

## References

1. Vorotilin V.P., Gorbulin V.D. Mathematical model of liquid evaporation in atmosphere // *Chimicheskaya promyshlennost.* — 1992. — № 6. — P. 354.
2. Danilov G.N., Bogdanov S.M., Ivanov O.P. *etc.* Heat transfer devices of refrigerating machineries. — Leningrad: Mashynostroyeniye, 1986.
3. Landau L.D., Livshits E.M. *Mechanics of continuous environments.* — M.: Nauka, 1984.
4. Franc-Kamenetsky D.A. *Heat transfer in chemical kinetics.* — M.: Chemistry, 1967.
5. Shervod T., Picford P., Uilki I. *Masstransfer.* — M.: Chemistry, 1983.
6. Gerhard B., Jaluria I., Mahadjan P., Sammakija B. *Free current convection, heat — and mass.* — M.: Mir, 1991. — T. 2.
7. Slihting G. *Theory of interface.* — M.: Nauka, 1969.

УДК 539.216:621.371

### Некоторые особенности оптоэлектронных свойств пористого кремния, полученного в модифицированном электролите

### Some features of optoelectronic properties of the porous silicon, received in the modified electrolyte

Диханбаев К.К.

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы (E-mail: dkadyrjan@mail.ru)*

Сутекті фтор концентрациясының модификацияланған электролитте электрохимиялық анодтау тәсілімен алынған кеуек кремний қабықшасының оптоэлектрондық қасиеттеріне әсері зерттелді. Этоксизтанол ерітіндісінде HF концентрациясы азайтылған сайын фотолюминесценция спектрінің шыңы, қысқа толқын ұзындығына ығысатындығын және люминесценция қарқындылығының кванттық өлшем эффектісі бойынша өсетінін тәжірибе жүзінде көрсеттік. Сонымен қатар кеуек кремний қабықшасының Раман спектрінің кіші жиілік аумағына ұлғаюын аңғардық, ал нанокристаллиттер өлшемінің ең кіші диаметрі 3,6 нм құрды.

The influence of the concentration of hydrofluoric acid on the optoelectronic properties of porous silicon received by electrochemical anodizing in the modified electrolyte is investigated. It is shown experimentally that a decreasing HF concentration in the solution with ethoxyethanol, the peak photoluminescence spectrum shifts to a shorter wavelengths with increasing intensity of luminescence due to quantum confinement effect. It was also observed low-frequency shift of the Raman spectrum of porous silicon samples with increasing concentration of HF, with a minimum size of 3.6 nm nanocrystals.

#### 1. Введение

Для демонстрации нанокристаллической природы образцов пористого кремния используется фотолюминесценция (ФЛ) и микро-рамановский спектр, ставшие в данном случае стандартными характеристическими методами. Обычно принимается, что механизм квантового ограничения в нанокристаллитах увеличивает ширину запрещенной зоны и снимает требования, предъявляемые к переходам правилами отбора, тем самым порождая ФЛ в видимом диапазоне для нанокристаллитов размерами меньше 4,5 нм [1]. Тем не менее механизм квантового ограничения сам по себе не может объяснить влияния поверхностной обработки, состава электролита и окружающей среды. Считается, что локализованные поверхностные состояния или дефекты в оксидах влияют на ход кривой и максимум энергии ФЛ. Эти локализованные состояния, как результат атомной неупорядоченности, существуют на поверхности нанокристаллитов внутри запрещенной зоны.

Расчеты показали [2], что поверхностные состояния существуют в виде взаимосвязанных экситонов, которые присутствуют стабильно в меньших кристаллитах вследствие расширения ширины запрещенной зоны. Интересно, что присутствие даже одного единственного атома водорода полностью нарушает маленькие кремниевые кластеры. Кроме того, оказывается димеры, образующиеся на границе  $Si-SiO_2$ , дают более сильную локализацию по сравнению с водородной поверхностью ПК [3].

Таким образом, при комнатной температуре спектр фотолюминесценции образуется путем многократной рекомбинации, и поверхностные состояния играют очень важную роль. Количественно рекомбинационные процессы в этом случае можно описать двумя системами: во-первых, свободные носители рекомбинируют безызлучательно на поверхностных дефектах, а излучение света происходит при рекомбинации экситона [4].

Энергетический пик и форма кривой ФЛ у нанокристаллического кремния будут зависеть от способа обработки образца, от удельного сопротивления подложки, от типа проводимости, от окружающей среды и состава электролита. Мало исследованы влияние изменения состава электролита на оптоэлектронные свойства пористого кремния, в частности, на спектры фотолюминесценции, и спектры рамановского рассеяния. Кроме того, в работе сопоставлены экспериментальные исследования спектров фотолюминесценции с результатами рамановского рассеяния в пористом кремнии. В кристаллитах достаточно малого размера фононы описываются суперпозицией плоских волн, что приводит к нарушению правил отбора по волновому вектору. В результате происходит уширение линии рамановского рассеяния и сдвиг максимума, что указывает на нарушение кристаллической структуры.

## 2. Методика эксперимента

Пористый кремний получен методом электрохимического анодирования монокристаллического Si p-типа проводимости, с удельным сопротивлением 10 Ом·см и кристаллической ориентацией (100). В качестве катода был использован платиновый электрод. Пластины кремния, предварительно обработанные в водном растворе HF, были погружены в раствор  $H_2SO_4$ :  $H_2O_2$  в соотношении 1:3 в течение 5 минут и тщательно промыты в деионизованной воде.

Модифицированный состав электролита, состоящий из различных соотношений HF и этоксиэтанола, после смешивания хранился в течение суток в тefлоновой посуде. После электрохимического травления образцы со слоем ПК тщательно промывались струей деионизованной воды и просушивались на воздухе. Последующая сушка производилась на установке центрифугирования с вакуумным прижимом со скоростью вращения 2500 об/мин в течение 1 минуты и под воздействием инфракрасной лампы в течение 5 минут. Для обеспечения надежного омического контакта и сохранения постоянной плотности тока анодизации на тыльную сторону пластины предварительно наносился сплошной алюминиевый контакт методом термического вакуумного осаждения.

Для измерения фотолюминесценции в качестве источника возбуждения использовался импульсный лазер ИЛГИ-503 на молекулярном азоте, работающий в квазинепрерывном режиме на длине волны 337 нм, при длительности импульса 10 нс, частоте повторения импульсов 50 Гц и мощности излучения 20 Вт. Измерение ФЛ проводилось при комнатной температуре на установке КСВУ-23 с фотоумножителем ФЭУ-28.

Были исследованы спектры комбинационного рассеяния пористого кремния (*por-Si*), снятые на установке Horiba HR800, при возбуждении с помощью аргонового лазера с длиной волны излучения 488 нм при комнатной температуре.

## 3. Влияние состава электролита на спектры фотолюминесценции

Состав электролита существенно влияет на распределение размеров кристаллитов и на смещение спектров ФЛ пористого кремния. С этой целью приготовлены три электролита с составами HF: этоксиэтанол в соотношениях: а) 1:1; б) 2:1; в) 3:1.

С уменьшением концентрации HF положение пика фотолюминесценции смещается в коротковолновую область. Допустим, пик ФЛ образцов, приготовленный в смеси HF: этоксиэтанол в соотношении 1:1, локализован при 650 нм, тогда как в смеси 2:1 и 3:1 пики фотолюминесценции обнаруживаются при 720 нм и 780 нм соответственно. Спектры ФЛ, измеренные в диапазоне длин волн от 500 до 850 нм, показаны на рисунке 1.

Из-за большой разветвленной поверхности пористого кремния и существующего огромного количества кислородных атомов в воздухе, вероятно, что кремниевые атомы поглощают атомы кислорода и с увеличением концентрации растворителя поверхность подвергается сильному окислению. В результате образцы, выдержанные на воздухе, характеризуются наличием большого количества Si-O связей. Высокая степень окисления поверхности приводит к заметному уменьшению размеров нанокристаллитов.

Следовательно, согласно модели квантового ограничения размер кремниевого нанокристаллита меньше в образцах, приготовленных с более низкой концентрацией HF.

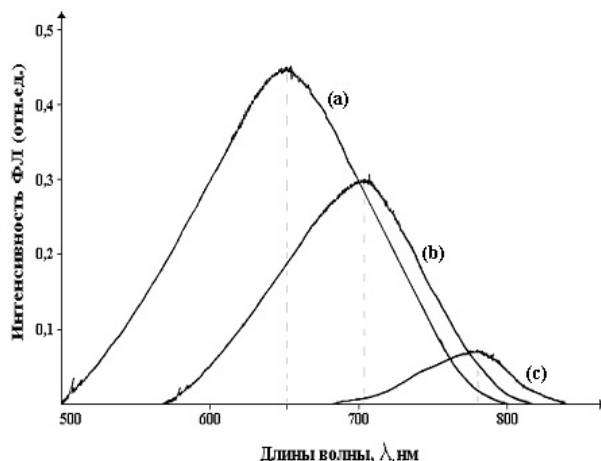


Рис. 1. Спектры ФЛ от содержания фтороводорода в электролите состава HF: этоксиэтанол: а) 1:1; б) 2:1; в) 3:1

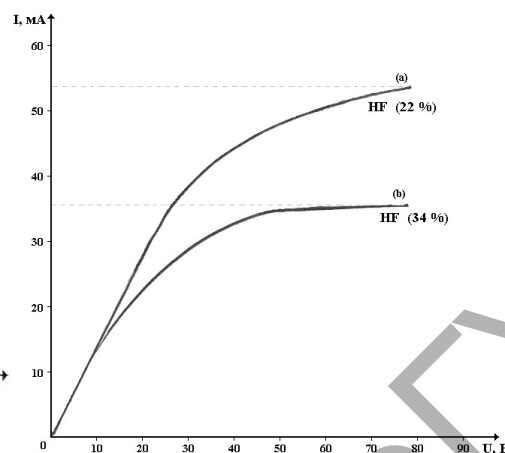


Рис. 2. I-U кривые электрохимического анодирования при различных содержаниях фтороводорода: а) 22 % HF; б) 34 % HF

Для того чтобы проверить данный результат, проведено измерение вольтамперной характеристики при непосредственной анодизации при различной концентрации HF. При формировании пористого кремния ионы фтора играют важную роль в процессе приготовления пористого кремния. На рисунке 2 для р-типа материалов различной концентрации показаны I-U кривые для начальной стадии процесса приготовления образцов. При одном и том же напряжении проходит ток большей величины в образце с низкой концентрацией, чем с высокой.

В основном считают [5], что ионы фтора воздействуют на Si-Si связи и происходит травление кремния. Для пассивации поверхностных атомов кремния желательно, чтобы концентрация HF в электролите была выше и с большим количеством ионов фтора. В этом случае возрастает потенциальный барьер, который защищает поверхность кремния от дальнейшего воздействия ионов фтора, что приводит к уменьшению плотности тока. Поэтому, когда травление кремния в процессе получения пористого кремния происходит в растворе с высокой концентрацией HF, необходимо более высокое внешнее напряжение для преодоления потенциального барьера ионами фтора. Таким образом, увеличение концентрации HF в электролите приводит к ограничению плотности тока анодирования, следовательно, спектр фотолюминесценции с увеличением поперечных сечений образованных кристаллитов смещается в длинноволновую область.

#### 4. Микроструктура рамановского рассеяния света в пористом кремнии

Исследование спектра рамановского рассеяния света в пористом кремнии является одним из наиболее перспективных методов, позволяющих выявить наличие структурных фаз в ПК и определить характерные размеры нанокристаллитов. Комбинационное рассеяние света кристаллического Si обычно представляет собой узкий пик при частоте  $520 \text{ см}^{-1}$ , указывающий на упорядоченность структуры ПК, а полуширина сигнала составляет  $\sim 3 - 4 \text{ см}^{-1}$ .

Для расчетов мы воспользовались уравнением Кардона, которое применимо к пористым структурам, с низкочастотным сдвигом пика —  $\Delta\omega$ :

$$d = 2\pi(B/\Delta\omega)^{1/2} / 10 \text{ (нм)},$$

где  $B = 224 \text{ см}^{-1}$ ;  $\Delta\omega$  — частота нижнего сдвига относительно линии комбинационного рассеяния для кристаллического кремния. С другой стороны, в работе [6] интенсивность рассеянного сигнала света для сферических кристаллитов рассчитывается следующим выражением:

$$I(\omega) = \int_0^1 \frac{\exp(-q^2 L^2 / 4a^2)}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0 / 2)^2} d^3 q,$$

где  $q = 2\pi/a$ ;  $a$  — постоянные решетки,  $\Gamma_0$  — ширина линии LO фононов в монокристаллическом кремнии c-Si ( $3,6 \text{ см}^{-1}$ ). Частота  $\omega(q)$  LO фононов при рассеянии в c-Si определяется как

$$\omega^2(q) = A + B \cos\left(\frac{\pi q}{2}\right),$$

где  $A = 1,714 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$  и  $B = 1,000 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ . Эти параметры были определены из нейтронного рассеяния носителей. Из этих двух уравнений можем рассчитать комбинационное рассеяние света нанокристаллитов и оценить средний размер  $S_i$  нанокристаллитов.

Спектр комбинационного рассеяния кристаллического кремния обычно представляет собой узкую симметричную линию, сосредоточенную на линии волнового числа  $520 \text{ см}^{-1}$ , полушириной  $3,6 \text{ см}^{-1}$ . В другой работе [7] рамановский спектр анализируется на основе особенности вклада из аморфной и нанокристаллической структуры пористого кремния. Допустим, вклад нанокристаллического кремния описывается с помощью феноменологической модели на основе пространственного ограничения фононов:

$$I(\omega) = \int_0^{\infty} I_L(\omega) P(L) DL,$$

где  $I(\omega)$  — рамановский спектр;  $I_L(\omega)$  — рамановское рассеяние первого порядка из фононов внутри нанокристаллов размером  $L$ ;  $P(L)$  — распределения размеров нанокристаллов, т.е. гауссовское распределение со значениями  $L_0$  и дисперсией  $\sigma$ .

На рисунке 3 показаны спектры рамановского рассеяния пористого кремния, полученного при различных концентрациях электролита, содержащие HF: этоксиэтанол в соотношениях 1:1; 2:1 и 3:1. Пик спектра рассеяния для образцов пористого кремния с концентрацией 2:1 и 3:1 находится на линии с частотой  $520 \text{ см}^{-1}$ , которая соответствует комбинационному рассеянию из кристаллического кремния. Это свидетельствует о том, что некоторая часть рассеянного света в пористом кремнии осуществляется от нанокристаллитов большого диаметра. Данное предположение подтверждает смещение спектров фотолюминесценции пористого кремния в длинноволновую область спектра с увеличением поперечного сечения нанокристаллитов (рис. 1).

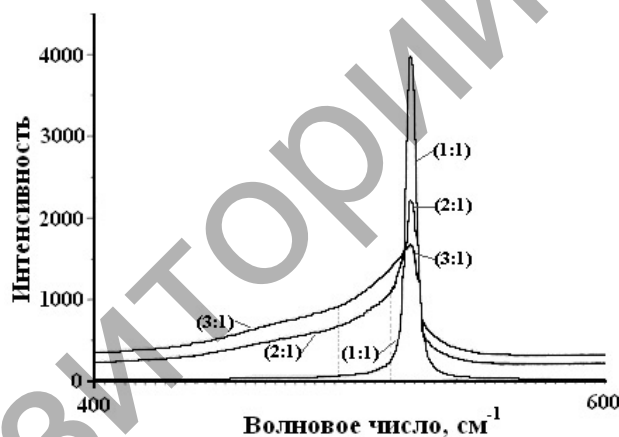


Рис. 3. Смещение спектров комбинационного рассеяния света пористого кремния

Из рамановского спектра видно, что расширение пиков спектра рассеяния в низкочастотную область волнового числа сопровождается увеличением его интенсивности. Кроме того, полуширина спектра с уменьшением концентрации HF расширяется вследствие квантового ограничения. Наличие пика рамановского рассеяния при  $520 \text{ см}^{-1}$  у ряда образцов объясняется наличием макрокристаллитов в их структуре [8].

В этом случае полуширина рамановского спектра (ПРС) является главным параметром для расчета распределения размеров нанокристаллитов. Точка пересечения низкочастотного края ПРС с осью абсцисс определяет средний размер кристаллитов. В частности, для электролита (1:1) край пика линий ПРС располагается на частоте  $513 \text{ см}^{-1}$ , что составляет диаметр поперечного сечения порядка  $3,6 \text{ нм}$ . Следовательно, ПРС для электролитов 2:1 и 3:1, соответственно с частотами  $516$  и  $518 \text{ см}^{-1}$ , средний размер кристаллитов составляет  $5,5$  и  $7,3 \text{ нм}$ .

Спектры рамановского рассеяния, полученные при высокой концентрации HF, которые показаны на рисунке 3, характеризуются широкими, несимметричными линиями. Полуширина этих линий  $\Delta\nu$  составляет от  $10$  до  $35 \text{ см}^{-1}$ , со сдвигом максимума  $3-10 \text{ см}^{-1}$ . Пик спектра линии основного сигнала простирается от  $513 \text{ см}^{-1}$  до  $520 \text{ см}^{-1}$ . В структуре нанопористого кремния присутствуют нанокри-

сталлиты нитевидной формы, с сечением от 3,56 нм до 7,4 нм. При этом происходит уменьшение амплитуды сигнала и уширение полуширины спектра.

Кроме того, спадающий низкочастотный край рамановского спектра охватывает линии 480 и 460  $\text{см}^{-1}$ . Как известно, гауссовская линия, сосредоточенная в этих диапазонах, принадлежит к аморфной кристаллической фазе [9]. Однако сформированные на поверхности пористого кремния нанокристаллиты представляют кристаллическую фазу, так как нанопористые структуры выращиваются из кристаллического кремния. Субоксидные пленки ( $\text{SiO}_x$ ) на поверхности нанокристаллитов после электрохимического анодирования могут быть аморфными. Они обладают ближним или дальним порядком, подобно аморфному гидрогенизированному кремнию. Таким образом, присутствие субоксидной пленки вносит незначительный вклад в аморфную фазу в нанопористом кремнии.

Проведенные исследования спектров фотолюминесценции и рамановского спектра рассеяния образцов пористого кремния, приготовленных при различных соотношениях концентрации HF: этанола, позволяют сделать вывод, что микроскопическая структура образцов может быть описана как система нанокристаллитов сферической формы с минимальным размером 3,6 нм. При этом с уменьшением концентрации фтороводорода (HF) спектр фотолюминесценции смещается в коротковолновую область вследствие квантового ограничения.

### References

1. *Wolkin M.V., Jorne J., Fauchet P.M., Allan G., Delerue C.* Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots // *Phys. Rev. Letters*. — 1999. — Vol. 82. — № 1. — P. 197–200.
2. *Kashkarov P.K., Timoshenko V.Yu. et al.* Excitonic statement on a silicium surface. *JETF*. — M.: 2003. — 64. — P. 1123–1128.
3. *Kanemitsu Y., Okamoto Sh.* Resonantly excited photoluminescence from porous silicon // *Phys. Rev. B*. — 1997. — Vol. 56. — P. 1696–1699.
4. *Kovalev D., Gross E., Kunzner N., Koch F., Timoshenko V.Yu., Fujii M.* Resonant Electronic Energy Transfer from Excitons Confined in Silicon Nanocrystals to Oxygen Molecules // *Phys. Rev. Letters*. — 2002. — P. 137401 (1–4).
5. *Fang C.J., Ley L., Shanks H.R., Gruntz K.J., Cardona M.* FTIR spectrum of nanostructures // *Phys. Rev. B*. — 1994, 22. — P. 1980–1988.
6. *Campbell I.H., Fauchet P.M.* The effect of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors // *Solid State Commun.* — 1984. 58. — P. 739–741.
7. *Richter H., Wang Z.R., Ley L.* The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon // *Solid State Commun.* — 1981, 39. — P. 628–640.
8. *Reshina I.I., Guk E.G.* Combinational dispersion and a luminescence of porous silicon // *FTP*. — 1993. — Vol. 27. — P. 728–735.
9. *Joannopoulos J.D., Lucovsky G.* The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon // *Topics in Applied Physics*. — M.: Vol. 1. — 1987. — P. 26–28.