

06.1; 06.3; 07

© 1992

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРО- И ФОТОВОЗБУЖДЕНИИ

С.Н. Кузнецов, Л.Я. Бerezin,  
Г.Б. Стефанович

Пористый кремний (ПК) как объект для создания изолирующих слоев в микроэлектроника изучается давно [1], но только в 1990 г. была обнаружена интенсивная фотoluminesценция (ФЛ) пористого кремния в видимой области спектра [2]. Позднее была зарегистрирована электролюминесценция (ЭЛ) в контакте с прозрачными проводящими электродами [3]. Указанные наблюдения явились неожиданными, так как в объемном кристаллическом *Si* прямые оптические переходы в центре зоны Бриллюэна являются запрещенными, а вероятность непрямых излучательных переходов очень мала. В практическом аспекте это лишало кремний перспектив материала для создания интегральных оптоэлектронных приборов. Таким образом, повышенная эффективность и коротковолновый сдвиг излучения пористого кремния позволили предположить иной механизм излучательного процесса. Базируясь на морфологических данных о ПК, получила распространение гипотеза о квантовом связывании носителей в кристаллических островках *Si* нанометровых размеров [3]. Однако необходимой предпосылкой для конкретизации является изучение влияния способа возбуждения люминесценции ПК на спектр свечения. Экспериментальные результаты по этому и сопутствующим вопросам излагаются ниже.

Для приготовления пористого кремния использовались монокристаллические подложки кремния с ориентацией (111) и концентрацией бора  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Поверхность пластин перед выращиванием пористого слоя подвергалась стандартной обработке. Слои ПК получены в анодном электрохимическом процессе в гальваниостатическом режиме при плотности тока до  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  в течение нескольких минут. Основную часть электролита составляла фтористоводородная кислота. Нанесение прозрачного проводящего электрода площадью  $\approx 0.1 \text{ см}^2$  осуществлялось или через маску пиролизом спиртового раствора  $\text{SnCl}_4$  при температуре подложки  $500^\circ\text{C}$  методом пульверизации, или вакуумным резистивным напылением тонких металлических слоев золота или никеля на неподогреваемую подложку.

Спектры электролюминесценции исследовались на автоматизированном спектральном комплексе, реализующем оптимальное соотношение между разрешающей способностью и светосилой: разрешение  $\approx 1 \text{ нм}$ , относительное отверстие  $1:2.5$ . Возбуждение элект-

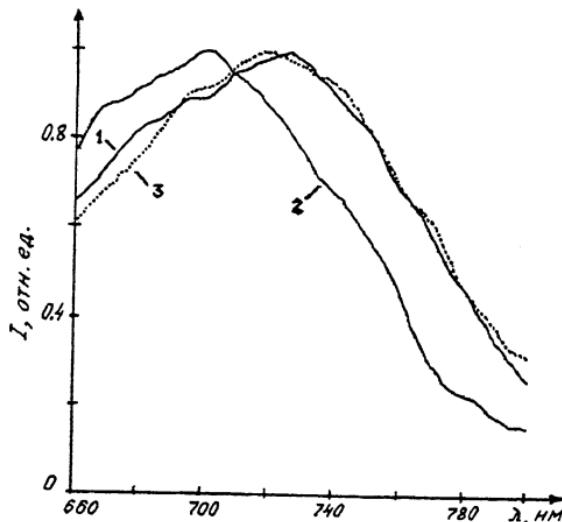


Рис. 1. Нормированные на максимум спектры люминесценции пористого кремния. 1 - при электровозбуждении, 2 - при фотовозбуждении (ультрафиолет), 3 -  $\text{He-Ne}$  лазер.

ролюминесценции осуществлялось в режиме заданного тока, если не оговорено иное, при плотности тока  $1 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$ . Фотолюминесценция возбуждалась как расфокусированным пучком гелий-неонового лазера ( $\lambda = 632.8 \text{ нм}$ ), так и водородным континуумом в интервале (200–250) нм. Регистрация сигнала люминесценции с выхода фотоэлектронного умножителя проводилась в режиме счета фотонов. Первичные данные корректировались на функцию спектральной чувствительности всего оптического тракта.

Изучение взаимосвязи между спектрами ЭЛ и ФЛ проводилось на параллельных сериях образцов пористого кремния, полученного в одном и том же цикле анодирования: на части подложек формировались прозрачные электроды, другая часть имела открытую поверхность. На образцах с открытой поверхностью измерялись спектры фотолюминесценции. На рис. 1 приведены фрагменты типичных спектров в окрестности своих максимумов, нормированные на величину интенсивности в максимуме. Видно, что форма спектров и их положение весьма близки при электро- и фотовозбуждении в длинноволновой части спектра. При возбуждении ФЛ ультрафиолетом положение контура излучения сдвинуто на  $\Delta\lambda \approx 25 \text{ нм}$  в коротковолновую область.

Таким образом, представленные данные позволяют сделать следующие выводы. Во-первых, природа излучательного процесса в пористом кремнии едина и слабо зависит от механизма поставки неравновесных носителей. Во-вторых, тесный контакт излучающих "центров" в пористом  $\text{Si}$  с твердофазным электродом ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{SnO}_2$ ) не изменяет спектральных характеристик процесса. Наконец, сильное термическое воздействие, сопровождающее формирова-

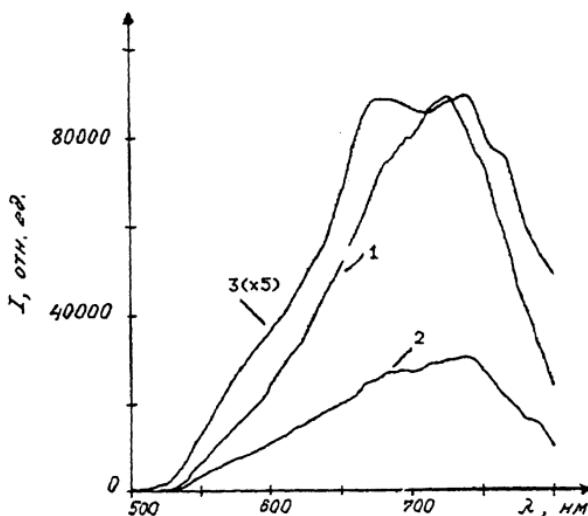


Рис. 2. Спектры электролюминесценции пористого кремния. 1 - в стационарном режиме (прямое смещение), 2 - обратное смещение, 3 - при импульсном обратном смещении.

ние окисного электрода  $SnO_2$ , не влияет на состав излучения ПК. Такое влияние можно было бы ожидать из-за термодесорбции дигидридных кремниевых групп ( $Si = H_2$ ) из пористого  $Si$ , если в роли люминесцирующего агента рассматривать полиатомные кремний-водородные образования [3].

Приведенные выше факты не противоречат, по крайней мере, вышеупомянутой гипотезе о люминесценции пористого  $Si$  как проявлении квантового связывания носителей в локальных областях кристаллического "скелета". Коротковолновый сдвиг ФЛ при ультрафиолетовом возбуждении можно объяснить наличием градиента пористости пленки по толщине – характеристический линейный размер кремниевых кристаллитов на внешней поверхности меньше [1]. При УФ возбуждении с относительно малой глубиной проникновения света в пористый слой переизлучают кристаллиты с большей энергией связывания, и спектр смещается в коротковолновую область. Возможно и другое объяснение наблюдавшегося сдвига (см. ниже).

Исследованные структуры с нанесенным электродом имели ярко выраженную нелинейную вольт-амперную характеристику в диапазоне плотностей тока ( $10^{-2}$ – $1$ )  $A \cdot cm^{-2}$ . При изменении тока в указанных пределах напряжение на структуре возрастало с током менее чем в 3 раза. Однако, в отличие от  $p-n$  перехода или перехода Шоттки, выпрямление практически отсутствовало.

Обнаружено, что интенсивность излучения определялась величиной возбуждающего тока. В пределах ( $10^{-2}$ – $10^{-1}$ )  $A \cdot cm^{-2}$  наблюдалась близкая к линейной люкс-амперная характеристика; вне этого интервала с ростом тока подъем интенсивности монотонно замедлялся. Вероятной причиной отклонения от линейности может быть

эффект термического тушения, так как измерения проводились в отсутствие термостатирования образца.

На рис. 2 (кривые 1 и 2) приведены спектры ЭЛ структуры для одинаковой плотности тока при смещении образца в прямом и обратном направлениях (под прямым смещением понимается полярность напряжения, обеспечивающая обогащение поверхности  $Si$  основными носителями). Различия формы спектров ЭЛ (в стационарном режиме) в зависимости от направления тянувшего поля были незначительными. Интереснее причина сильного влияния полярности на интенсивность ЭЛ при практическом отсутствии выпрямления в структуре. Можно предположить, что это связано со значительной безызлучательной компонентой полного тока, зависящей от полярности смещения: при обедняющем изгибе зон на поверхности  $Si$  эта компонента больше.

Эффект уширения спектра ЭЛ при обратном смещении, наблюдавшийся в стационарных условиях протекания тока, проявлялся более отчетливо при импульсном обратном смещении – рис. 2, кривая 3. Смещение структуры осуществлялось импульсами линейно нарастающего (со скоростью  $\approx 10^7 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ ) напряжения. Прямое осциллографическое измерение напряжения на структуре показало, что его амплитуда превышает 10 В – напряжение лавинного пробоя резкого несимметричного  $\rho-n$  перехода при концентрации  $N = 10^{17} \text{ см}^{-3}$  в  $\rho-Si$ . Следует отметить, что указанное обстоятельство не позволяет сделать вывод о реализации однородного лавинного пробоя в области пространственного заряда кремния. Однако неоднородность границы кремниевая подложка – ПК может способствовать развитию локальных лавинных пробоев. Известно, что лавинное умножение сопровождается разогревом носителей. Поэтому возможно уширение спектра ЭЛ за счет эффекта нетермализованных носителей. При импульсном возбуждении ЭЛ в прямом направлении эффект уширения люминесцентной полосы отсутствовал. Переход от стационарного режима питания возбуждения к импульльному с длительностью до  $\approx 10^{-6}$  с не влиял также на интенсивность ЭЛ. Лишь при дальнейшем уменьшении до  $10^{-7}$  с отмечено небольшое понижение интенсивности излучения.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Бондаренко В.П., Борисенко В.Е., Глиненков Л.Н., Райко В.А. // Зарубежная электронная техника. 1989. № 9. С. 55–84.
- [2] Санхам L.T. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. N 10. P. 1046–1048.
- [3] Abstracts Symposium AA, Material Research Society 1991 Fall Meeting. Boston, December 1991.