

ПОЛУЧЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МАКРОПОРИСТОГО КРЕМНИЯ p-ТИПА

**Ф.А.РУСТАМОВ, М.З.МАМЕДОВ, Н.Х.ДАРВИШОВ,
С.Р.МУРАДОВ, Е.Ю.БОБРОВА**

*БГУ, НИИ Физических Проблем, Отдел Физики Полупроводников
AZ1148, г.Баку, ул. З. Халилова, 23*

Разработана технология получения люминесцирующего макропористого кремния в высокоомном p-тип кремнии ориентации (111). Исследованы спектры излучения и возбуждения полученных пленок пористого Si в процессе старения. Показано, что спектры фотолюминесценции полученных пленок мало подвержены временным изменениям и ее максимум находится в $\sim 1.9\text{эВ}$.

Потенциальные возможности использования пористого кремния (*por-Si*) для изготовления оптоэлектронных устройств привлекают внимание исследователей с момента обнаружения уникальных свойств этого материала [1]. Одними из наиболее важных, как с практической, так и фундаментальной точек зрения, являются его оптические свойства, особенно фотолюминесценция (ФЛ) и электролюминесценция. Открытие видимой ФЛ в *por-Si* [2,3], наблюдаемой невооруженным глазом при комнатной температуре, стимулировало интенсивные исследования нанопористого кремния (размеры пор $< 10\text{мкм}$), полученного как электрохимическим, так и химическим травлением. Во многих случаях эффект размерного квантования [3-5] вполне описывает наблюдаемый сдвиг ФЛ в коротковолновую область в *por-Si*, содержащем кристаллиты нанометрового размера, хотя несомненно также, что существенное влияние на эмиссию света оказывает его развитая поверхность с различной степенью пассивации.

Несмотря на то, что ФЛ в микропористом *por-Si* исследовалась довольно подробно, макропористый *por-Si*, с этой точки зрения, почти не исследовался. Причиной тому является, вероятно, то, что идеальный макропористый кремний не обладает ФЛ свойствами. Вместе с этим, макропористый Si является многообещающим материалом с широкой областью применения в фотонике благодаря его регулярной структуре [6-10]. В этих структурах периодическая модуляция диэлектрической проницаемости приводит к образованию запрещенной зоны для фотонов определенной энергии. Поэтому комбинация микро- и макропористого *por-Si* представляет интересный материал с прикладной точки зрения, так как он объединяет свойства фотонного кристалла с люминесцентными свойствами. В работе [11] была показана возможность получения таких структур в кремнии n-типа, и были исследованы его структурные и люминесцентные свойства.

В данной работе представлены результаты исследования технологии получения и исследования люминесцирующего макропористого кремния p-типа.

Слои макропористого кремния были изготовлены методом анодного электрохимического травления в гальваностатическом режиме в вертикальной ячейке на полированной с обеих сторон монокристаллической кремниевой подложке p-Si с ориентацией (111), удельным сопротивлением $10\text{ Ом}\cdot\text{см}$, легированной бором и имеющей толщину 380мкм . Для проведения электрохимической анодизации на тыльную сторону кремниевой пластинки термическим испарением наносился слой Al пленки с последующим вжиганием его при температуре 450°C в течение 40 мин. Площадь слоев составляла примерно 1см^2 . Контрэлектродом служила проволока из сплава Pt-Rh, удаленная от подложки на 4см. В качестве травителя был выбран электролит на основе плавиковой кислоты, разбавленной в изопропиловом спирте.

Вначале для удаления поверхностной естественной оксидной пленки рабочая сторона подложки обрабатывалась в 5% растворе HF в течение 5 мин. При анодировании плотность тока через электролит варьировалась в пределах $5 \div 20 \text{ mA/cm}^2$, время обработки изменялось от 5 до 60 мин.

Морфология поверхности *por-Si* и толщина пористого слоя контролировалась с помощью оптического микроскопа МИИ-4 и растрового электронного микроскопа РЭМ-101-М. Измерения спектров ФЛ проводились как при азотной, так и при комнатной температурах. ФЛ возбуждалась светом ксеноновой лампы ДКСЛ-1000, пропущенным через монохроматор SPM-2, и регистрировалась с помощью монохроматора ИКС-12 в геометрии “на отражение”. Сигналы регистрировались охлаждаемым фотоэлектронным умножителем ФЭУ-83. Все спектры ФЛ корректировались на чувствительность спектрометрической системы [12].

На Рис.1 показана морфология поверхности полученных слоев *por-Si*, доказывающая, что при данных экспериментальных условиях действительно получается макропористый кремний. Толщина слоев составляла 7 мкм при плотности тока 10 mA/cm^2 и времени анодирования 20 мин. Размер пор ($\sim 1 \text{ мкм}$) и плотность их распределения не изменялись при варьировании плотности тока в пределах $2 \div 20 \text{ mA/cm}^2$ и времени обработки $5 \div 60$ мин [11,13]. Эти параметры эксперимента влияли лишь на толщину полученных слоев пористого кремния и на их качество. При больших временах обработки полученные слои начинали трескаться при сушке, что действительно более характерно для слоев пористого кремния, полученных из пластинок кремния ориентации (111) с большим удельным сопротивлением [13,14].

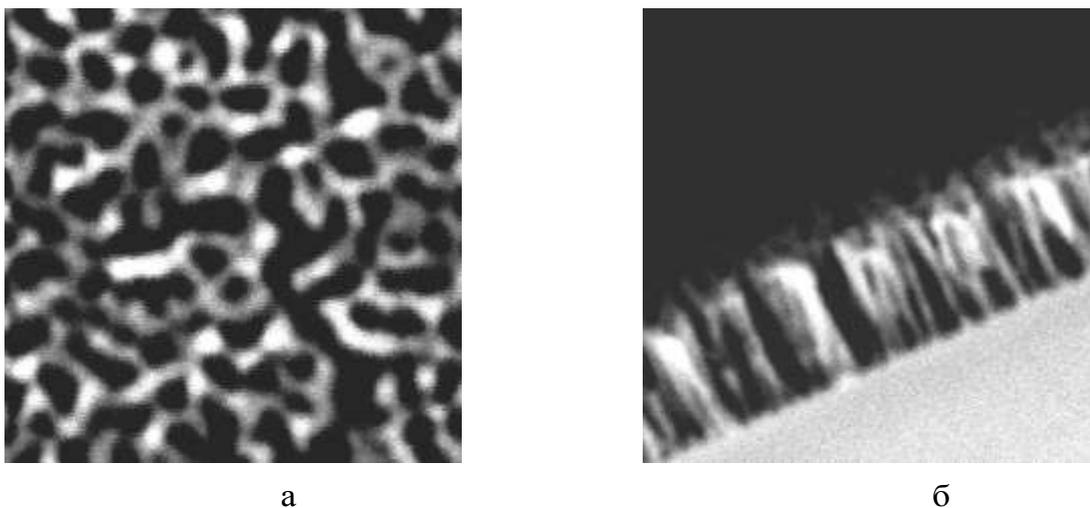


Рис.1.

Макропористый кремний (10 mA/cm^2 , 20 мин) а) вид сверху б) вид сбоку.

Спектры ФЛ слоев пористого кремния при комнатной температуре при возбуждении излучением с длиной волны 370 нм (3.35 эВ), измеренные в процессе выдержки в нормальных лабораторных условиях, показаны на Рис.2. Все исследованные образцы при комнатной температуре давали довольно яркую красно-оранжевую люминесценцию, наблюдаемую невооруженным глазом. Спектр ФЛ свежеприготовленных слоев пористого кремния (Рис.2а) имеет максимум при $\sim 1.85 \text{ эВ}$ (670 нм) с шириной на половине высоты $\sim 0.45 \text{ эВ}$. Как следует из разложения этого довольно широкого спектра на гауссианы, он состоит из комбинации четырех излучений с максимумами в 1.52 эВ (815 нм), 1.76 эВ (704 нм), 1.9 эВ (652 нм), 2.05 эВ (605 нм) [15], имеющих различную интенсивность. Хранение образцов на воздухе в течение четырех месяцев мало влияет как на интенсивность,

так и на общий вид спектра (Рис.2б,с), хотя относительная интенсивность составляющих меняется. Характерно то, что с течением времени вклад высокоэнергетической составляющей постепенно возрастает. Эта высокоэнергетическая составляющая особенно заметна при азотной температуре (Рис.3). Спектр возбуждения фотолюминисценции свежеприготовленного *por*-Si при комнатной температуре представляет один широкий спектр с максимумом при 3.35эВ и полушириной 0.75эВ (Рис.4).

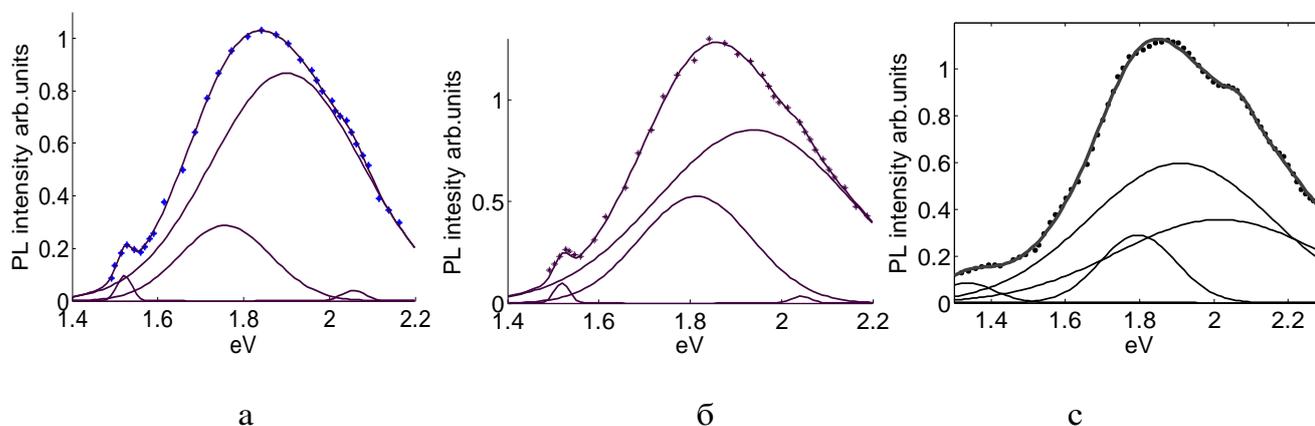


Рис.2.

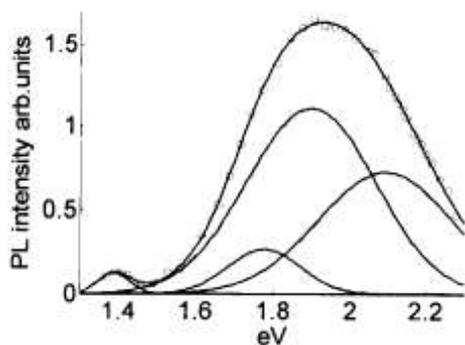
Спектры ФЛ макропористого кремния при комнатной температуре:

а) через 1 день б) через 1 месяц с) через 4 месяца.

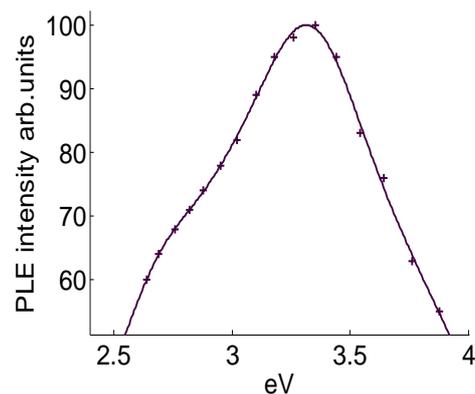
Любая модель видимой фотолюминесценции в пористом кремнии основывается на эффектах размерного квантования в нанокристаллитах кремния, приводящих к уширению запрещенной зоны. Но само по себе уширение запрещенной зоны не может привести к излучательной рекомбинации. В пористом кремнии возможны несколько каналов рекомбинации. Излучательная рекомбинация внутри нанокристаллитов становится заметной при размерах меньше $2\div 3$ нм и приводит к голубому смещению спектра фотолюминесценции. Из-за разброса в размерах нанокристаллитов спектр такой эмиссии получается довольно широким, но из-за огромной внутренней поверхности пористого кремния несомненен факт влияния и окружения нанокристаллитов. Присутствие на огромной внутренней поверхности пористого кремния болтающихся связей кремния представляет собой безызлучательный канал рекомбинации. В свежеприготовленном пористом кремнии часть этих связей насыщена связями SiH_x , которые и являются центрами излучательной рекомбинации. Этот канал рекомбинации является нестабильным, и при выдержке образцов в воздухе часть этих связей заменяется на более устойчивые связи SiO_x . Такая замена приводит обычно к видоизменению спектра люминесценции и сдвигу ее максимума с течением времени.

Известно, что микропористый Si, полученный стандартным электрохимическим травлением, в зависимости от экспериментальных параметров обладает люминесценцией с максимумом в области $1.4\div 2.1$ эВ. Показанные на Рис.2 спектры макропористого кремния имеют максимум в ~ 1.9 эВ, что может быть связано с присутствием, именно, микропористого Si на стенках макропор. Кроме того, последующая обработка полученных образцов в KOH приводит к исчезновению люминесцентных свойств, что так же подтверждает наличие тонкого микропористого Si на стенках макропор.

Следует отметить, что тестовые опыты показали очень высокую воспроизводимость как морфологии, так и спектров люминесценции получаемых образцов.


Рис.3.

Спектр ФЛ свежеприготовленного *por-Si* при азотной температуре (90К).


Рис.4.

Спектр возбуждения ФЛ *por-Si* при комнатной температуре.

Главной отличительной особенностью полученных спектров люминесценции в макропористом *por-Si* является то, что пик люминесценции смещен в высокоэнергетическую область. Известно, что в микропористом кремнии для этого требуется последующая химическая или термическая обработка образцов. Кроме того, при выдержке микропористого кремния в лабораторных условиях спектры люминесценции подвержены заметным изменениям, связанным с относительно медленной заменой нестабильных поверхностных групп S-H более стабильными кремний-кислородными соединениями. Открытая структура макропористого кремния, скорее всего, благоприятствует быстрой пассивации поверхности нанокристаллитов кремний-кислородными соединениями, и поэтому его люминесцентные характеристики более стабильны.

1. L.T.Chanham, *Properties of porous silicon*, EMIS Data Review Series, London, No.18 (1997) 424.
2. L.T.Chanham, *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990) 1046.
3. V. Lehmann, U.Gosele, *Appl. Phys. Lett.*, **58** (1991) 856.
4. M.Bruno, M.Palumbo, A.Marini, R.D.Sole, S.Ossicini., *Phys. Rev. Lett.*, **98** (2007) 036807-1.
5. C.Delerue, G.Allan, M.Lannoo, *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 11024.
6. V.Kochergin, H.Foell, *Phys.Stat.Sol.(c)*, **4** (2007) 1933.
7. P.Panek, *Opto-electrics reviw*, **12** (2004) 45.
8. M.Galli, M.Agio et al., *Phys Rev. B*, **65** (2002) 113111-1.
9. P.Bettotti, L.Negro. et al., *J.of Appl. Phys.*, **92** (2002) 6966.
10. E.V.Astrova et al., *J. Micromech. Microeng.*, **14** (2004) 1022.
11. S.Cheylan, T.Trifonov et al., *Optical Materials*, **29** (2006) 262.
12. Sh.M.Efendiev, N.G.Darvishov, *Phys. Stat. Sol.(a)*, **86** (1984) 105.
13. V.Lehmann, *Electrochemistry of Silicon*, New York: Willey VCH, (2002) 277.
14. M.Bouchaour, N.Diaf, A.Ould-Abbas, M.Benosman, L.Merad, N.-E.Chabane-Sari, *Rev. Energ. Ren.*, (2003) 99.
15. Ki-Won Lee, Young-You Kim, *J. Korean Phys. Society*, **45** (2004) 1127.

F.Ə.RÜSTƏMOV, M.Z.MƏMMƏDOV, N.H.DƏRVİŞOV, S.R.MURADOV, Ye.Yu.BOBROVA

(111) oriyentasiyalı p-tip yüksək omlu silisiumda lyuminessensiya qabiliyyətli makroməsaməli silisiumun alınma texnologiyası işlənmişdir. Alınmış məsaməli Si təbəqələrinin şüalanma və həyəcanlaşma spektrləri qocalma zamanı tədqiq edilmişdir. Alınmış təbəqələrin fotolyuminissensiya spektrlərinin zamandan asılı olaraq az dəyişməsi və maksimumun $\sim 1.9\text{eV}$ -da yerləşdiyi göstərilmişdir.

PREPARATION AND PHOTOLUMINESCENCE IN p-TYPE MACROPOROUS SILICON

F.A.RUSTAMOV, M.Z.MAMEDOV, N.H.DARVISHOV, S.R.MURADOV, Ye.Yu.BOBROVA

The technology of macroporous silicon preparation in high resistant p-type silicon with (111) orientation has been developed. Emission and excitation spectrum of obtained porous Si films have been studied. It has been shown that photoluminescence spectrum of those films little changed by time and maximum of that spectra was at $\sim 1.9\text{eV}$.

Редактор: Г.Аждаров