

# ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 537.533.3

## ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ АНОДНО-ОКИСЛЕННОГО ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

© 2010 г. Д. Т. Ян, канд. физ.-мат. наук

Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск

E-mail: dmitry\_yan@mail.ru

Проведено исследование оптических и, в частности, фотолюминесцентных свойств слоев пористого кремния, полученного на кристаллическом кремнии *p*-типа (100) методом анодного травления. Затем в результате анодного окисления были получены образцы со значениями поверхностных потенциалов 0,9, 1,1, 1,2, 1,3 и 1,5 В. Установлено, что интенсивность фотолюминесценции образца с поверхностным потенциалом 1,3 В максимальна по сравнению со всеми другими образцами и в 12 раз выше, чем у образца с поверхностным потенциалом 0,9 В. Методом оптической спектроскопии исследовалась зависимость интенсивности фотолюминесценции образцов от структуры поверхностных связей. Показано, что сильный рост фотолюминесценции обусловлен фотостимулированной перестройкой на поверхности образцов анодно-окисленного пористого кремния.

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

Коды OCIS: 250.0250

Поступила в редакцию 23.12.2009

### Введение

Несмотря на интенсивное изучение фотолюминесценции (ФЛ) на поверхности пористого кремния (ПК) в видимой области спектра [1], механизм этого явления до конца не ясен. К настоящему времени существуют две основные теории: квантового ограничения и силоксена.

Известно, что в результате анодного травления при малых плотностях тока (менее 20 мА/см<sup>2</sup>) на поверхности кристаллического кремния образуется массив кремниевых кристаллитов с размерами менее 10 нм – нанокристаллитов, разделенных порами [2–6]. В полученном материале могут наблюдаться размерное квантование и увеличение ширины запрещенной зоны полупроводника. Образующийся материал представляет собой структуру, отличную от подложки, имеет собственные электрические и оптические характеристики и проявляет ФЛ в видимом диапазоне. В результате анодного окисления ПК

происходит рост интенсивности и наблюдается сдвиг максимума ФЛ. Этот сдвиг, согласно теории квантового ограничения, связан с уменьшением размеров кристаллитов. Таким образом, с фундаментальной точки зрения, теория квантового ограничения на квантовых нитях правильно описывает природу коротковолнового сдвига ФЛ ПК [7].

В соответствии с другой теорией, получившей название теории силоксена [8], явление сильной ФЛ ПК обусловлено химической модификацией поверхности ПК и не зависит от размеров кристаллитов. На поверхности кристаллического кремния всегда присутствуют водородные связи Si–H, которые легко замещаются на более устойчивые связи Si–O в результате анодного окисления. В зависимости от параметров процесса (длительность, плотность тока) на поверхности образуются соединения нестехиометрического состава SiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, получившие название силоксен. Численное соотношение между

коэффициентами  $x$  и  $y$  зависит от параметров анодного травления и является определяющим фактором, влияющим на интенсивность ФЛ ПК [9–11].

Целью представленной работы является определение модели, которая сможет объединить между собой предложенные ранее механизмы, лежащие в основе этого явления.

Образцы слоев пористого кремния были получены путем анодного травления пластин кристаллического кремния, легированного бором, с удельным сопротивлением 10 Ом см и кристаллографической ориентацией подложки (100) [8]. Для получения омического контакта кремниевой пластины с электродом на тыльную сторону пластины был нанесен слой алюминия при температуре 450 °С. Процесс анодного травления проводился в спиртовом растворе плавиковой кислоты с равным соотношением реагентов. Плотность тока в течение процесса составляла 10 мА/см<sup>2</sup>, процесс протекал в течение 6 мин. После окончания анодного травления образцы ПК промывались в деионизованной воде. Затем их подвергали анодному окислению в спиртовом 3,6 М растворе соляной кислоты при плотности тока 2,5 мА/см<sup>2</sup>. Продолжительность анодного окисления была различной для всех образцов ПК. Были приготовлены образцы анодно-окисленного пористого кремния (АОПК) со следующими значениями поверхностных потенциалов: 0,9, 1,1, 1,2, 1,3 и 1,5 В. Номера образцов, соответственно, 1, 2, 3, 4 и 5. При значениях поверхностного потенциала, больших  $U = 1,5$  В, происходит быстрый рост сопротивления слоя АОПК, что соответствует значительному увеличению отношения числа связей Si–O/Si–H на поверхности [9]. Образцы слоев АОПК с поверхностным потенциалом выше 1,5 В не исследовались.

Спектры ФЛ измерялись при комнатной температуре с помощью монохроматора МДР-23 и фотоумножителя ФЭУ-62. В качестве источника возбуждения был использован Ar<sup>+</sup>-лазер ( $\lambda = 488$  нм) с плотностью мощности излучения 1 Вт/см<sup>2</sup>. Все полученные спектры ФЛ корректировались с учетом аппаратной функции установки.

Спектры инфракрасного (ИК) поглощения были получены при комнатной температуре в диапазоне 450–4000 см<sup>-1</sup> на ИК спектрометре Фурье Bruker IFS-113v с разрешением 8 см<sup>-1</sup> и усреднением по 600 сканам. Перед регистрацией ИК спектров слой Al с тыльной стороны пластины был удален.

## Результаты и обсуждение

Параметры анодного травления выбирались таким образом, чтобы получить слои ПК с пористостью 50–60%. Необходимо отметить, что на свежеприготовленных слоях ПК видимая ФЛ не наблюдалась. В отличие от слоев ПК слои АОПК проявляли значительную ФЛ в диапазоне длин волн  $\lambda = 720–755$  нм.

На рис. 1 показан рост ФЛ слоев АОПК под действием лазерного облучения. Измерение спектров ФЛ проводилось на воздухе в одной и той же точке образца 3 при различной продолжительности лазерной экспозиции. Как видно из рисунка, наблюдается последовательный рост интенсивности ФЛ под действием лазерного возбуждения, сопровождающийся сужением формы спектров.

На рис. 2 представлены зависимости ФЛ слоев ПК от времени лазерного возбуждения. Как видно из рисунка, интенсивность ФЛ во времени возрастает в несколько раз, наблюдаемая зависимость близка к логарифмической. Интенсивность ФЛ максимальна для образца 3 с поверхностным потенциалом  $U = 1,3$  В.

На рис. 3 приведена зависимость фотолуминесценции от прерывания лазерного возбуждения для образца 3. Кривая 1 отражает зависимость ФЛ от времени лазерного возбуждения без отключения источника, кривая 2 – с отключением. Как видно из рисунка, при отключении возбуждения интенсивность ФЛ образца не меняется, и ее рост продолжается от значения интенсивности ФЛ, измеренного до отключения лазера.

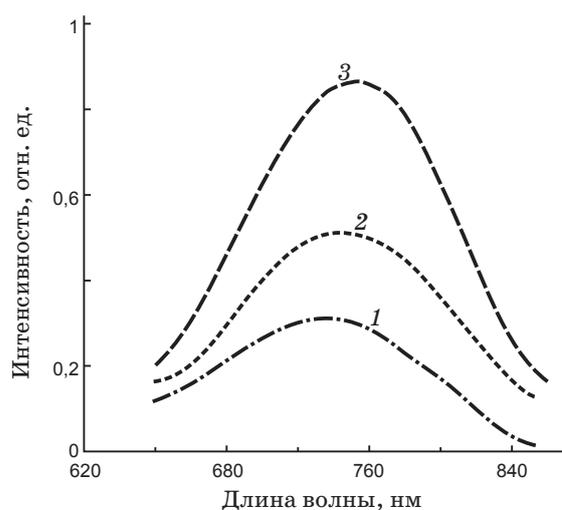
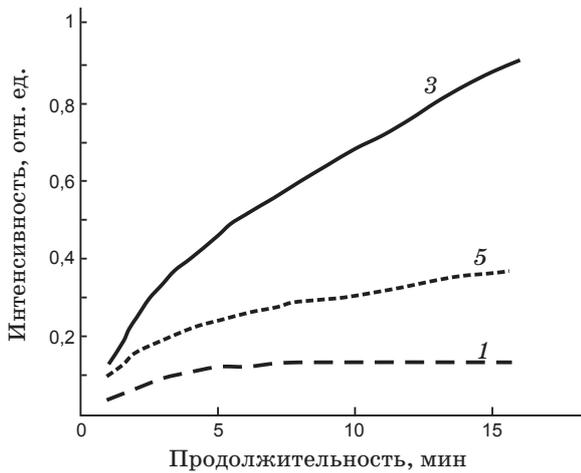
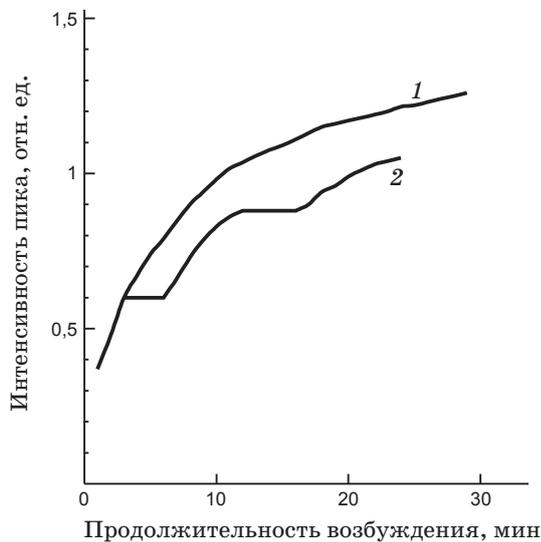


Рис. 1. Спектры ФЛ свежеприготовленных слоев АОПК при различной продолжительности лазерного возбуждения. 1 – 3 мин, 2 – 8 мин, 3 – 23 мин.



**Рис. 2.** Рост пика ФЛ при  $\lambda = 740$  нм в зависимости от продолжительности лазерного возбуждения. Номера кривых соответствуют номерам образцов.



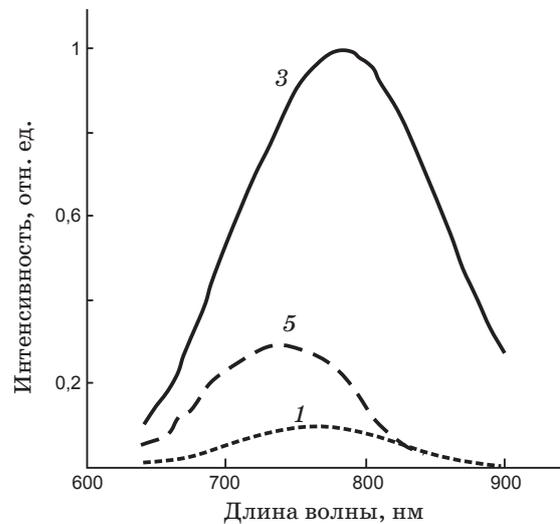
**Рис. 3.** Рост интенсивности ФЛ образца 3 при  $\lambda = 740$  нм под действием лазерного возбуждения. 1 – в непрерывном режиме, 2 – при отключении лазера.

На рис. 4 показаны спектры ФЛ четырех образцов АОПК с различной степенью окисления после 20 мин лазерного возбуждения. Интенсивность ФЛ для образца 1 в максимуме достигает 0,1 отн. ед. Максимальная интенсивность (1,0 отн. ед.) наблюдается для образца 3 и уменьшается для образца 5. Максимумы интенсивности спектров ФЛ демонстрируют монотонный сдвиг с 755 (образец 1) до 720 нм (образец 5). Максимальная интенсивность ФЛ наблюдается у образца 3 с промежуточной степе-

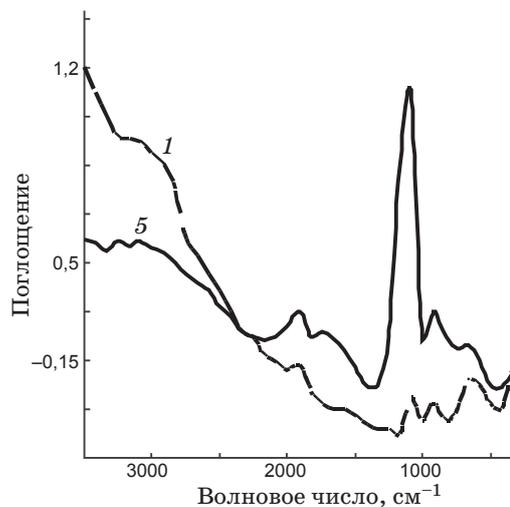
нью окисления, поверхность которого покрыта оксидом нестехиометрического состава, который играет важную роль в процессе излучательной рекомбинации.

Структура поверхностных связей и их влияние на излучательные свойства слоев ПК исследовалась методом ИК спектроскопии. Характеристические частоты колебательных групп, обуславливающих вклад в поглощение исследуемых структур, определялись с учетом их ближайшего окружения.

На рис. 5 приведены спектры ИК поглощения для образцов 1 и 5, имеющих минимальную



**Рис. 4.** Спектры ФЛ свежеприготовленных слоев АОПК для образцов с различной степенью окисления после 20 мин лазерного возбуждения. Номера кривых соответствуют номерам образцов.



**Рис. 5.** Спектры ИК поглощения образцов 1 и 5.

и максимальную продолжительность анодного окисления. Представленные спектры поглощения рассчитаны из спектров пропускания в соответствии с соотношением  $A = -\lg(T/T_0)$ , где  $T$  – пропускание слоя АОПК,  $T_0$  – пропускание пластины кристаллического кремния. Для удобства сравнения шкала спектра образца 1 увеличена в 3 раза. На рис. 5 показано увеличение поглощения для связи Si–O–Si в области  $1100\text{ см}^{-1}$ . Увеличение поглощения указывает на то, что в процессе хранения происходит окисление кремниевых кристаллитов. При окислении слоев ПК происходит изменение соотношения между количеством поверхностных связей Si–H, Si–O–H и Si–O–Si. Необходимо отметить, что точная идентификация полосы поглощения слоя АОПК представляет определенную трудность. Это связано с тем, что рассматриваемая полоса содержит вклады нескольких колебаний, каждое из которых характеризуется собственной частотой и амплитудой [1]. Для точной идентификации необходимо также учитывать напряжения в слоях АОПК [2, 3]. В результате влияния этих факторов частоты колебаний исследуемых связей в слоях АОПК имеют более высокие значения по сравнению с соответствующими частотами ПК.

Анализ спектров показывает, что большинство характеристических колебаний регистрируются для всех 5 исследуемых образцов. С ростом степени окисления поверхности наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения связей, содержащих кислород.

Наибольший рост поглощения наблюдается для колебаний Si–O–Si ( $1100\text{ см}^{-1}$  и  $1190\text{ см}^{-1}$ ), соответствующих продольным колебаниям. Расщепление полосы, вероятно, связано с образованием силоксена и его производных и с 2 типами связи, которые существуют в Si–O–Si [12]. Кислород на поверхности может входить в состав субоксидов и поверхностных преципитатов.

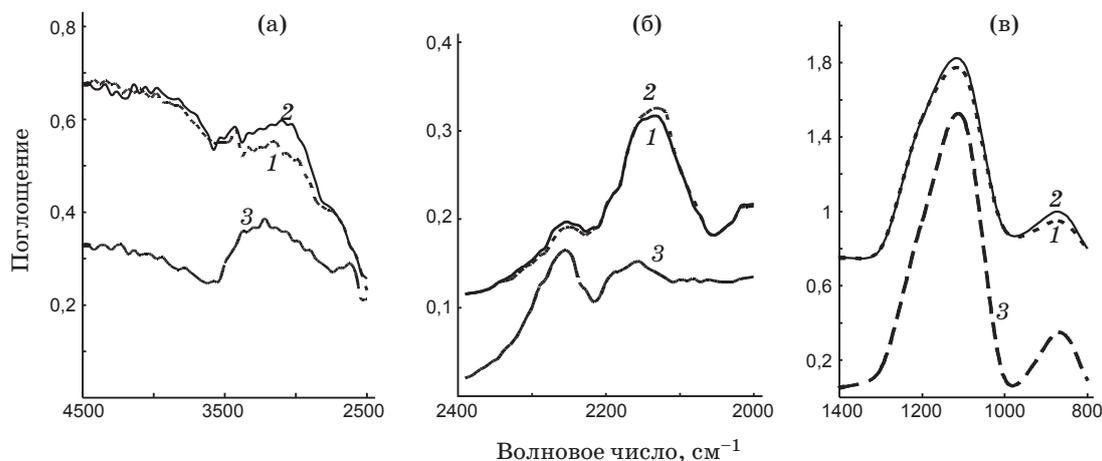
Колебаниям групп атомов, содержащих Si–H связи  $\text{Si}_3\text{–SiH}$ ,  $\text{Si}_2\text{H–SiH}$ ,  $\text{Si}_2\text{O–SiH}$ ,  $\text{SiO}_2\text{–SiH}$  и  $\text{O}_3\text{–SiH}$ , где первые 3 атома обозначают трех ближайших соседей Si или Si–H-группы, соответствует спектральный диапазон  $2075\text{–}2300\text{ см}^{-1}$ .

В свежеприготовленных слоях АОПК наблюдается широкая линия поглощения в диапазоне  $3100\text{–}3800\text{ см}^{-1}$ . Эта полоса является суперпозицией двух полос, соответствующих колебаниям O–H в  $\text{H}_2\text{O}$  и Si–OH на поверхности АОПК.

На рис. 6 показаны ИК спектры, записанные до и после 10 мин лазерного облучения и после хранения на воздухе в течение 1 месяца.

В результате лазерного возбуждения наблюдается рост поглощения линий, соответствующих продольным колебаниям Si–OH (спектры 1 и 2 на рис. 6а). Интенсивность поглощения этих колебаний растет при хранении образцов на воздухе.

Интенсивность продольных колебаний  $\text{Si}_3\text{–SiH}$  ( $2135\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{Si}_2\text{H–SiH}$  ( $2095\text{ см}^{-1}$ ) уменьшается, а интенсивность продольных колебаний  $\text{O}_3\text{–SiH}$  ( $2257\text{ см}^{-1}$ ) растет (спектры 1 и 2 на рис. 6б). Сильное перекрывание линий, соответствующих колебаниям связей  $\text{SiO}_2\text{–SiH}$  ( $2200\text{ см}^{-1}$ ) и



**Рис. 6.** Спектры ИК поглощения образца 5 в различных диапазонах волновых чисел.  $2500\text{–}4000\text{ см}^{-1}$  – а,  $2000\text{–}2400\text{ см}^{-1}$  – б,  $800\text{–}1400\text{ см}^{-1}$  – в. Кривая 1 соответствует спектру поглощения образца пористого кремния без лазерного облучения, кривая 2 – после 10-минутного лазерного облучения, кривая 3 – после хранения на воздухе в течение 1 месяца.

Si<sub>2</sub>O–SiH (2155 см<sup>-1</sup>), затрудняет обнаружение возможных изменений их интенсивности после лазерного возбуждения.

В результате хранения образцов АОПК в течение 1 месяца колебания связей Si<sub>3</sub>–SiH и Si<sub>2</sub>H–SiH полностью исчезают. Это доказывает, что происходит замещение нестойких связей Si–H на более стабильные связи Si–O–Si.

Интенсивность поглощения связей Si–O–Si (1100 и 1190 см<sup>-1</sup>), Si–OH (934 см<sup>-1</sup>) и O<sub>3</sub>–SiH (884 см<sup>-1</sup>) (спектры 1 и 2 на рис. 6в) также возрастает при лазерном возбуждении. Необходимо отметить, что поглощение, соответствующее этим колебаниям, значительно увеличивается в результате хранения на воздухе. Полосы поглощения, соответствующие ножничным колебаниям Si–H<sub>2</sub> (907 см<sup>-1</sup>), полностью исчезают.

Сравнение спектров фотолюминесценции и ИК поглощения позволяет сделать вывод о том, что сильный рост ФЛ слоев АОПК обусловлен фотостимулированной перестройкой структуры соединений на поверхности АОПК и на интерфейсе SiO<sub>2</sub>–кристаллит. Это вызывает изменения в процессах рекомбинации кислородсодержащих соединений и дефектов на поверхности, а также процессы рекомбинации, связанные с электронной структурой кристаллитов АОПК, и электронных состояний интерфейса SiO<sub>2</sub>–кристаллит.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Canham L.T.* Visible photoluminescence of porous Si // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 57. P. 1046–1049.
2. *Uhler A.* Formation of porous silicon // *Bell Syst. Tech.* 1956. V. 35. P. 333–336.
3. *Theiß W.* Optical properties of porous silicon // *Surf. Sci. Rep.* 1997. V. 29. № 5. P. 92–192.
4. *Cantin J.L., Schoisswohl M., Grosman A., Lebib S., Ortega C., Von Bardeleben H.J., Jalsovszky G., Erotyak J.* Anodic oxidation of *p*- and *p*<sup>+</sup>-type porous silicon // *Thin Solid Films.* 1996. V. 276. № 3. P. 76–79.
5. *Belmont O., Faivre C., Bellt D., Brechet Y.* About the origin and the mechanisms involved in the cracking of highly porous silicon layers under capillary stresses // *Thin Solid Films.* 1996. V. 276. № 3. P. 219–222.
6. *Горячев Д.Н., Беляков Л.В., Сресели О.М.* О механизме образования пористого кремния // *Физ. и техн. полупроводн.* 2000. Т. 34. В. 5. С. 1130–1134.
7. *Sawada S., Hamada N., Ookubo N.* Mechanism of visible photoluminescence of porous silicon // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. № 8. P. 5236–5245.
8. *Dimova-Malinovska D., Sendova-Vasileva K., Marinova T., Krastev V., Kamenova M., Tzenov N.* Correlation between the photoluminescence and chemical bonding in porous silicon // *Thin Solid Films.* 1996. V. 276. P. 290–292.
9. *Petrova-Koch V., Muschik T.* The relation between the visible and the infrared luminescence bands in porous silicon // *Thin Solid Films.* 1995. V. 255. № 5. P. 246–249.
10. *Кашкаров П.К., Константинова Е.А., Петрова С.А., Тимошенко В.Ю., Юнович А.Э.* К вопросу о температурной зависимости фотолюминесценции пористого кремния // *Физ. и техн. полупроводн.* 1997. Т. 31. В. 6. С. 745–748.
11. *Лисаченко М.Г., Константинова Е.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К.* Особенности рекомбинации неравновесных носителей заряда в образцах пористого кремния с различной морфологией наноструктур // *Физ. и техн. полупроводн.* 2002. Т. 36. В. 3. С. 334–348.
12. *Образцов А.Н., Тимошенко В.Ю., Окуши Х., Ватанабе Х.* Сравнительное исследование оптических свойств пористого кремния и оксидов SiO и SiO<sub>2</sub> // *Физ. и техн. полупроводн.* 1999. Т. 33. С. 322–326.