

Воробьева В. А., Гевелюк С. А., Дойчо И. К., Коваленко Н. П., Лищук Д. Е.,
Мак В. Т., Прокопович Л. П.

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

ВЛИЯНИЕ У-ОБЛУЧЕНИЯ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

Исследовано влияние малых доз у-облучения на фотолюминесцентные свойства слоев пористого кремния, полученных методом электрохимического травления. Наблюдалось аномальное увеличение интенсивности фотолюминесценции после облучения. Изучены изменения спектров фотолюминесценции облученных образцов при длительном хранении на воздухе. Показано, что интенсивность люминесценции постепенно возрастает, приближаясь к некоторому насыщающемуся значению. Наблюдающийся эффект объясняется увеличением количества центров поглощения света с одновременным уменьшением доли центров быстрой безызлучательной рекомбинации.

1. Введение

Неослабевающий интерес к пористому кремнию объясняется постоянными попытками увеличить интенсивность его фото- и электролюминесценции в видимой области спектра с целью создания светоизлучающих оптоэлектронных элементов в рамках единой кремниевой технологии. Этим объясняется большое число исследований, посвященных изучению влияния различных факторов на интенсивность, спектральный состав и стабильность фотолюминесценции пористого кремния. Структура и излучающие свойства пористого кремния, полученного методом электрохимического травления, зависит от многих технологических параметров: кристаллической ориентации, типа проводимости, степени легирования исходного образца, состава травителя, плотности тока, наличия подсветки, длительности процесса травления и пр. Не меньшее внимание уделяется разнообразной дополнительной обработке уже готовых слоев пористого кремния.

В работе [1] исследована электролюминесценция, возникающая непосредственно в процессе электрохимического травления кремниевой пластины. Пути повышения интенсивности фотолюминесценции и её стабильности исследовались в работе [2], в которой показано, что добавление HCl в состав травителя ведет к росту интенсивности фотолюминесценции и, с ростом концентрации HCl, к трансформации губчатой структуры пористого кремния в нитеподобную. Уменьшение концентрации HCl в травителе приводит к сдвигу максимума спектра фотолюминесценции в коротковолновую область и уменьшению её интенсивности. Авторы отмечают наличие как сферических, так и нитеподобных наноразмерных кластеров

кремния, являющихся причиной фотолюминесценции в пористом кремнии.

В работе [3] кипячение пористого кремния в деионизированной воде приводило к сильному сдвигу максимума фотолюминесценции с 700 нм до 500 нм с одновременным существенным ослаблением её интенсивности. Авторы объясняют этот результат образованием дигирида кремния, покрывающего внутренние стенки пор и обволакивающего кремниевые нити, что существенно повышает вероятность безызлучательной рекомбинации. В работе [4] проведена обработка пористого кремния в NH_4OH , которая вызывает образование структурных групп $-\text{O}_2\text{SiH}$ и $-\text{O}_3\text{SiH}$, приводящих к сдвигу максимума спектра фотолюминесценции с 700 нм до 500 нм. Проводится сравнение с результатами естественного окисления на воздухе. Авторы [5] получили подобные же результаты при старении на воздухе образцов пористого кремния, приготовленных в травителе на основе HF и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ разной концентрации.

В [6] исследовалось изменение интенсивности фотолюминесценции и спектров поглощения образцов пористого кремния в инфракрасной области при термических отжигах и обработке пористого кремния в растворе HCl+Zn. Рост интенсивности после обработки в указанном растворе вел к пассивации каналов безызлучательной рекомбинации. Авторами сделан вывод о ключевой роли Si-H связей в гашении фотолюминесценции.

Заслуживают внимания работы, посвященные исследованию влияния лазерного воздействия на исходный кристаллический кремний и слои пористого кремния. В работе [7], перед созданием пористого кремния методом окрашивающего травления, поверхность кремниевой пластины модифи-

цировалась лазерным излучением. Авторы [8] действовали на слой пористого кремния изменяющимся по мощности возбуждающим светом и наблюдали спад фотолюминесценции при достижении некоторого уровня мощности. При этом после выдерживания образцов в течение нескольких часов в темноте интенсивность люминесценции восстанавливалась. Подобный же эффект наблюдался при низкой мощности лазерного возбуждения (около 1.5 Вт/см^2) авторами работы [9]. Однако при увеличении мощности (примерно до 50 Вт/см^2) ими же наблюдалось увеличение интенсивности фотолюминесценции. Полученный результат объясняется авторами фотоиндуцированным формированием Si-O и Si-OH групп на поверхности пористого кремния.

В работе [10] зафиксирован спад фотолюминесценции в свежеприготовленном пористом кремнии при освещении. После отжига при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме, с последующей выдержкой на воздухе и в водородной плазме наблюдался пятикратный рост интенсивности фотолюминесценции и улучшение её стабильности.

В [11] подчёркивается роль локализованных состояний, образующихся при окислении пористого кремния, в формировании спектров фотолюминесценции. Авторами работы [12] обнаружено сильное нелинейное возрастание фотолюминесценции пористого кремния под действием непрерывного лазерного возбуждения малой мощности (меньше 1 Вт/см^2). Этот эффект они объясняют увеличением интенсивности колебательных мод в конфигурациях 0_3-SiH , Si-O-Si и Si-OH по отношению к интенсивности мод SiH_n в инфракрасных спектрах поглощения и делают вывод, что структура окисла на поверхности наноразмерных кремниевых кластеров, а также структура границы раздела Si-SiO₂ играют важную роль в процессе фотолюминесценции. Подобный вывод совпадает с заключением в [7, 13, 14] по поводу зависимости между уменьшением концентрации оборванных кремниевых связей и ростом интенсивности фотолюминесценции в результате лазерного воздействия на пористый кремний. С точки зрения практического применения лазерной обработки пористого кремния, полученного электрохимическим травлением, представляет интерес результат нашей работы [15] по формированию на его поверхности дифракционной решётки путём воздействия на неё сфокусированным лучом ультрафиолетового лазера.

Несмотря на столь разнообразные и многочисленные методы воздействия на пористый кремний с целью улучшения его фотолюминесцентных свойств, практически отсутствуют работы по исследованию влияния радиационного воздействия на свойства пористого кремния, хотя радиационная устойчивость — один из важнейших эксплуатационных параметров полупроводниковых при-

боров. Целью настоящей работы является исследование влияния у-облучения на фотолюминесцентные свойства пористого кремния, полученного анодизацией.

2. Методика эксперимента

Изготовление пористого кремния методом электрохимического травления является многофакторным процессом, а потому нами были выбраны такие состав травителя, режим и время травления, которые позволили получить образцы с оптимальным соотношением механической прочности и деградационной устойчивости, сохраняющим существенную интенсивность фотолюминесценции.

Образцы пористого кремния были получены путём анодного травления пластины кремния *p*-типа, легированного бором (удельное сопротивление $\rho = 100 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), вырезанной перпендикулярно направлению [100]. Травление проводилось в растворе $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 1:2:1 при комнатной температуре. Плотность тока составляла 20 мА/см^2 . Были приготовлены две группы образцов, травившихся в течение 20 и 30 минут, соответственно.

Спектры фотолюминесценции до и после облучения записывались при возбуждении УФ лазером ИЛГИ-501 (длина волны 337 нм , длительность импульса 10 нс , частота повторения $10\text{--}100 \text{ Гц}$, средняя мощность 25 мВт) на установке, состоящей из кварцевого монохроматора СФ-4, ФЭУ-7-9 (спектральный диапазон чувствительности $270\text{--}850 \text{ нм}$), селективного усилителя У2-8 и двухкоординатного самописца Н-307. Предварительно образцы подвергались у-облучению изотопом ^{60}Co дозами в диапазоне $5\cdot 10^3\text{--}5\cdot 10^5 \text{ рад}$.

Слои пористого кремния всех образцов имели характерную губчатую структуру (см. рис. 1 *а, б*). Толщина слоев составляла 20 мкм (группа А) и 30 мкм (группа Б) соответственно времени травления 20 и 30 минут. Образцы пористого кремния изначально разделены на две группы А и Б с соответствующим временем травления 20 и 30 минут.

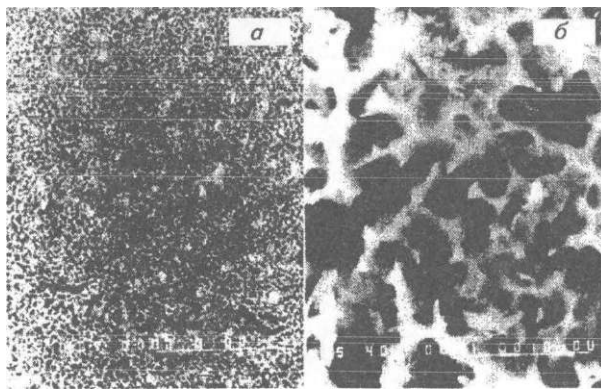


Рис. 1. Вид поверхности пористого кремния: а — *por*-Si, электрохимическое травление, увеличение $400\times$, б — *por*-Si, электрохимическое травление, увеличение $4000\times$

Дозы облучения для каждой группы образцов составляли $5 \cdot 10^3$ рад (образцы А2 и Б2), $5 \cdot 10^4$ рад (образцы А4 и Б4), 10^5 рад (образцы А5 и Б5), $5 \cdot 10^5$ рад (образец А6).

3. Результаты и обсуждение

Графики спектров фотолюминесценции образцов группы А и Б (до и после облучения, а также после хранения на воздухе) представлены на рис. 2 а и б, соответственно. Следует обратить внимание на тот факт, что несмотря на сходство в положении максимумов спектров фотолюминесценции исходных образцов групп А и Б и приблизительно одинаковый их сдвиг после у-облучения, существует качественное различие в характере изменения интенсивности фотолюминесценции от соответствующих доз в каждой из групп.

Зависимости изменения интенсивности фотолюминесценции от дозы облучения представлены на рис. 3 а и б, где I_0 — интенсивность до облучения.

Отчётливо видно, что, если для образцов группы А использованный диапазон доз у-облучения позволил выявить оптимальное значение с точки зрения увеличения интенсивности фотолюминесценции, то для образцов группы Б (с большим временем травления) он оказался недостаточным.

Резкое увеличение интенсивности после у-облучения при одновременном сдвиге максимума спектров фотолюминесценции в длинноволновую область свидетельствует о том, что увеличивается доля окислов, т. е. под действием у-облучения облегчается замена водорода кислородом и кислородосодержащими группами, что хорошо согласуется с выводами работы [3], где подчеркивается роль пассивации связей типа Si-H_x (являющихся каналами безызлучательной рекомбинации) в росте интенсивности фотолюминесценции. Однако, сдвиг в противоположную, длинноволновую область можно объяснить ростом эффективной поверхности границы раздела Si/SiO_2 (обычно, рост

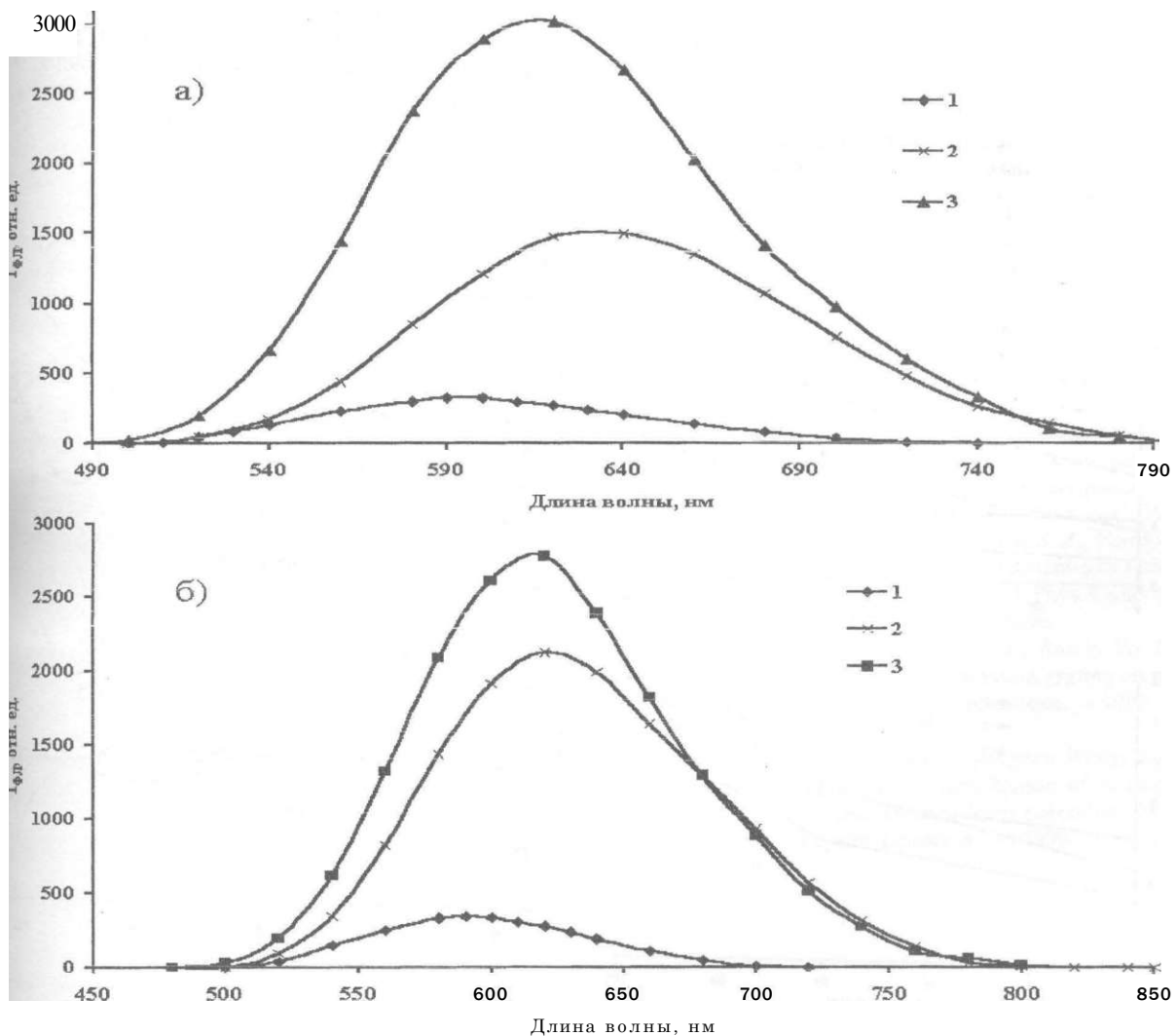


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции образцов пористого кремния серии А (я) и серии Б (б): 1 — до облучения, 2 — сразу после облучения, 3 — через два месяца хранения после облучения

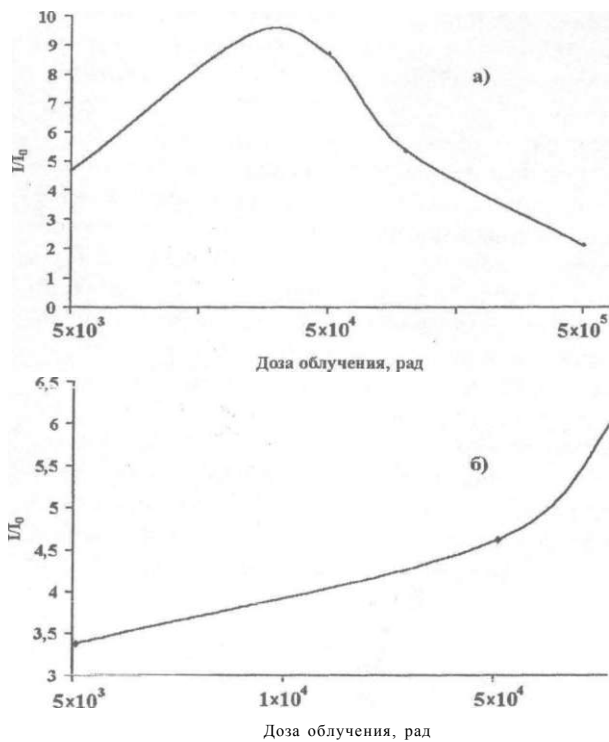


Рис. 3. Увеличение интенсивности фотолюминесценции пористого кремния в зависимости от дозы облучения: а — серия А, б — серия Б

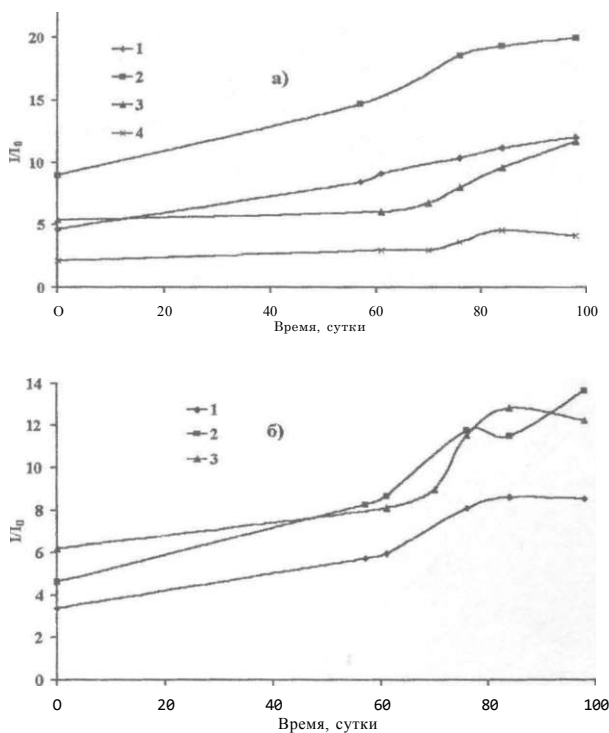


Рис. 4. Увеличение интенсивности фотолюминесценции образцов пористого кремния серии А (а) и серии Б (б) при хранении после облучения дозами: 1 — $5 \cdot 10^3$ рад., 2 — $5 \cdot 10^4$ рад., 3 — $1 \cdot 10^5$ рад., 4 — $5 \cdot 10^5$ рад.

интенсивности фотолюминесценции происходит за счёт увеличения толщины слоя SiO_2 при прокислении внутрь кластера кремния. При этом уменьшается кремниевое ядро кластера и соответственно уменьшается поверхность границы раздела кремния с окислом).

Видимо, γ -облучение облегчает замену водорода и водородных групп на поверхности кластера на кислород и кислородосодержащие группы, и одновременно тормозит процесс прокисления кластера вглубь. Такая модель приводит к удлинению цепочки дисперсионного транспорта [14], позволяя излучательно прорекомбинировать менее энергетичным электронно-дырочным парам. Как указывалось в [10—12] рост интенсивности фотолюминесценции объясняется увеличением доли окисла и структуры границы раздела Si-SiO_2 . Захват кванта света и рождение электронно-дырочных пар происходит, в основном, в окисле, а излучательная рекомбинация на границе Si-SiO_2 . Продолжающийся в процессе хранения на воздухе рост интенсивности фотолюминесценции образцов, подвергнутых γ -облучению (рис. 4 а, б), можно объяснить диффузионным механизмом создания I активных центров в уже имеющемся слое окисла,

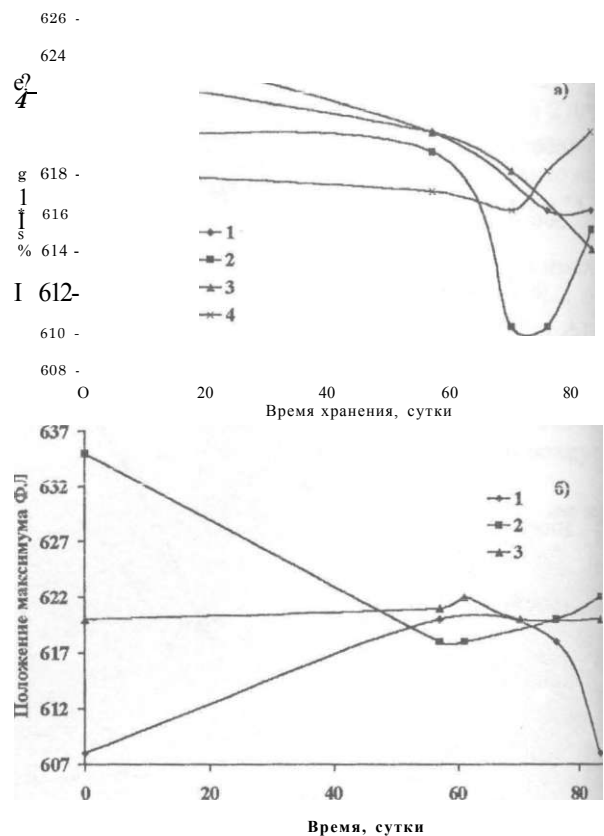


Рис. 5. Изменение положения максимумов спектров фотолюминесценции образцов пористого кремния серии А (а) и серии Б (б) при хранении после облучения дозами: 1 — $5 \cdot 10^3$ рад., 2 — $5 \cdot 10^4$ рад., 3 — $1 \cdot 10^5$ рад., 4 — $5 \cdot 10^5$ рад.

обволакивающего кремниевый кластер. Подобная схема может объяснить продолжающееся увеличение интенсивности, которое не сопровождается существенным сдвигом в коротковолновую область спектра. Это подтверждается и расчётами размеров кластеров кремния в пористом кремнии, проведенных по доработанной нами методике, приведенной в [16]. Результаты приводятся на рис. 5.

При длительном хранении безусловно происходит прокисление кремниевых кластеров. Однако, для образцов, подвергнутых у-облучению, этот процесс существенно тормозится более сильным конкурентным диффузионным процессом создания каналов излучательной рекомбинации в слое уже существующего окисла. Подтверждением этому служит незначительное уменьшение размеров кластеров кремния, о чем можно судить по положению максимума спектров фотолюминесценции (см. рис. 5) и продолжающийся при этом рост интенсивности фотолюминесценции (рис. 4 а, б), в отличие от работ [3, 4], где сдвиг в коротковолновую область достигал 200 нм.

4. Выводы

Показано увеличение интенсивности фотолюминесценции слоев пористого кремния подвергнутых у-облучению, что объясняется увеличением количества центров поглощения света и уменьшением вклада центров быстрой безызлучательной рекомбинации (каковыми являются разорванные связи Si-Si или Si-H).

Рост интенсивности со временем хранения на воздухе связан, вероятнее всего, с продолжающимся процессом образования центров поглощения света в окисном слое кластеров кремния.

Облучение малыми дозами гамма-квантов существенно тормозит процесс окисления наноразмерных кластеров кремния, что подтверждается практически неизменным положением максимума спектров фотолюминесценции, свидетельствующим о неизменности размеров нанокластеров.

Литература

1. Горячее Д. Н., Беляков Л. В., Полицкий Г., Сресели О. М. Механизм анодной электролюминесценции пористого кремния в электролитах // ФТП. — 1998, — Т. 32, — С. 591.
2. Belogorokhov A. I., Enderlein R., Tabata A., Leite J. R., Karavanskii V. A., Belogorokhova L. I. Enhanced photoluminescence from porous silicon formed by nonstandard preparation // Physical Review B. — V. 56. — 10276.
3. Hou X. Y., Shi C., Wang W., Zhang F. L., Hao P. H., Huang D. M., Wang X. Large Blue shift of light emitting porous silicon by boiling water treatment // Appl. Phys. Lett. — 1993. — 62. — 1097.
4. Xi-Mao Bao, Xiang He, Ting Gao, Feng Yan, Hui-Lan Chen. Oxygen-related surface state and their role in photo luminescence from porous Si // Solid States Communications. — 1999. — 109. — 169.
5. Sang-Sic Chang, Sang Ok Yoon, Gwang Jin Choi, Yoichi Kawakami, Sue Kurokawa, Akira Sakai. Properties of Ambient air aged thin porous silicon // Jpn. J. Appl. Phys. — 1998. — Vol. 37. — P. 297.
6. Шелонин Е. А., Найденова М. В., Хорт А. М., Яковенко А. Г. Влияние термических отжигов и химических воздействий на фотолюминесценцию пористого кремния // ФТП. — 1998. — Т. 32. — № 4. — С. 494.
7. Федоренко Л. Л., Сардарли А. Д., Каганович Э. Б., Свечников С. В., Дикий С. П., Баранец С. В. Релаксационные спектры фотолюминесценции пористого кремния, полученного химическим травлением лазерно-модифицированного кремния // ФТП. — 1997, — Т. 31 — № 1. — С. 6.
8. Laiho R., Pavlov A., Hovi O., Tsuboi T. Time dependence and optical quenching of photoluminescence in porous silicon // Appl. Phys. Lett. — 1993. — 63. — 275.
9. Stevance P. D., Glosser R. Anomalous photoluminescence behavior of porous Si // Appl. Phys. Lett. — 1993, — 63, — 803.
10. Xiao Y., Heben M. J., McCullough J. M., Tsoo Y. S., Pankove J. I., DebS. K. Enhancement and stabilization of porous photoluminescence by oxygen incorporation with a remote-plasma treatment // Appl. Phys. Lett. — 1993, — 62, № 10. — 1152.
11. Kazutoshi Shiba, Seiichi Miyazaki, Masatake Hirose. Luminescence study of Thermally-Oxidized porous Si under subgap // Jpn. J. Appl. Phys. — 1998. — V. 34. — P. 1684.
12. Голубев В. Г., Мерздев А. В., Мороз Г. К., Пацкина А. В., Ян Д. Т. Сильное фотоиндуцированное увеличение интенсивности люминесценции анодированного пористого кремния // ФТП. — 1996. — Т. 30, — № 5, — С. 852.
13. Шатковский Е., Верцинский Я. Фотолюминесценция в пористом кремнии при интенсивном лазерном возбуждении // ФТП. — 1997. — Т. 31. — № 5. — С. 593.
14. Kovalenko N. P., Doycho I. K., Gevelyuk S. A., Vorobyeva V. A., Roizin Ya. O. Geminant and distant-pair radiative recombination in porous silicon // J. Phys. Condens. Matter. — 1999 — 11 — P. 4783—4800.
15. Alexeev-Popov A. V., Gevelyuk S. A., Roizin Ya. O., Savin D. P., Kuchinsky S. A. Diffraction grating on porous silicon // Solid State Communications. — 1996. — V. 97. — No 7. — P. 591.
16. Xiaoshuang Chen, Jijun Zhao, Guanghou Wang, Xuechu Shan. The effect of size distribution of Si nanoclusters on photoluminescence from ensembles of Si nanoclusters // Physics Letters A. — 1996. — 212. — P. 285—289.