

# Природа излучения пористого кремния, полученного химическим травлением

© Н.Е. Корсунская, Т.Р. Стара, Л.Ю. Хоменкова, Е.В. Свеженцова<sup>¶</sup>,  
Н.Н. Мельниченко\*, Ф.Ф. Сизов

Институт полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

\* Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,  
01033 Киев, Украина

(Получена 12 марта 2009 г. Принята к печати 9 апреля 2009 г.)

Исследованы люминесцентные и структурные характеристики пористого кремния, сформированного методом химического травления. На основе анализа температурных зависимостей спектров люминесценции показано, что полоса люминесценции образцов пористого кремния, полученных химическим травлением, является суперпозицией двух полос. Сделан вывод, что одна из этих полос обусловлена рекомбинацией экситонов в аморфных кремниевых нанокластерах размерами меньше 3 нм, а другая — рекомбинацией носителей через дефекты в окисле. Последняя при комнатной температуре является доминирующей.

## 1. Введение

С момента открытия эффективной фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния при комнатной температуре [1] началось интенсивное исследование его люминесцентных свойств с целью выяснения механизма излучения. Следует отметить, однако, что большинство исследований были проведены на образцах, полученных анодным травлением. Для объяснения механизма излучения было предложено несколько моделей. Одной из наиболее распространенных стала квантово-размерная модель [1], которая связывает процессы генерации носителей и их излучательной рекомбинации с кремниевыми кристаллитами, а увеличение вероятности излучательной рекомбинации — с уменьшением их размеров. Последнее влечет также увеличение ширины запрещенной зоны в кристаллитах, что должно отражаться в сдвиге спектрального положения максимума полосы люминесценции в высокоэнергетическую сторону. Такая зависимость действительно была экспериментально получена в работах [2–6]. Кроме того, в ряде работ [7–10] в низкотемпературных спектрах ФЛ при резонансном возбуждении наблюдались особенности, связанные с фононами кремния, а зависимость ширины запрещенной зоны кристаллитов от температуры в ряде случаев была подобна зависимости для объемного кремния [2].

Вместе с тем в ряде работ наблюдались экспериментальные факты, которые трудно объяснить квантово-размерной моделью, что повлекло появление альтернативных моделей излучения. Например, в [11,12] было показано, что в зависимости от исходного положения максимума ФЛ могут наблюдаться как низкоэнергетический, так и высокоэнергетический его сдвиги при естественном окислении образцов, тогда как в соответствии с квантово-размерной моделью максимум ФЛ должен сдвигаться в высокоэнергетическую сторону в результате уменьшения размеров кристаллитов при их

окислении. В [12] наблюдался высокоэнергетический сдвиг максимума ФЛ при повышении температуры, что также противоречит модели рекомбинации в кремниевых кристаллитах.

Для объяснения этих фактов предложены модели [4,13–17], в которых предполагалось, что интенсивная ФЛ связана с суперпозицией полос, обусловленных кремниевыми кристаллитами и поверхностными центрами, и в частности центрами в окисле. В некоторых работах предполагалось, что поверхностный канал рекомбинации может доминировать в спектре.

Таким образом, даже для пористого кремния, полученного анодным травлением, полной ясности относительно природы полос излучения до сих пор не достигнуто. Остается, в частности, открытым вопрос — в каких случаях каждый из возможных каналов излучательной рекомбинации является доминирующим. Еще в большей мере все сказанное касается пористого кремния, полученного химическим травлением, который по некоторым характеристикам отличается от получаемого анодным травлением. Так, образцы, полученные химическим травлением, являются более окисленными [18,19], т. е. кремниевые частицы в них покрываются слоем окисла в процессе получения, что может влиять на их размеры и структуру.

В данной работе методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и фотолюминесценции исследовался механизм излучения пористого кремния, полученного методом химического травления.

## 2. Образцы и методика исследований

В экспериментах были использованы неполированные пластины выращенного методом Чохральского монокристаллического кремния, применяемые для изготовления солнечных элементов. Пластины характеризовались *p*-типом проводимости (легирование бором), удельным сопротивлением 1 Ом · см и кристаллографической ори-

<sup>¶</sup> E-mail: katt@univ.kiev.ua

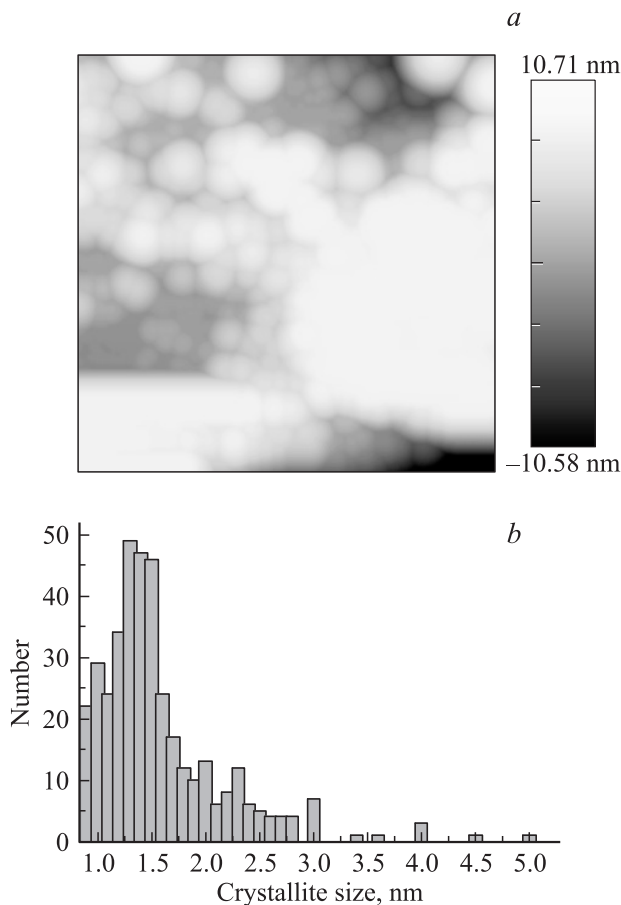
ентацией (100). Пленки пористого кремния получали методом химического травления (stain etching) в растворе на основе плавиковой и азотной кислот при комнатной температуре [20].

Измерение спектров ФЛ и спектров возбуждения ФЛ проводилось в области температур  $T = 77\text{--}350\text{ K}$  на установке, описанной в [21]. Возбуждение ФЛ осуществлялось излучением ксеноновой лампы ДКСШ-150 через монохроматор МДР-23 или излучением азотного лазера ЛГИ-501.

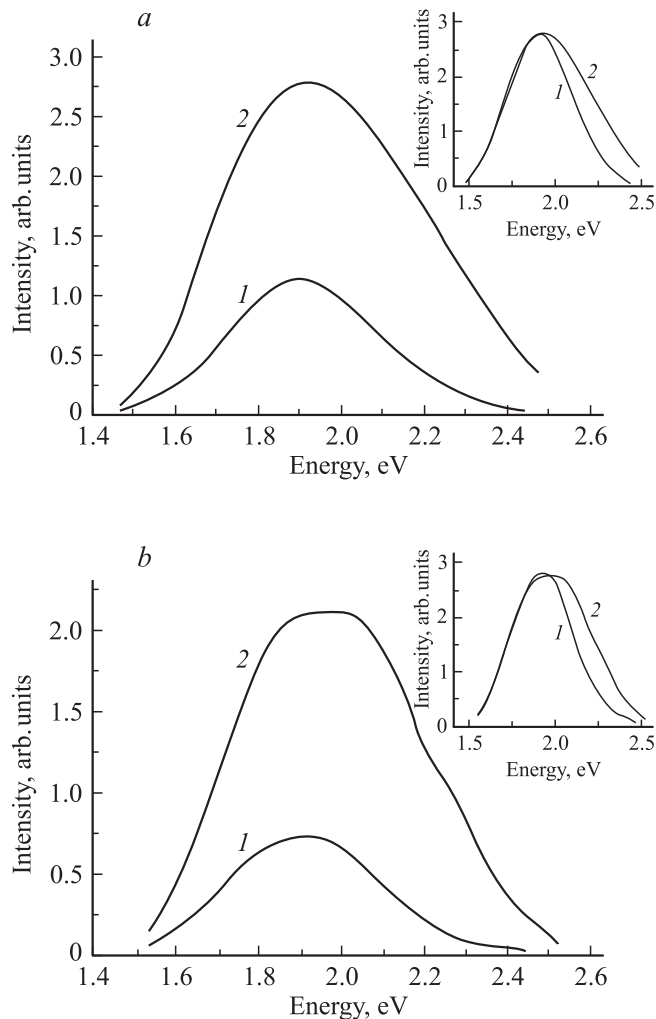
Для изучения морфологии поверхности и оценки характерных размеров структуры слоев использовался сканирующий туннельный микроскоп.

### 3. Экспериментальные результаты

На рис. 1, *a* приведено СТМ-изображение поверхности пористого Si, на котором можно четко видеть холмы нанометровых размеров, высота которых существенно меньше высоты микрорельефа исходных пластин кремния. Эти холмы, очевидно, соответствуют кремниевым частицам, а углубления между ними — выходу на поверхность узких нанометровых пор. Такая наноструктура формируется по всей поверхности исходной подложки,



**Рис. 1.** СТМ-изображение (*a*) и типичное распределение по размерам кристаллитов пористого Si, полученное с помощью СТМ (*b*). Площадь сканирования  $20 \times 20\text{ nm}$ .



**Рис. 2.** Спектры ФЛ для образцов пористого Si до (*a*) и после (*b*) деградации при  $T = 300\text{ K}$  (1) и  $77\text{ K}$  (2). На вставках — нормированные спектры. Длина волны возбуждения  $\lambda_{\text{exc}} = 320\text{ nm}$ .

т. е. микрорельеф поверхности подложки промодулирован нанорельефом [22].

Анализ СТМ-изображений поверхности при разных увеличениях и соответствующих поперечных сечений позволяет допустить, что сформированная поверхность пористого Si имеет фрактальный характер. Латеральные размеры частиц Si составляют несколько нанометров, а высота нанорельефа изменяется от 3 до 60 нм в зависимости от режимов травления [22].

Как показывают полученные из данных СТМ-исследований гистограммы распределения кремниевых частиц по размерам (рис. 1, *b*), во всех исследованных образцах присутствуют кремниевые частицы преимущественно размером 1–3 нм, а положение максимума гистограмм варьирует от образца к образцу в пределах 1.3–1.5 нм.

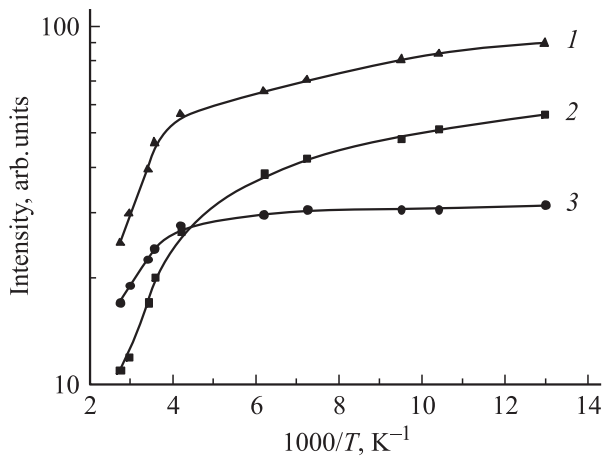
На пористых слоях наблюдалось однородное красно-оранжевое свечение при комнатной температуре. При этом спектр ФЛ представляет собой одну широкую полосу с максимумом при комнатной температуре в

области 650–660 нм (рис. 2), которая хорошо описывается гауссианом, где энергия максимума и ширина на половине высоты составляют для разных образцов соответственно  $h\nu_{\max} = 1.87\text{--}1.89$  эВ,  $w = 0.37\text{--}0.38$  мэВ.

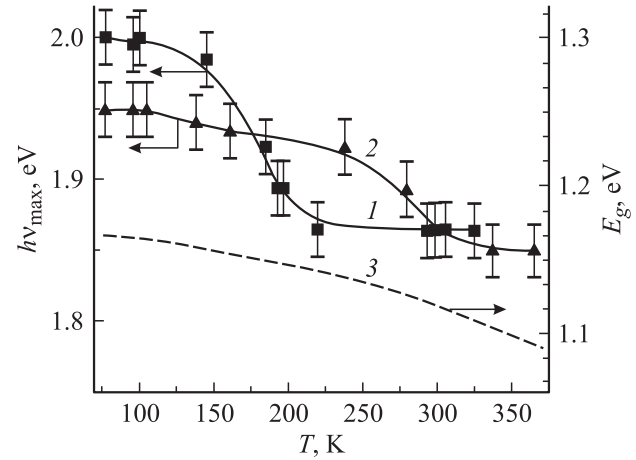
Для выяснения механизма излучения и, в частности, вклада в излучение поверхностных каналов рекомбинации были проведены исследования зависимостей спектров ФЛ от температуры. При понижении температуры от 300 до 77 К максимум полосы ФЛ смещается в коротковолновую сторону, а ширина существенно возрастает (рис. 2, а). Как показывают нормированные спектры (см. вставку на рис. 2), уширение спектра при понижении температуры происходит за счет роста интенсивности коротковолнового крыла полосы, а ее длинноволновая сторона при этом не смещается. Величина смещения максимума с понижением температуры — различная для разных образцов, причем может быть как больше, так и меньше изменения ширины запрещенной зоны кремния. При этом положение максимума при комнатной температуре является практически одинаковым для разных образцов, в то время как при 77 К оно заметно различается. Существенно, что низкотемпературные спектры не описываются одной функцией Гаусса или Лоренца.

Отметим, что в свежеприготовленных образцах при ультрафиолетовом облучении в интервале температур 77–300 К наблюдается уменьшение интенсивности ФЛ (процесс фотодеградации). Оказалось, что в результате этого процесса полоса ФЛ при 77 К приобретает сложную форму (рис. 2, б) с плоской вершиной, что явно свидетельствует о ее неэлементарности.

Температурные зависимости интенсивности ФЛ, измеренные в максимуме полосы (1) и на высокоэнергетическом (при энергии фотона  $h\nu = 2.28$  эВ) (2) и низкоэнергетическом ( $h\nu = 1.73$  эВ) (3) крыльях, представлены на рис. 3. Видно, что на зависимостях выделяются два участка: низкотемпературный и высокотемпературный. На высокотемпературном интенсивность ФЛ



**Рис. 3.** Температурные зависимости интенсивности ФЛ в максимуме полосы (1), на высокоэнергетическом (2.28 эВ) (2) и низкоэнергетическом (1.73 эВ) (3) крыльях полосы. Длина волны возбуждения  $\lambda_{\text{exc}} = 320$  нм



**Рис. 4.** Температурные зависимости энергии максимума ФЛ для двух образцов (1, 2) и температурная зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  объемного кремния (3). Длина волны возбуждения  $\lambda_{\text{exc}} = 320$  нм.

существенно уменьшается с ростом температуры как в максимуме полосы, так и на ее крыльях (резкое температурное гашение). Однако детальное поведение температурной зависимости интенсивности, измеренной на высокоэнергетическом и низкоэнергетическом крыльях полосы ФЛ, заметно различается. В частности, резкое гашение на высокоэнергетическом крыле полосы начинается в области более низких температур, чем на низкоэнергетическом, а изменения интенсивности и наклон кривой превышают соответствующие характеристики для низкоэнергетического крыла. Кроме того, для высокоэнергетического крыла заметное гашение ФЛ наблюдается и на низкотемпературном участке, в то время как для низкоэнергетического крыла оно отсутствует или является слабым.

Температурные зависимости энергии максимума полосы ФЛ для двух образцов, измеренные при возбуждении излучением с длиной волны  $\lambda = 320$  нм, приведены на рис. 4 (кривые 1, 2).

Существенно, что температурное смещение максимума полосы содержит три разных участка. В области низких температур положение максимума с увеличением температуры смещается в низкоэнергетическую сторону в соответствии с изменением ширины запрещенной зоны  $E_g$  объемного кремния (кривая 3) [23], потом наблюдается более резкая зависимость, которая завершается участком независимости максимума ФЛ от температуры. Как видно из рис. 4, длина этого участка, а также температура, при которой начинается резкое смещение, различаются для разных образцов.

#### 4. Обсуждение результатов

Описанные выше результаты позволяют сделать вывод, что полоса ФЛ в образцах пористого кремния, полученного химическим травлением, не описывается лишь

рекомбинацией в частицах Si и не является элементарной. В частности, в пользу этого свидетельствуют следующие факты: рост ширины полосы ФЛ при понижении температуры; невозможность описать спектры при 77 К одной функцией Гаусса или Лоренца, притом что при комнатной температуре они описываются гауссианом; сложная форма спектра после деградации; более слабое, чем изменение ширины запрещенной зоны Si, смещение максимума полосы при охлаждении до 77 К. Отметим, что в случае рекомбинации экситонов в частицах Si это смещение должно совпадать с изменением  $E_g$  кремния или превышать его вследствие дисперсии размеров частиц Si.

Эти факты позволяют допустить существование по крайней мере двух компонент в полосе ФЛ, одна из которых (низкоэнергетическая) доминирует при 300 К. Вклад другой (высокоэнергетической) растет с уменьшением температуры, что приводит к росту ее ширины и определяет спектральный сдвиг максимума суммарной полосы, который должен зависеть от положения максимума и интенсивности высокоэнергетической компоненты.

Наличие разных компонент в полосе ФЛ согласуется с разной температурной зависимостью интенсивности ФЛ (рис. 3), измеренной в максимуме полосы (кривая 1), на высокоэнергетическом ( $h\nu = 2.28$  эВ, кривая 2) и низкоэнергетическом ( $h\nu = 1.73$  эВ, кривая 3) ее крыльях.

Однако одним из наиболее весомых аргументов в пользу существования двух различных компонент в спектре ФЛ является температурная зависимость положения максимума полосы, содержащая три участка с разными наклонами. Для объяснения этой зависимости достаточно предположить наличие в спектре лишь двух компонент. Действительно, в области низких температур максимум полосы смещается с температурой, в то время как в области высоких температур его энергия от температуры не зависит. Наличие этих участков естественно связать с присутствием в полосе ФЛ двух компонент, одна из которых (высокоэнергетическая) доминирует при низких температурах, а другая (низкоэнергетическая) — при высоких. В то же время участок резкого смещения максимума с температурой в области промежуточных температур можно объяснить уменьшением вклада в полосу ФЛ высокоэнергетической компоненты в результате ее преимущественного температурного гашения. Последнее подтверждается данными рис. 3, показывающими, что высокоэнергетическое крыло полосы гасится в области более низких температур, чем низкоэнергетическое.

Поскольку при 77 К высокоэнергетическая компонента доминирует в спектре, можно оценить вариацию положения ее максимума от образца к образцу. Оказалось, что энергия изменяется от 1.92 до 2.02 эВ.

Разные температурные зависимости положения максимумов компонент свидетельствуют об их разной природе. Поскольку положение максимума низкоэнергетической компоненты не зависит от температуры, можно допустить по аналогии с [24], что она связана с центрами

в окисле на поверхности кремниевых частиц. Это согласуется с полученной нами корреляцией между интенсивностью ФЛ при комнатной температуре и содержанием  $\text{SiO}_x$  [22] и позволяет допустить, что центры могут быть дефектами в окисле.

В то же время коротковолновую компоненту можно приписать рекомбинации экситонов в кремниевых частицах. В пользу этого свидетельствуют смещение максимума с температурой, соответствующее изменению ширины запрещенной зоны кремния, а также сравнение данных СТМ-исследований с литературными данными.

Действительно, в работе [24], в которой исследовались спектры ФЛ сверхрешеток Si-SiO<sub>2</sub> с кремниевыми нановключениями, наблюдались две полосы ФЛ, одна из которых сдвигалась в высокоэнергетическую сторону с уменьшением размеров кремниевых включений, а другая не зависела от них. Последнюю авторы связывали с рекомбинацией носителей через центры в окисле. Полученные нами размеры Si-включений, соответствующие максимуму гистограммы (1.3–1.5 нм), и энергии максимума высокоэнергетической компоненты (1.9–2.1 эВ) оказались очень близкими к соответствующим данным работы [24] для полосы, связанной с кремниевыми включениями.

Отметим, что вид приведенных в [24] зависимостей энергии максимума от размера включений различен в области размеров включений  $d = 1–3$  нм и в области  $d > 3$  нм. Зависимость в области  $d = 1–3$  нм авторы связывают с тем, что включения аморфны, а в области  $d > 3$  нм — с тем, что они имеют кристаллическую структуру, что подтверждено методом электронографии. Поскольку в нашем случае положение максимума высокоэнергетической компоненты и размеры включений соответствуют области  $d = 1–3$  нм, можно полагать, что в полученном нами пористом кремнии кремниевые наночастицы являются аморфными. Таким образом, высокоэнергетическую компоненту можно объяснить квантово-размерным эффектом в аморфных наночастицах Si.

## 5. Заключение

Исследованы зависимости спектров ФЛ от температуры, а также структурные характеристики слоев пористого кремния, сформированного методом химического травления. Полученные результаты, а именно значительное уширение полосы и усложнение формы спектра при охлаждении до низких температур, а также при деградации, свидетельствуют о том, что полоса ФЛ является неэлементарной. Показано, что в области низких температур максимум с увеличением температуры сдвигается в низкоэнергетическую сторону в соответствии с изменением ширины запрещенной зоны кремния, в то время как в области температур, близких к комнатной, его энергия не зависит от температуры. На основе этой зависимости сделан вывод, что полоса ФЛ состоит из двух компонент, одна из которых (высокоэнергетическая) обусловлена рекомбинацией экситонов

в кремниевых нанокластерах, а другая (низкоэнергетическая) — рекомбинацией носителей через поверхностные дефекты, вероятно, дефекты в окисле. На основе сопоставления люминесцентных характеристик и данных СТМ с литературными данными предполагается, что кремниевые кластеры являются аморфными.

## Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57** (10), 1046 (1990)
- [2] Б.М. Буллах, Н.Е. Корсунская, Л.Ю. Хоменкова, Т.Р. Стара, М.К. Шейкман. ФТП, **40** (5), 614 (2006).
- [3] S. Schuppler, S.L. Friedman, M.A. Marcus, D.L. Adler, Y.-H. Xie, F.M. Ross, T.D. Harris, W.L. Brown, Y.J. Chabal, L.E. Brus, P.H. Citrin. Phys. Rev. Lett., **72**, 2648 (1994).
- [4] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, T. Matsumoto, T. Futagi, H. Mimura. Phys. Rev. B, **48** (4), 2827 (1993).
- [5] J. Heitman, R. Scholz, M. Schmidt, M. Zacharias. J. Non-Cryst. Sol., **299**, 1075 (2002).
- [6] Y. Kansawa, T. Kageyama, S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto. Sol. St. Commun., **104**, 533 ((1997).
- [7] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch. Phys. Status Solidi B, **215**, 871 (1999).
- [8] P.D. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham, M.J. Kane, D. Brunhead. J. Phys: Condens. Matter, **5**, L91 (1993).
- [9] Y. Kanemitsu, Sh. Okamoto. Phys. Rev. B, **56** (4), R1696 (1997).
- [10] S.M. Prokes, O.J. Glembocki. Phys. Rev. B, **49**, 2238 (1994).
- [11] G.G. Qin, H.Z. Song, B.R. Zhang, J. Lin, J.Q. Duan, G.Q. Yao. Phys. Rev. B, **54** (4), 2548 (1996).
- [12] M. Chang, Y.F. Chen. J. Appl. Phys., **82** (7), 3514 (1997).
- [13] G.G. Qin, Y.Q. Jia. Sol. St. Commun., **86** (9), 559 (1993).
- [14] Yu.A. Skryshevskii, V.A. Skryshevskii. J. Appl. Phys., **89**, 2711 (2001).
- [15] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue. Phys. Rev. Lett., **82** (1), 197 (1999).
- [16] T. Makimura, Y. Kunii, N. Ono, K. Murakami. Appl. Surf. Sci., **388**, 127 (1998).
- [17] X.L. Wu, S.J. Xiong, D.L. Fan, Y. Gu, X.M. Bao, G.G. Siu, M.J. Stokes. Phys. Rev. B, **62** (12), R7759 (2000).
- [18] N.E. Korsunskaya, E.B. Kaganovich, L.Yu. Khomenkova, B.M. Bulach, B.R. Dzhumaev, G.V. Beketov, E.G. Manoilov. Appl. Surf. Sci., **166**, 349 (2000).
- [19] M.S. Brandt, H.D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber, M. Cardona. Sol. St. Commun., **81** (4), 307 (1992).
- [20] Е.В. Свеженцова, Ф.Ф. Сизов, Л.Ю. Хоменкова, Н.Н. Мельниченко, Л.М. Капитанчук. Металлофизика и новейшие технологии, **27** (10), 1395 (2005).
- [21] L. Khomenkova, N. Korsunskaya, T. Torchynska, V. Yukhimchuc, B. Jumayev, A. Many, Y. Goldstein, E. Savir, J. Jedrzejewski. J. Phys.: Condens. Matter, **14**, 13 217 (2003).
- [22] V.A. Makara, M.M. Melnichenko, K.V. Svezhentsova, L.Yu. Khomenkova, O.M. Shmyryeva. Semicond. Phys., Quant. Electron. Optoelectron., **6** (4), 492 (2003).
- [23] Y.P. Varshni. Physica (Amsterdam), **34**, 149 (1967).
- [24] C. Ternon, F. Gourbilleau, C. Dufour, J. Doualan, B. Garrido. J. Luminecs., **99** (1), 361 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова

## The nature of emission of stain etching porous silicon

*N.E. Korsunskaya, T.R. Stara, L.Yu. Khomenkova, M.M. Melnichenko\*, K.V. Svezhentsova, F.F. Sizov*

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
01650 Kiev, Ukraine

\* T. Shevchenko Kiev National University,  
03680 Kiev, Ukraine

**Abstract** The photoluminescence and structural properties of stain etching porous silicon is investigated. The analysis of dependencies of photoluminescence spectra on temperature shows that a luminescence band of stain etching porous silicon is a superposition of two bands. One of them is proposed to be due to exciton recombination in amorphous silicon nanoclusters, while other one is attributed to carrier recombination through superficial defects, probably defects in silicon oxide.