

06.3;07;12

©1994

МЕТОД УПРАВЛЕНИЯ ПАРАМЕТРАМИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

*В.П.Бондаренко, А.М.Дорофеев, В.И.Левченко,
А.И.Лукомский, Л.И.Постнова*

Перспективы практического использования недавно открытой люминесценции пористого кремния (ПК) в видимой области спектра [1] в значительной мере будут определяться достигнутым значением квантового выхода. Одним из основных факторов, ограничивающих этот параметр, является безызлучательная рекомбинация, обусловленная наличием оборванных связей на внутренней поверхности кристаллитов пористого слоя [2].

Известно, что насыщение поверхности ПК водородом [3] или кислородом [2] существенно уменьшает плотность оборванных связей и увеличивает интенсивность люминесценции. Этот факт был установлен эмпирически и совсем не означает, что не существует адсорбатов, позволяющих достичь существенно больших значений квантового выхода люминесценции в видимой области спектра.

В настоящей работе рассмотрены новые возможности эффективной пассивации пористого кремния и предложен метод управления параметрами его люминесценции путем контролируемого насыщения серой.

Целенаправленный выбор оптимальных адсорбатов для пассивации ПК невозможен без обоснованных критериев. Однако к настоящему времени такие критерии не определены. В литературе отсутствует информация о специальном теоретическом анализе этого вопроса или о систематическом исследовании влияния различных химических элементов и их соединений на фотолюминесценцию пористого кремния. Анализ опубликованных экспериментальных результатов [4-6] также не позволил выявить специфику влияния отдельных элементов. Дело в том, что в большинстве случаев в качестве исходного объекта исследований использовался ПК, не очищенный от продуктов анодной обработки и атмосферных загрязнений. Однако известно [7], что такой материал в значительной мере пассивирован водородом и загрязнен примесями (F, N, O и др.), которые, вероятно, также обладают некоторым пассивирующим действием. После воздействия изучаемого агента на такие образцы

система, в исходном состоянии смешанно-пассивированная, становится еще более сложной. В этом случае совершенно неправомерно объяснять суммарный эффект действия только исследуемого элемента.

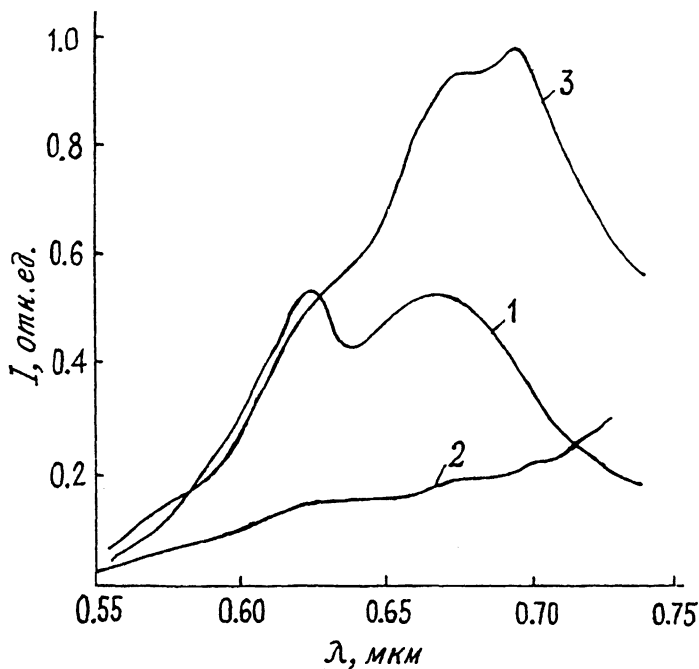
Ввиду отсутствия строгих критериев выбора адсорбатов остается путь построения гипотез на основе результатов, полученных в смежных областях исследований. При этом, разумеется, необходима экспериментальная проверка выводов. Имеются основания предполагать [8], что в границе кристаллитов пористого кремния преобладают поверхности типа (100), вне зависимости от ориентации исходной пластины, на которой формировался пористый слой. В связи с этим логично рассмотреть возможность применения ПК результатов теоретических работ, посвященных реставрации поверхностей монокристаллического кремния.

Как показано в [9], где рассмотрены проблемы реставрации поверхностей кремния типа (100), основными параметрами элементарных адсорбатов, определяющими эффективность пассивации, являются валентность и структурные характеристики в кристаллическом состоянии. Из результатов [9] следует, что для пассивации поверхности кремния (100) в принципе подходят все элементы шестой группы периодической системы элементов. Однако с учетом требований стабильности оптимальными являются сера и селен.

В настоящей работе экспериментально показана возможность применения серы для эффективной пассивации ПК. Следует отметить, что до настоящего времени сера не только не рассматривалась в этом качестве, но и вообще отсутствовали какие-либо сведения о ее пассивирующих свойствах.

В качестве исходного материала для изготовления образцов ПК были использованы пластины монокристаллического кремния ориентации (111), равномерно легированные бором до концентрации $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Слои ПК толщиной 5 мкм и пористостью 40–55% были сформированы методом анодной обработки в 48% фтористоводородной кислоте при плотности тока 5–40 мА/см². Все исследования проводились на образцах, вырезанных из пластины с наиболее высокой исходной интенсивностью люминесценции в видимой области спектра.

Насыщение слоя ПК серой осуществлялось методом отжига в молекулярном пучке серы при 350 °С. Процесс проводился в две стадии. На первой для десорбции кислорода, водорода и других летучих примесей с поверхности пор образец отжигался в течение 1 ч при $T = 350 \text{ °С}$ в вакууме (при выключенном пучке серы). Затем проводился отжиг при этой же температуре в течение 1 ч в пучке серы. Для



Спектр фотолюминесценции образца пористого кремния.

1 — в исходном состоянии; 2 — после вакуумного отжига в течение 1 ч при 350°C ; 3 — после отжига в сере в течение 1 ч при 350°C .

контроля влияния на люминесценцию первой стадии технологического процесса образец, идентичный насыщаемому серой, подвергался в течение 1 ч отжигу в вакууме при 350°C .

Спектры стационарной фотолюминесценции ПК при комнатной температуре были исследованы в диапазоне длин волн 0.55–0.75 мкм. Возбуждение осуществлялось излучением аргонового лазера с длиной волны 0.514 мкм. Плотность энергии возбуждения не превышала $3 \cdot 10^3$ Вт/см². Регистрируемые спектры пересчитывались с учетом спектральной характеристики фотоприемника.

На рисунке приведены спектры фотолюминесценции типичного образца ПК в исходном состоянии, после отжига в вакууме и после отжига в сере. Интенсивную люминесценцию исходного образца мы объясняем насыщением обрванных связей в процессе формирования пористого слоя (преимущественно водородом) и хранения на воздухе (кислородом). Вакуумный отжиг при температуре 350°C (кривая 2 на рисунке) приводил к практически полному гашению люминесценции, что связывается с десорбцией водорода и

кислорода, приводящей к образованию оборванных связей на поверхности кристаллитов ПК.

Обработка в парах серы (кривая 3 на рисунке) не только восстанавливала интенсивность люминесценции, но и существенно увеличивала ее по сравнению с исходным значением. Мы считаем, что это связано с более эффективной пассивацией поверхности кристаллитов в пористом слое серой, адсорбированной в результате термообработки.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты можно рассматривать как подтверждение изложенного выше подхода и на основании этого ожидать аналогичного эффекта при обработке ПК в парах селена. Можно также ожидать, что вследствие значительно меньшей летучести серы пассивация этим элементом будет более термостойкой, чем классическая водородная. Используемая нами методика насыщения ПК, включающая стадию очистки исходного материала от фоновых примесей отжигом в вакууме, может быть применена для изучения индивидуальных пассивирующих свойств других адсорбатов, в том числе и классических.

Следует отметить, что интенсивность фотолюминесценции (с большой вероятностью можно ожидать [10], что это относится и к электролюминесценции) пассивированных серой образцов даже без оптимизации технологического процесса насыщения была значительно выше, чем у других образцов ПК, пассивированных обычными методами [11,12]. Это обстоятельство, а также сдвиг спектральной характеристики в длинноволновую область (яркое красное свечение) могут быть полезными при разработке кремниевых светоизлучающих приборов.

Список литературы

- [1] *Canham L.T.* // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 57. N 10. P. 1046–1048.
- [2] *Meyer B.K., Petrova-Koch V., Muschik T., Linke H., Omling P., Lehmann V.* // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 63. N 14. P. 1930–1932.
- [3] *Tsai C., Li K.-H., Kinosky D.S., Qian R.-Z., Hsu T.-C., Irby J.T., Banerjee S.K., Tasch A.F., Campbell J.C., Hance B.K., White J.M.* // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 60. N 14. P. 1700–1702.
- [4] *Prokes S.M., Freitas Jr J.A., Searson P.C.* // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 60. N 26. P. 3295–3297.
- [5] *Mochizuki Y., Mizuta M., Ochiai Y., Matsui S., Ohkubo N.* // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 46. N 19. P. 12353–12357.
- [6] *Lavine J.M., Sawan S.P., Shieh Y.T., Bellezza A.J.* // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 62. N 10. P. 1099–1101.
- [7] *Canham L.T., Houlton M.R., Leong W.Y., Pickering C., Keen J.M.* // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 70. N 1. P. 422–431.
- [8] *Smith R.L., Collins S.D.* // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 71. N 8. P. R1–R22.
- [9] *Kazirias E.* // *Phys. rev. B.* 1991. V. 43. N 8. P. 6824–6827.

- [10] Кузнецов С.Н., Березин Л.Я., Стефанович Г.Б. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 22. С. 72-75.
- [11] Bondarenko V.P., Dorofeev A.M., Filippov V.V., Labunov V.A., Pershukevich P.P. // Phys. Stat. Sol.(b). 1993. V. 179. N 1. P. K53-K56.
- [12] Gaponenko S.V., Germanenko I.N., Petrov E.V., Stupak A.P., Bondarenko V.P., Dorofeev A.M. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. N 1. P. 81-83.

Институт физики твердого тела
и полупроводников
Минск, Беларусь

Поступила в Редакцию
20 января 1994 г.

Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
Минск, Беларусь
