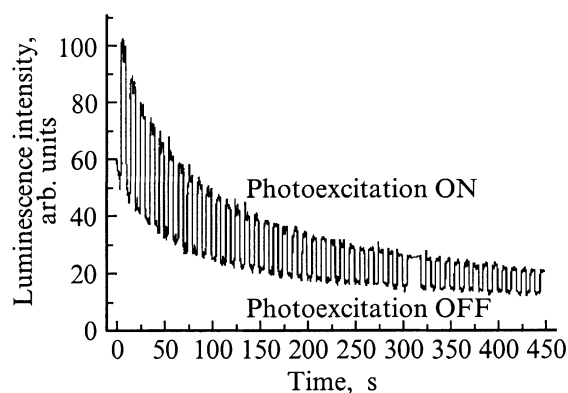


Рис. 3. Кинетика люминесцентного отклика слоя ПК на *n*-Si при непрерывной экспозиции в озоне и модулированном фотовозбуждении. Глубина модуляции 100%; интегральная регистрация отклика в полосе длин волн 600–850 нм.

же направлении, свидетельствуя о наличии тесной связи между обоими процессами.

В дополнение к спектральной корреляции наблюдается количественная зависимость между интенсивностями АЛ и ФЛ при изменении эффективности излучения одного и того же образца ПК. Указанная зависимость получена при одновременном возбуждении люминесценции в слое ПК квантами света и молекулами озона, при этом воздействие озона ведет к монотонной деградации люминесцентных свойств, как отмечено выше. Модулируя возбуждающий световой поток с глубиной 100% оказывается возможным выделить люминесцентные отклики от обоих воздействий в ходе одного эксперимента. На рис. 3 показана временная зависимость люминесцентного отклика пористого слоя на *n*-Si при комбинированном возбуждении. Связь обоих компонентов люминесцентного сигнала представлена на рис. 4. Видна квазилинейная корреляция интенсивностей фото- и адсорболоминесценции, справедливая при изменении компонентов почти на порядок величины.

Обнаруженное затухание сигнала АЛ при адсорбции озона свидетельствует о накоплении необратимых изменений в слое ПК. Характер этих изменений связан с процессом окисления слоя. Проведенное нами качественное наблюдение кинетики сигнала АЛ в атмосфере озона с добавлением HF дает прямое подтверждение: темп затухания резко снижается в присутствии травящего окисел агента. Более того, существует количественная связь между высвеченным световым потоком и количеством сформированной окисной фазы под действием озона. Соотношение этих величин установлено из измерения кинетики АЛ, периодически прерываемой для регистрации ИК поглощения в полосе $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$. Поглощение ПК в данной полосе определяется концентрацией связей Si–O–Si [7]. В нашем случае окисления в озоне максимум полосы расположен при $\sim 1070\text{ см}^{-1}$, и его амплитуда может служить мерой количества окисной фазы. Высвеченный поток АЛ за время воздействия озона находится интегрированием интенсивности сигнала АЛ по времени. Результаты проведенных измерений для слоев ПК на *n*- и *p*-Si показаны на рис. 5. Можно сделать

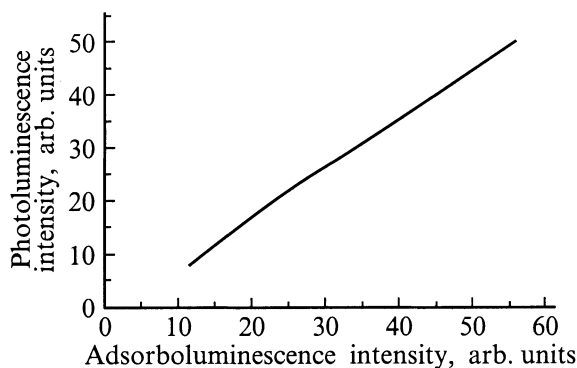


Рис. 4. Корреляция интегральных интенсивностей адсорболомлюминесценции и фотоллюминесценции при комбинированном возбуждении ПК (по данным рис. 3).

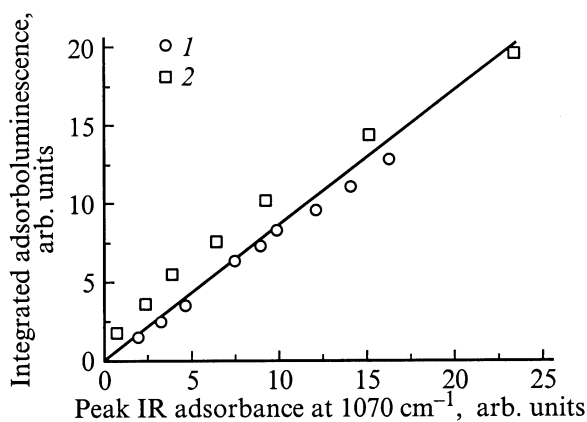


Рис. 5. Зависимость испущенного светового потока при адсорбовозбуждении ПК от амплитуды ИК (IR) поглощения в полосе связей Si–O–Si, сформированных озоновым воздействием: 1 — *p*-Si, 2 — *n*-Si.

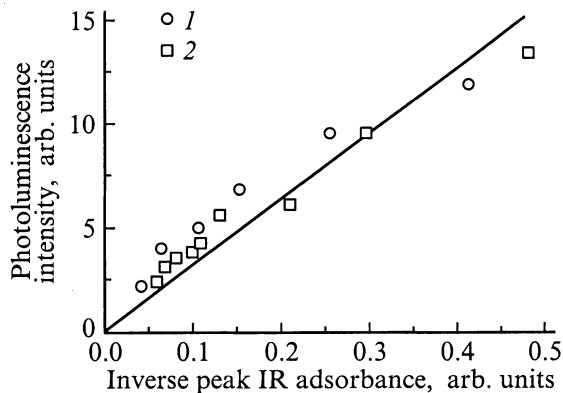


Рис. 6. Зависимость интенсивности фотоллюминесценции ПК от обратной амплитуды ИК (IR) поглощения в полосе связей Si–O–Si, сформированных озоновым воздействием: 1 — *p*-Si, 2 — *n*-Si.

вывод об удовлетворительном соответствии результатов пропорциональной зависимости между указанными величинами. Иными словами, испускаемое под действием озона количество квантов света пропорционально количеству образующихся связей Si–O–Si в слое ПК.

С другой стороны, данные рис. 4 свидетельствуют о падении интенсивности ФЛ по мере накопления необратимых изменений в ПК при адсорбции озона, т.е. о снижении квантовой эффективности ФЛ при образовании окисной фазы. Вид этой зависимости может быть установлен подобно тому, как это сделано в предыдущем случае, однако здесь контролируется интенсивность только фотоллюминесцентного компонента полного люминесцентного сигнала. Для удобства последующего обсуждения полученные данные для обоих типов подложек представлены на рис. 6 в координатах интенсивность — обратное поглощение. Таким образом, эффективность фотоллюминесценции ПК уменьшается с ростом количества генерируемых озоном силоксановых мостиков по гиперболическому закону. Отметим, что аналогичная связь выполняется для интенсивности АЛ в силу ее пропорциональности сигналу ФЛ (рис. 4). Этот вывод не вступает в противоречие с данными рис. 5, как будет показано далее.

Обсуждение результатов

Объяснение механизма люминесценции пористого кремния при адсорбции молекул озона предполагает ответы на два ключевых вопроса.

1) Какая реакция является поставщиком энергии, идущей на испускание квантов света видимого диапазона спектра? Очевидно, природа адсорбента и адсорбата указывает на процесс окисления кремния. Из рис. 1 следует, что энергетический выход экзотермической реакции должен быть сравним с максимальной энергией квантов ~ 2.0 эВ, наблюдающейся в спектре АЛ. Данные

об энергии связей Si-Si (1.8 эВ) и Si-O (3.8 эВ) (взяты из работы [8]) свидетельствуют о выполнении указанного условия. Менее вероятно, с этой точки зрения, процесс окисления концевых Si-H_n-групп, пассивирующих поверхность ПК в свежеприготовленном состоянии (энергия связи 3.1 эВ). Действительно, наши наблюдения ИК поглощения слоев ПК при адсорбции озона показывают, что рост концентрации силоксановых мостиков сопровождается появлением растущего поглощения комплексами O₃-Si-H (2250 см⁻¹) и O₂-Si-H (2190 см⁻¹) при одновременном уменьшении поглощения в полосе Si-H_n (2087, 2114 и 2140 см⁻¹). Это означает, что озон практически не разрушает гидридных связей (при изученных нами дозах воздействия), а вызывает окисление боковых связей (backbond) поверхностных атомов Si с объемом нанокристаллита в матрице ПК [9]. Энергия активации окисления боковых связей в ПК высока и составляет 1.2 эВ [10], что меньше энтальпии образования молекулы озона 1.5 эВ. При сравнении этих величин становится понятной специфическая роль озона в эффекте адсорболоминесценции. На первой стадии происходит адсорбция озона на поверхности ПК и последующая диссоциация метастабильной молекулы с образованием атома кислорода в возбужденном состоянии: O₃ADS → O₂ + O*. Атомарный кислород получает от диссоциировавшей молекулы озона энергию ~ 1.5 эВ, достаточную для преодоления активационного барьера 1.2 эВ в реакции окисления боковых связей. На второй стадии атом кислорода замыкает разорванную Si-Si-связь, формируя силоксановый мостик Si-O-Si с энергетическим выигрышем ~ 2 эВ. Выделившаяся энергия может быть израсходована, с некоторой вероятностью, на возбуждение люминесценции в слое ПК.

2) Является ли акт излучения люминесцентного кванта событием локального (атомного) уровня, или же он является событием коллективного масштаба (т.е. осуществляется через промежуточную фазу возбуждения электронной системы ансамбля атомов)? Другими словами, мы имеем альтернативу: внутрицентровая люминесценция или излучательная межзонная рекомбинация в возбужденной электронной системе кремниевых кристаллических нанофрагментов в ПК.

Для внутрицентральной люминесценции характерен спектр излучения с небольшой полушириной: например, при ФЛ несвязывающих кремний-кислородных центров O₃≡Si-O* в аморфном SiO₂(NBOHC) эта величина менее 0.2 эВ. Напротив, наши данные показывают значительную ширину спектра адсорболоминесценции, сравнимую с соответствующей шириной полосы для спектра ФЛ.

Еще более показательна корреляция пиков АЛ и ФЛ при вариации пористости ПК (рис. 2). Этот факт имеет убедительное объяснение в квантово-размерной модели видимой люминесценции ПК [1] при допущении, что энергия реакции окисления поверхности Si-кристаллитов в озоне возбуждает излучательные переходы в данных кристаллитах. Длинноволновое "отставание" полосы АЛ

по отношению к фотолюминесцентной можно отнести на счет неоднородности исследованных слоев ПК по толщине. Слои ПК характеризуются некоторым градиентом пористости, так как верхняя часть слоя больше растравливается при формовке, особенно фотостимулированной. Ближе к внутренней границе располагаются нанокристаллиты с большим средним характеристическим размером, чем у поверхности. В нашем случае ФЛ возбуждалась ультрафиолетовыми квантами, и отклик ФЛ формировался наружной частью слоя ПК. Очевидно, что степень отклонения спектра ФЛ от спектра АЛ будет тем выше, чем больше градиент пористости исследуемого объекта.

В квантово-размерной концепции видимой люминесценции ПК вопрос о конкурирующем безызлучательном процессе рекомбинации имеет большое значение из-за своей маскирующей роли. На основании литературных данных по исследованию ПК методом электронного парамагнитного резонанса наиболее вероятными дефектами, образующимися в процессе окисления слоя ПК, являются так называемые P_b-центры [11,12]. P_b-центр представляет собой оборванную связь поверхностного атома кремния на границе Si-SiO₂. Известно, что данный дефект может проявлять электрическую активность как центр захвата и(или) рекомбинации носителей заряда. Можно предположить, что в условиях форсированного окисления озонной поверхностью Si-нанокристаллита образование P_b-центров протекает более эффективно, чем при термическом окислении кремния или старении на воздухе. В результате эффективность безызлучательной рекомбинации носителей резко возрастает, а люминесцентная эффективность подвергнутого озонной обработке слоя ПК падает (рис. 3). Это одинаково относится как к отклику ФЛ, так и к сигналу АЛ ввиду обнаруженной строгой корреляции между ними (рис. 4). Таким образом, заключительная фаза обнаруженного эффекта адсорболоминесценции в ПК под действием озона протекает по механизму, идентичному фотолюминесцентному.

В заключение обсудим обнаруженные зависимости испущенного потока квантов при АЛ и интенсивности ФЛ от количества окисной фазы, произведенной озонном в ПК (рис. 5 и 6). С одной стороны, "квантовая эффективность АЛ" — количество испущенных квантов при образовании одного силоксанового мостика — не зависит от степени окисления слоя ПК. С другой стороны, интенсивность ФЛ (и, следовательно, интенсивность АЛ из-за наличия линейной связи между ними — рис. 4) находится в обратной связи со степенью окисления. Существует ли противоречие в этих наблюдениях? Простой расчет показывает, что данная ситуация возможна, если рост окисной фазы во времени *t* протекает по закону *t*^{1/2}, характерному для диффузионно-ограниченных процессов. Примем во внимание, что для Si-кристаллитов нанометрового размера отношение поверхность/объем весьма велико. Если на поверхности кластера образуется хотя бы один безызлучательный дефект (типа P_b-центра), вероятность излучательной релаксации в нем становится

пренебрежимо малой. Можно предположить, что при адсорбции диффундирующие в глубь слоя ПК молекулы озона последовательно реагируют с бездефектными кристаллитами, при этом в каждом акте образования силоксанового мостика генерируется один квант. Количество деградировавших кристаллитов возрастает по мере продвижения диффузионного фронта, приводя к падению интенсивностей ФЛ и АЛ.

Заключение

Проведено систематическое изучение нового эффекта в пористом кремнии — возбуждения люминесценции при адсорбции молекул озона из газовой фазы. Изучены спектральные, кинетические и инфракрасные спектроскопические характеристики процесса. Установлено, что источником возбуждения видимого свечения ПК является экзотермическая реакция окисления при диссоциации адмолекул озона. На основе полученных корреляций между фото- и адсорболоминесцентными характеристиками слоев ПК сделан вывод о едином механизме излучательной релаксации возбужденного состояния в системе нанометровых кремниевых кристаллитов.

Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [2] N. Koshida, H. Koyama. Appl. Phys. Lett., **60**, 347 (1992).
- [3] A. Halimaoui, C. Oules, G. Bromchil, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller. Appl. Phys. Lett., **59**, 304 (1991).
- [4] S.N. Kuznetsov, V.B. Pikulev, A.N. Skorokhodov, Yu.E. Gardin, V.A. Gurtov. Appl. Surf. Sci., **140**, 239 (1999).
- [5] S.N. Kuznetsov, V.B. Pikulev, I.V. Klimov, Yu.E. Gardin, V.A. Gurtov. Phys. Rev. B, **51**, 1601 (1995).
- [6] V.B. Pikulev, S.N. Kuznetsov, Yu.E. Gardin, V.A. Gurtov. J. Porous Mater., **7**, 253 (2000).
- [7] J.E. Olsen, F. Shimura. J. Appl. Phys., **66**, 1353 (1989).
- [8] P.O'Keeffe, S. Komuro, T. Morikawa, Y. Aoyagi. J. Non-Cryst. Sol., **198–200**, 969 (1996).
- [9] Y. Yasuda, H. Ikeda, S. Zaima. Appl. Surf. Sci., **113–114**, 579 (1997).
- [10] J. Salonen, V.-P. Lehto, E. Laine. Appl. Phys. Lett., **70**, 673 (1997).
- [11] B. Pivac, B. Rakvin, L. Pavesi. Appl. Phys. Lett., **65**, 3260 (1994).
- [12] П.К. Кашкаров, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко. ФТП, **30**, 1479 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

Luminescence excitation of porous silicon with adsorbed ozone molecules

S.N. Kuznetsov, V.B. Pikulev, A.A. Saren, Yu.E. Gardin, V.A. Gurtov

Petrozavodsk State University,
185640 Petrozavodsk, Russia

Abstract A new effect of luminescence excitation in porous silicon under ozone adsorption has been studied. Ozone-induced luminescence and photoluminescence decay during the ozone exposure show strict correlation. Luminescence degradation is accompanied with oxide phase growth in porous silicon. The linear interrelation between the emitted light flux and oxide concentration is observed in the course of ozone adsorption. Correlated shifts of ozone-induced and photoluminescence spectra are observed when the porosity is changed. A mechanism of the effect we propose is that under dissociative ozone adsorption occurs exothermic reaction of backbond oxidation of silicon crystallites. Then, the released energy is utilized for the excitation of electron extended states in nanocrystallites. Following radiative relaxation proceeds like that in the case of photoexcitation.