

06;07;12

Стабилизация светоизлучающих свойств пористого кремния термовакuumным отжигом

© Б.М. Костишко, И.П. Пузов, Ю.С. Нагорнов

Ульяновский государственный университет

Поступило в Редакцию 5 февраля 1999 г.

Представлены результаты изменения деградационных свойств пористого кремния при термовакuumном отжиге. Термообработка производилась в температурном интервале 150–300°С, для которого характерно полное удаление с поверхности пор молекул воды и частичное разрушение водородных комплексов. Исследования показали, что отжиг при 150°С существенно стабилизирует светоизлучающие свойства пористого кремния — последующее УФ облучение приводит к изменению интенсивности фотолюминесценции не более чем на 8–10% от стартового значения.

Несмотря на большое количество исследовательских групп, занимающихся изучением пористого кремния (ПК), до сих пор не удалось создать на его основе надежные и стабильные светоизлучающие приборы. Поэтому прикладной интерес к ПК несколько уменьшился. Однако фундаментальные исследования этого уникального материала не прекращаются. Более того, количество и многообразие таких работ все возрастает. Это связано с тем, что исключительно простой с точки зрения технологии изготовления ПК обладает свойствами, которые можно трактовать в рамках различных моделей и подходов. Достаточно заметить, что одних только возможных механизмов видимой фотолюминесценции (ФЛ) ПК предложено более пяти [1]. Причем каждая из пяти основных существующих моделей имеет много сторонников и массу подтверждающих экспериментальных данных.

Судя по тенденции, исследования ПК сейчас углубляются в область поисков путей и технологий стабилизации его светоизлучающих свойств. Наиболее серьезные результаты в этой области удалось получить при помощи быстрого высокотемпературного окисления [2–3], лазерной модификации исходной подложки [4] и карбонизации [5]. Кроме этого, существует ряд работ, в которых исследуется термовакuumный

отжиг ПК [6–7]. Однако в этих работах упоминается лишь о ”стабилизации поверхности” из-за удаления адсорбированных молекул воды и практически ничего не говорится о том, как и насколько изменилась стабильность светоизлучающих свойств ПК после такой обработки. В связи с этим в данной работе представлены результаты исследований изменения фотостимулированной эволюции ФЛ пористого кремния после термовакуумного отжига в интервале температур 150–300°С.

Формирование ПК производилось по стандартной технологии электрохимическим травлением в растворе HF/C₂H₅OH (1:1). В качестве исходной использовалась легированная фосфором пластина монокристаллического кремния с ориентацией (100) и удельным сопротивлением $\rho = 32 \Omega \cdot \text{см}$. Свежеприготовленные образцы ПК помещались в предварительную камеру Оже-спектрометра 09ИОС-10-005, где нагревались широким электронным лучом, направленным на обратную сторону держателя. Отжиг производился в течение 2 h при различных температурных (150–300°С). Остаточное давление в камере не превышало 10^{-5} Pa. Спектры ФЛ были получены при комнатной температуре на спектрометре ДФС-52. Возбуждение осуществлялось на длине волны 360 nm при помощи лампы ДКсШ-150. Для устранения термических эффектов на поверхности исследуемых образцов интенсивность облучения не превышала $P = 50 \text{ mW/cm}^2$.

На рис. 1 представлены сводные экспериментальные результаты изменения интенсивности и положения спектрального максимума образцов, подвергшихся термовакуумному отжигу при 150 и 300°С (в дальнейшем серия А и В соответственно). Спектры ФЛ фиксировались сразу после того, как образцы перемещались из вакуумной камеры на воздух. Как видно, спектры и кинетика их изменения при УФ облучении существенно зависят от температуры отжига. Увеличение температуры от 150 до 300°С приводило к гашению ФЛ более чем в два раза. При дальнейшем воздействии УФ светом в течение 5.5 h у образцов серии А фиксировалось незначительное гашение ФЛ и сдвиг спектрального максимума в коротковолновую область на 8 nm. Образцы серии В показывали аналогичное изменение положения максимума интенсивности, но вместо гашения наблюдалось 7-кратное возгорание ФЛ.

Обнаруженное различие деградационных характеристик связано с тем, что при выбранных температурах с поверхности десорбируются различные компоненты. Отжиг при 150°С сопровождается максимально возможной скоростью термодесорбции молекул воды [8]. Повышение

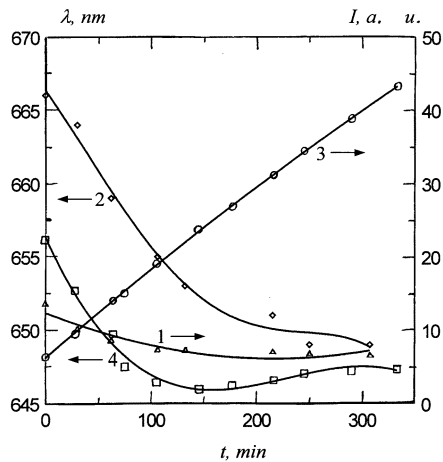


Рис. 1. Зависимости интенсивности (I и 3) и длины волны (2 и 4) спектрального максимума фотолуминесценции от времени УФ облучения. Для линий 1 и 2 отжиг производился при 150°C , а для линий 3 и 4 — при 300°C .

температуры до 250°C , по данным той же работы, вызывает резкое увеличение скорости десорбции молекул водорода H_2 , хотя в соответствии с данными ИК-спектроскопии [9] эффективное разрушение SiH_2 групп на поверхности квантовых нитей с последующей десорбцией молекулярного водорода происходит только начиная с 300°C .

Облучение светом в УФ диапазоне вызывает протекание нескольких фотостимулированных реакций на поверхности пор [10–11]. Две из них заключаются в обратимом разрушении оставшихся на поверхности водородо- и углеродосодержащих групп. Обе эти реакции связаны с образованием оборванных связей, появлением центров безызлучательной рекомбинации и, как следствие, гашением ФЛ. Наряду с этими реакциями присутствует постепенное "залечивание" безызлучательных центров в процессе окисления поверхности.

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно сделать вывод, что термообработка при еще докритической температуре (300°C) сопровождается частичным разрушением водородных групп. Облучение таких образцов светом приводит к ускоренному образованию SiO_x групп и возгоранию ФЛ. Сдвиг спектрального максимума в коротковолновую

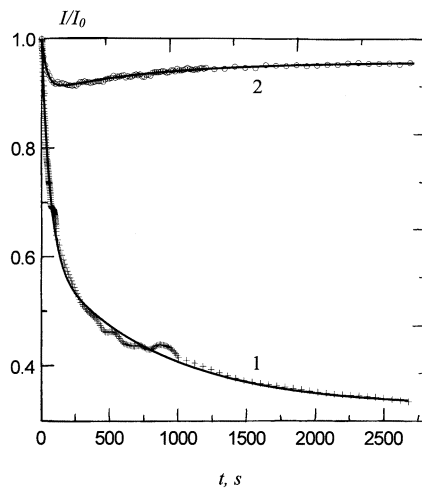


Рис. 2. Зависимости интегральной интенсивности ФЛ образцов пористого кремния, пассивно хранившихся в течение двух недель на воздухе, от времени лазерного облучения. Данные нормированы на начальную интенсивность I_0 . 1 — свежеприготовленный образец, 2 — образец после термовакуумной обработки при 150°C .

область также связан с окислением поверхности [2–3]. Тот факт, что на образцах серии *B* этот сдвиг происходит на 17 nm, а не на 8 nm, как у образцов серии *A*, также служит подтверждением окислительной гипотезы. Возгорание ФЛ до значений, превышающих интенсивность свежеприготовленных образцов и образцов серии *A*, связано с тем, что при полной замене водородных групп кислородными люминесценция увеличивается приблизительно в 5 раз [12].

В настоящее время большинство исследований проводят не на свежеприготовленных образцах ПК, а после длительной (недели и месяцы) выдержки на воздухе. В процессе такой выдержки атомарный состав поверхности образца стабилизируется, и в дальнейшем эффект "старения" практически не наблюдается. Поэтому особый интерес представляет стабильность светоизлучающих свойств ПК, который после термовакуумного отжига длительное время находился в кислородосодержащей атмосфере. На рис. 2 приведены зависимости интегральной

интенсивности ФЛ свежеприготовленного образца и образца серии А от времени облучения He–Cd лазером ЛГН-409 ($\lambda = 325 \text{ nm}$, $P = 40 \text{ mW/cm}^2$). Перед облучением образцы хранились 2 недели в темноте на воздухе. Непрерывными линиями представлены результаты расчета по кинетической модели фотостимулированной эволюции ФЛ ПК [10–11]. Анализ представленных результатов показывает следующее. На участке спада ФЛ у образцов серии А практически полностью отсутствует компонента, связанная с фотостимулированной очисткой поверхности пор от углеродосодержащих молекул. При этом спад интенсивности происходит всего на 8.5%, в то время как на тестовом образце достигает 75%. Скорость гашения ФЛ после термообработки увеличилась в два раза, и рост интенсивности начался уже после четырех минут облучения. Возгорание интенсивности на исходных образцах ПК при указанной плотности мощности лазера наблюдалось только после 1 h облучения.

Таким образом, термовакуумный отжиг при температуре максимальной скорости термодесорбции H_2O (150°C) приводит к удалению летучих углеродосодержащих молекул с поверхности ПК и существенной стабилизации его фотолуминесценции. Повышение температуры отжига до 300°C вызывает частичное разрушение водородных групп и образование центров безызлучательной рекомбинации. Дальнейшее УФ облучение такого образца приводит к активному доокислению поверхности квантовых нитей, залечиванию центров гашения и увеличению интенсивности ФЛ.

Работа финансировалась грантами "Российские университеты — фундаментальные исследования" и "Материалы, структуры и приборы полупроводниковой оптоэлектроники".

Список литературы

- [1] *Cullis A.G., Canham L.T., Calcoft P.D.J.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. N 3. P. 909–965.
- [2] *Qin G.G., Song H.Z., Zhang B.R.* et al. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. N 4. P. 2548–2555.
- [3] *Lin J., Zhang L.Z., Zhang B.R.* et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 565–568.
- [4] *Федоренко Л.Л., Сардарлы А.Д., Каганович Э.Б.* и др. // ФТП. 1997. Т. 31. № 10. С. 6–10.

- [5] *Костишко Б.М., Атажанов Ш.Р., Миков С.Н.* // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 16. С. 24–30.
- [6] *Кашикаров П.К., Константинова Е.А., Петров С.А.* и др. // ФТП. 1997. Т. 31. № 6. С. 745–748.
- [7] *Ельцов К.Н., Караванский В.А., Мартынов В.В.* // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 63. В. 2. С. 106–111.
- [8] *Киселев В.А., Полисадин С.В., Постников А.В.* // ФТП. 1997. Т. 31. № 7. С. 830–832.
- [9] *Tsai C., Li K.-H., Sarathy J.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 59. N 22. P. 2814–2816.
- [10] *Костишко Б.М., Орлов А.М., Емельянова Т.Г.* // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 10. С. 68–73.
- [11] *Костишко Б.М., Гончар Л.И.* // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 66. В. 5. С. 357–361.
- [12] *Nakajima A., Itakura T., Watanabe S.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. P. 46–48.