

Люминесценция пористого кремния в ИК области спектра при комнатной температуре

© Г. Полисский[†], О.М. Сресели, А.В. Андрианов, Ф. Кох[†]

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

[†] Технический университет, Мюнхен, D-85747 Гархинг, Германия

(Получена 17 июня 1996 г. Принята к печати 1 июля 1996 г.)

Разработана методика изготовления мезопористого кремния на подложках *n*-типа с двумя интенсивными при комнатной температуре полосами фото- и электролюминесценции: основной в диапазоне 1.4–1.8 эВ и низкоэнергетической инфракрасной вблизи 1–1.2 эВ. Показана возможность управления как положением основного максимума излучения, так и интенсивностью полос. Свойства основной полосы объясняются в рамках квантово-размерной модели образования пористого кремния, а низкоэнергетической — излучательной рекомбинацией в крупных неквантово-размерных кристаллитах.

Введение

В последние годы большое внимание уделяется исследованиям нового полупроводникового материала — пористого кремния. Его фотолюминесценция (ФЛ) в видимой области спектра — хорошо известное и изученное явление [1–3]. Положение пика ФЛ пористого кремния, изготовленного на подложках *p*-типа, достаточно легко смещается в широких пределах — от сине-зеленой до темно-красной и ИК области спектра варьированием времени и плотности тока анодизации [4,5], а также с помощью дополнительного травления после процесса анодизации [6].

Во всех спектрах ФЛ помимо видимой интенсивной основной полосы наблюдается широкая слабая низкоэнергетическая полоса между 0.8 и 1.2 эВ главным образом при низкой температуре [1,7]. ИК полоса наблюдалась также в спектрах электролюминесценции (ЭЛ) образцов пористого кремния *n*-типа в контакте с жидким электролитом, но уже при комнатной температуре [8].

Природа возникновения ИК полосы ЭЛ и связь ее с ИК полосой ФЛ не ясны. Не описаны в литературе и методы управления положением и интенсивностью этой полосы.

Задача данной работы состояла в модернизации технологии изготовления пористого кремния *n*-типа с целью получения интенсивной низкоэнергетической полосы фото- и электролюминесценции при комнатной температуре.

Методика эксперимента

Все исследованные образцы пористого кремния были изготовлены на подложках *n*-типа проводимости (удельное сопротивление 2–4 Ом·см, ориентация (100)) анодизацией в этанольных растворах плавиковой кислоты (40% или 50% HF : Et = 1 : 1) в течение 10–180 мин при плотности тока 5–80 мА/см²

и освещении. Образцы облучались 300-ваттной галогеновой или ксеноновой лампой сквозь различные фильтры. Мощность облучения находилась в пределах 0.1–0.2 Вт/см².

Для возбуждения ФЛ использовались линии 441 и 325 нм He–Cd-лазера. Спектр диспергировался решеточным монохроматором SPEX-22 и регистрировался с помощью фотоумножителя (Hamamatsu) или охлаждаемого германиевого детектора (North Coast).

ЭЛ возбуждалась импульсами тока длительностью 0.5–10 мс и частотой повторения 10–100 Гц. Амплитуда импульсов изменялась от 1 мА/см² до нескольких сот мА/см². Образцы помещались в электрохимическую ячейку с кварцевым окном и платиновым контр-электродом. Использовался электролит на основе персульфата калия или натрия в растворе 0.1 М D₂SO₄. Применение тяжелой воды в электролите связано со значительным поглощением света обычной водой при длинах волн, больших 1200 нм, в то время как D₂O, по нашим данным, прозрачна по крайней мере до 1500 нм.

Результаты и обсуждение

Фотолюминесценция. При анодизации применялись фильтры, поглощающие высокоэнергетическую часть спектра (low-pass), что позволяло ограничивать энергию квантов света, использованного для облучения. Ожидалось, что это приведет к уменьшению энергии фотогенерированных носителей и, как следствие, к увеличению размеров кристаллитов пористого кремния. Статистическое распределение кристаллитов по размерам в образующемся пористом слое при облучении более длинноволновым светом должно смещаться в сторону более крупных кристаллитов. Это связано с тем, что в микрокристаллитах, эффективная ширина запрещенной зоны которых превышает энергию квантов облучающего света, не генерируются электронно-дырочные пары,

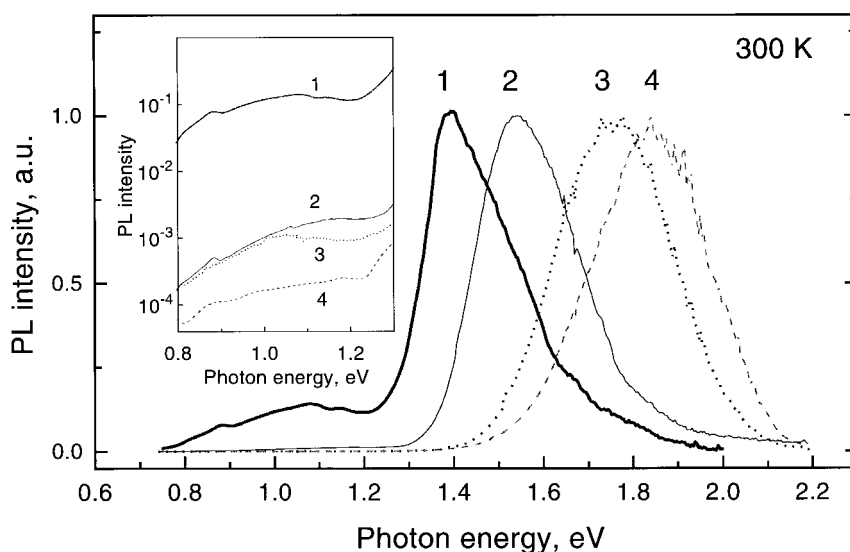


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции образцов при комнатной температуре. $E_{\text{ex}} = 3.81$ эВ. Анодизация при облучении квантами света различной энергии, эВ: 1 — < 1.12 , 2 — < 1.77 , 3 — < 2.06 , 4 — < 2.38 . На вставке — низкоэнергетическая полоса этих же образцов в полулогарифмическом масштабе.

и эти кристаллиты уже не принимают участия в дальнейшем растворении. Таким образом, ограниченные энергии облучающего света с высокочастотной стороны должно приводить к "красному" смещению максимума ФЛ пористого слоя.

На рис. 1 представлены спектры ФЛ образцов пористого кремния. Действительно, при использовании более длинноволновой подсветки в процессе травления максимум ФЛ сдвигается в низкоэнергетическую область. Максимальное смещение основного пика ФЛ — до 1.38 эВ — получено при облучении сквозь кремниевый фильтр ($E < 1.12$ эВ), т. е. квантами света, близкими по энергии к ширине запрещенной зоны кремния (рис. 1, кривая 1). Надо отметить, что интенсивность пика ФЛ при этом меняется незначительно. Интенсивность ФЛ образцов пористого кремния, полученных при освещении через кремниевый фильтр, сильно зависит от содержания воды в электролите и минимальна при использовании электролита 50% HF:Et = 1:1.

Как видно из рис. 1, одновременно со сдвигом основной полосы ФЛ в длинноволновую область спектра возрастает интенсивность низкоэнергетической полосы. При этом положение ее практически не меняется. Такое поведение отлично от поведения ИК полосы, наблюдавшейся при низких температурах и связанной с оборванными связями (dangling bonds). Как известно, последняя при изменении условий приготовления пористого кремния смещается симбатно со смещением основной полосы ФЛ [9]. На рис. 2 приведены спектры ФЛ образца на подложке n -типа, полученного по описанной выше методике (в дальнейшем — образец n -типа) и мезопористого кремния, приготовленного на p^+ -подложке. При неплохом

совпадении положения и интенсивности основных полос ФЛ низкоэнергетические полосы кардинально различаются. Образец n -типа характеризуется ярко выраженной широкой полосой с максимумом около 1 эВ и интенсивностью, более чем на 2 порядка превышающей интенсивность ФЛ мезопористого образца на p^+ -Si в этой области спектра.

На рис. 3 представлены температурные зависимости обеих полос ФЛ пористого кремния n -типа. Характер температурной зависимости интенсивности

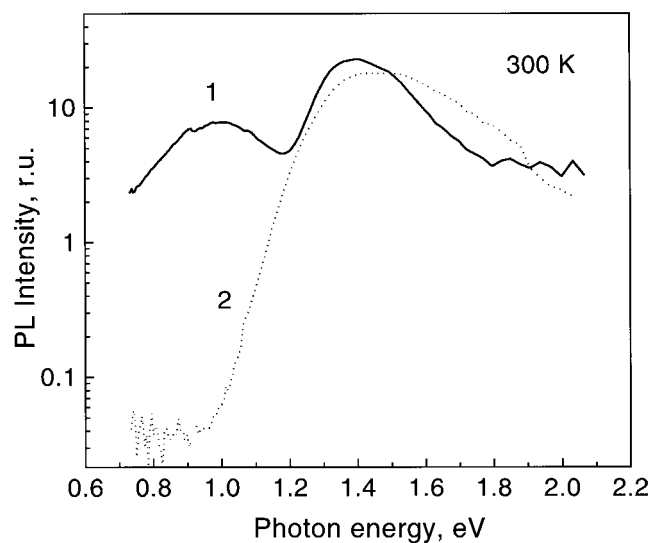


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции мезопористых образцов при комнатной температуре. 1 — на подложке n -типа, полученный анодизацией при облучении квантами с энергией < 1.12 эВ; 2 — на подложке p^+ -типа (аноdизация в темноте).

низкоэнергетической полосы немонотонный и аналогичен температурной зависимости интенсивности высокоэнергетической полосы. Температуры максимумов кривых совпадают, хотя и изменяются от образца к образцу (образцы *A* и *B* на рис. 3). Температура, при которой достигается максимальная интенсивность, ниже у образцов с более слабой интенсивностью ФЛ при комнатной температуре.

Электролюминесценция. На рис. 4 показаны спектры ЭЛ образцов пористого кремния *n*-типа в контакте с жидким электролитом при катодном смещении (минус на полупроводнике). Образец 1 получен с использованием красного фильтра ($E < 1.77$ эВ) в процессе анодизации, а образец 2 освещался белым светом по методике, описанной в [8]. Изменения в спектрах ЭЛ, возникающие при изменении условий анодизации, коррелируют с изменениями в спектрах ФЛ. Интенсивность ИК полосы по отношению к видимой возрастает более чем на порядок в образцах, приготовленных и использованием красных фильтров (рис. 4, кривая 1), по сравнению с интенсивностью полос в образцах, облученных при анодизации белым светом (кривая 2).

На рис. 5 представлены спектры ЭЛ (кривые 1, 2) и ФЛ (кривая 3) образца пористого кремния *n*-типа. Положение видимой полосы ЭЛ в исследованных образцах обычно сдвинуто в низкоэнергетическую область по сравнению с положением полосы ФЛ. В соответствии с концепцией Бзизи [10] такой сдвиг можно объяснить малыми приложенными напряже-

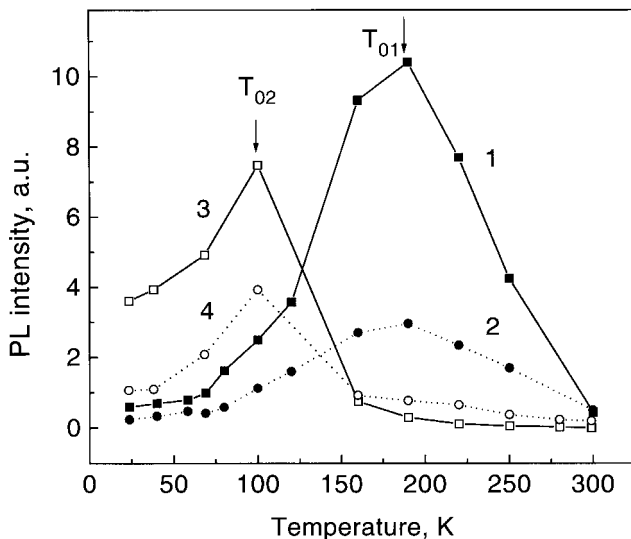


Рис. 3. Температурные зависимости ФЛ образцов пористого кремния *n*-типа. Анодизация при облучении квантами с энергией < 1.12 эВ в разных растворах: образец *A* (1 и 2) — 40% HF + этанол (1:1); образец *B* (3 и 4) — 50% HF + этанол (1:1). 1, 3 — положение максимума основной полосы образцов *A* и *B*, 2, 4 — положение максимума низкоэнергетической полосы этих же образцов. Масштаб: 1 — $\times 1$, 3 — $\times 2$, 2, 4 — $\times 100$.

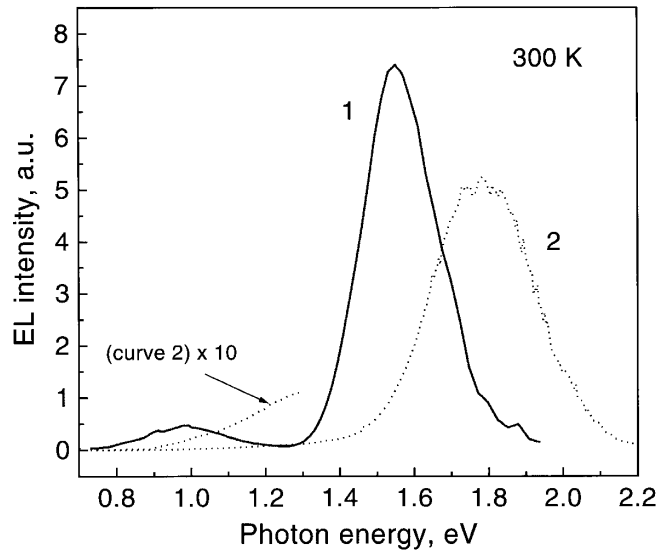


Рис. 4. Спектры электролюминесценции образцов пористого кремния *n*-типа. Анодизация при облучении квантами с энергией < 1.77 эВ (1) и при облучении белым светом (2). Плотность тока в импульсе $i = 40$ мА/см², $\tau = 5$ мс, $f = 40$ Гц.

ниями и токами в ячейке. В наших экспериментах мы также наблюдали смещение полосы ЭЛ в зависимости от величины тока (ср. кривые 1 и 2 на рис. 5), однако они существенно меньше разницы между максимумами ФЛ и ЭЛ.

Широкая низкоэнергетическая полоса в спектре ЭЛ имеет сложную структуру; на разных образцах ее максимум может располагаться в интервале от 1 до 1.2 эВ. Нужно отметить, что пока трудно судить, что управляет этими смещениями. В то же время ЭЛ полированной подложки *n*-Si в контакте с тем же электролитом характеризуется значительно более слабым и узким пиком с максимумом при 1.1 эВ.

Модель

При объяснении полученных результатов мы полагаем, что положение пика ФЛ определяется размерами кристаллитов [1], а интенсивность ФЛ существенно зависит от соотношения излучательного и безызлучательного каналов рекомбинации в объеме и на поверхности кристаллитов.

Возникновение при травлении кремния квантово-размерных кристаллитов (нанокристаллитов) ослабляет объемную безызлучательную рекомбинацию, так как возрастает число бездефектных и "нелегированных" кристаллитов, в которых практически отсутствуют атомы примеси.

На интенсивность ФЛ влияет также степень пассивации поверхности пористого кремния, которая зависит от состава травителя и условий анодизации. Из рис. 3 видно, что при использовании электролита с

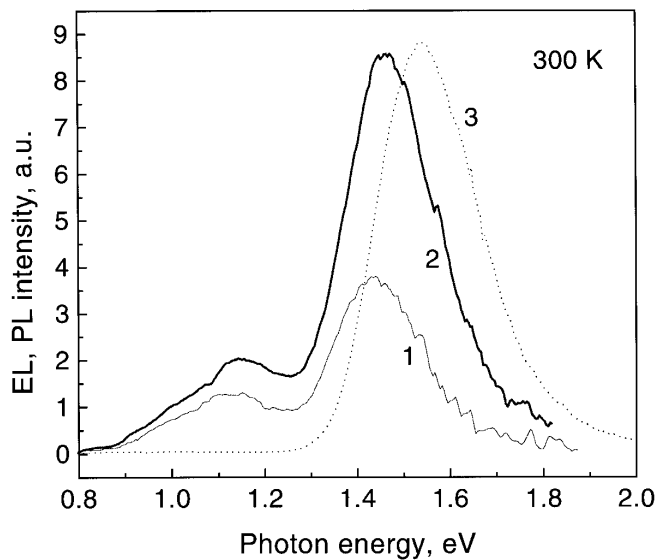


Рис. 5. Спектры ЭЛ (1, 2) и ФЛ (3) одного и того же образца. Возбуждение ФЛ при $E_{ex} = 3.81$ эВ, ЭЛ — $\tau = 5$ см, $f = 20$ Гц; плотность тока в импульсе, mA/cm^2 : 1 — 30, 2 — 40.

увеличенным количеством воды интенсивность ФЛ при комнатной температуре возрастает в несколько раз. По данным работы [11] это объясняется улучшением пассивации поверхности пористого кремния благодаря образованию растянутых (stretching) связей Si–O–Si, присутствие которых в небольшом количестве усиливает обычную гидридную пассивацию пористого кремния.

Сдвиг основного пика ФЛ в низкоэнергетическую сторону объясняется увеличением размеров нанокристаллитов. Это подтверждает исходное предположение о том, что уменьшение энергии электронно-дырочных пар, генерируемых светом во время анодизации, приводит к увеличению размеров кристаллитов. Число их при этом, естественно, уменьшается, приводя к уменьшению интенсивности основного пика как фото-, так и электролюминесценции.

Мы предполагаем, что низкоэнергетическая полоса ФЛ рассматриваемых образцов определяется излучательной рекомбинацией в неквантово-размерных кристаллитах. Существование излучательной рекомбинации в неквантово-размерных кристаллитах кремния при комнатной температуре может быть объяснено флуктуациями потенциала на сильно развитой поверхности последних, приводящими к локализации носителей. В нашем случае значительное увеличение интенсивности низкоэнергетической полосы ФЛ определяется следующими факторами: увеличением количества неквантово-размерных кристаллитов, или уменьшением пористости; низкой степенью легирования исходного кремния, что позволяет предполагать существование большего числа "нелегированных" и бездефектных кристаллитов, чем в пористом крем-

нии, полученном на сильно легированных подложках, а также высокой степенью пассивации поверхности.

Эффект низкоэнергетической подсветки, увеличивая размеры кристаллитов, одновременно увеличивает количество неквантово-размерных, сохраняющих свойства объемного Si, кристаллитов. Количество таких кристаллитов возрастает не только в самом пористом кремнии, который становится практически мезопористым, но и в макропористом подслое n -Si [12], толщина которого становится больше при увеличении глубины поглощения света, используемого при анодизации. Отметим также, что при использовании более длинноволнового лазера для возбуждения ФЛ (0.441 нм вместо 0.325 нм) интенсивность низкоэнергетической полосы возрастает сильнее, чем интенсивность высокоэнергетической. Это подтверждает существование макроподслоя в пористом кремнии n -типа, дающего вклад в излучение низкоэнергетической полосы.

То, что низкоэнергетическая полоса обусловлена излучательной рекомбинацией в макрокристаллитах, подтверждается и наблюдаемыми нами температурными зависимостями ФЛ этой полосы, которые существенно отличаются от известных из литературы [13], а также идентичным с основной полосой ФЛ температурным ходом.

Особенности полученной ЭЛ объясняются аналогично особенностям ФЛ. Сдвиг максимума высокоэнергетической полосы ЭЛ в длинноволновую сторону относительно пика ФЛ (рис. 5) мы приписываем разным способам возбуждения люминесценции. В случае ЭЛ неоднородность кристаллитов приводит к неоднородному распределению тока в слое пористого кремния, причем, естественно, больший ток идет через более крупные кристаллиты, вызывая усиление интенсивности ЭЛ и сдвигая полосу ЭЛ в длинноволновую сторону. Происхождение низкоэнергетической полосы ЭЛ связано, как и в случае ФЛ, с излучательной рекомбинацией в макрокристаллитах.

Таким образом, нами разработана методика изготовления мезопористого кремния на подложках n -типа с двумя интенсивными при комнатной температуре полосами фото- и электролюминесценции: основной в диапазоне 1.4–1.6 эВ и низкоэнергетической ИК вблизи 1–1.2 эВ. Показана возможность управления как положением основного максимума излучения, так и интенсивностью полос. Свойства основной полосы объясняются в рамках квантово-размерной модели образования пористого кремния, а низкоэнергетической — излучательной рекомбинацией в крупных неквантово-размерных кристаллитах.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (грант N 93-3325). О.М. Сресели и А.В. Андреанов выражают также благодарность за поддержку РФФИ (грант N 96-02-17903), а авторы Г. Полицкий и Ф. Кох — ВМВТ.

Список литературы

- [1] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
- [2] *Porous Silicon*, ed. by Zhe Chuan Feng et al (World Scientific, 1994).
- [3] *Microcrystalline Semiconductors: Materials Science & Devices*, ed. by P.M. Fauchet et al (Pittsburgh, P A, Mater. Res. Soc. Proc., 1993) v. 283; *Silicon-Based Optoelectronic Materials*, ed. by M.A. Tischler et al (Pittsburgh, P A, Mater. Res. Soc. Proc., 1993) v. 289.
- [4] H. Koyama, N. Koshida. *J. Appl. Phys.*, **74**, 6365 (1993).
- [5] T. Asano, K. Higa, S. Aoki, M. Tonouchi, T. Miyasato. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 373 (1992).
- [6] A. Nikolov, V. Petrova-Koch, G. Polisski, F. Koch. In: *Microcrystalline and Nanocrystalline Semiconductors*, ed. by L. Brus et al (Boston, USA, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1994) v. 358, p. 423.
- [7] C.H. Perry, F. Lu, F. Namavar, N.M. Kalkhoran, R.A. Sofer. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 3117 (1992).
- [8] O. Sreseli, V. Petrova-Koch, D. Kovalev, T. Muschik, S. Hofreiter, F. Koch. *Proc. 22th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors* (Vancouver, Canada, 1994), ed by D. Lockwood (World Scientific, 1994) v. 3, p. 2117.
- [9] V. Petrova-Koch, T. Muschik, G. Polisski, D. Kovalev. In: *Microcrystalline and Nanocrystalline Semiconductors*, ed. by L. Brus et al (Boston, USA, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1994) v. 358, p. 483.
- [10] A. Bsiesy, F. Muller, M. Ligeon, F. Gaspard, R. Herino, R. Romestain, J.C. Vial. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 637 (1993).
- [11] L. Tsybeskov, P.M. Fauchet. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1983 (1994).
- [12] F. Kozlowsky, W. Lang. *J. Appl. Phys.*, **72**, 5401 (1992).
- [13] S. Gardelis, B. Hamiltom. *J. Appl. Phys.*, **76**, 5327 (1994).

Редактор В.В. Чалдышев

Infrared luminescence of porous silicon at room temperature

G. Polisski[†], O.M. Sreseli, A.V. Andrianov, and F. Koch[†]

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

[†] Technical University of Munich,
D-85747 Garching, Germany

Abstract We have proposed a new technique of the mesoporous silicon preparation on the *n*-type substrates. Both photo- and electroluminescence spectra of mesoporous layers at room temperature exhibit two intensive bands: the main band and the low-energy infrared one peaked at 1.0–1.2 eV. The peak position of the main band is varied from 1.4 to 1.8 eV. The intensities of the both bands can be controlled. The features of the main band are explained in terms of quantum-size effects and those of the low-energy band are attributed to radiative recombination in large crystallites.