

06.3;07;12

## БЫСТРАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИМПУЛЬСНО-АНОДИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

© Л.В.Беляков, Д.Н.Горячев, О.М.Сресели

Наблюдение фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния (ПК), полученного анодированием кремния в этанольных растворах плавиковой кислоты, и объяснение механизма этого явления с позиций квантово-размерной модели стимулировало большое число экспериментальных исследований, а также ряд серьезных теоретических разработок. Было показано, что элементы структуры ПК (тонкие стенки, проволоки, кластеры) по мере утоньшения в процессе анодирования или постанодной обработки до 6 нм и меньше образуют более широкозонный, чем кремний, материал. Расчеты зависимости ширины запрещенной зоны от размеров одномерных и нуль-мерных образований проведены, например, в [1,2].

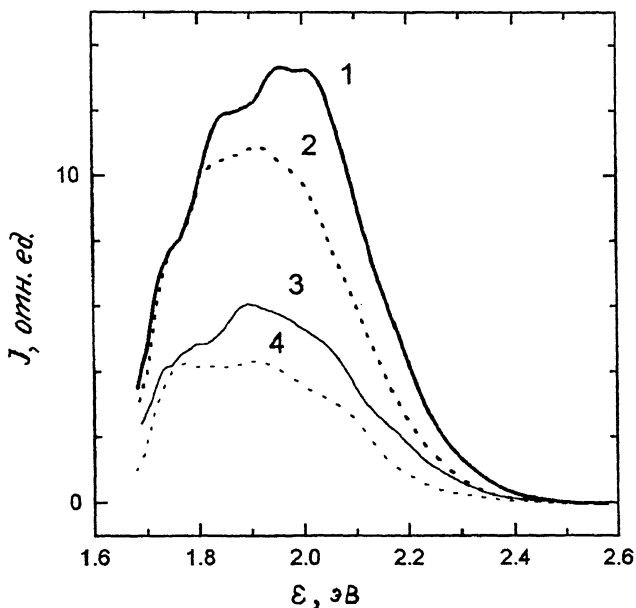
Известно, что в спектре ФЛ наблюдаются две различные по временам жизни и энергиям квантов полосы излучения: коротковолновая, с характерными временами порядка 10 нс (так называемая "быстрая" ФЛ), и длинноволновая, "медленная" или стационарная полоса с временами 1–10 мкс при комнатной температуре. Впервые это было показано в работе [3]. Предполагается, что быстрая полоса связана с квантово-размерными эффектами в кристаллитах [4]. Спектр этой полосы с коротковолновой стороны, как правило, ограничен энергиями  $h\nu = 2.8-3.0$  эВ при пике ФЛ в районе 2.6–2.7 эВ [5]. Эти данные предполагают наиболее вероятный минимальный размер кластеров — 3–4 нм. Можно предположить, что традиционная технология ПК не позволяет получать наноструктуры с размерами элементов меньше 2–3 нм.

В данной работе слои  $\text{por-Si}$  получены модифицированным методом анодирования Si с использованием пульсирующего тока и подсветки. Исследованы времяразрешенные спектры ФЛ слоев в диапазоне 1.6–3.5 эВ. Приведено детальное обсуждение механизмов, ответственных за наблюдаемые явления.

Анодирование кремния  $p$ -типа, легированного бором, с удельным сопротивлением 1–2 Ом · см производилось в смеси плавиковой кислоты с этанолом (1:1) при пульсирующем напряжении питания (генератор синусоидального напряжения, подключенный к электрохимической ячейке через

кремниевый диод). Часть образцов изготавливалась в темноте, другие при освещении галогенной лампой с тепловым светофильтром (интенсивность освещения —  $4 \cdot 10^{-2}$  Вт/см<sup>2</sup>). В качестве контрольных образцов изготавливались слои на постоянном токе, величина которого равна амплитуде пульсирующего тока ( $10\text{--}30$  мА/см<sup>2</sup>); а прошедший заряд во всех случаях составлял 12 Кл/см<sup>2</sup>.

Исследовались времяразрешенные спектры ФЛ полученных слоев ПК при комнатной температуре и возбуждении импульсным азотным лазером с длиной волны 0.377 мкм, длительностью импульса 7 нс. Измерения производились с помощью стробоскопической системы регистрации с шириной строб-импульса 4 нс и временным разрешением порядка 20 нс. Использовался фотоумножитель ФЭУ-79 и производилась нормировка измеряемых спектров на спектральную характеристику измерительной системы. Быстрая ФЛ измерялась в момент максимума лазерного импульса, квазистационарная — через 900 нс после окончания лазерного импульса. Спектры последней совпадают со спектрами стационарной ФЛ, как и в работе [3].



**Рис. 1.** Квазистационарная полоса фотолюминесценции слоев пористого кремния. Задержка 900 нс. Режим анодирования: 1, 2 — пульсирующий ток, частота 100 Гц; 3, 4 — постоянный ток; 1, 3 — с подсветкой; 2, 4 — в темноте. Амплитуда тока 30 мА/см<sup>2</sup>, прошедший заряд 12 Кл/см<sup>2</sup>.

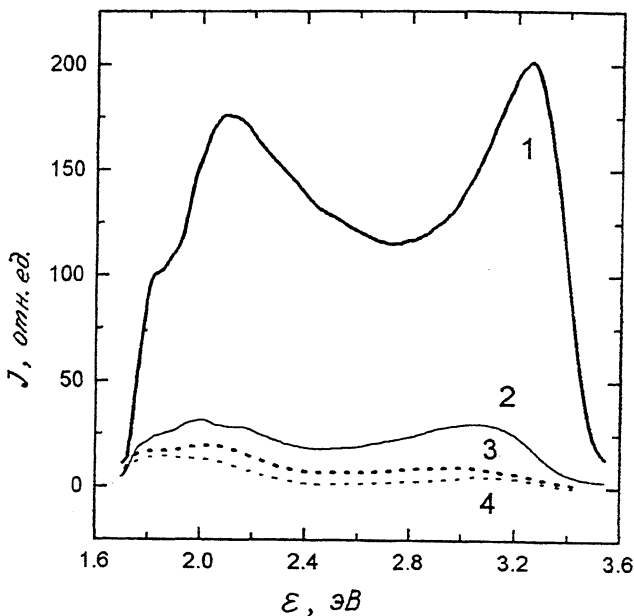


Рис. 2. “Быстрая” полоса фотолюминесценции слоев пористого кремния, измеренная в максимуме импульса возбуждения (время задержки 0). Режим анодирования: 1, 2 — пульсирующий ток, частота 1000 Гц; 3, 4 — постоянный ток; 1, 3 — с подсветкой; 2, 4 — в темноте. Амплитуда тока  $30 \text{ mA/cm}^2$ , прошедший заряд  $12 \text{ Кл/cm}^2$ .

Квазистационарные спектры образцов, полученных при импульсном анодировании и на постоянном токе (контрольных), показаны на рис. 1. Видно, что интенсивность ФЛ слоев в обоих случаях превышает интенсивность ФЛ контрольных образцов в 2–4 раза. Максимум излучения практически совпадает с максимумом ФЛ контрольных образцов.

Значительно больший интерес представляют спектры быстрой ФЛ импульсно-анодированного ПК, представленные на рис. 2. Интенсивность ФЛ образца, изготовленного импульсным анодированием с подсветкой (кривая 1, рис. 2), превосходит интенсивность ФЛ контрольных образцов на 1–2 порядка. Спектры быстрой ФЛ представляют собой широкую полосу, состоящую из двух полос — ультрафиолетовой (УФ) с максимумом в районе 3.2–3.3 эВ и оранжево-красной с максимумом в районе 2.0–2.2 эВ. Оценки времен спада по спектрам ФЛ, измеренным с разными временами задержки относительно максимума возбуждающего импульса (от 0 до 900 нс), дают величины 6–10 нс для УФ-полосы.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что радикальное изменение спектров быстрой ФЛ обусловлено одновременным воздействием пульсирующего режима электролиза и подсветкой образца в процессе изготовления ПК. Механизм протекающих при этом процессов может быть пояснен в рамках модели, описанной авторами в [6,7]. При прохождении импульса тока происходит электрохимическое растворение проводящей кремниевой подложки с образованием малоустойчивых дважды заряженных ионов кремния  $\text{Si}^{2+}$ . Дальнейшие превращения ионов  $\text{Si}^{2+}$  могут осуществиться по нескольким конкурирующим каналам. Одним из этих каналов является реакция диспропорционирования. В этом случае два иона  $\text{Si}^{2+}$ , сохраняя свой суммарный заряд, превращаются — один в ион  $\text{Si}^{4+}$ , а другой в нейтральный атом кремния. Последние могут рекристаллизоваться на кремниевой подложке или на стенках пор, давая начало росту квантово-размерных образований. Прерывание на короткое время электролиза снимает действие некоторых конкурирующих каналов и тем самым усиливает диспропорционирование. К этим каналам можно отнести, прежде всего, прямое анодное окисление ионов  $\text{Si}^{2+}$ , окисление их же образующимся на аноде атомарным кислородом, а также дрейф (миграцию) ионов  $\text{Si}^{2+}$  от анода в объем электролита.

Согласно [6], диспропорционирование ионов  $\text{Si}^{2+}$  с большей вероятностью происходит с каталитическим участием поверхности кремния, чем непосредственно в объеме электролита. Освещение резко усиливает этот процесс. Генерированные светом электронно-дырочные пары переходят на адсорбированные поверхностью ионы  $\text{Si}^{2+}$ . При этом один из них получает два электрона, а другой — две дырки, т. е. осуществляется процесс диспропорционирования. Именно вторичная кристаллизация кремния, вызванная усиленной благодаря прерыванию тока и освещению образца реакцией диспропорционирования, по нашему мнению, существенно увеличивает число наиболее мелких кристаллитов ПК, не образующихся в условиях обычного непрерывного электролиза.

Оценка размеров кристаллитов, соответствующих энергиям квантов вблизи максимума ФЛ [2], дает величины порядка 7–15 Å. Мы полагаем, что спектр быстрой ФЛ свидетельствует о наличии в слоях ПК, полученных импульсным анодированием, непрерывного континуума кремниевых наноструктур с характерными размерами от менее 10 до 50–60 Å, обеспечивающих наблюдаемый спектр быстрых излучательных переходов с энергиями 1.7–3.4 эВ.

Таким образом, при использовании импульсного анодирования  $p$ -Si с одновременным освещением образца получено существенное расширение спектра быстрой ФЛ в коротковолновую область и увеличение интенсивности этой ФЛ на один-два порядка по сравнению со слоями, изготовленными анодированием на постоянном токе без подсветки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 93-02-3669), а также Международного научного фонда и правительства РФ (грант NUR 300).

#### Список литературы

- [1] Sanders G.D., Chang Y.C. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. N 16. P. 9202-9213.
- [2] Delerue C., Allan G., Lannoo M. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. N 15. P. 11024-11036.
- [3] Андрианов А.В., Ковалев Д.И., Шуман В.Б. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 56. В. 5. С. 242-245.
- [4] Koch F. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1993. V. 298. P. 319-329.
- [5] Kovalev D.I., Yaroshetskii, Muschik T. et al. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. N 2. P. 214-216.
- [6] Беляков Л.В., Горячев Д.Н., Сресели О.М. и др. // ФТП. 1993. Т. 27. В. 11/12. С. 1963-1966.
- [7] Belyakov L.V., Goryachev D.N., Sreseli O.M. et al. // Semicond. Sci. Technol. 1995. V. 10. N 9. P. 373-374.

Поступило в Редакцию  
10 декабря 1995 г.