

АНОМАЛЬНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Б.М.Костишко¹⁾, Л.И.Гончар

Ульяновский государственный университет

432700 Ульяновск, Россия

Поступила в редакцию 7 августа 1997 г.

Исследовано изменение фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния (por-Si) n -типа проводимости под действием ультрафиолетового лазерного облучения в присутствии внешнего электрического поля. Обнаружен полевой эффект, заключающийся в существенном изменении интегральной интенсивности ФЛ при включении или отключении поля. При превышении критического значения напряженности E изменение ФЛ приобретает аномальный характер – переменный сигнал пилообразного вида. Предложена кинетическая модель, объясняющая экспериментальные результаты изменением концентрации нейтральных акцепторных и донорных поверхностных состояний, образованных адсорбированными на поверхности пор атомами водорода, кислорода и фтора.

PACS: 78.55-m, 78.60.-b

Открытие Кэнхэмом [1] фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния (por-Si) в видимой области спектра вызвало к нему большой интерес как к перспективному материалу оптоэлектроники. И хотя исследования показали, что его практическое применение в качестве светоизлучающих элементов [2] сдерживается из-за неустойчивости его оптических свойств [3], количество работ, посвященных изучению механизма ФЛ пористого кремния стремительно возрастает. Общепринятой теории, описывающей механизм фото- и электролюминесценции пористого кремния, до сих пор не существует. Наиболее полной в теоретическом плане и подтвержденной экспериментальными результатами в настоящее время можно считать модель экситонной аннигиляции на поверхностных состояниях квантоворазмерных структур [4,5].

Как известно [6], излучательная аннигиляция экситонов происходит на нейтральных поверхностных состояниях, количеством которых можно управлять при помощи электрического поля. В связи с этим данная работа посвящена исследованию изменения в процессе лазерного облучения фотолюминесценции пористого кремния во внешнем электрическом поле.

Исходным материалом для образцов por-Si служили легированные фосфором пластины кремния с ориентацией (100) и удельным электрическим сопротивлением $\rho = 2.4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ($N_a = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Пористый кремний формировался по стандартной технологии в процессе электрохимического травления в электролите, состоящем из 48%-ной плавиковой кислоты (HF) и этилового спирта в соотношении 1:1. Время электрохимического травления составляло 40 мин при плотности тока $20 \text{ мА}/\text{см}^2$. Каждый свежеприготовленный образец подвергался предварительному контролю величины начальной интенсивности ФЛ и ее однородности по поверхности. Облучение por-Si производилось He-Cd-лазером ЛГН-409 ($\lambda = 325 \text{ нм}$, $P = 20 \text{ мВт}/\text{см}^2$) в электрическом поле (с напряженностью до $2 \cdot 10^4 \text{ в}/\text{см}$) плоского конденсатора с расстоянием между электродами 1.5

¹⁾ e-mail: Kost@ftf.univ.simbirsk.su

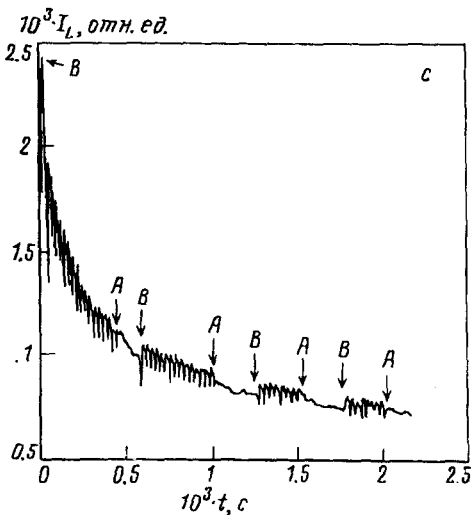
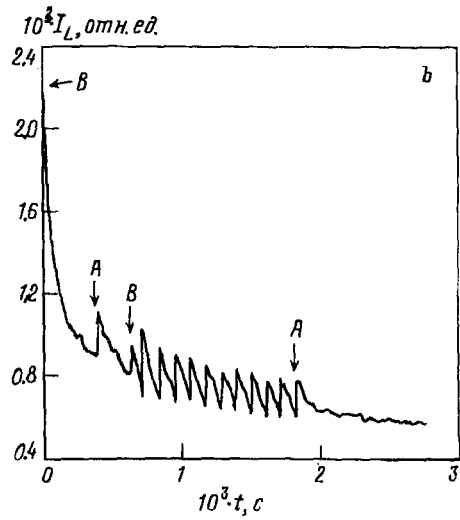
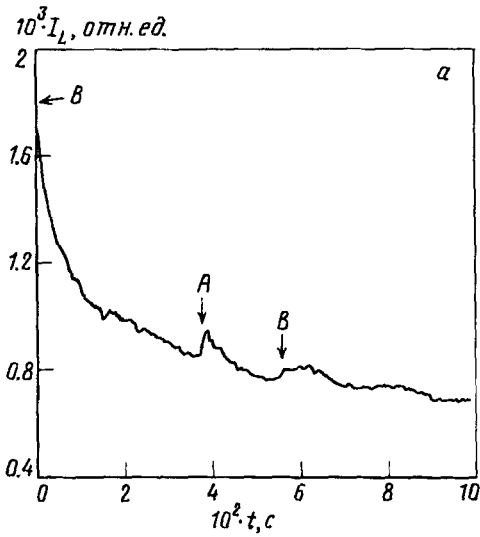
мм. В качестве верхней обкладки конденсатора, через которую осуществлялся контроль величины интегральной интенсивности ФЛ, использовалась кварцевая пластина с пленкой In_2O_3 . Слой оксида индия толщиной 0.6 мкм формировался термическим испарением металлического индия (чистотой 99.999%) с резистивно нагреваемого испарителя в атмосфере кислорода. Для улучшения адгезионных свойств и прозрачности пленка подвергалась дополнительному термическому окислению. В результате кварцевая пластина с проводящим слоем In_2O_3 на используемой длине волны имела прозрачность $T = 60\%$.

Лазерное облучение поверхности por-Si начиналось одновременно с включением электрического поля. Вектор напряженности E был ориентирован перпендикулярно поверхности и направлен от исследуемого образца. В процессе облучения в определенные моменты времени поле выключалось и затем снова включалось. Моменты изменения напряженности электрического поля указаны на рисунке символами A и B . В результате было получено изменение величины интегральной интенсивности ФЛ I_L как функции времени лазерного воздействия при наличии или отсутствии внешнего электрического поля.

Исследования показали, что полевой эффект начинает проявляться при достижении напряженности электрического поля $E \approx 8 \cdot 10^3$ В/см. Облучение por-Si при такой напряженности в течение нескольких минут и последующее отключение поля приводило к резкому изменению интегральной интенсивности ФЛ I_L (см. рисунок a). Причём характер изменения интенсивности, то есть ее возрастание или уменьшение, зависело от большого количества факторов – времени и условий хранения образца, расположения исследуемого участка на поверхности, мощности лазерного облучения, напряженности поля и, наконец, времени, прошедшего с момента начала облучения до момента выключения поля. Вклад каждого из перечисленных факторов является предметом будущих исследований. На рисунке a представлен наиболее типичный случай, когда выключение поля приводило к возгоранию ФЛ. В дальнейшем $I_L(t)$ имел обычный деградационный вид, характерный для лазерной обработки [7,8].

Облучение образца в присутствии полей свыше $1.2 \cdot 10^4$ В/см приводило к появлению в зависимости $I_L(t)$ переменной составляющей пилообразного вида (см. рисунок b). Причём период переменного сигнала зависел только от напряженности поля и имел значения $T = 110 \pm 7$ с при $E = 12$ кВ/см, $T = 30 \pm 3$ с при $E = 16$ кВ/см (см. рисунок c), $T = 26 \pm 3$ с при $E = 18$ кВ/см. Как видно, возрастание напряженности поля привело к уменьшению величины T . Характерное время спада τ переменной составляющей зависело также и от времени лазерного облучения. Так, для $E = 12$ кВ/см τ увеличивалось в два раза за десять периодов генерации.

Для объяснения экспериментальных данных предложена модель, учитывающая адсорбционно-десорбционные процессы, а также электронный обмен в системе адатомы – подложка. Атомы водорода, кислорода и фтора, адсорбированные на поверхности por-Si , могут быть акцепторами и/или донорами. В результате, на поверхности часть доноров (N_D^0) и акцепторов (N_A^0) находится в нейтральном состоянии, образуя с решеткой "слабую" связь, а другая часть (N_D^+ , N_A^-) ионизована и "сильно" связана с поверхностью. Соотношение между концентрациями нейтральных и заряженных фаз определяется их временами жизни, зависящими от скоростей перезарядки, которые в свою очередь являются функциями положения квазиуровней Ферми [6]. Введение квазиуровней



Зависимость интегральной интенсивности фотолуминесценции пористого кремния n -типа от времени лазерного облучения в присутствии электрического поля напряженностью: $a - 8 \times 10^3$ В/см; $b -$ напряженностью $12 \cdot 10^4$ В/см; $c -$ напряженностью $16 \cdot 10^3$ В/см. Символами A отмечены моменты выключения, а $B -$ моменты включения электрического поля

вызвано тем, что изменение состояния поверхности рассматривается в процессе лазерного облучения.

Таким образом, изменение концентрации адатомов с учетом процессов электронного обмена можно определить из системы кинетических уравнений:

$$\begin{aligned}
 dN_D^0/dt &= -N_D^0/\tau_D - N_D^0/\tau_D^0 + N_D^+/ \tau_D^+, \\
 dN_D^+/dt &= N_D^0/\tau_D^0 - N_D^+/\tau_D^+, \\
 dN_A^0/dt &= -N_A^0/\tau_A - N_A^0/\tau_A^0 + N_A^-/\tau_A^-, \\
 dN_A^-/dt &= N_A^0/\tau_A^0 - N_A^-/\tau_A^-,
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

где τ_D, τ_A – времена жизни нейтральных адатомов, зависящие от скорости их десорбции (по аналогии с [6] считается, что десорбировать могут только частицы, слабо связанные с решеткой); τ_D^0, τ_A^0 – времена жизни адсорбированных атомов в нейтральном состоянии, учитывающие их ионизацию; τ_D^+, τ_A^- – времена жизни ионизованных поверхностных состояний, характеризующие вероятность захвата подвижных носителей заряда.

Система уравнений (1) является логическим продолжением кинетической модели эволюции ФЛ при ультрафиолетовой и электронной обработке пористого кремния [8,9]. В ней не учитываются процессы адсорбции, что позволяет, считая времена жизни константами, изменяющими свое значение скачкообразно только в момент включения или выключения поля, получить ее аналитическое решение:

$$\begin{aligned} N_D^0 &= C_{D1}^0 \exp(-\lambda_1 l) + C_{D2}^0 \exp(-\lambda_2 l), \\ N_D^+ &= C_{D1}^+ \exp(-\lambda_1 l) + C_{D2}^+ \exp(-\lambda_2 l), \\ N_A^0 &= C_{A1}^0 \exp(-q_1 l) + C_{A2}^0 \exp(-q_1 l), \\ N_A^- &= C_{A1}^- \exp(-q_1 l) + C_{A2}^- \exp(-q_1 l), \end{aligned} \quad (2)$$

где преэкспоненциальные константы являются функциями начальных концентраций каждой рассматриваемой компоненты, а также времен их жизни показатели экспонент зависят только от времен жизни.

С учетом модели излучательной аннигиляции экситонов в системе доноров и акцепторов, интенсивность фотolumинесценции можно записать в следующем виде:

$$I_L = A_{ex} n_{ex} (\beta_D N_D^0 + \beta_A N_A^0), \quad (3)$$

где n_{ex} – концентрация экситонов; β_D, β_A – вероятность их излучательной аннигиляции на нейтральных состояниях доноров и акцепторов; A_{ex} – размерная константа.

Исходя из экспериментальных данных, можно сделать вывод о том, что облучение поверхности пор-Si *n*-типа светом с длиной волны 325 нм приводит к накоплению вблизи поверхности отрицательного объемного заряда. Эффект оптического заряжения пористого кремния ранее уже наблюдался Петровым [10]. Следовательно, лазерное облучение и наличие электрического поля, вектор напряженности которого направлен от поверхности пор-Si, приводят к искривлению зон вниз. При значительных величинах E в этом случае начинают выполняться следующие соотношения между временами жизни:

$$\tau_D^0 \gg \tau_D^+, \quad \tau_A^0 \ll \tau_A^-. \quad (4)$$

После выключения поля величина поверхностного потенциала уменьшается и знаки неравенства в (4) изменяются на противоположные. Используя эти предположения, можно определить условия, необходимые для того, чтобы включение или выключение поля приводило к наблюдаемому в экспериментах изменению интенсивности ФЛ. Так, например, для случая, изображенного на рисунке а, условие возрастания I_L в момент выключения поля выглядит следующим образом:

$$\beta_D N_D^0(l_0) / \beta_A N_A^0(l_0) < \tau_D^0 / \tau_A^-, \quad (5)$$

где τ_D^0 и τ_A^- – установившиеся времена жизни после момента выключения поля t_0 . Как видно, для возгорания ФЛ *por-Si* необходимо, чтобы скорость увеличения концентрации нейтральных акцепторных уровней превышала скорость ионизации донорных состояний.

Появление на деградационных кривых переменного сигнала объясняется тем, что фотостимулированное зарядение поверхности пористого кремния и внешнее электрическое поле приводят к накоплению критического значения электрического заряда, сопровождающегося относительно медленным гашением ФЛ. Последующее образование каналов стока и быстрое уменьшение поверхностного заряда приводят к выпрямлению зон и скачкообразному возрастанию интенсивности ФЛ. Но если внешние условия не изменились, то есть лазерное облучение продолжается и присутствует электрическое поле, весь процесс повторяется (рисунок *b* и *c*). Очевидно, что в этом случае период колебаний интенсивности ФЛ должен зависеть только от величины поля, структуры поверхности и мощности лазерного излучения, что подтверждается экспериментальными результатами.

Таким образом, в работе проведены исследования эволюции фотолуминесценции пористого кремния при лазерном облучении в электрическом поле. Обнаружено, что в полях, превышающих $8 \cdot 10^3$ В/см, включение или выключение электрического поля приводит к скачкообразному изменению интенсивности ФЛ. При более значительных напряженностях $E \geq 1.2 \cdot 10^4$ В/см интегральная интенсивность становится переменной функцией времени облучения, причем период ее колебаний уменьшается с возрастанием величины E . Для объяснения обнаруженного эффекта предложена модель, которая в рамках излучательной аннигиляции экситонов, описывает изменение I_L за счет адсорбционно-десорбционных процессов и электронного обмена в системе донорных и акцепторных поверхностных состояний.

Работа финансировалась грантами "Конверсия и высокие технологии" и "Фундаментальные исследования в области высоких технологий".

-
1. L.T.Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
 2. И.Н.Сорокин, С.А.Гаврилов, Н.Ф.Гревцева, *Электронная промышленность* **29**, 72 (1995).
 3. V.Grivickas, J.Kolenda, A.Bernussi et al., *Brazilian Journal of Physics* **24**, 349 (1994).
 4. G.D.Sanders, and Yia-Chung, *Phys. Rev.* **B45**, 9202 (1992).
 5. П.К.Кашкаров, Е.А.Константинова, В.Ю.Тимошенко, *ФТП* **30**, 1479 (1996).
 6. Ф.Ф.Волькенштейн, *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции*, М.: Наука, 1987.
 7. I.M.Chang, G.S.Chuo, D.C.Chang et al., *J. Appl. Phys.* **77**, 5365 (1995).
 8. Б.М.Костишко, А.М.Орлов, Т.Г.Емельянова, *Письма в ЖТФ* **22**, 68 (1996).
 9. Б.М.Костишко, А.М.Орлов, Т.Г.Емельянова, *Изв. РАН, Неорганические материалы*, **32**, 1432 (1996).
 10. А.В.Петров, А.Г.Петрухин, *ФТП* **28**, 82 (1994).