

СТРУКТУРНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

С. А. Гевелюк, И. К. Дойчо, Л. П. Прокопович, Д. П. Савин

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

Разработан метод получения пористого кремния при помощи лазерной абляции, состоящий в радиационном воздействии луча импульсного УФ лазера, сфокусированного на поверхности кремниевой пластины, которая может находиться в различных газовых средах. Образующийся на поверхности пластины пористый слой содержит кремниевые квантоворазмерные кластеры и их окисленные формы. Исследована структура полученных слоёв и измерены их спектры фотолюминесценции. Показано, что полученный пористый материал подобен слоям пористого кремния, создаваемым методом электрохимического травления, что обеспечивает новые технологические возможности при производстве оптоэлектронных приборов.

1. Вступление

Применение кремния в излучающих приборах традиционно весьма ограничено из-за непрямозонности материала и низкой излучательной эффективности, наблюдаемой в инфракрасной части его спектра. Однако, в последнее время интерес к изучению оптоэлектронных свойств этого полупроводника повысился, что объясняется обнаружением люминесценции в видимой части спектра в слоях пористого кремния, полученных электрохимическим травлением [1]. Этот факт открывает перспективу создания новых приборов на основе кремния. Для получения пористого кремния обычно применяют электрохимическое травление в растворах плавиковой кислоты и её смесях с окислителями, которые широко используются в полупроводниковой технологии [2]. Изучение причин образования пористого кремния и его состава является сложной задачей, требующей комплексных методов анализа.

В настоящей работе мы использовали оригинальный метод, позволяющий получать материалы с квантоворазмерными включениями, а именно, лазерную абляцию поверхности пластины кристаллического кремния. Основные преимущества этого метода состоят в простоте реализации, локальности получения пористого слоя и возможности осуществления абляции в различных газовых средах. Мы надеемся, что исследования в этом направлении приведут к разработке технологий, позволяющих создавать на кремниевой поверхности оптоэлектронные элементы размерами порядка нескольких микрон [3].

2. Методика эксперимента

В качестве исходного материала использовались пластины низкоомного кремния *p*-типа (тол-

щина порядка 0,3 мм, удельное сопротивление $\rho \approx 1$ Ом·см) со шлифованной поверхностью и характерными размерами неоднородностей на ней порядка 3—5 $\mu\text{м}$. Образцы помещались в специальную вакуумную камеру, имеющую кварцевое окно, которая после предварительной откачки до 10^{-2} мм. рт. ст. наполнялась различными газами. Лазерный луч от азотного ультрафиолетового лазера ИЛГИ-501 (длина волны $\lambda = 337$ нм, длительность импульса 10 нс, частота повторения 10—100 Гц, энергия в одном импульсе 30 мДж, средняя мощность 25 мВт) фокусировался кварцевой линзой на поверхность образца для достижения необходимой плотности мощности излучения в импульсе. Диаметр фокального пятна составлял 50—70 $\mu\text{м}$. При отсутствии пространственной однородности луча (кольцевая мода) мощность в фокусе достигала 10^7 — 10^8 Вт/см². Можно показать [4], что при таких условиях температура нагрева поверхности в месте фокусировки луча за время импульса может достигать 2100 °К.

Структурный анализ полученных пористых слоев проводился сканирующим электронным микроскопом "EDAX". Элементный состав пленок и распределение основных элементов по глубине определялись с помощью многоканального рентгеновского анализатора с энергией возбуждающего электронного пучка 20 кЭв. Исследование люминесценции образцов проводилось на спектрофотометре R943-02 Hamatsu с использованием системы для счета фотонов. Регистрирующим прибором служил охлаждаемый ФЭУ (–30 °С, $\lambda = 160$ —930 нм). В качестве источника возбуждения люминесценции использовался тот же лазер с расфокусированным пучком.

Для исследования влияния атмосферы, в которой производилась абляция, на структуру и лю-

минесцентные свойства полученных плёнок пористого кремния, использовались пять газовых сред: водород, водород с парами спирта, воздух, воздух с парами спирта, воздух с парами ацетона. Для исследования влияния времени абляции в определенной газовой среде на квантовую эффективность и спектральный состав люминесценции получаемого пористого слоя, на одной и той же пластине для каждой газовой среды создавалась линейка участков с различным временем абляции. Затем производилось исследование люминесценции полученных слоёв, а также, выборочное исследование структуры и химического состава некоторых из полученных участков.

3. Результаты

В работе [5] отмечено, что, в отличие от паров кислорода и азота, в парах водорода не удаётся получить люминесцирующие слои пористого кремния. Тем не менее, измерения в режиме счёта фотонов обнаружили люминесценцию пористого кремния, полученного абляцией в атмосфере водорода (рис. 1). В зависимости от газовой среды, в которой создаются слои пористого кремния, максимум фотолюминесценции может немного сме-

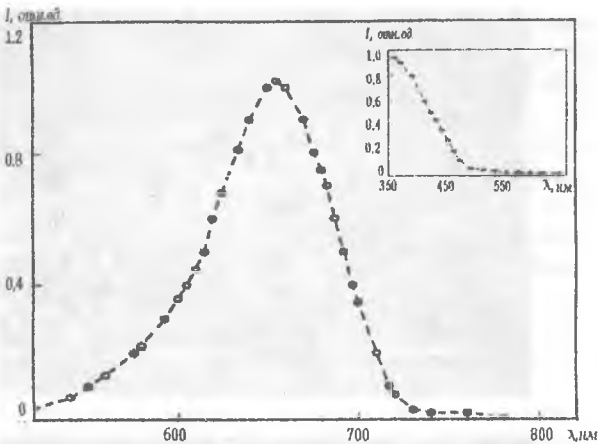


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции пористого кремния, полученного методом лазерной абляции. На вставке показан спектр возбуждения фотолюминесценции

щаться в красную или фиолетовую части спектра, без существенного изменения его формы. Основные параметры спектра фотолюминесценции пористого кремния в зависимости от использованных при абляции газовых сред представлены в табл. 1.

Таблица 1

Газовая среда	Латентный период, с	Время нарастания максимума свечения, с	Длина волны в максимуме, нм	Интенсивность, %	Время спада интенсивности, мин	Длина волны в максимуме после спада, нм
Водород	30	30	680	100	10	470
Водород со спиртом	5	40	680	33	2	680
Воздух	0	40	650	100	1.3	
Воздух со спиртом	5	45	630	200	2	
Воздух с ацетоном	5	45	650	500	1	590

Как видно из табл. 1, в зависимости от газовой среды время спада люминесценции различно, и несколько различается положение максимумов. По мере нарастания времени абляции наблюдается смещение максимумов спектра, сопровождаемое спадом интенсивности люминесценции. Так, например, в парах ацетона в процессе абляции максимум спектра смещается в коротковолновую область и остаётся на уровне интенсивности свечения в водороде.

Исследование полученных слоёв с помощью электронного микроскопа выявило на аблированной поверхности образования в форме выступающих «столбиков» с протравленными вокруг них углублениями. В верхней части «столбики» имели каплевидные утолщения высотой 5—10 μm и диаметром порядка 1 μm. Вид этих образований представлен на рис. 2. Геометрия «столбиков» связана с мгновенным локальным разогревом поверхности кремниевой пластины и со столь же мгновен-

ным охлаждением в момент выброса кумулятивной капли.

Исследование химического состава структуры «столбиков» проводилось с помощью системы «EDAX». Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Среда абляции	Содержание Si, ат.%	Содержание O, ат.%
Водород	66.95	33.05
Водород со спиртом	66.95	33.05
Воздух	79.31	20.69
Воздух с ацетоном	92.33	7.67

Отметим также, что деструкция «столбиков» в газовой смеси водорода с парами спирта (2 мин.) происходит быстрее, чем в атмосфере водорода

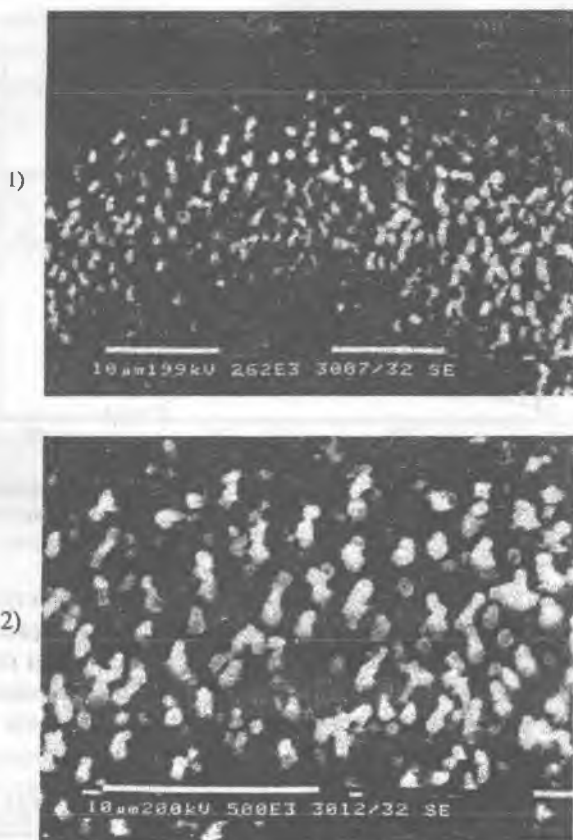


Рис. 2. Микроструктура поверхности пористого кремния, полученного методом лазерной абляции: 1) фрагмент, полученный воздействием импульса УФ лазера с кольцевой модой (хорошо видна граница воздействия); 2) более крупное увеличение пористого участка

(10 мин.). При этом меняется соотношение между содержанием кремния (74.17 ат.%) и кислорода (25.83 ат.%). Проведение 10-минутной абляции в воздушной атмосфере приводит к почти полной деградации «столбиковой» структуры и образованию рыхлого слоя на поверхности. Наблюдается заметное увеличение люминесценции в парах углеродосодержащих веществ (спирт, ацетон). Добавление спирта, например, может приводить к увеличению интенсивности и увеличению длительности её спада (рис. 3).

4. Обсуждение

Результаты микроскопического сравнения трёх участков пластины кремния с различными (40 секунд — максимальный выход люминесценции, 2 минуты и 5 минут) временами абляции в атмосфере водорода показали, что максимальное количество «столбиков» наблюдается в тех областях, где была максимальная люминесценция. Этот результат даёт основание полагать, что именно «столбики» ответственны за фотолюминесценцию аблированной поверхности. Увеличение времени абляции ведёт к деструктуризации «столбиков», уменьшению их количества и, как следствие, к

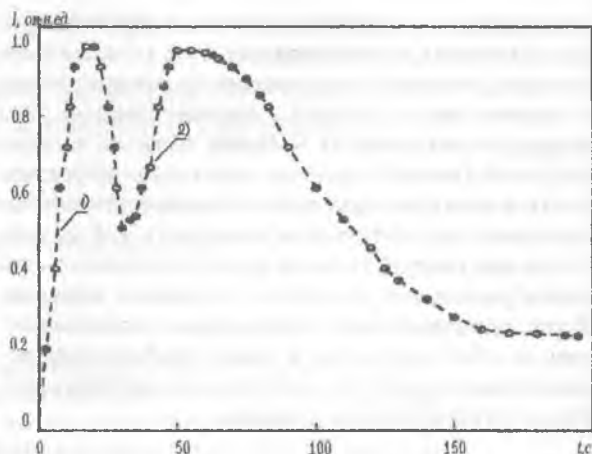


Рис. 3. Зависимость интенсивности фотолюминесценции от времени формирования пористого слоя: 1) 0—30 сек — формирование пористого слоя в атмосфере кислорода; 2) 30—200 сек — при добавлении в камеру паров спирта

уменьшению интенсивности люминесценции. Сказанное хорошо иллюстрируется табл. 1 и подтверждается результатами, из работы [5].

Из приведенных данных можно также заключить, что увеличение интенсивности люминесценции происходит с увеличением содержания кремния в «столбиковой» структуре поверхности, а её разрушение, в процессе длительной абляции, приводит к деградации люминесцентных свойств поверхностного слоя, хотя при этом содержание кремния в разрушаемой структуре может и увеличиваться. Наблюдаемая зависимость недвусмысленно указывает на то, что люминесцентные свойства определяются не количеством кремния, а тем, в каком виде он образуется. Очевидно, вклад в люминесценцию вносят наноразмерные кластеры кремния на поверхности «столбиков».

Принято считать, что смещение спектра фотолюминесценции пористого кремния в видимую область и существенное повышение интенсивности излучения по сравнению с кристаллическим кремнием объясняется изменением энергетического спектра последнего за счет квантоворазмерного эффекта в наноструктурах [5]. Это предположение подтверждается наличием содержащих нанокристаллиты кремния люминесцирующих материалов, полученных без использования электрохимического травления.

Таковыми материалами являются, например, пористые стёкла, полученные восстановлением двухфазных натриево-боро-силикатных стёкол углеродом. Их обычно представляют в виде гелеподобной структуры, в которой квантоворазмерные кристаллиты кремния разделены пустотами и барьерами нестехиометрического оксида кремния. После нагревания такой системы в присутствии кислорода кристаллиты уменьшаются из-за окисления их поверхности, и возникает стеклообраз-

ная структура с кремниевыми включениями. Такой материал структурно подобен прокисленному пористому кремнию и хорошо люминесцирует [6], причём наблюдается сходство со спектром, приведенным на рис. 1.

В работе [7] показано совпадение спектров фотолюминесценции для пористого кремния, полученного как травлением, так и абляцией. Это указывает на совпадение механизма образования электронно-дырочных пар в обоих материалах. Такой механизм является следствием межзонной генерации в квантоворазмерных кластерах кремния.

5. Выводы

Разработана методика получения пористого кремния лазерной абляцией. Пористые слои, созданные по указанной методике, сходны по своим фотолюминесцентным свойствам со слоями пористого кремния, полученными методом электрохимического травления. Показано, что существуют времена абляции, обеспечивающие оптимальный выход интенсивности фотолюминесценции.

Сравнение спектров люминесценции пористого слоя, полученного в углеродосодержащей атмосфере, с аналогичными спектрами стёкол, полученных восстановлением матрицы SiO_2 углеродосодержащими веществами, показало, что увеличение интенсивности фотолюминесценции может быть связано с восстановлением кремния углеродом в окисленных кремниевых кластерах. Значительное сходство спектров фотолюминесценции пористых стёкол и полученных различными мето-

дами слоёв пористого кремния говорит о едином механизме излучательной рекомбинации в пористых материалах на основе кремния и его окисленных форм.

Особенности спектров фотолюминесценции в пористом кремнии и пористых стёклах, мы объясняем варизонностью пористой структуры и дисперсионным транспортом неравновесных носителей заряда между соответствующими кластерами с последующей рекомбинацией в них.

Литература

1. Stevens P. D., Closser R. Anomalous Photoluminescence Behaviour of Porous Silicon // *Applied Physics Lett.* — 1993. — Vol. 63, No. 6. — P. 803—805.
2. Гаврилов Р. А., Скворцов А. М. Технология производства полупроводниковых приборов. — "Энергия". — Л., 1998. — С. 44—65.
3. Alexeev-Popov A. V., Geveliyuk S. A., Roizin Y. O. et al. Diffraction Gratings on Porous Silicon // *Solid State Commun.* — 1996. — Vol. 97, No. 7. — P. 596—599.
4. Вейко В. П. Лазерная обработка плёночных элементов. — Машиностроение. — М.: 1986. — с. 12.
5. Savin D. P., Roizin Y. O., Demchenko D. A., Mugenski E., Sokolska I. Properties of laser ablated porous silicon // *Applied Physics Lett.* — 1996. — Vol. 69, 20. — P. 3048—3050.
6. Alexeev-Popov A. V., Roizin Y. O., Rysiakiewicz-Pasek E., Marczuk K. Porous glasses for optical application // *Optical Materials.* — 1993. Vol. 2. — P. 249—255.
7. Карпов А. В., Коваленко Н. П., Ройзин Я. О. Люминесцентные свойства и структура пористого кремния // *Фотоэлектроника.* — 1995. — вып. 6. — С. 65—67.