

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

© 2013 г. Д. Т. Ян, канд. физ.-мат. наук

Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск

E-mail: dmitry\_yan@mail.ru

Проведено исследование люминесцентных свойств анодно-окисленного пористого кремния различной степени окисления. Рассмотрено влияние лазерного возбуждения и фотостимулированного анодного окисления на интенсивность фотолюминесценции пористого кремния. Предложена модель фотолюминесценции в пористом кремнии.

*Ключевые слова:* пористый кремний, фотолюминесценция, рекомбинация.

Коды OCIS: 250.0250

*Поступила в редакцию 27.03.2013*

### Введение

Кремний широко применяется для создания полупроводниковых приборов и устройств. Известно, что он является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,1 эВ. Вследствие низкой эффективности излучательных переходов в собственном полупроводнике создание на его основе оптоэлектронных приборов является маловероятным.

В результате анодного травления при малых плотностях тока (менее 20 мА/см<sup>2</sup>) на поверхности кристаллического кремния образуется пористый кремний (ПК) с размерами кристаллитов менее 10 нм. Образующийся материал представляет собой структуру, отличную от подложки, имеет собственные электрические и оптические характеристики и обладает фотолюминесценцией (ФЛ) в видимом диапазоне [1].

Для проведения эксперимента были приготовлены 2 серии образцов с продолжительностью анодного травления 1, 2, 4 и 6 мин, плотность тока составила 10 мА/см<sup>2</sup>. Затем образцы двух серий подвергались процедуре анодного окисления в растворе 3,6М HCl до достижения потенциала на поверхности 1,3 и 1,5 В соответственно. Эти значения потенциалов по данным инфракрасной (ИК) спектроскопии соответствуют средней и максимальной степеням окисления кристаллитов на поверхности ПК. Обе серии образцов после этого подвергали непрерывному возбуждению He-Cd лазером (441 нм) с плот-

ностью мощности 0,67 Вт/см<sup>2</sup> и общей продолжительностью экспозиции до 50 мин. Регистрация спектров ФЛ осуществлялась при комнатной температуре на многоканальном автоматическом спектрофотометре МАС-1 в течение 2 с. Экспериментальные данные накапливались на компьютере в виде цифровых файлов. Все полученные спектры ФЛ корректировались с учетом спектральной функции прибора. В дальнейшем были записаны спектры ФЛ образцов, полученных травлением продолжительностью 2 мин, через сутки и после 3 месяцев хранения. Пористость образцов ПК, оцененная гравиметрическим методом, составила 65–70%.

Необходимо отметить, что в проведенных экспериментах свежеприготовленные образцы ПК не люминесцировали. В то же время все образцы анодно-окисленного пористого кремния (АОПК) проявляли свойство ФЛ в видимой и ближней ИК областях.

### Результаты и обсуждение

На рисунках приведены графики зависимости интенсивности и длины волны максимума спектра ФЛ тонких слоев ПК от продолжительности анодного окисления при двух режимах – 1,3 В (рис. 1) и 1,5 В (рис. 2). В результате анодного окисления слоев ПК при обоих режимах наблюдается зависимость максимумов интенсивности ФЛ от продолжительности анодного

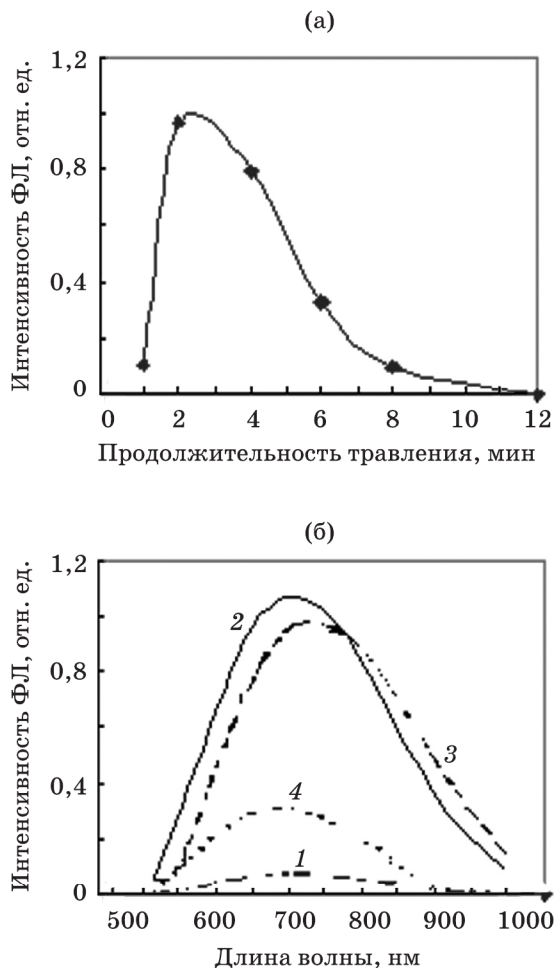


Рис. 1. Зависимость интенсивности ФЛ ПК от продолжительности анодного травления (а) и спектр ФЛ (б) слоев АОПК-1,3 В с продолжительностью травления 1 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4) мин.

травления, максимальную эффективность ФЛ проявляют образцы АОПК с временем травления 2 мин. Толщина слоя ПК, оцененная интерферометрическим методом, составила 1,1 мкм.

При увеличении продолжительности анодного травления до 4 мин интенсивность ФЛ АОПК заметно падает. По-видимому, это связано с отклонением от первоначальной структуры ПК (двумерные столбы), изменением условий окисления полученной структуры (разветвленные каналы и нульмерные кластеры) и увеличением доли центров безызлучательной рекомбинации в более толстых пленках АОПК. Низкая интенсивность ФЛ в тонких слоях АОПК (менее 0,8 мкм) означает, что на стадии травления нанокристаллическая структура ПК имеет сильноразветвленную поверхность, что связано с высокой скоростью растворения кремния по различным направлениям. При анодном окислении может сохраняться высокая плотность оборванных связей, что

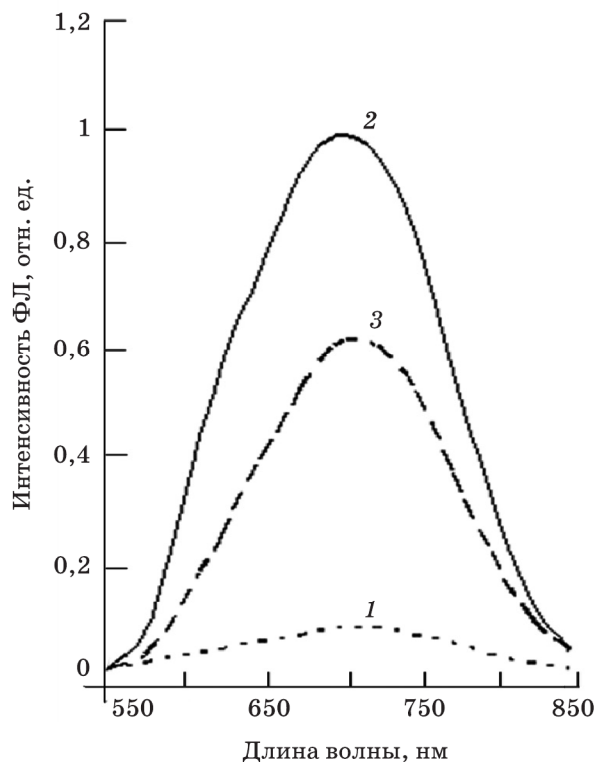


Рис. 2. Спектры ФЛ образцов ПК ( $U = 1,5$  В) различной продолжительности (1 – 1, 2 – 2, 3 – 4 мин) анодного травления.

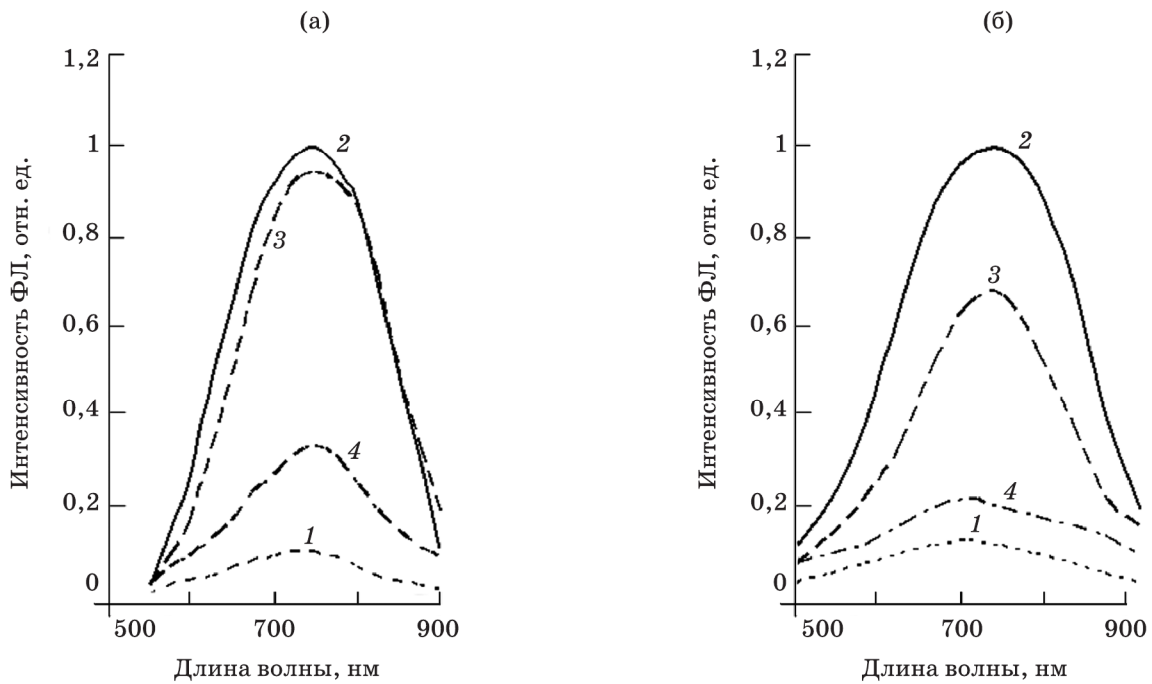
может привести к сильному снижению излучательной рекомбинации. Следовательно, существует оптимальная при данных условиях анодного травления толщина ПК, которой соответствует максимальная интенсивность ФЛ. Максимумы спектров ФЛ образцов АОПК (рис. 1, 2) с поверхностными потенциалами  $U = 1,5$  и  $1,3$  В расположены в областях 695 и 708 нм соответственно. Сдвиг спектра ФЛ при увеличении степени окисления ПК соответствует теории квантового ограничения [1–5] и согласуется с моделью окисления нанокристаллитов [6].

Проводилось исследование влияния длительности хранения образцов АОПК с двумя режимами анодного окисления ( $U = 1,5$  и  $1,3$  В) на интенсивность фотолюминесценции и сдвиг её спектров. На рис. 3, 4 приведены спектры ФЛ слоев АОПК с различной степенью окисления поверхности, которая определяется поверхностным потенциалом. После хранения на воздухе наблюдается спад интенсивности ФЛ образца АОПК-1,3 В (рис. 3) и её рост у образца АОПК-1,5 В (рис. 4). Сравнение спектров ФЛ образцов через 3 месяца показывает спад интенсивности ФЛ у образца АОПК-1,3 В в 2,4 раза, а у образца АОПК-1,5 В, напротив, проявляется рост в 4,3 раза. Для этих образцов

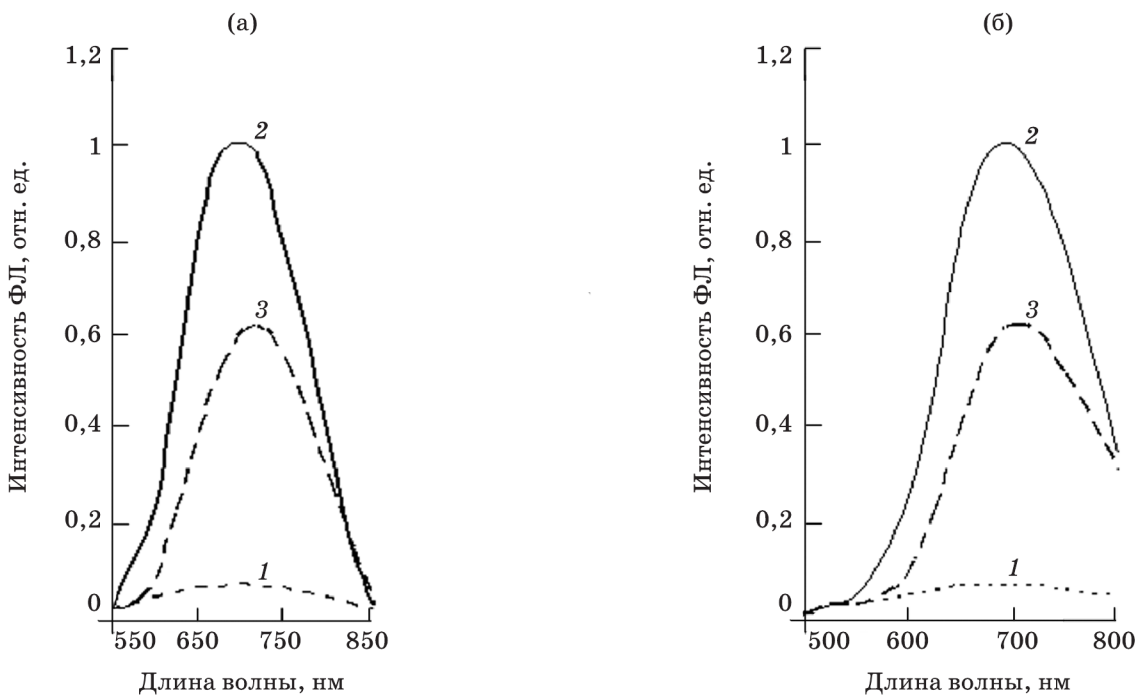
характерен коротковолновый сдвиг: с 703 до 637 нм у АОПК-1,3 В и с 687 до 637 нм у АОПК-1,5 В.

Нестабильность ФЛ образцов с высокой интенсивностью свидетельствует о большем вкладе в нее поверхностных состояний, которые раз-

рушаются при длительном хранении. Эти связи остаются на границе раздела и со временем разрушаются в процессе естественного окисления при комнатной температуре, вызывая образование оборванных связей на границе раздела



**Рис. 3.** Спектры ФЛ образцов ПК ( $U = 1,3$  В) различной длительности анодного травления (1 – 1, 2 – 2, 3 – 4, 4 – 6 мин) – свежеприготовленного (а), после 3 месяцев хранения на воздухе (б).



**Рис. 4.** Спектры ФЛ образцов ПК ( $U = 1,5$  В) различной длительности анодного травления (1 – 1, 2 – 2, 3 – 4, 4 – 6 мин) свежеприготовленного (а), после 3 месяцев хранения на воздухе (б).

SiO<sub>2</sub>-Si, которые снижают интенсивность фотолюминесценции [7]. В этом случае максимум таких связей приходится на структуры с двумерными столбами, прошедшие неполное окисление в анодном процессе при 1,3 В. В структурах с нарушением двумерных столбов (толщина ПК более 1,5 мкм) после анодного окисления повышается количество оборванных связей, которые остаются на границе раздела SiO<sub>2</sub>-Si и не замещаются атомами водорода, гидроксильными и другими группами атомов [8]. После длительного хранения распределение по интенсивностям ФЛ в зависимости от толщины слоя ПК сохраняется, указывая на большую эффективность окисления слоя ПК с толщиной 1,1 мкм. Из спектров ФЛ (рис. 2) видно отсутствие длинноволнового излучения с длинами волн 900–950 нм, что свидетельствует о незначительном количестве связей Si-H в образцах с максимальной степенью окисления. Имеющиеся связи Si-OH, O-Si-H и др. устойчиво ведут себя при длительном хранении и окислении при комнатной температуре, не дают оборванных связей на границе раздела. Увеличение интенсивности ФЛ при длительном хранении в данном случае связано, по-видимому, с увеличением вероятности излучательных переходов в слоях АОПК-1,5 В. При окислении уменьшается эффективный размер кристаллитов, что приводит к смещению в коротковолновую область спектра максимумов ФЛ как образцов АОПК-1,3 В, так и АОПК-1,5 В. Это соответствует увеличению толщины слоя оксида на кристаллитах и уменьшению эффективного размера кремниевого остова в рамках теории квантового ограни-

чения [1–5]. Расширение энергетической зоны в кристаллитах АОПК-1,5 В после окисления приводит к повышению вероятности излучательной рекомбинации на примесных центрах, что коррелирует с данными теоретических расчетов ФЛ [5] в ПК.

### Модель фотолюминесценции в окисленных слоях пористого кремния

На рис. 5 представлены графики зависимости энергии запрещенной зоны от размера кристаллитов ПК. В качестве модельной была выбрана структура, состоящая из определенного числа кремниевых кристаллитов, электронные свойства которой наиболее близки к соответствующим для ПК. Как видно из рисунка, результаты проведенных фотолюминесцентных измерений согласуются с расчетными данными для окисленных кристаллитов ПК. По данным измерений методом сканирующей электронной микроскопии средний поперечный диаметр кремниевых кристаллитов до окисления – 3,5–4 нм. Максимум спектра ФЛ окисленных кремниевых кристаллитов ПК соответствует энергии 1,8 эВ. В результате окисления происходит уменьшение их эффективных размеров, что вызывает сдвиг спектра ФЛ в коротковолновую область. При этом максимум спектра ФЛ исследуемых образцов соответствует энергии 2,0–2,05 эВ.

Анализ проведенных экспериментов позволяет сделать вывод о том, что теория квантового ограничения играет определяющую роль при

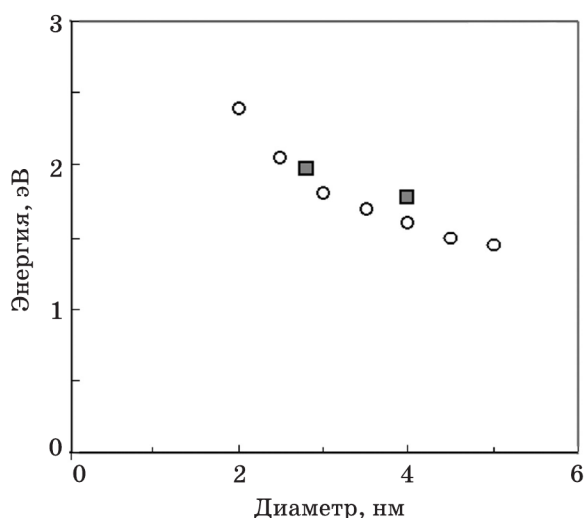


Рис. 5. Расчетные (кружки) и экспериментальные (квадраты) зависимости энергии запрещенной зоны от размера кристаллитов ПК.

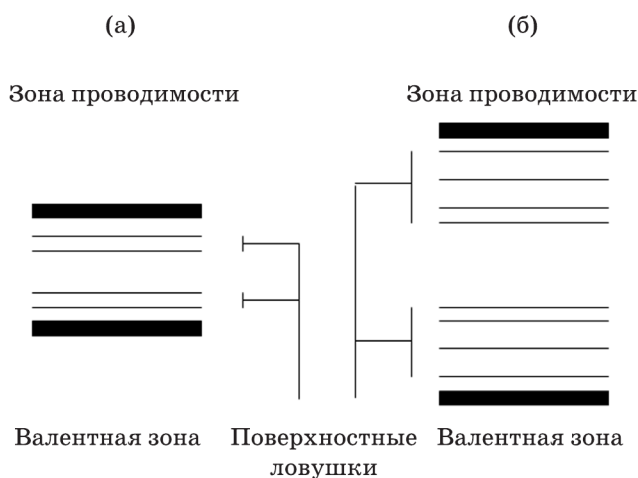


Рис. 6. Схемы энергетических уровней кристаллитов ПК различных размеров (а – больший диаметр, б – меньший диаметр).

описании зависимости положения максимума интенсивности ФЛ ПК от размера кремниевых нанокристаллитов [1, 5, 9]. Вместе с тем, при сравнении интенсивности ФЛ кристаллитов одинакового размера важное значение имеет их состав и непосредственное окружение [6, 8]. Наличие на поверхности водородных связей указывает на длинноволновый сдвиг спектра ФЛ по сравнению с кристаллитами одинакового размера, имеющими в основном связи Si-H и Si-OH. Кроме этого следует отметить, что интенсивность ФЛ образцов с кристаллитами одинакового размера, содержащих связи Si-H, значительно ниже, чем у образцов, содержащих связи Si-H и Si-OH. Это свидетельствует о несовершенном характере пассивации водородом: связи Si-H легко образуются и разрушаются, что приводит к образованию на поверхности ПК центров безызлучательной рекомбинации. Таким образом, при оценке интенсивности ФЛ ПК определяющим фактором является состояние поверхностных связей. На поверхности кремниевых кристаллитов, пассивированных кислородом и водородом, одновременно протекают процессы излучательной и безызлучательной рекомбинаций [4, 10]. Эти процессы определяются наличием оборванных связей и дефектов в структуре ПК. Известно, что в полупроводниках важную роль в процессах ФЛ играют локализованные энергетические уровни, которые попадают в запрещенную зону полупроводника. Эти центры могут находиться на концах оборванных связей Si-H после удаления водорода с поверхности в пленке ПК и интерфейсе ПК–кремний. В результате окисления поверхности ПК внутри его запрещенной зоны образуются энергетические уровни, соответствующие поверхностным дефектам.

На основании данных работ [11–15] может быть предложена модель, которая объясняет коротковолновый сдвиг ФЛ при уменьшении

размера кристаллитов и зависимость интенсивности ФЛ от плотности поверхностных связей кремния с водородом, гидроксильными группами и кислородом. На рис. 6 показаны схемы энергетических уровней кремниевых кристаллитов различных размеров. Следует отметить, что схемы рассматривают ансамбль частиц определенного размера. Кристаллиты (а) имеют больший размер по сравнению с кристаллитами (б). Число дополнительных энергетических уровней у частиц определенного размера может изменяться от одного кристаллита к другому в зависимости от конфигурации поверхностных состояний. Как следует из рисунка, кристаллиты большего размера (а) имеют более узкую запрещенную зону. При поглощении фотона соответствующей энергии происходит образование дырки в валентной зоне и электрона в зоне проводимости. Вследствие наличия поверхностных ловушек, энергия которых близка к значению энергии запрещенной зоны, велика вероятность захвата носителей, что приводит к излучательной рекомбинации. При уменьшении размера кристаллитов происходит коротковолновый сдвиг ФЛ вследствие того, что носители, образованные на кристаллитах (б), которые обладают большей энергией, чем кристаллиты (а), достигают энергетических уровней вблизи зоны проводимости. При этом возможно уширение спектра ФЛ.

На основании теории механизмов ФЛ и экспериментальных данных можно сделать вывод об участии в процессе люминесценции ПК обоих механизмов. Теория квантового конфайнмента определяет положение максимума ФЛ ПК, в то время как интенсивность ФЛ определяется соотношением заполненных и оборванных связей на поверхности ПК и границе раздела кремний оксид кремния.

\* \* \* \* \*

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Canham L.T.* Visible photoluminescence of porous Si // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 57. № 10. P. 1046–1049.
2. *Ranjan V., Singh V.A., John G.C.* Effective component for the size dependence of luminescence in semiconductor nanocrystallites // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58. № 3. P. 1158–1161.
3. *Zeman J., Zigone M., Martinez G., Rikken G., Bordet P., Chenavas J.* On the origin of the porous silicon luminescence // *Thin Solid Films.* 1995. V. 255. № 1–2. P. 35–38.
4. *Amato G., Boarino L., Brunetto N., Rossi A.M., Parisini A.* Investigation of the non-radiative processes in porous silicon // *Thin Solid Films.* 1996. V. 276. №1–2. P. 51–54.
5. *Cruz M., Beltran M.R., Wang C., Taguena-Martinez J.* Quasi-confinement, localization and optical properties of porous silicon // *Thin Solid Films.* 1997. V. 297. № 1–2. P. 261–264.

6. *Dimova-Malinovska D., Sendova-Vassileva M., Marinova T., Krastev V., Kamenova M., Tzenov N.* Correlation between the photoluminescence and chemical bonding in porous silicon // *Thin Solid Films*. 1995. V. 255. № 1–2. P. 191–195.
  7. *Tamura H., Rückschloss M., Wirschem T., Veprek S.* On the possible origin of the photoluminescence from oxidized nanocrystalline silicon // *Thin Solid Films*. 1995. V. 255. № 1–2. P. 92–95.
  8. *Deák P., Hajnal Z., Miró J.* Recombination with larger than bandgap energy at centres on the surface of silicon microstructures // *Thin Solid Films*. 1996. V. 276. № 1–2. P. 290–292.
  9. *Delerue C., Allan G., Lannoo M.* Optical band gap of Si nanoclusters // *J. Lum.* 1999. V. 80. № 1–4. P. 65–71.
  10. *Peter L., Riley D., Wielgosz R., Snow P., Penty R., White I., Meulenkaamp E.* Mechanisms of luminescence tuning and quenching in porous silicon // *Thin Solid Films*. 1996. V. 276. № 1–2. P. 123–129.
  11. *Galiy P., Lesiv T., Monastyrskii L., Nenchuk T., Olenych I.* Surface investigations of nanostructured porous silicon // *Thin Solid Films*. 1998. V. 318. № 1–2. P. 113–116.
  12. *Dorigoni L., Bisi O., Bernardini F., Ossicini S.* The luminescence transition in porous silicon: The nature of the electronic states // *Thin Solid Films*. 1996. V. 276. № 1–2. P. 261–264.
  13. *Schoisswohl M., Bardeleben H., Bratus V., Münder H.* Defects in luminescent and non-luminescent porous Si // *Thin Solid Films*. 1995. V. 255. № 1–2. P. 163–166.
  14. *Журавлев К.С., Кобицкий А.Ю.* Рекомбинация автолокализованных экситонов в нанокристаллах кремния, сформированных в оксиде кремния // *Физ. и техн. полупроводн.* 2001. Т. 34. В. 10. С. 1254–1257.
  15. *Ян Д.Т.* Влияние лазерного возбуждения на фотолюминесценцию анодноокисленного пористого кремния // *Оптический журнал*. 2010. Т. 77. № 8. С. 67–71.
-