

УДК 539.216

## ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЛАЗМЕННОЙ СТРУЕЙ НА ЕГО ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В. И. Беклемишев<sup>1</sup>, А. И. Белогорохов<sup>2</sup>, Т. Н. Заварицкая, В. А. Караванский<sup>3</sup>,  
В. М. Масловский<sup>1</sup>, Н. Н. Мельник, Г. Я. Павлов<sup>2</sup>, В. В. Подзоров

*Исследовано влияние обработки пористого кремния (ПК) электродуговой плазменной струей (ЭДПС) на его спектры ИК поглощения и фотолюминесценции (ФЛ). Исследование спектров ИК поглощения ПК показало, что обработка ЭДПС приводит к уменьшению более чем на порядок концентрации связей  $Si-H_n$ ,  $C-H_n$ , ( $n = 1, 2, 3$ ) и увеличению на такую же величину числа связей  $Si-O_x$  на поверхности обработанных образцов. Эти изменения состояния поверхности привели к уменьшению интенсивности линии ФЛ в 2 – 3 раза и сдвигу максимума полосы в длинноволновую область спектра, от 665 нм к 700 нм. Этот результат показывает, что изменения в спектре ФЛ были вызваны заменой связей  $Si-H_n$  на связи  $Si-O_x$ , произошедшей в процессе ЭДПС обработки. В работе анализируется влияние параметров плазменного разряда на характеристики ФЛ, а также обсуждается механизм излучения пористого кремния.*

Фотолюминесценция (ФЛ) пористого кремния приписывается образованию в образце кремниевых квантовых проволок с пассивированной поверхностью, хотя вопрос о

<sup>1</sup> Зеленоградский исследовательский институт физических проблем.

<sup>2</sup> Центр анализа вещества, Москва.

<sup>3</sup> Институт общей физики РАН.

механизме ФЛ все еще остается спорным [1]. Ранее была неоднократно показана исключительная роль водорода в процессах излучения ПК. В частности, предполагается, что водород пассивирует "оборванные связи" на поверхности пористого кремния, уменьшая при этом безызлучательную рекомбинацию [2]. Некоторые результаты показывают красное смещение линии ФЛ и значительное падение ее интенсивности при удалении водорода с поверхности образца, что сходно с поведением аморфного  $Si:H$  [1]. При больших температурах ( $900^\circ C$ ) кислород также может пассивировать поверхностные "оборванные связи" [2]. Однако вплоть до настоящего времени не существует полной теории и убедительного эксперимента, решающих проблему механизма ФЛ ПК. Так называемая "сухая обработка" ПК (очистка, окисление, отжиг и пассивация) широко применяется для изменения люминесцентных свойств образцов. Многообещающей методикой, относящейся к этому же классу процессов, является обработка поверхности образцов в электродуговой плазменной струе (ЭДПС) [3, 4]. Гидродинамически непрерывная, высокоэнтальпийная ( $> 10^4$  Дж/г) и относительно низкотемпературная ( $< 10^4$  К) плазменная струя воздействует на поверхность образца короткое время (от 0,01 до 0,1 сек). При этом образец находится в обычных атмосферных условиях (специальная откачка не производится). Высокая скорость потока плазмы (100 м/сек) в сочетании с высокой плотностью потока тепла ( $> 10^3$  Вт/см<sup>2</sup>) и плотностью потока химически активных и возбужденных частиц ( $> 10^{18}$  см<sup>-2</sup>сек<sup>-1</sup>) на границе плазма - поверхность вызывают значительную модификацию поверхности образца.

Целью этой работы было исследовать и проанализировать влияние обработки ЭДПС на состояние поверхности ПК и на его спектры фотолюминесценции.

Образцы ПК были приготовлены анодным травлением кристаллических подложек  $p-Si(111)$  (10 Ом · см) в двухкамерной электрохимической ячейке с платиновыми электродами. Процедура травления подложек  $Si$  проводилась в плавиковой кислоте  $HF$  (49%) (в этаноловом растворе 1:1), в темноте при подаче постоянного напряжения на электроды ячейки (60 мА, 1 мин). После травления образцы высушивались в воздушной струе. Толщины полученных слоев ПК варьировались в пределах 2 - 4 мкм. Плазменная обработка образцов ПК выполнялась в  $Ar$ /воздушной дуге модифицированного прибора АРЖТ-100М. Плазменный поток создавался двуструйным плазматроном при атмосферном давлении ( $U = 80$  В,  $I = 70$  А,  $G_{Ar} = 3$  л/мин). Температура поверхности образца во время воздействия регулировалась поперечной скоростью движения образца в области разряда, которая составляла 1 м/сек. Типичное значение температуры на поверхности подложки кремния для указанных условий не превышало 400 К [3]. Полная

доза воздействия определялась числом соударений плазменной струи с поверхностью образца, которое варьировалось от 1 до 180.

Спектры ФЛ и комбинационного рассеяния света (КРС) полученных образцов возбуждались линией излучения  $Ar^+$  ионного лазера 488 нм. Рассеянный свет анализировался двойным монохроматором U-1000 с системой микронастройки на образец. Диаметр лазерного луча и плотность падающей мощности во время измерений составляли 50 мкм и 100 Вт/см<sup>2</sup> соответственно.

Для исследования спектров ИК поглощения использовался спектрометр Bruker IFS-113v с разрешением не хуже 0,5 см<sup>-1</sup> в диапазоне волновых чисел 20 – 15000 см<sup>-1</sup>. Спектр ИК поглощения подложки кремния вычитался из всех спектров образцов для устранения влияния двухфотонного поглощения подложки.

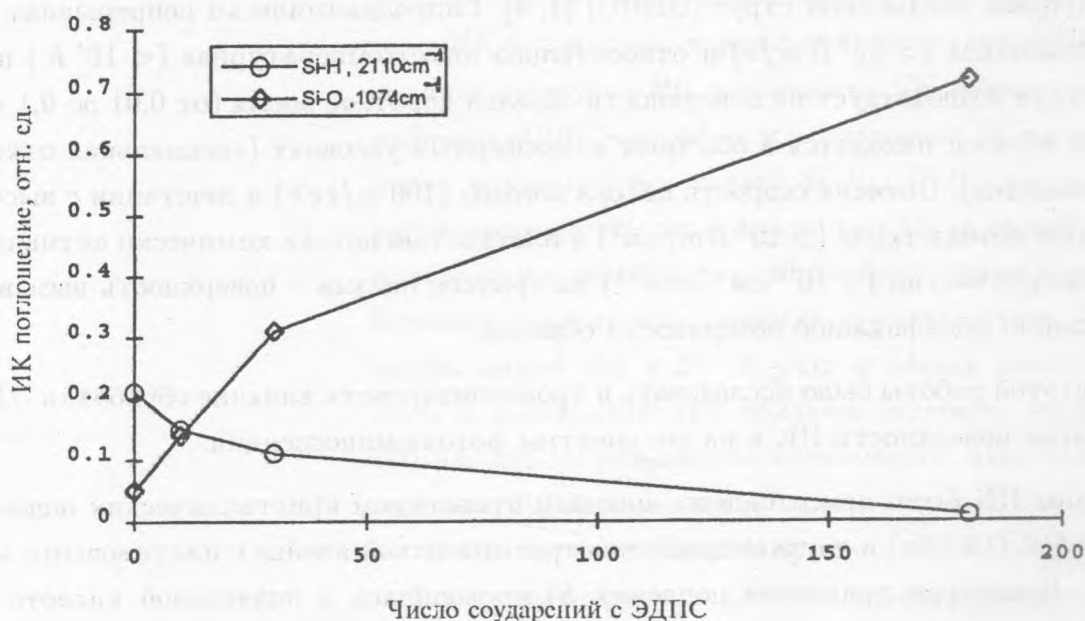


Рис. 1. ИК поглощение образцов ПК после обработки в ЭДПС.

Спектры ИК поглощения в области колебательных мод связей  $Si-O_x$  (полоса в районе 1074 см<sup>-1</sup>) и  $Si-H_2$  (полоса с максимумом при 2110 см<sup>-1</sup>) для образцов после обработки ЭДПС показаны на рис. 1. Полоса с максимумом в районе 2086 см<sup>-1</sup> в спектре ИК поглощения приписывается колебаниям связи  $Si-H$ , в области 2110 см<sup>-1</sup> – колебаниям связи  $Si-H_2$  и в области 2136 см<sup>-1</sup> –  $Si-H_3$  связи. Эти связи играют исключительно важную роль в пассивации поверхности квантовых проволок кремния [1]. Данные по

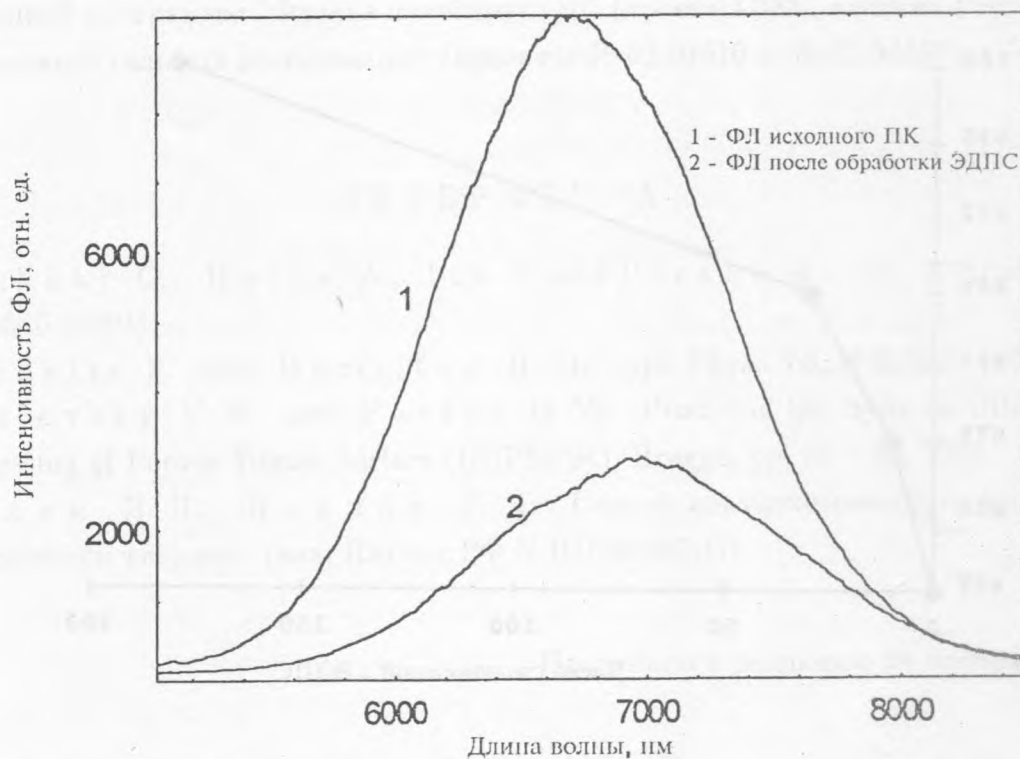


Рис. 2. Типичные изменения в спектрах ФЛ после обработки в ЭДПС.

ИК поглощению показывают, что обработка образцов ПК в  $Ar$ /воздушной плазменной струе приводит к адсорбции кислорода на поверхность и уменьшает концентрацию связей  $Si-H_2$ . Органические связи  $C-H_n$ , связи  $Si-H$  и  $Si-H_3$  удаляются подобно связи  $Si-H_2$ . Таким образом, состояние поверхности образцов изменяется под действием смеси возбужденных ионов кислорода и аргона плазмы, причем с увеличением степени плазменной обработки пик ИК поглощения связи  $Si-O_2$  возрастал. При десорбции атомов  $H$  связи  $Si-H_n$  либо распадаются, либо трансформируются в  $Si-O-H$  связи. Несмотря на почти полное удаление связей  $Si-H_n$  с поверхности пористого кремния, спектры ФЛ изменяются не столь значительно. Наиболее интересным результатом обработки образцов потоком плазмы является заметный сдвиг пика ФЛ в красную область спектра (рис. 2 и 3) в противоположность влиянию быстрого термического окисления [1]. Изменение положения максимума спектра ФЛ сопровождается уменьшением интенсивности пика приблизительно в 2–3 раза (рис. 2). Наблюдаемые изменения в спектре ФЛ монотонно

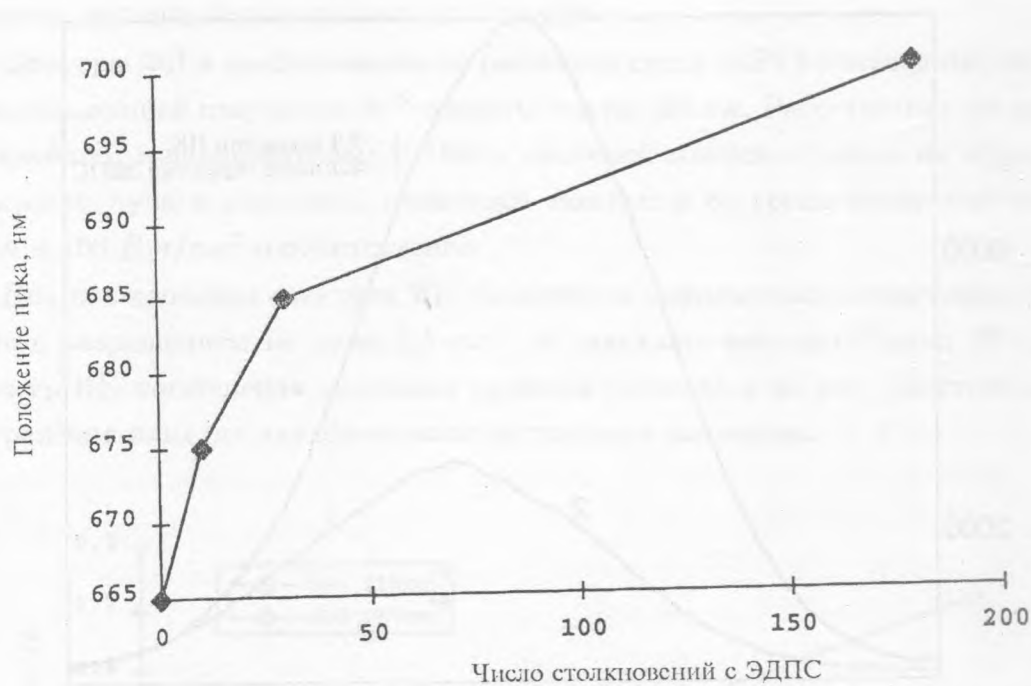


Рис. 3. Положение максимума пика ФЛ образцов ПК после обработки в ЭДПС.

зависят от полной дозы взаимодействия потока плазмы с образцом. По-видимому, это происходит благодаря пассивации "оборванных связей" кремния атомами кислорода после удаления водорода с поверхности. Спектры КРС не проявляют столь значительных изменений после обработки в плазме.

Мы предполагаем, что обработка образцов ПК потоком плазмы, состоящей из возбужденных частиц с энергиями, достигающими порога ионизации, предоставляет простой и быстрый метод модифицирования поверхности. Модификация может варьироваться выбором газа плазмы и, следовательно, такая обработка может оказывать не только термическое, но и селективное химическое воздействие на поверхность пористого кремния. Для более детального понимания механизма воздействия высокоэнергетичной плазмы на пористый кремний и на его оптические свойства необходимы дальнейшие исследования в этом направлении. Существенно, что такая обработка не нарушает структуру образца в целом, в то время как другие методики (например высокотемпературный отжиг) приводят к существенной ее модификации. По нашему мнению методика может дать новые возможности в исследовании природы излучения пористого кремния.

Исследования были выполнены при частичной финансовой поддержке Российской государственной программы "Физика наноструктур" (проект I-042), а также Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 95-02-04510 и 95-02-04450).

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Arakaki O., Hatta A., Ito T. and Hiraki A. Jpn. J. Appl. Phys., **33**, 6586 (1994).
- [2] Gardelis S. and Hamilton B. J. Appl. Phys., **76**, N 9, 5327 (1994).
- [3] Maslovsky V.M. and Pavlov G. Ya. Proc. 2nd Int. Sym. on Ultra-Clean Processing of Porous Silicon Surface (UCPSS'94), Brugge, pp. 83 - 86, 1994.
- [4] Кулик П. П., Павлов Г. Я. Способ плазмохимического травления поверхности твердого тела, Патент РФ N RU2003201C1.

Поступила в редакцию 24 ноября 1995 г.