

## ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ НА $E_g$ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО В ЭЛЕКТРОЛИТЕ HF/ЭТОКСИЭТАНОЛ

Диханбаев К.К.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

*В данной работе исследуется влияние различных источников лазерного излучения на структуры пористого кремния, а также их влияние на изменение ширины запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны пористого кремния полученного в электролите HF/этоксидэтанол ограничивается до 2 эВ, вследствие преобладания экситонной рекомбинации. Установили, что излучение формируется в нанокристаллитах разного размера (кластерах), электронный спектр которых модифицирован за счет квантоворазмерного эффекта.*

### Введение

Исследования оптических и структурных свойств пористого кремния привлекает большое внимание исследователей, из-за его необычных свойств, обусловленные образованием при анодном травлении системы нанокристаллитов с размерами от единиц до десятков нанометров [1].

Особенно, важно изучение влияния различных лазерных излучений на спектры фотолюминесценции, ширину запрещенной зоны  $E_g$  и на распределения размеров поперечного сечения пористого кремния. На оптические и структурные свойства первую очередь существенным образом зависит от проведения электрохимического анодирования кристаллического кремния, в частности от состава электролита и оксидирующего агента, для улучшения интенсивности фотолюминесценции пористого кремния.

Нами в качестве электролита был использован модифицированный состав, содержащий HF/этоксидэтанол и вода, не только для получения эффективности свечения, но и для получения однородности наноструктур. В работе *O.K. Andersen, E. Veje* [2], в качестве оксидирующего вещества используют HF/этанол с добавлением  $KNO_3$  и рассматривают влияние разных лазеров на структуру ПК и порошкообразной пористой структуры. Отмечают, оптические свойства и  $E_g$  зависят от глубины слоя при этом структура ПК соответствует оксидно-дефектной структуре.

Механизм ФЛ пористого кремния состоит в том, что кванты возбуждающего света поглощаются нанокристаллитами, вследствие чего электрон из валентной зоны переходит в зону проводимости. При этом часть энергии электрон отдает решетке и переходит на границу раздела кристаллита с окисным слоем, т.е. на экситонный уровень электрона. Поэтому оксидный слой должен быть охвачен на всей поверхности ПК, для пассивации излучательных центров и увеличение плотности состояния экситонных центров. Используемый электролит в данном эксперименте, позволяет повысить экситонно рекомбинационные процессы.

В работе *Z. Lucasiak, P. Dalasinski, W. Bala* [3], рассматривают кинетику фотовозбуждения фотолюминесценции ПК с временным разрешением, при этом люминесцентное излучение происходит через релаксации электронно-дырочного состояния, т.е. состояния фонона как квант колебания решеток. Минимальное время релаксации ФЛ составляет 5 мкс, при коротковолновом излучении и 150 мкс при длинноволновом. Следовательно, при длинноволновой релаксации существенно понижает скорость связывания их в экситоны, что приводит к преобладанию безызлучательного канала рекомбинации.

### Методика эксперимента

В качестве материала подложки использованы монокристаллический кремний

Si, p- типа с удельным сопротивлением 10 Ом·см, ориентации (100), лицевая поверхность пластины зеркально полированная. Исходная толщина подложки составляет порядка 350 нм. Тыльный контакт к кремнию образован с помощью термического испарения металлического Al в вакууме с последующим отжигом при 300°C в установке быстрого светотермического отжига.

Кристаллический кремний Si предварительно обработан в ацетоне и помещен в раствор  $H_2SO_4:H_2O_2$  в течение 5 минут, с последующей промывкой в деионизованной воде. Затем пластина была погружена в травитель  $NF:H_2O$  в течение 1 минуты и тщательно промывались.

Пористый кремний сформирован электрохимическим анодированием в модифицированном растворе состава  $NF(45\%)$  : этоксиэтанол : вода в соотношении 1:2:1. Плотность тока и время анодирования соответственно составили: 1 мА и 30 минут. После травления образцы с пористым кремнием тщательно промывались в деионизованной воде и просушивались на воздухе с помощью освещения ПК красной лампой в течение 5 минут. Пористость образцов определялась с помощью гравиметрического метода и составила ~ 60-65 %.

Измерения ФЛ проводились при комнатной температуре на установке КСВУ-23 с использованием нескольких лазеров в качестве источника излучения: импульсного лазера ИЛГИ-503 с длиной волны 337 нм (фиолетовый свет); полупроводникового лазера с длиной волны 532 нм (зеленый свет) гелий-неоновый лазер с длиной волны 633 нм (красный свет). Интенсивность и мощность лазеров существенно отличались друг от друга. При этом, полагали, что амплитуда каждого пика ФЛ, полученная от разных источников лазера, идентифицировалась с единой интенсивностью фотолюминесценции, для того, чтобы наблюдать общие картины расположения максимумов спектра.

## Обсуждение экспериментальных результатов

Измерения спектров фотолюминесценции одного и того образца пористого кремния показали, что максимум энергии излучения из наноструктур смещается в красную область длины волны. В частности, при использовании фиолетового лазера пик ФЛ расположен на длине волны 590 нм, что соответствует энергии излучения 2,21 эВ, причем хвост коротковолновой части спектра тянется до 470 нм. При использовании зеленого лазера пик ФЛ находится на длине волны 720 нм, с энергией излучения 1,72 эВ.

Пик ФЛ красного света расположен на 830 нм, что соответствует энергии излучения 1,49 эВ, его низкоэнергетического хвоста, тянущийся до 1,2 эВ, что соответствует длине волны 950 нм.

Из полученных данных спектров ФЛ, можно построить модель зонной диаграммы пористого кремния. Приведенные к одной интенсивности спектров ФЛ пористого кремния при различной энергии возбуждения показаны на рисунке 1.

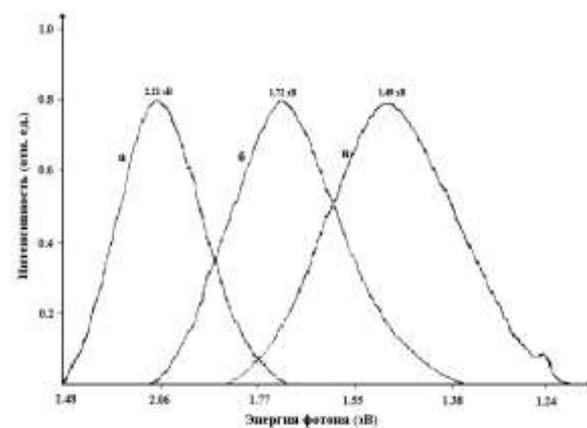


Рис. 1 – Спектры ФЛ пористого кремния, полученные при различной энергии возбуждения: а) фиолетовый (3,68 эВ); б) зеленый (2,24 эВ); в) красный (1,96 эВ)

Световозбужденные электроннодырочные пары из основного состояния генерируются в верхнее возбужденное состояние, за-

тем захватывается на кристаллической решетке как ограниченные экситоны. Они затем излучательно рекомбинируют в основное состояние через два возможных канала. Один, из которых происходит посредством прямой излучательной рекомбинации электронно-дырочной пары со временем релаксации порядка 1-5 нс.

Другой процесс рекомбинации ограничивается экситонными состояниями: сначала они безызлучательно трансформируются в поверхностные локализованные состояния через термические активированные процессы, и затем излучательно рекомбинируют в основное состояние, приводящий к стабильному ФЛ сигналу. При этом время релаксации составляет порядка 150 нс [3]. Таким образом, квантовое ограничение является необходимым условием излучения фотонов из ПК, в то время, как стабильное состояние спектра ФЛ прямо связано с поверхностным состоянием пористого кремния.

На рисунке 2, в области I приведены ширина запрещенной зоны кристаллического кремния, энергия щели которого соответствует 1.12 эВ.

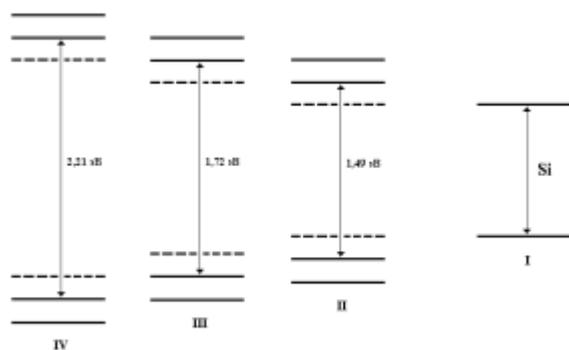


Рис. 2 – Схема построения зонной диаграммы пористого кремния, с помощью возбуждения различных лазеров (пунктирной линией показаны нижние и верхние пределы границы экситонных уровней).

В области II расположена зонная диаграмма соответствующая длинноволновой части спектра ФЛ пористого кремния, получаемого при возбуждении красным лазером. Граница полосы поглощения (1.49 эВ), равна

минимальной энергии фотона, необходимой для возбуждения ФЛ.

Следовательно, расстояния от нижнего основного энергетического состояния до верхнего возбужденного состояния составляет  $E_1 = 1.49$  эВ.

У длинноволнового края, вблизи энергии 1.2 эВ, (рис. 1) как видим, ещё наблюдается люминесценция. Это связано с аннигиляцией свободных экситонов с участием фононов, о чем свидетельствуют горбы на краях спектральных кривых. Это обусловлено рассеянием излучения на сильно развитой поверхности пористого кремния.

В области III и IV показаны зонная диаграмма пористого кремния, возбужденные коротковолновыми лазерами, с энергией щели 1,72 эВ и 2,21 эВ соответственно, и расширением ширины запрещенной зоны.

Теперь рассчитаем средний размер нанокристаллитов, соответствующий поглощению длинноволновых фотонов. Это означает, что согласно уравнению Ламперта-Бургера:

$$F(x) = F_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (1)$$

где  $F(x)$  – поток падающего излучения,  $F_0$  – начальный поток фотонов,  $\alpha_x$  - коэффициент поглощения, т.е. фотоны красного света, обнаруживают кристаллиты больших размеров.

Для определения средних размеров нанокристаллов воспользуемся уравнением данным в работе [4] и [5]:

$$\Delta E_m = \Delta E_v + \Delta E_{oxm} \quad (2)$$

Откуда

$$hc/\lambda_m = \Delta E_v + \Delta E_{oxm} \quad (3)$$

где,  $\Delta E_{oxm}$  - ширина зоны между экситонным уровнем и валентной зоной Si. Полагают  $\Delta E_{oxm} = 1,6$  эВ.

Если  $\Delta E_v$ -экситонный уровень валентной зоны ПК, то  $\Delta E_v = 1,71/a^{1,29}$  эВ. Тогда уменьшение концентрации дырок в ПК, определяется:

$$p_s = p_{sb} \exp[-(\Delta E_v / K_B T)] \quad (4)$$

где,  $p_{sb}$ -концентрация дырок объемного Si.

Комбинируя выше приведенные уравнения, получим:

$$da/dt = -K_{eq} \exp[-1,71/K_B T ((1,71/a^{1,29}) + 1,6)] \quad (5)$$

где,  $K_{eq} = -K C_{1p_{sb}}$  - является постоянным, зависящий от реакции окисления.

Поэтому, согласно уравнению 3, находим:

$$\lambda_m = (1240 / 1,6 + (1,71 / a^{1,29})) \text{ [нм]} \quad (6)$$

Из этого соотношения находим размер кристаллитов:

$$a^{1,29} = 1,71 \lambda_m / (1240 - 1,6 \lambda_m) \quad (7)$$

Средний размер нанокристаллов, обнаруженных красным лазером составляет ~ 9-10 нм.

Теперь, рассчитаем средний размер нанокристаллов, обнаруженных в областях III и IV при возбуждении зеленым и фиолетовым лазерами.

Область III характеризует, зонную структуру облученную зеленым светом, где величина энергетической щели равна  $E_2 = 1,72$  эВ, находящейся в видимой области спектра. Нижний край поглощения спектра тянется до 1,4 эВ. По уравнению Ламперта-Бургера (1) коротковолновые излучения поглощаются непосредственно близко к поверхности, фотоны зеленого лазера, поглощаясь только на мелких кристаллитах, испускают коротковолновые излучения. Поэтому, средние размеры кристаллитов, обнаруженные зеленым лазером, составляют ~ 4-5 нм.

В IV-й области сформирована зонная структура при возбуждении коротковолнового лазера, с шириной зоны 2,21 эВ. Верхний диапазон расширяется, по крайней мере, до 2,48 эВ, соответствующей коротковолновой части фиолетового лазера. Размеры кристаллитов, обнаруженных коротковолновым фиолетовым светом, составляет ~ 2-3 нм.

Следовательно, с уменьшением размеров поперечного сечения нанокристалла, ширина запрещенной зоны пористого кремния расширяется, вследствие квантоворазмерного эффекта.

Таким образом, в структуре нанопористого кремния присутствуют различные нанокристаллы распределенные на поверхности

пористого кремния с размерами от 2 до 10 нм.

Кроме того, из построения энергетической зоны ПК на поверхности ПК присутствует распределение по энергии ширины запрещенной зоны, расширяющий экситонный уровень вблизи края зоны проводимости и валентной зоны. В результате  $E_g$  пористого кремния сужается.

На рисунке 3, показана зависимость ширины запрещенной зоны от размеров кристаллитов полученных образцов пористого кремния. В нашем эксперименте, ширина запрещенной зоны, для минимального размера кристаллита 2 нм составляет 2,0 эВ, т.е. расширение щели ограничивается до 2 эВ, вследствие доминирующей излучательной рекомбинации экситонов. В других исследованиях, говорят об ограничении щели до 2,2 эВ [6], или до  $E_g = 2,1$  эВ в [4]. Последние авторы приводят очень близкие к тем которые были получены нами в этих экспериментах.

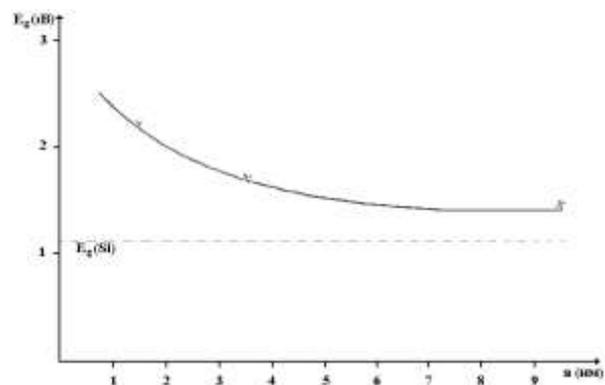


Рис. 3 – Зависимость ширины запрещенной зоны от размеров кристаллитов полученных образцов ПК

Здесь необходимо отметить роль окисления поверхности пористого кремния в образовании экситонного уровня в зонной структуре. В ПК излучательная рекомбинация, в основном, обусловлена через экситонные каналы рекомбинации, как электронно-дырочная пара, связанная с Кулоновским взаимодействием. Поэтому использование электролита с активно окислирующим травителем (HF/этоксиганол) увеличивает число

экситонов, которые приводит к сужению ширины запрещенной зоны.

### **Заключение**

На основании полученных спектров фотолюминесценции создана модель пористого кремния с расширяющейся зонной диаграммой. Для построения зонной диаграммы в качестве источника возбуждения применены три типа лазера, излучающие соответственно, фиолетовый (337 нм), зеленый (532 нм) и красный (633 нм) свет. Наибольшее значение энергии для излучения, вызванного рекомбинацией носителей заряда из основного состояния до верхнего возбужденного, состояния составляет 2,21 эВ, тогда как, нижнее значение энергии излучения простирается до

1,12 эВ, где ещё наблюдается фотолюминесценция.

Ширина запрещенной зоны пористого кремния полученного в электролите HF/этоксидэтанол ограничивается до 2 эВ, вследствие преобладания экситонной рекомбинации.

Предполагаем, что излучение формируется в наноструктурах разного размера (кластерах), электронный спектр которых модифицирован за счет квантоворазмерного эффекта.

*Таким образом, по предлагаемой технологии можно изготавливать кремниевые электролюминесцентные приборы для широкой области диапазона длин волн - от 551 нм до 1110 нм*

**Литература:** [1] A. Uhlir, Electropolishing of silicon. // Bell Sist. Tech. J. - 1956. - Vol. 35. - P. 335-338; [2] O.K. Andersen, E. Veje, Experimental study of the energy-band structure of porous silicon.// Physical review B, 1996.-Vol. 53, № 23, P. 15643-15651; [3] Z. Lucasiak, P. Dalasinski, W. Bala, Kinetics of PL of porous silicon studied by PL excitation spectroscopy and time resolved spectroscopy. // Optoelectronics review, 2003. V.11(2), P. 113-117; [4] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue, Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots. // Phys. Rev. Letters, 1999. - V. 82. - № 1. - P. 197-200; [5] S.M. Hossain, S.Chakraborti, S.K. Dutta, J. Das, H. Saha, Stability in PL of porous silicon.// J. of Luminescence, 2000. 91 - P. 195-202; [6] Y. Kanemitsu, T. Matsumoto, T. Futagi, H. Mimura, Porous silicon: Microstructure, Optical Properties and Application to LED. // J. Appl. Phys, 1993. 32 - P. 411.

**Принято в печать 11.03.11**

**УДК 621.315.592+022.532**

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ НА  $E_g$  ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО В ЭЛЕКТРОЛИТЕ HF/ЭТОКСИЭТАНОЛ

**Диханбаев Кадыржан Кенжеевич**

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы*

Алматы 050012, Толе-би 96а

e-mail: [dkadyrjan@mail.ru](mailto:dkadyrjan@mail.ru)

INFLUENCE OF LASER EXCITATION ON  $E_g$  OF POROUS SILICON, GOT IN ELECTROLYTE OF HF/ ETHOXYETANOL

*al-Farabi Kazakh National University, Almaty e-mail: [dkadyrjan@mail.ru](mailto:dkadyrjan@mail.ru)*

This paper examines the effect of different sources of laser radiation on the structure of porous silicon, as well as their impact on changing the band gap. The band gap of porous silicon obtained in the electrolyte HF / ethoxyethanol is limited to 2 eV, owing to the predominance of the exciton recombination. Found that the radiation is formed in nanocrystallites of different sizes (clusters), the electronic spectrum is modified by quantum-effect.

ЛАЗЕРЛІК ҚОЗДЫРЫЛУДЫҢ HF/ЭТОКСИЭТАНОЛ ЭЛЕКТРОЛИТІНДЕ АЛЫНҒАН КЕУЕК

КРЕМНИЙДІҢ  $E_g$  –НА ЫҚПАЛЫ

**Диханбаев Қадыржан Кенжеұлы**

әл-Фараби Қазақ ұлттық университеті, Алматы

Алматы 050012, Төле-би к-сі 96а

e-mail: [dkadyrjan@mail.ru](mailto:dkadyrjan@mail.ru)

Бұл жұмыста әр түрлі толқын ұзындықтарындағы лазер жарықтарының, кеуек кремний нанокұрылымына әсері және кеуек кремний қабатының жабық зонасының  $E_g$  өзгеруіне ықпалы зерттелген. HF/этоксиданол электролитінде алынған кеуек кремнийдің жабық зонасы экситондық рекомбинацияның салдарынан 2 эВ дейін шектелетінін көрсеттік. Жарықталынуы нанокристаллиттердің әртүрлі өлшемінен (класстерлерден) құралатынын, ал электрондық спектрі кванттық өлшем эффектісі бойынша модификациялатынын анықтадық.