

# Воздействие контакта с воздухом на спектр фотолюминесценции пористого кремния

© В.Ф. Агемян, А.М. Апрельев, Р. Лайхо\*, Ю.А. Степанов

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета, 198904 Петродворец, Санкт-Петербург, Россия

\* Физическая лаборатория Вихури университета Турку, 20014 Турку, Финляндия

(Поступила в Редакцию 16 февраля 2000 г.)

Изучена трансформация спектров фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния (ПК) при его старении, в том числе на ранних стадиях контакта с воздухом. В процессе изготовления образца этот контакт минимизировался, измерения спектров проводились в высоком вакууме или в жидком азоте. В спектрах ФЛ, полученных в условиях непрерывной регистрации для ПК в высоком вакууме, всегда доминирует одна полоса излучения наноэлементов ПК, которая по мере старения образца сдвигается в коротковолновую область на 150 nm. При 80 K интенсивность полосы значительно больше, чем при 300 K, и в процессе старения эта разница возрастает. Экспозиция образца на воздухе в течение десятков секунд достаточна для сильной трансформации его спектров ФЛ, зарегистрированных с временным разрешением, как результата изменения поверхности образцов. Влияние на ФЛ ПК погружения образцов в жидкий азот связано не только с их охлаждением, но и с полем адсорбированных молекул азота, влияние которого ослабляется по мере утолщения оксидированного приповерхностного слоя. Спектрально-кинетические свойства длинноволновой полосы ФЛ ПК при изменении температуры, среды (жидкий азот или вакуум) и времени экспозиции на воздухе свидетельствуют о влиянии этих факторов на миграцию носителей между кремниевыми наноэлементами.

Работа выполнена в рамках программы сотрудничества Санкт-Петербургского госуниверситета и университета г. Турку и поддержана грантом МОПО № 97-0-7.2.65.

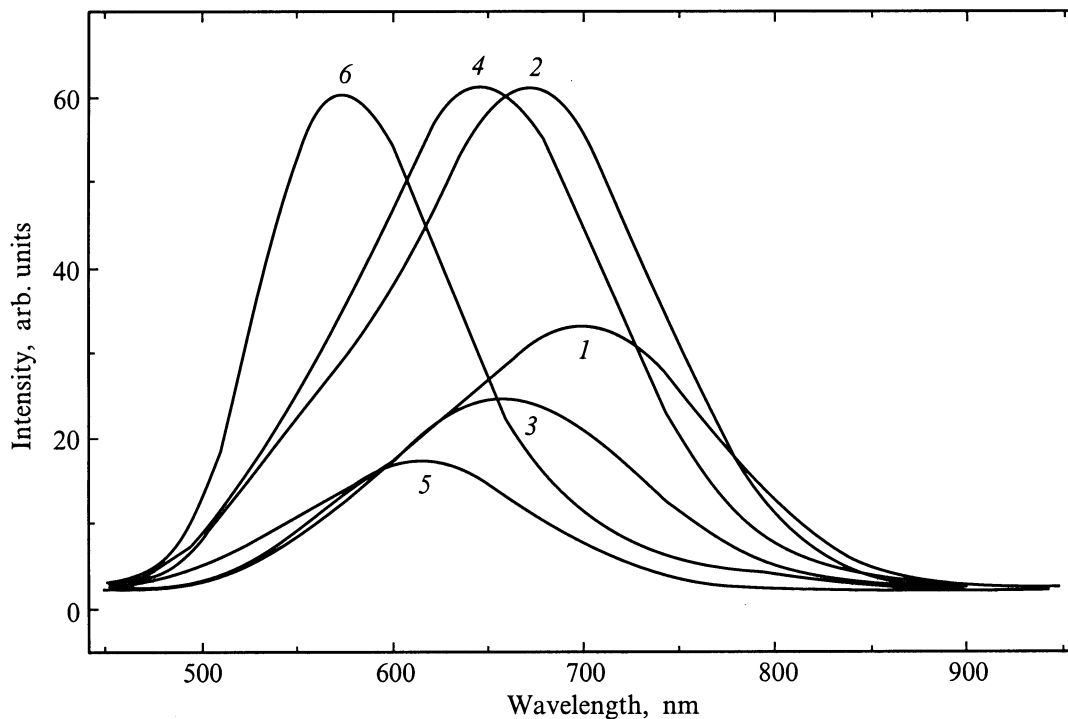
Несмотря на интенсивные исследования оптических свойств ПК, адекватная модель его ФЛ до сих пор не построена. Согласно принятым представлениям, поглощение возбуждающего света происходит в основном в объеме микроструктур, составляющих ПК, но в спектр излучательной рекомбинации вносит вклад и окисленный приповерхностный слой [1–3]. С технологической точки зрения важнейшим фактором является старение образца ПК при его хранении на воздухе (см. работу [4] и ссылки в ней). Существенным моментом, ограничивающим приложения ПК, является его высокая поверхностная чувствительность, одним из проявлений которой является сильное изменение спектров ФЛ при старении образца. Определение вклада приповерхностных состояний в релаксацию энергии фотовозбужденных носителей дает возможность прояснить механизм релаксации фотоносителей в ПК. Для этого исследуется эволюция ФЛ при изменении состава приповерхностного слоя. Согласно [5], старение определяется увеличением содержания кислорода в приповерхностном слое ПК. Непосредственно после анодирования поверхность ПК чрезвычайно активна, мы установили, что нескольких десятков секунд экспозиции на воздухе достаточно для ее сильного изменения. Контролировать состояние образца на начальном этапе сложно, и при изучении деградации стационарной ФЛ ПК за исходный обычно принимают частично окисленный образец. Даже в тех случаях, когда образец после изготовления помещают в вакуум, он обычно находится в контакте с воздухом до нескольких минут. Отличием нашей работы являются особые меры, при-

нятые для минимизации контакта образца ПК с воздухом перед первыми измерениями спектра ФЛ при 77 и 300 K.

## 1. Экспериментальная техника

Образцы изготавливались методом анодного травления поверхности кремния *n*-типа ( $\rho = 100 \Omega/\text{cm}$ ), обычно использовался водно-спиртовой раствор плавиковой кислоты. Параметры процесса были следующими: относительные концентрации компонент электролита  $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{HF}$  (48%) составляли 1:2:1, травление продолжалось 30 минут при плотности тока  $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , поверхность образца освещалась криптоновой лампой накаливания. Как указывалось выше, были приняты меры для исключения контакта образца с воздухом до первого измерения спектра излучения. После анодирования и промывки образец, покрытый слоем воды, помещался в вакуумную камеру, которая быстро откачивалась до  $2 \cdot 10^{-7} \text{ Torr}$ . Такая вакуумная сушка предотвращает окисление поверхности ПК вплоть до момента, когда в камеру напускается воздух. В другом случае образец после промывки сушился в потоке теплового азота и погружался в жидкий азот. Это также предохраняет ПК от окисления и позволяет сохранить спектр ФЛ неизменным в течение нескольких часов.

Исследование ФЛ производилось на двух установках. В первой источником возбуждения являлся лазер на молекулярном азоте ЛГИ-21 с длиной волны излучения 337 nm и длительностью импульсов около 5 ns, что позволяло регистрировать спектры ФЛ с временным разреше-



**Рис. 1.** Спектры ФЛ ПК, помещенного в вакуум, зарегистрированные в непрерывном режиме: образец, не имевший контакта с воздухом,  $T = 300$  (1) и  $80$  (2) К; образец, экспонированный 20 часов на воздухе,  $T = 300$  (3) и  $80$  (4) К; образец, экспонированный 3 месяца на воздухе,  $T = 300$  (5) и  $80$  К (6). Пары спектров 1–2, 3–4 и 5–6 нормированы.

нием и исследовать кинетику затухания ФЛ. Максимальный уровень возбуждения в пике импульса составлял  $5 \text{ kW/cm}^2$  при средней мощности лазера не более  $1 \text{ mW}$ . На второй установке с непрерывным фотовозбуждением измерялись спектры ФЛ и спектры возбуждения ФЛ в высоком вакууме при  $80$  и  $300$  К и на воздухе. При импульсном возбуждении регистрировались два типа спектров ФЛ: наносекундный (интервал до  $2 \text{ ns}$  от максимума лазерного импульса) и микросекундный (интервал до  $1 \text{ mks}$ ), в непрерывном режиме ФЛ возбуждалась излучением в области  $340 \text{ nm}$ .

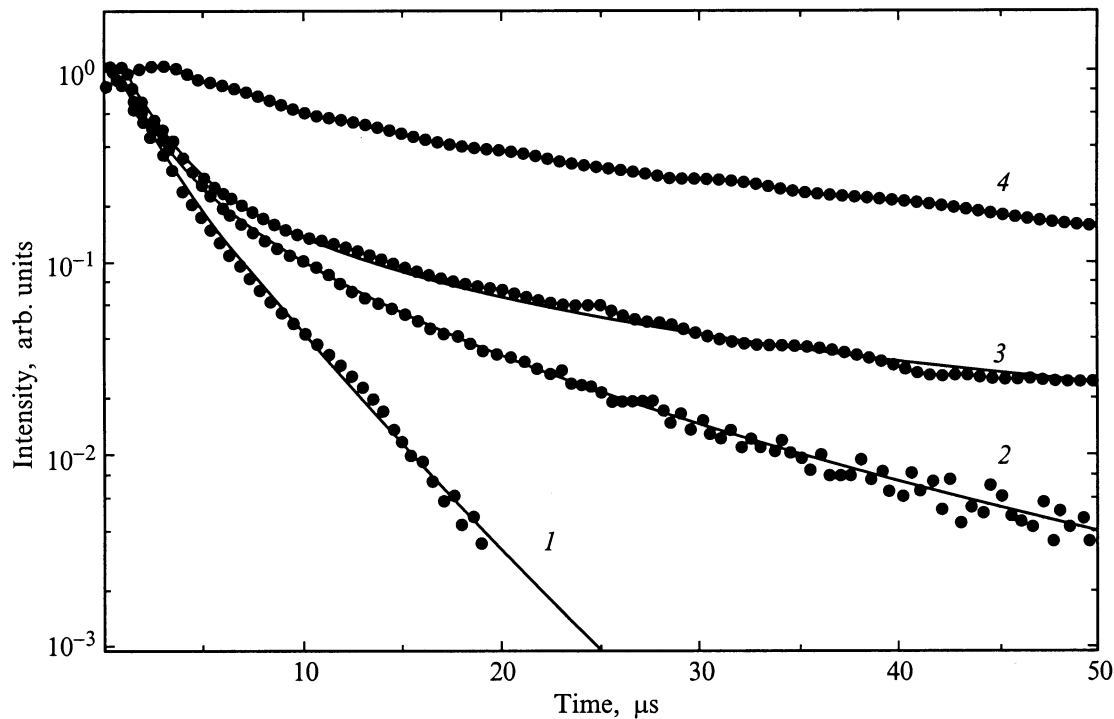
## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

При непрерывном режиме возбуждения и регистрации в спектре ФЛ "свежего" образца ПК, не имевшего контакта с воздухом и помещенного в вакуум, при  $300$  К наблюдаются основная полоса с максимумом  $700 \text{ nm}$  и слабая полоса  $570 \text{ nm}$ , имеющие гауссовскую форму (рис. 1). ФЛ ПК в области  $500\text{--}800 \text{ nm}$  обычно приписывают неоднородно уширенному излучению нанокристаллитов и нанонитей, которое определяется квантоворазмерным эффектом [6–9]. На рис. 1 видно, что по мере старения ПК на воздухе максимум основной полосы сдвигается в коротковолновую сторону. Яркость ФЛ при старении ПК увеличивается, охлаждение от  $300$  до  $80$  К также приводит к усилению ФЛ и коротковолновому сдвигу ее максимума. Дополнительные исследо-

вания показали, что слабая полоса  $570 \text{ nm}$  наблюдается лишь в образцах, полученных анодированием в этанолсодержащем электролите, при анодировании кремния в водном растворе HF (1 : 1) эта полоса отсутствует. Таким образом, полосу  $570 \text{ nm}$  можно отнести к присутствующим на поверхности ПК органическим комплексам.

Коротковолновый сдвиг основной полосы ФЛ при старении ПК естественно связать с уменьшением среднего размера нанокристаллитов и нанонитей по мере их окисления [10], но в этом случае следовало бы ожидать соответствующего изменения формы спектра возбуждения ФЛ (формы края поглощения). В нашем эксперименте такое изменение наблюдалось, но лишь у образцов, хранившихся на воздухе более месяца (им на рис. 1 соответствуют кривые 5 и 6). Мы считаем, что коротковолновый сдвиг на ранней стадии старения определяется изменениями условий релаксации носителей, в частности подавлением их туннелирования из меньших нанокристаллитов и нанонитей в большие. В процессе старения, в первую очередь, окисляются поверхностные аморфные слои кремния, что не влияет на размеры кристаллических наноэлементов, но может эффективно уменьшить прозрачность разделяющих их барьеров.

Переходу фотоносителей из одного наноэлемента в другой препятствует и понижение температуры, что также сдвигает спектр в коротковолновую сторону. Повышение степени локализации фотоносителей увеличивает время безызлучательной релаксации, в результате чего и старение, и понижение температуры усиливают ФЛ



**Рис. 2.** Кинетика затухания ФЛ ПК на длине волны 650 нм: образец до контакта с воздухом (1) и после экспонирования на воздухе в течение 5 (2), 40 минут (3) и 5 дней (4); сплошным линиям соответствуют времена затухания  $\tau$ , равные 2.7, 3.2, 11 и 35  $\mu\text{s}$  соответственно.

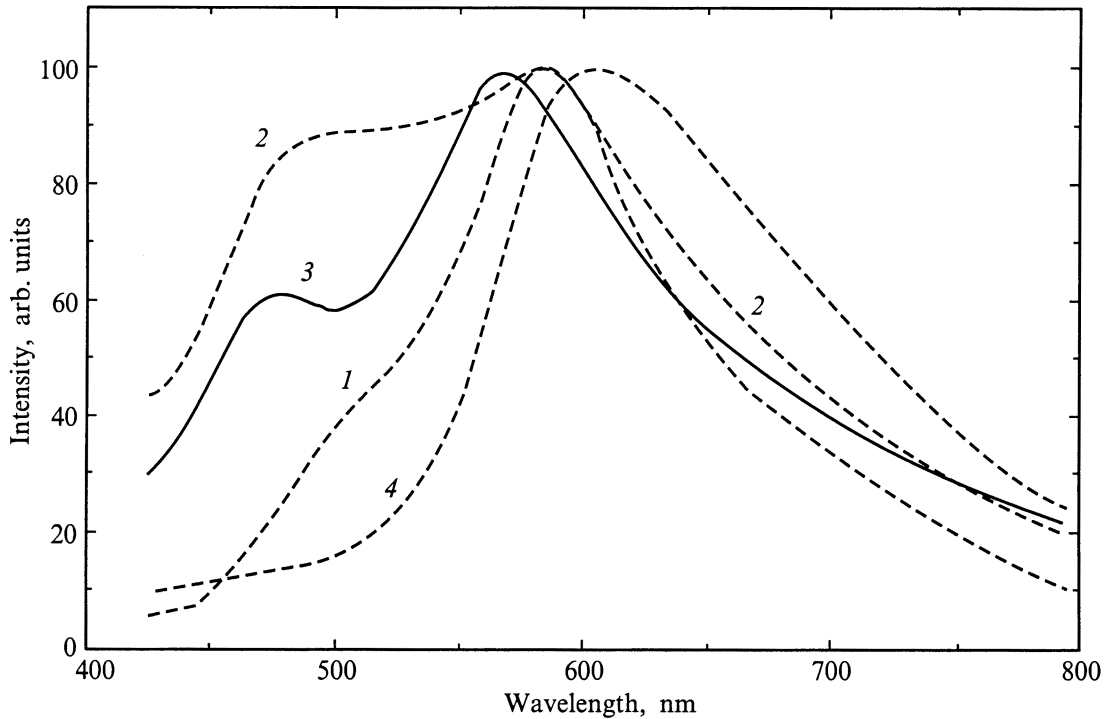
ПК. Характерной иллюстрацией того, как меняется динамика фотоносителей в процессе старения образца, являются измерения кинетики ФЛ ПК на фиксированной длине волны. На рис. 2 видно, что после экспозиции на воздухе в течение пяти дней время затухания ФЛ  $\tau$  на длине волны 650 нм увеличивается на порядок, поскольку по мере окисления образца ФЛ сдвигается в коротковолновую область и в ФЛ сильно окисленного образца область 650 нм соответствует длинноволновому крылу полосы излучения нанозаполнителей. На всех стадиях старения кинетика длинноволнового излучения ПК описывается расширенной экспоненциальной функцией  $(t/\tau)^{\beta-1} \exp[-(t/\tau)^\beta]$  [11] с  $\tau$  от единиц до десятков  $\mu\text{s}$  и значениями  $\beta$  от 0.6 до 0.8, характерными для излучения системы связанных между собой нанозаполнителей, обладающих размерной дисперсией.

В работе [11] "медленное" длинноволновое излучение ПК отнесено к поверхностным состояниям нанокристаллитов, этим же состояниям приписывается и урбаховский хвост поглощения в запрещенной зоне. Однако есть основания считать, что экспоненциальный хвост плотности электронных состояний связан не с поверхностью, а с размерным распределением кристаллитов [12]. В этом случае "медленную" полосу естественно связать с рекомбинацией носителей в объеме нанокристаллитов различного размера.

Полоса 470 нм с временем затухания  $\tau < 0.5 \mu\text{s}$  слаба в спектре ФЛ с временным разрешением "свежего" образца, не имевшего контакта с воздухом, но быстро

усиливается по мере окисления ПК (рис. 3). Эту полосу следует отнести к дефектам в оксидном слое  $\text{SiO}_x$ , возникающем даже при кратковременной экспозиции образца на воздухе. Связь коротковолновой ФЛ со слоем  $\text{SiO}_x$  ( $x = 1.4-1.6$ ) предполагалась в ряде работ [13]. Вследствие малого времени затухания этой полосы по сравнению с длинноволновым излучением, полоса 470 нм интенсивна лишь в ФЛ с временным разрешением (рис. 3), но почти не проявляется в спектрах с непрерывной регистрацией. При 300 К эта полоса затухает настолько быстро, что слабо проявляется даже в микросекундном спектре ФЛ с временным разрешением.

Максимум наносекундного спектра ФЛ ПК находится в области 550–600 нм (рис. 3). Погружение образца в жидкий азот предотвращает развитие длинноволнового хвоста "медленного" излучения, сильно проявляющегося в микросекундном спектре при  $T = 300 \text{ K}$  (рис. 3). Погружение в жидкий азот приводит к подавлению прыжковой миграции фотоносителей, но это не простое следствие понижения температуры, поскольку охлаждение ПК в вакууме до 80 К не меняет существенно спектральный состав его ФЛ. По-видимому, важную роль играет адсорбция молекул азота, влияющая на миграцию через изменение скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации фотоносителей. Мы установили, что адсорбционные процессы не влияют заметно на ФЛ нанозаполнителей ПК в сильно окисленных образцах ПК, экспонированных на воздухе в течение месяцев. Причина различия, по-видимому, заключается в следующем.



**Рис. 3.** Нормированные спектры ФЛ ПК с временным разрешением. Нано- и микросекундные спектры при  $T = 77$  К образца, не имевшего контакта с воздухом (1); тот же образец, экспонированный на воздухе 5 дней: нано- и микросекундные спектры при  $T = 77$  К (2), нано- и микросекундные спектры при  $T = 300$  К (соответственно 3 и 4).

Адсорбция приводит к изменению приповерхностного электрического поля, которое влияет на излучение наноэлементов тем слабее, чем толще оксидный слой, разделяющий наноэлементы кремния и адсорбированный азот. Гашение "медленной" ФЛ наблюдалось ранее при погружении пассивированных водородом свободных наночастиц кремния и ПК в метанол [14]. Второй причиной возникновения электрических полей может быть пространственное разделение фотоносителей в оптически возбужденном ПК, благодаря которому возникает фотоэдс.

Наша интерпретация спектра ФЛ ПК согласуется и с выводом [15] о том, что при окислении ПК в воде и на воздухе нанокристаллиты изолируются от центров безызлучательной релаксации.

Итак, в работе показано, что при минимизации контакта образца ПК с воздухом в его ФЛ даже в наносекундном интервале наблюдается лишь полоса излучения из объема наноэлементов ПК. Пребывание образца на воздухе в течение нескольких десятков секунд сильно меняет его ФЛ вследствие изменений в приповерхностном слое и ограничения миграции носителей между наноэлементами ПК.

## Список литературы

- [1] G.G. Qin, I.Q. Jia. *Solid State Commun.* **86**, 559 (1993).
- [2] R. Laiho, A. Pavlov, O. Hovi, T. Tsuboi. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 275 (1993).
- [3] H.D. Fuchs, M. Stutzman, M.S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breitchwerdt, P. Deak, M. Cardona. *Phys. Rev.* **B48**, 8172 (1993).
- [4] Н.Е. Корсунская, Т.В. Торчинская, Б.Р. Джумаев, Л.Ю. Хоменкова, Б.М. Булах. *ФТП* **31**, 908 (1997).
- [5] A. Bsiesy, J.C. Vial, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, A. Wasiela, A. Halimaoui, G. Bomchil. *Surf. Sci.* **254**, 195 (1991).
- [6] S. Guha, G. Hendershot, D. Peeples, P. Steiner, F. Kozlowski, W. Lang. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 613 (1994).
- [7] K. Ito, S. Ohyama, Y. Uehara, S. Ushiroda. *Surf. Sci.* **363**, 423 (1996).
- [8] A.G. Cullis, L.T. Canham. *Nature* **333**, 6342, 335 (1991).
- [9] G.D. Sanders, Yia-Chung Chang. *Phys. Rev.* **B45**, 9202 (1992).
- [10] B. Bessais, H. Ezzaouia, H. Elhouichet, M. Oueslati, R. Bennaceur. *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 1815 (1996).
- [11] Y. Kanemitsu, T. Ogawa. *Surf. Rev. Lett.* **3**, 1163 (1996).
- [12] N.P. Kovalenko, I.K. Doycho, S.A. Geveliyuk, V.A. Vorobyeva, Ya.O. Roizin. *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, 4783 (1999).
- [13] R. Laiho, A. Pavlov, T. Tsuboi, J. Lumin **57**, 89 (1995); S.M. Prokes. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3244 (1993); L. Tsybeskov, Ju. V. Vandyshev, P.M. Fauchet. *Phys. Rev.* **B49**, 7821 (1994); A. Kux, D. Kovalev, F. Koch. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 49 (1995).
- [14] A.A. Seraphin, S.-T. Ngiam, K.D. Kolenbrander. *J. Appl. Phys.* **80**, 6429 (1996); J.M. Rehm, G.L. McClendon, L. Tsybeskov, P.M. Fauchet. *Phys. Lett.* **66**, 3669 (1995).
- [15] D.R. Tallant, M.J. Kelly, T.R. Guilinger, L. Simpson. *J. Appl. Phys.* **80**, 7009 (1996).