

УДК 535.37

В.В. Трегулов

**УЛУЧШЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ**

V.V. Tregulov

Ryazan State University named for S.A. Esenin,
46 Svobody St., Ryazan, 390000, Russia.

**IMPROVEMENT AND STABILIZATION OF OPTICAL
CHARACTERISTICS OF THE POROUS SILICON**

Предложен способ стабилизации оптических характеристик пористого кремния, изготовленного методом анодного электрохимического окисления. Проведен анализ спектров фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света пленок пористого кремния. Установлено, что наилучшие оптические характеристики достигаются при изготовлении образцов в электролите, содержащем водный раствор KMnO_4 , и в отсутствие освещения кремниевой пластины.

**ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ. КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЙ-
НИЕ СВЕТА. РЕКОМБИНАЦИЯ. КВАНТОВЫЙ РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ.**

The procedure for stabilization of optical characteristics of porous silicon made by electrochemical anodic oxidation has been presented. The photoluminescence spectra and Raman scattering of porous silicon films were analyzed. The best optical performance was found to achieve by making samples in electrolyte containing an aqueous solution of KMnO_4 and without illumination of a silicon wafer.

**POROUS SILICON. PHOTOLUMINESCENCE. RAMAN SCATTERING. RECOMBINATION.
QUANTUM SIZE EFFECT.**

В настоящее время пористый кремний (*por-Si*) относится к перспективным материалам оптоэлектроники. На его основе можно изготавливать светоизлучающие диоды видимого и ближнего инфракрасного диапазона; его пленки можно использовать для генерации второй и третьей гармоник лазерного излучения. Применение антиотражающих слоев *por-Si* при изготовлении фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии позволяет значительно увеличить их эффективность. Однако *por-Si* обладает существенным недостатком, который сдерживает его практическое приме-

нение, — это нестабильность оптических и электрофизических характеристик.

В данной работе исследовано влияние технологии изготовления *por-Si* на спектры фотолюминесценции (ФЛ) и комбинационного рассеяния света (КРС), и в результате предложен способ стабилизации его оптических характеристик.

Состояние проблемы и постановка задачи

Нестабильность фотолюминесценции *por-Si* объясняется образованием центров безызлучательной рекомбинации на поверхности кремниевых кристаллитов. Длительное



пребывание образцов на воздухе приводит к кислородной пассивации кристаллитов, и в результате они окружаются аморфным окисным слоем [1].

В целях стабилизации и повышения интенсивности ФЛ предпринимались многочисленные попытки пассивации кремниевых кристаллитов галогенами [2], а также за счет внедрения в матрицу *por-Si* различных металлов: золота, серебра, меди, алюминия, индия, железа [2]. В ряде случаев отмечалось их положительное влияние на стабильность оптических характеристик *por-Si*.

В работе [3] исследовали ФЛ *por-Si*, изготовленного методом электрохимического анодного окисления при добавлении соляной кислоты в стандартный электролит на основе этанола и плавиковой кислоты. Интенсивность ФЛ образца *por-Si*, изготовленного таким способом, превосходила на два порядка сигналы ФЛ образцов, полученных без добавления соляной кислоты. Кроме того, спектр ФЛ был стабилен в течение длительного времени. По мнению авторов [3], присутствие в электролите ионов хлора снижает концентрацию центров безызлучательной рекомбинации в *por-Si* за счет образования устойчивых связей Si – O.

В работе [2] исследованы спектры ФЛ образцов *por-Si*, изготовленных методом электрохимического анодного окисления кремниевой пластины в электролите стандартного состава с добавкой хлорного железа. Изготовленный таким образом *por-Si* отличался более интенсивной и стабильной ФЛ в течение длительного времени, по сравнению с ФЛ образцов, полученных без указанной добавки. Усиление интенсивности ФЛ авторы статьи [2] объясняют тем, что ионы Fe^{3+} являются сильным окислителем по отношению к кремнию и их присутствие в электролите добавляет химическое травление кремния к электрохимическому. В результате скорость травления увеличивается, кристаллиты становятся более мелкими, повышается локализация в них экситонов и, как следствие, возрастает излучательная рекомбинация. Стабилизация ФЛ в работе [2] объясняется заменой нестабильных связей Si–H более прочными:

Si–Fe и Si–O–Fe.

В данной работе показана возможность стабилизации ФЛ *por-Si*, изготовленного методом электрохимического анодного окисления, за счет введения в электролит водного раствора перманганата калия $KMnO_4$. Это химическое соединение является сильным окислителем по отношению к кремнию.

Технология изготовления образцов

Пленки *por-Si* формировались методом анодного электрохимического окисления на поверхности монокристаллической кремниевой пластины с проводимостью *p*-типа, удельным сопротивлением 1 Ом·см и ориентацией (100). Использовался электролит состава HF (48 %) + C_2H_5OH + водный раствор $KMnO_4$ с концентрацией 0,04 М (содержание компонентов 0,5 : 0,5 : 1,0). Выращивание пленки *por-Si* производилось в гальваностатическом режиме в течение одного часа при плотности тока 12,5 мА/см². Было изготовлено две группы образцов (по 10 образцов в каждой группе).

Первая группа была изготовлена без освещения поверхности кремниевой пластины в ходе электрохимического травления, вторая – при освещении галогенной лампой мощностью 100 Вт.

Была также изготовлена третья группа образцов (10 штук) в электролите стандартного состава HF (48 %) + C_2H_5OH , содержание компонентов 1 : 1, без добавления раствора $KMnO_4$. Плотность тока и длительность электрохимического процесса были такими же, как и для первых двух групп образцов. Поверхность кремниевой пластины в процессе роста пленки *por-Si* освещалась галогенной лампой мощностью 100 Вт.

После изготовления все образцы промывались в водном растворе плавиковой кислоты HF (20 %), затем в дистиллированной воде и высушивались на воздухе при температуре 90 °С (в сушильном шкафу).

Изготовленные таким образом пленки *por-Si* для всех групп образцов имели приблизительно одинаковую толщину: 25 ± 3 мкм. Толщина измерялась с помощью микроскопа на сколе образцов.

Воспроизводимость спектров ФЛ образцов в пределах каждой группы была приемлемой (разброс интенсивности ФЛ не превышал 4 %). В связи с этим в данной статье описываются результаты исследования типичных представителей из каждой группы. Номера образцов (№№ 1, 2, 3) соответствуют номерам своей группы (первой, второй и третьей).

Необходимость получения пленки *por-Si* достаточно большой толщины вызвана следующими соображениями. Для исследования спектров КРС использовался аргоновый лазер с длиной волны 488 нм. Поскольку такое излучение поглощается пористым кремнием достаточно слабо, в рассеяние света должна давать вклад монокристаллическая подложка. Чтобы этого избежать, регистрация спектров КРС проводилась на достаточно толстых пленках.

Исследование спектров фотолюминесценции

Для возбуждения ФЛ *por-Si* использовалось излучение азотного лазера мощностью 0,5 мВт с длиной волны 337 нм. Спектры ФЛ были получены на спектрометре USB-4000-VIS-NIR.

Регистрация спектров ФЛ производилось в одинаковых условиях, через сутки после изготовления образцов, а затем через один, два и шесть месяцев.

Все образцы обладали ФЛ в видимой области спектра. Важно отметить, что ФЛ в видимой области спектра наблюдалась для образцов № 1 и № 2, изготовленных без освещения поверхности кремниевой пластины и при ее освещении в электролите с добавкой перманганата калия. В то же время образец *por-Si*, полученный без этой добавки и без освещения, не обладал ФЛ в видимой области спектра.

На рис. 1 представлены спектры ФЛ исследуемых образцов, измеренные через сутки после изготовления. Видно, что наиболее высокая интенсивность ФЛ наблюдается у образца № 1, а самая низкая — у образца № 3.

Для образца № 1 длина волны, соответствующая максимуму полосы ФЛ (λ_{\max}), составила 691 нм. Интенсивность спектрального пика (I_{\max}) составила $3,11 \cdot 10^4$ о.е.

и была наибольшей среди всех образцов. В течение шести месяцев после изготовления изменение величины λ_{\max} составило не более 1 нм, а интенсивности I_{\max} — не более 4 %. Указанные изменения не превышали погрешности измерений, поэтому можно считать ФЛ образца № 1 стабильной.

Для образца № 2 в течение двух месяцев после изготовления значение λ_{\max} возросло с 632 до 644 нм, тогда как значение I_{\max} за указанный период снизилось на 5 %. В ходе дальнейших наблюдений изменения величин λ_{\max} и I_{\max} не превышали погрешности измерений. Таким образом, спектр ФЛ образца № 2 стабилизировался через два месяца после изготовления.

Для образца № 3 в течение шести месяцев после изготовления величина λ_{\max} изменилась с 636 до 650 нм. Изменение значения I_{\max} за указанный период составило 69 %. Следовательно, спектр ФЛ образца № 3 нельзя считать стабильным.

Исследование спектров комбинационного рассеяния света

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) широко используется в настоящее время для изучения свойств *por-Si*. Данный метод дает информацию о микроструктуре *por-Si* и характерных размерах кремниевых кристаллитов.

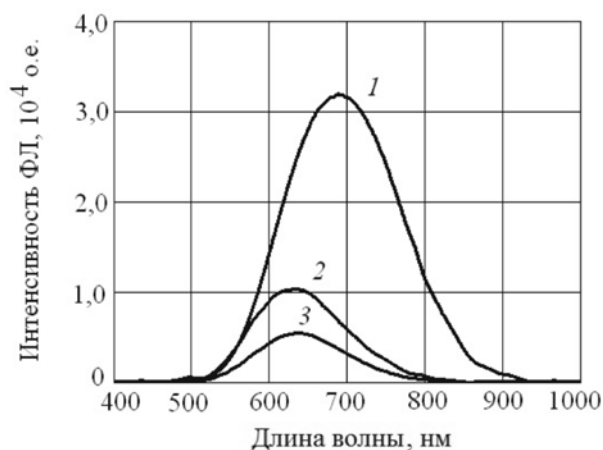


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции образцов № 1, № 2, № 3 (1 – 3), полученные через сутки после изготовления



При измерении КРС структуры возбуждались аргоновым лазером на длине волны 488 нм, а спектр регистрировался спектрометром U-1000 (Jobin Ivon), оборудованным микрофотометрической приставкой; это позволяло проводить измерения при диаметре лазерного пятна 4 мкм на поверхности образца. Для ослабления влияния подложки измерения проводились на поперечном срезе образца. Спектры КРС образцов снимались сразу после изготовления.

На рис. 2, б – г представлены спектры КРС образцов *por-Si* в диапазоне частот 400 – 600 см⁻¹. На рис. 2, а для сравнения показан спектр КРС монокристаллического кремния, который использовался в качестве подложки для выращивания слоев *por-Si* всех образцов.

Асимметричность линии КРС *por-Si*, ее сдвиг в низкочастотную область относительно частоты 520 см⁻¹, а также ее уширение, по сравнению со спектром монокристаллического кремния, объясняются эффектом пространственного ограничения фононов, который проявляется в ансамблях кремниевых кристаллитов размером в несколько нанометров [4]. Спектраль-

ная линия с частотой 520 см⁻¹ находится в области фундаментального оптического колебания кремния и определяется рассеянием на *LO*-фононе [4]. Она является линией первого порядка спектра КРС для кремния.

В спектрах КРС всех образцов *por-Si* присутствует линия с максимумом на частоте 480 см⁻¹. Согласно данным работы [5], эта линия определяется химическими связями Si–O–SiR или Si–SiR, где R – один из радикалов: H_n, OH или какой-либо другой.

Для определения размеров кремниевых кристаллитов проводилось моделирование спектральной линии КРС первого порядка вблизи частоты 520 см⁻¹ в соответствии с выражением [6]:

$$I(\nu) = \int_0^{q_0} \frac{|C(q)|^2 4\pi q^2 dq}{[\nu - \nu(q)]^2 + [\Gamma_0/2]^2}, \quad (1)$$

где Γ_0 – полуширина пика КРС монокристаллического кремния; $q_0 = 2\pi/a_0$ (a_0 – постоянная решетки монокристаллического кремния; $a_0 = 0,54$ нм); ν – текущее значение частоты; $\nu(q)$ – выражение, описывающее дисперсию фононов;

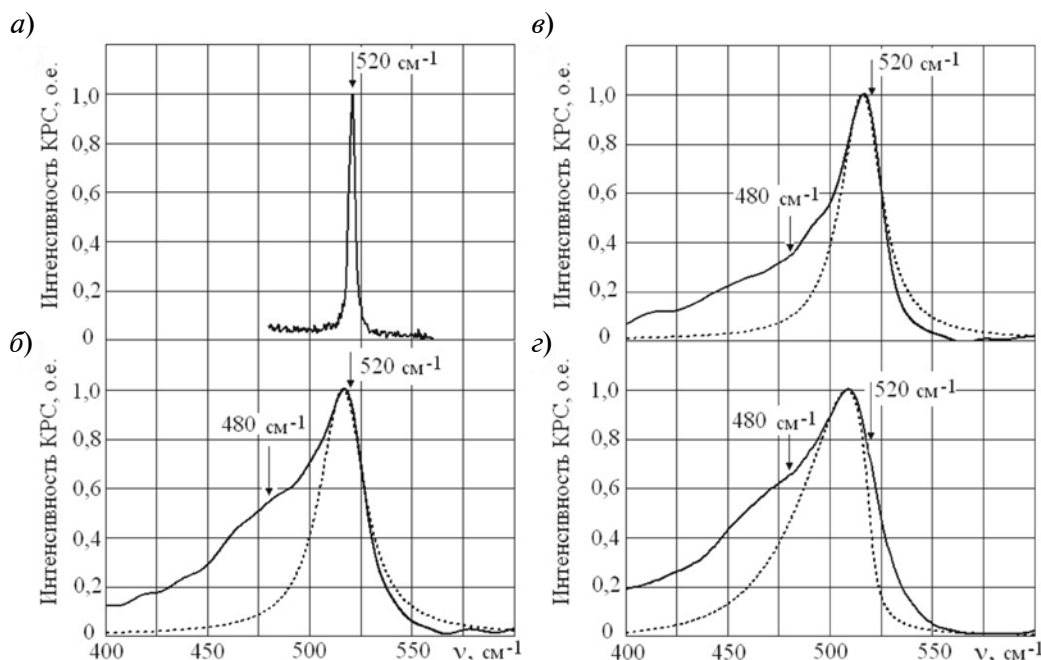


Рис. 2. Экспериментальные спектры комбинационного рассеяния света (сплошные линии): а – исходный монокристаллический кремний; б – г – образцы № 1, № 2, № 3 соответственно. Пунктиром показаны результаты моделирования спектров

$$|C(q)|^2 = \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{16\pi^2}\right) \quad (2)$$

(L – диаметр кремниевого кристаллита [6]).

Выражение для дисперсии фононов имеет следующий вид [6]:

$$v(q) = v_0 - 120\left(\frac{q}{q_0}\right)^2, \quad (3)$$

где v_0 – частота, соответствующая максимуму спектральной линии КРС первого порядка для монокристаллического кремния; $v_0 = 520 \text{ см}^{-1}$.

Результаты моделирования спектра КРС в диапазоне частот $400 - 600 \text{ см}^{-1}$ показаны на рис. 2, б – з пунктирной линией. Наблюдаемое расхождение между экспериментальными кривыми и результатом моделирования в области низких частот объясняется, в основном, присутствием в спектре линии 480 см^{-1} .

Значения диаметров L кремниевых кристаллитов в пленочных образцах *por-Si* приведены в таблице. Там же указаны значения λ_{max} , определенные из спектров ФЛ, которые получены сразу после изготовления образцов.

Из данных таблицы и рис. 2 видно, что наименьшее значение L имеет образец № 3. При этом его спектр КРС имеет наибольшее уширение, а максимум КРС наиболее сильно сдвинут в область низких частот относительно линии 520 см^{-1} . Для образцов № 1 и № 2 сдвиг спектрального максимума КРС значительно меньше, при этом величина L больше. Такое поведение спектров КРС исследуемых образцов *por-Si* соответствует модели пространственного ограничения фононов в ансамблях кремниевых кристаллитов.

Значения параметров, найденных из спектров ФЛ и КРС

Образец	λ_{max} , нм	L , нм
№ 1	691	7,0
№ 2	632	6,5
№ 3	636	2,8

Обозначения: λ_{max} – длина волны максимума в спектре ФЛ, L – размер кремниевого кристаллита по данным КРС.

Обсуждение результатов эксперимента

Из представленных экспериментальных данных видно, что пленки *por-Si*, изготовленные методом анодного электрохимического окисления в электролите, содержащем перманганат калия, отличаются более интенсивной и стабильной ФЛ по сравнению с образцами, полученными в стандартном электролите без добавок. Этот результат можно объяснить следующим образом.

В кислотной среде перманганат-ион MnO_4^- является сильным окислителем [7], следовательно добавление KMnO_4 в электролит приводит к ускорению окисления кремния. В итоге даже при отсутствии освещения поверхности кремниевой пластины в процессе роста *por-Si* кристаллиты становятся достаточно мелкими для того, чтобы наблюдалась ФЛ в видимой области спектра. Под действием света окислительная способность перманганата калия снижается, так как он превращается в диоксид марганца [7]. При этом концентрация центров излучательной рекомбинации будет меньше, чем в *por-Si*, изготовленном без освещения поверхности кремниевой пластины.

Стабилизация спектров ФЛ образцов № 1 и № 2 может быть объяснена эффектом пассивации поверхности кремниевых кристаллитов за счет замены связей Si–H на более стабильные связи Si–Mn и Si–O–Mn. Замена связей также должна способствовать росту количества центров излучательной рекомбинации.

Более низкую интенсивность ФЛ образца № 2, по сравнению с таковой для образца № 1, можно объяснить снижением химической активности окислительных процессов с участием перманганата калия при освещении.

Деградация спектров ФЛ образца № 3 объясняется снижением концентрации центров излучательной рекомбинации за счет разрыва связей Si–H и заменой их более стабильными связями Si–O [8].

В настоящее время большинство исследователей объясняют ФЛ образцов *por-Si* в видимой области спектра квантовым размерным эффектом в кремниевых кристал-



литах. При этом снижение размера кристаллитов приводит к сдвигу спектров ФЛ в коротковолновую область. Как видно из таблицы, такой корреляции в нашем случае не наблюдается. В случае корреляции образцы № 2 и № 3 должны иметь близкие значения L , а для образца № 1 значение L должно быть меньше. Например, в работе [9] приводятся следующие данные: спектры ФЛ *por*-Si со значениями λ_{\max} в диапазоне 677 – 774 нм соответствуют размерам кристаллитов 3,1 – 3,7 нм.

Наблюдаемое несоответствие между величинами L и λ_{\max} для образцов № 2 и № 3 можно объяснить снижением окислительной способности перманганата калия в ходе формирования пленки *por*-Si образца № 2. В результате начинают образовываться кристаллиты большего диаметра. Вблизи поверхности пленка *por*-Si содержит кристаллиты с малыми значениями L . Именно эта область дает основной вклад в ФЛ. С удалением от поверхности значение L возрастает. В спектры КРС образцов № 2 и № 3 основной вклад дают кристаллиты

большого диаметра. Как уже отмечалось, снижение окислительной способности KMnO_4 при изготовлении образца № 2 обусловлено влиянием освещения: под его воздействием протекают химические реакции между компонентами электролита, препятствующие образованию иона MnO_4^- .

В работе [10] называется еще одна причина увеличения размера кристаллитов в процессе роста пленки *por*-Si – ухудшение обмена электролита между порами и электролитической ячейкой. Этот механизм начинает проявляться с ростом глубины пор и актуален для пленок *por*-Si большой толщины.

Таким образом, добавление водного раствора перманганата калия в стандартный электролит, состоящий из плавиковой кислоты и этанола, при анодном электрохимическом методе формирования способствует стабилизации ФЛ пленок *por*-Si. При этом образцы, изготовленные без освещения кремниевой пластины, имеют более высокую интенсивность и стабильность ФЛ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шелонин, Е.А. Влияние термических отжигов и химических воздействий на фотолюминесценцию пористого кремния [Текст] / Е.А. Шелонин, М.В. Найденова, А.М. Хорт // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32. – № 4. – С. 494–496.
2. Шевченко, О.Ю. Оптические свойства нанопористого кремния, пассивированного железом [Текст] / О.Ю. Шевченко, Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44. – № 5. – С. 669–673.
3. Белогорохов, А.И. Оптические свойства слоев пористого кремния, полученных с использованием электролита $\text{HCl} : \text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [Текст] / А.И. Белогорохов, Л.И. Белогорохова // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33. – № 2. – С. 198–204.
4. Образцов, А.Н. Поглощение света и фотолюминесценция пористого кремния [Текст] / А.Н. Образцов, В.А. Караванский, Х. Окуши, Х. Ватанабе // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32. – № 8. – С. 1001–1005.
5. Salcedo, W.J. Influence of laser excitation on Raman and photoluminescence spectra and FTIR study of porous silicon layers [Text] / W.J. Salcedo, F.R. Fernandez, J.C. Rubimc // Brazilian Journal of Physics. – 1999. – Vol. 29. – № 4. – P. 751–755.
6. Yang, M. Study of the Raman peak shift and the linewidth of light-emitting porous silicon [Text] / M. Yang, D. Huang, P. Hao // J. Appl. Phys. – 1994. – Vol. 75. – № 1. – P. 651–653.
7. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ [Текст] / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: КолосС, 2006. – 480 с.
8. Филиппов, В.В. Спектры фотолюминесценции и фотовозбуждения пористого кремния, подвергнутого анодному окислению и травлению [Текст] / В.В. Филиппов, В.П. Бондаренко, П.П. Першукевич // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31. – № 9. – С. 1135–1141.
9. Решина, И.И. Комбинационное рассеяние и люминесценция пористого кремния [Текст] / И.И. Решина, Е.Г. Гук // Физика и техника полупроводников. – 1993. – Т. 27. – № 5. – С. 728–735.
10. Буллах, Б.М. Взаимосвязь морфологии пористого кремния с особенностями спектров

комбинационного рассеяния света [Текст] / // Физика и техника полупроводников. – 2002.
Б.М. Буллах, Б.Р. Джумаев, Н.Е. Корсунская – Т. 36. – № 5. – С. 587–592.

ТРЕГУЛОВ Вадим Викторович – кандидат технических наук, доцент кафедры общей и теоретической физики и методики преподавания физики Рязанского государственного университета имени С.А. Есенина.

390000, г. Рязань, ул. Свободы, 46
trww@yandex.ru