

Г. К. КАЛЫКОВА, Х. А. АБДУЛЛИН, Ю. В. ГОРЕЛКИНСКИЙ, Б. Н. МУКАШЕВ

УЛЬТРАФИЛЕТОВАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ВЫРАЩЕННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Введение. Низко размерные кремниевые системы, типа пористого кремния, в настоящее время вызывают значительный интерес исследователей. Общая особенность пористого кремния заключается в проявлении квантово-размерных эффектов, происходящих благодаря присутствию кремниевых нанокристаллитов, которые приводят к необычным свойствам этого материала, таких, как люминесценция в видимой области спектра [1], высокая проводимость, которая выше, чем у исходного кристаллического кремния [2] и др.

Экспериментальные результаты показали, что высокая проводимость гидрогенизированных нанокристаллических кремниевых пленок главным образом зависит от размеров кристаллитов, в то время как граница раздела служит изолирующим слоем [3, 4]. Широко исследуются модели квантового ограничения и проводимости PS [5–7]. Исследовались различные виды PS испускающих свет в широком диапазоне длин волн - от красного до UV [8, 9]. Однако в основном наблюдается интенсивная линия PL в красной области, в то время как PS с синей и UV люминесценцией трудно синтезировать анодным травлением в растворе HF кислоты. Поскольку PS, испускающий синее и UV излучение, имеет очень большую пористость и взаимодействует с воздухом, это ведет к кислородной пассивации поверхности, а также смещению PL в красную область. После выдержки образцов PS в течение нескольких часов в атмосфере кислорода, полученных непосредственно после приготовления, линия PL смещалась до 1 eV в красную область. Тогда как при хранении PS образцов в атмосфере аргона красные, оранжевые, желтые, зеленые, и синие спектры оставались стабильными с увеличением порядка пористости, и их параметры сохранялись во времени [6]. Существуют различные методы, позволяющие сместить красную PL к синей области, например, такие как быстрое термическое окисление при температуре выше 650°C [10], пассивация атомами железа при гидротермальном травлении PS, что приводит к генерации UV фотолюминесценции, схожую с nc-Si. UV фото-

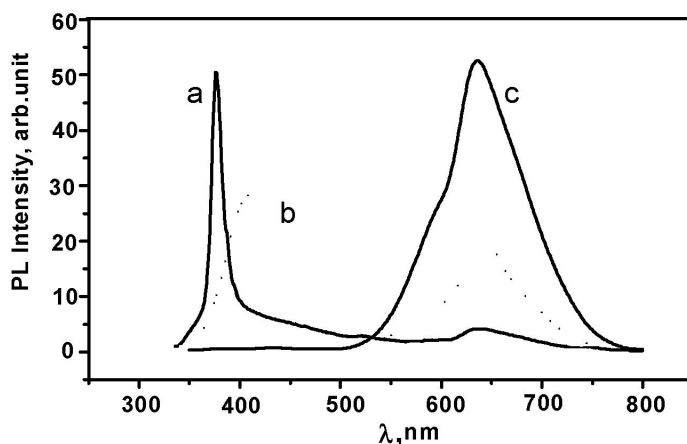
люминесценция сохраняется после экспонирования образцов в течение четырех месяцев на воздухе при комнатной температуре [7]. Обработка PS в слабом растворе HCl (до двух недель) ведет к значительному увеличению интенсивности и стабилизирует PL [11, 12]. Замечено увеличение интенсивности (на два порядка) красной PL PS полученного методом анодного травления с прямым добавлением HCl кислоты в электролит HF-этанол уже сообщалось в работе [13]. Цель этих методов, как правило, уменьшение размеров нанокристаллитов кремния (для смещения PL в голубую область), однако интенсивность PL часто слабая, а стабильность и воспроизводимость не всегда дают хорошие результаты. В данной работе мы исследуем свойства пористого кремния с интенсивным UV и красным излучением с помощью PL, атомно-силового микроскопа (AFM), которые демонстрируют сильную зависимость положения полосы энергии PL от морфологии и размера нанокристаллитов.

Эксперимент. В наших экспериментах слои PS изготовлены методом электрохимического травления в стандартном электролите ($H_2O:HF:C_2H_5OH=1:1:2$) с прямым добавлением HCl (30%) и без нее, плотность тока подбиралась от 5–40 мА/см², продолжительность 5–30 мин. В качестве подложки использовался высокоочищенный кремний, с высоким удельным сопротивлением (~3 КОм·см) и ориентацией <111>, полученный как методом зонной плавки (Fz), так и кремний, полученный методом Чохральского (Cz) с удельным сопротивлением 7–10 Ом·см и ориентацией кремниевой пластины <100> легированный бором. Травление образцов, имеющих высокое удельное сопротивление осуществлялось под освещением галогеновой лампы. После травления все образцы 5–10 мин промывались в этаноле и просушивались потоком теплого воздуха (~50°C). Глубина слоев PS – 10–20 мкм. Возбуждение PL осуществлялось HeCd лазером с длиной волны 325 нм при комнатной температуре. Для изучения структуры поверхности PS использовался атомно-силовой микроскоп (JSPM-5200)

Результаты и обсуждение. Непосредственно после травления образцы PS, изготовленные на подложках с ориентацией $\langle 111 \rangle$ или $\langle 100 \rangle$ в стандартном электролите с добавлением HCl кислоты (~20–30%) и плотностью тока 5–10 мА/см², производят две полосы PL, синюю и красную,

наблюдаемые одновременно от одной точки образца (рис. 1, b). Их относительные интенсивности могут меняться в зависимости от плотности тока травления, например, интенсивность PL красной линии увеличивается с увеличением плотности тока.

Рис. 1. Спектры PL образцов пористого Si, изготовленных методом электрохимического травления в стандартном электролите, после окисления на воздухе в течение шести месяцев при комнатной температуре. *a* – Ультрафиолетовая PL (375 нм) с шириной линии ~ 0,12 эВ; *b* – Спектр PL образца пористого Si в синем и красном диапазоне. Красная и синяя полосы спектра пористого кремния наблюдались одновременно, от одной и той же точки. В стандартный электролит добавлялась (~25 %) HCl кислота; *c* – красная PL (650 нм) с шириной линии ~0,3 эВ



Одной из возможных причин образования одновременно двух полос PL является появление подзон проводимости в PS, так же, как это наблюдалось в пассивированном железом PS, что приводит к квантовым ограничениям носителей [7]. При высоком токе (30–40 мА/см²) травления преобладает красная PL со значительным увеличением интенсивности по сравнению с люминесценцией PS, без добавления HCl кислоты к электролиту. Красная PL стабильна при комнатной температуре в течение нескольких месяцев, что согласуется с данными [11, 13]. Однако линия голубой PL не стабильна, ее интенсивность силь-

но уменьшается, окисление образцов с голубой PL на воздухе в течение десяти дней при комнатной температуре приводит к расширению полосы и смещению в красную область.

Неожиданным явилось обнаружение интенсивной, узкой (~0,12 эВ) UV полосы PL (рис 1, a) в образцах PS, приготовленных электрохимическим травлением (~ 30 мА/см², 20 мин) в стандартном электролите при окислении на воздухе в течение примерно шести месяцев при комнатной температуре. Интенсивность и ширина этой UV полосы оставались стабильными в течение нескольких месяцев. Исследования PS с UV и

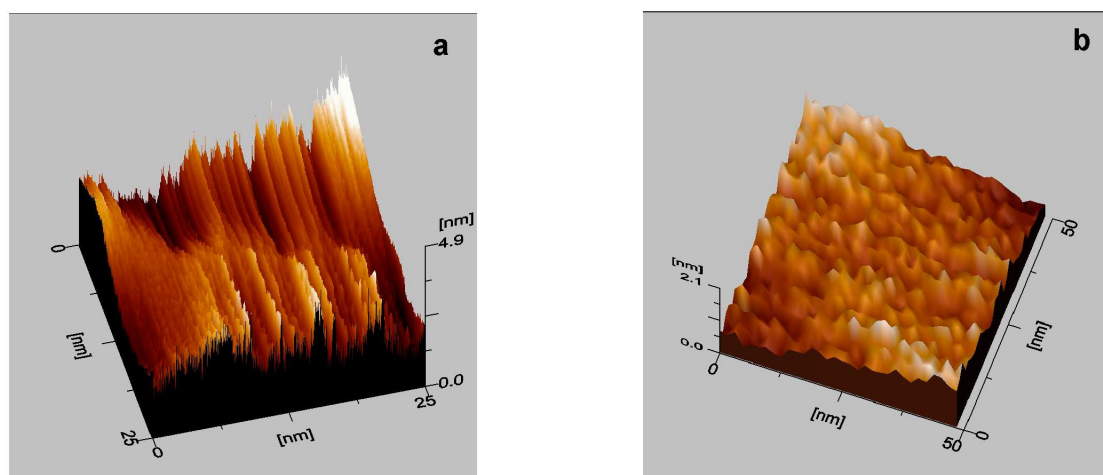


Рис. 2. Изображения поверхности пористого Si полученные на атомно-силовом микроскопе: *a* – с ультрафиолетовой и *b* – с красной фотолюминесценцией

красной PL посредством AFM демонстрируют сильное различие морфологии и размеров нанокристаллитов поверхности. Поверхность с UV PL отличается от красной тем, что ее структура имеет вид резонаторов полоскового типа с зазором <1 нм (рис. 2, а, б).

Элементный анализ PS, выполненный посредством энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDXS), показал высокое содержание углерода (до 20 %) кроме SiO₂ и Si. Соединения углерода могут вовлекаться как из травителя, так и из этанола при последующей обработке образцов PS. Вероятно, за формирование стабильной, узкой, интенсивной UV полосы фотолюминесценции ответственен углерод, вовлеченный в образец PS. Мы отметим, что ранее уже сообщалось о критической роли углерода в формировании интенсивной синей полосы в пористом кремнии после плазменной имплантации углерода [14] или при синтезе SiC в PS [15].

Заключение. Впервые экспериментально наблюдалась интенсивная узкая (~ 0,12 eV) ультрафиолетовая (375 нм) полоса фотолюминесценции от пористого кремния. Изучение поверхности PS с UV и красной эмиссией посредством атомного силового микроскопа (AFM) демонстрирует сильную зависимость энергий полосы PL от морфологии и размера нанокристаллитов. В частности поверхность слоя с UV PL имеет слоистую структуру резонаторов полоскового типа с зазором <1 нм.

Эти необычные свойства пористого кремния очень важны и могут найти применение в нанотехнологии.

Авторы выражают благодарность К. Митч за ценную работу при AFM измерениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Canham L.T. // Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1046.
2. He Y., Wei Y., Zheng G., Yu M., Liu M. // J. Appl. Phys. 82 (1997) 3408.
3. Brogueria P., Cone J.P., Arekat S., Chu V. // J. Appl. Phys. 79 (1996) 8748.
4. He Y.L., Hu G.Y., Yu M.B., Liu M., Wang J.L., Xu G.Y. // Phys. Rev. B, 59 (1999) 15352.
5. Koropecki R.R., Arce R.D., Schimidt J.A. // Phys. Rev. B 69, (2004) 205317.
6. Wolkin M.V., Jorne J., Fauchet P.M., Allan G., Delerue C. // Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 197.
7. Li X.J., Zhang Yu H. // Phys. Rev. B, 61 (2000-1) 12605.
8. Qin G.G., Lin J., Daun J.Q., Yao G.Q. // Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1689.
9. Butturi M.A., Carotta M.C., Martinelli G., Passari L., Youssef G.M., Chiorino A., Ghiotti G. // Sol. St. Commun. 101, (1997) 11.
10. Li K. H., Tsai C., Campbell J.C., Hance B.K., White J.M. // Appl. Phys. Lett. 62, (1993) 3501.
11. Prokes S.M., Carlos W.E., Seals L., Gole J.L. // Phys. Rev. B 62 (2000-1) 1878.
12. Gole J.L., DeVincentis J.A., Seals L., Lillehei P.T., Prokes S.M., Dixon D.A. // Phys. Rev. B 62 (2000-II) 5615.
13. Belogorokhov A.I., Belogorokhova L.I. // Semiconductors 33 (1999) 169.
14. Liu W., Zhang M., Lin C., Zeng Zh., Wang L., Chu P.K. // Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 37.
15. Wu X.L., Siu G.G., Stokes M.J., Fan D.L., Gu Y., Bao X.M. // Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 1292.

Резюме

Ұзақ уақыт ауада тұрақтылығын сақтайтын (бірнеше ай мерзімінде) жуық ультракүлгін (375 нм) спектр аумағында кеуек кремнийдің қарқынды жіңішке (0,12 eV) фотолюминесценция жолағын бақылау туралы айтылады. Кеуек кремнийдің қарқынды ультракүлгін жолағы 6 ай бойына ауада бөлме температурасында сақтаудан кейін қалыптасадy. Кеуек кремний қабаттары қалыпты электролитте тікелей HCl қышқылы (~30% дейін) қосу арқылы және қышқылсыз, электрохимиялық өңдеу арқылы алынған, өңдеу кезіндегі ток тығыздығы – 5-30 мА/см² ұзақтылығы 5-10 минут құрайды. Бастапқы материал (астар) ретінде аса таза, жоғарғы меншікті кедергіде (~3 кОЧем), бағдарламасы (111), аумақтық балқыту (Fz) әдісі арқылы жасалған кремний, сонымен қатар Шохраль (Cz) әдісімен алынған, бор енгізілген, кедергісі 7-10 ОЧем, жалпақ тілімшесінің бағдарламасы (100) кремний қолданылады. Фотолюминесценция толқын ұзындығы 325 нм HeCd лазермен қоздырылды. Кеуек кремний үлгілерін өңдеп және ауа ағынында кептіруден кейін көк түске жақын (415 нм) немесе қызыл аймақтарында (650 нм) центрлеген қарқынды фотолюминесценция сигналы пайда болады, бұл өңдеу жағдайлардан тәуелді болады. Екі жолақ бір мезгілде үлгінің бір нүктесінен пайда болады. Тікелей атомдық күштік микроскоп (AFM) арқылы қызыл және ультракүлгін сәулесі бар кеуек кремнийдің құрылым зерттеу нанокристаллиттердің өлшемліне және морфологиясына фотолюминесценцияның энергиялық жолақтардың қатты байланысты екенін көрсетеді. Мысалы, қызыл түске қарағанда ультракүлгін люминесценциясы бар бет қабатының аралығы <1 нм резонатордың жолақтық түрінің құрылымын қайталайды.

Summary

In this paper, we report the observation from porous silicon (PS) the intense narrow (~ 0,12 eV) line of ultraviolet (UV) (375 nm) photoluminescence (PL) that in air atmosphere is long-duration stable (at least few month). The intense UV line is created after exposure of PS sample in ambient air for 6 month at room temperature. The PS layers were fabricated by electrochemical etching in standard electrolyte with and without direct added of HCl acid (up to 30%) with current density 5-30 mA/cm² for 5-30 min. As a substrate PS were used high resistively (~ 3 kΩ-cm) <111>-oriented FZ silicon as well as Boron-doped CZ- <100> wafers with 7-10 Ω-cm. Excitation

was performed by 325 nm - HeCd laser. As- prepared samples after draining reveal high intensity signals of PL centered at blue (~ 415 nm) or at red (~ 650 nm) regions that depended upon conditions of etching. Both bands can be observed simultaneously in the same point of sample. Study of PS surface with UV and Red emission by atomic force microscopy (AFM) remarkably demonstrate strong dependence of PL band energy from morphology and sizes of nanocrystallites. In particular, the surface of UV layer has structure of strip-type resonators with gap of < 1 nm. The Raman spectra (around 519 cm^{-1}) that

are associated with nanocrystalline silicon for UV and red layers have shown that their intensity is 5-7 times larger than signal from a bulk substrate. This enhancement of intensity was earlier related to inelastic light - scattering on quantum wires of porous silicon.

УДК537.311.322

*Физико-технический институт
МОН РК, г. Алматы*

Поступила 2.06.07г.