

УДК 621.378.35

PACS number(s): 78.55.Mb; 78.68.+m; 78.70.En; 78.30.-j

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРО- ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНОГО КРЕМНІЮ

П. Парандій, В. Курляк¹, А. Лучечко

*Львівський національний університет ім. І.Франка
факультет електроніки
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна
e-mail: parandiy@electronics.wup.s.lviv.ua*

*¹Львівський національний університет ім. І.Франка
фізичний факультет
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна*

Поруватий кремній (ПК) завдяки неочікуваним люмінесцентним властивостям у видимій ділянці спектра привернув увагу як перспективний матеріал оптоелектроніки в 1990 р. Проте, незважаючи на досить швидку деградацію свічення за кімнатної температури, він залишається перспективним і недорогим матеріалом для створення сенсорів, передавачів, перетворювачів випромінювання і світлодіодів для мікро- та оптоелектроніки. Тому досліджено люмінесцентні та електрофізичні властивості ПК при дії на нього органічних речовин та медичних препаратів і розглянуто можливість використання модифікованого кремнію як сцинтилятора у дослідженнях термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) ПК із нанесеним люмінофором на його поверхню.

Ключові слова: поруватий кремній, люмінесценція, термостимульована люмінесценція.

Вивчення властивостей ПК пов'язане із застосуванням цього матеріалу для виготовлення оптоелектронних пристроїв. ПК є великою кількістю ниткоподібних утворень, розміщених переважно перпендикулярно до поверхні або в напрямі кристалографічних осей. Такі нитки зазвичай нанометричних розмірів, що зумовлює появу в них низки квантоворозмірних ефектів, а саме – збільшення ширини забороненої зони, і, як наслідок, появу видимої фотолюмінесценції (ФЛ) у видимій області спектра. Отож, ПК як структура складається з кремнієвих дротин із залишковими продуктами електрохімічного травлення пластин монокристалічного кремнію [1, 7].

Інтерес до ПК є стимульований його практичним застосуванням для оптичного перетворення інформації, вивчення ПК є також перспективним у плані фундаментальних досліджень фізики напівпровідників і напівпровідникового матеріалознавства.

Шари ПК були отримані електрохімічним травленням пластин монокристалічного кремнію *n*- і *p*-типу провідності в розчині етиловий спирт–плавикова кислота (48%). Було використано пластини кремнію з орієнтацією (111) завтовшки 400 мкм. Зразки Si

n-типу провідності опромінювались білим світлом протягом процесу електрохімічного травлення. Поруватість отриманих шарів з товщиною 20–30 мкм становила приблизно 40–80%.

Вимірювання спектрів ФЛ проводились на установці, змонтованій на основі дифракційного монохроматора МДР-12. Збудження люмінесценції здійснювалося за допомогою азотного лазера (337 нм). Дослідження кривих ТСЛ зразків ПК проводили в широкому діапазоні температур: 77–293 К. Тонкі плівки CdJ₂:Mn;Pb на поверхні ПК були отримані термічним напленням, для чого використовувались монокристали CdJ₂:Mn;Pb, вирощені методом Бріджмена–Стокбаргера.

Поверхня ПК, зображення якої отримано за допомогою електронного мікроскопа (рис. 1), на відміну від темної та гладкої поверхні мікропоруватого кремнію, є матовою і в разі збільшень $\times 10\,000$ спостерігається яскраво виражена губкоподібна структура, колір поверхні після електрохімічного травлення стає світлокоричневим. Поверхня ПК на підкладці КЕФ-4,5 *n*-типу провідності при підсвітці УФ-променями не дає губкоподібної форми і формує враження недотравленої, проте чітко простежується тенденція утворення кремнієвих ниток вздовж кристалографічних осей кремнієвої підкладки.

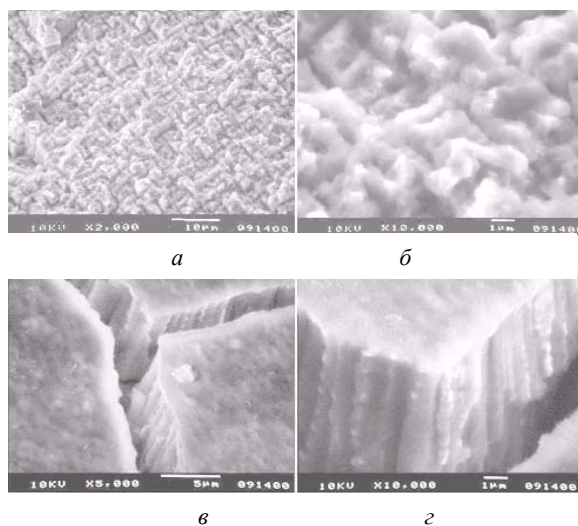


Рис. 1. Поверхня ПК на підкладці КДБ-10 (ПК-pSi), отримана за допомогою електронного мікроскопа (*a* – збільшення $\times 2000$, *б* – збільшення $\times 10000$). Поверхня ПК на підкладці КЕФ-4,5 (*в* – збільшення $\times 5000$, *г* – $\times 10000$)

Інтенсивна ФЛ (видима при денному світлі) зразків ПК на Si підкладках *n*-типу спостерігалась при УФ збудженні азотним лазером. Зразок має широку смугу ФЛ складної структури в області 550–900 нм з максимумом в області 690 нм (рис. 2, крива 1), що залежить від умов електрохімічного травлення Si підкладок, типу легування підкладки і ступеня поруватості ПК. Масимум ФЛ зразка ПК-nSi при витримці його в парах ацетону розміщений поблизу 710 нм (рис. 2, крива 2). Це засвідчує те, що відбувається пасивація пор модифікованого кремнію із розвинутою поверхнею молекулами ацетону, що, своєю чергою, призводить до зміни інтенсивності та зсуву максимуму ФЛ.

При дії толуолу (рис. 2, крива 3) структури ПК-nSi простежується зміщення максимуму смуги випромінювання в короткохвильову область, а також зміна півширини смуги ФЛ. Це можна пояснити пасивацією обірваних зразків електрохімічно травленого кремнію молекулярними сполуками ароматичних кілець ацетону та толуолу (що є небезпечними і канцерогенними органічними сполуками) [2].

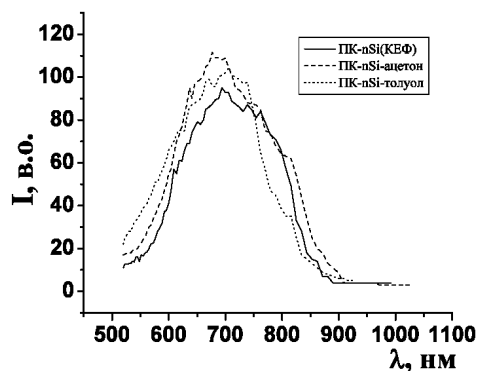


Рис. 2. Спектри ФЛ ПК-nSi (1), ПК-nSi-ацетон (2) та ПК-nSi-толуол (3) у разі збудження азотним лазером при $T=293$ К

Також досліджено вплив на вимушене випромінювання таких препаратів, як аспірин та пеніцилін. На рис. 3 показано вплив на структуру та положення максимуму свічення вихідного зразка ПК-nSi у разі дії медикаментів, що спричинило до суттєвих змін інтенсивності.

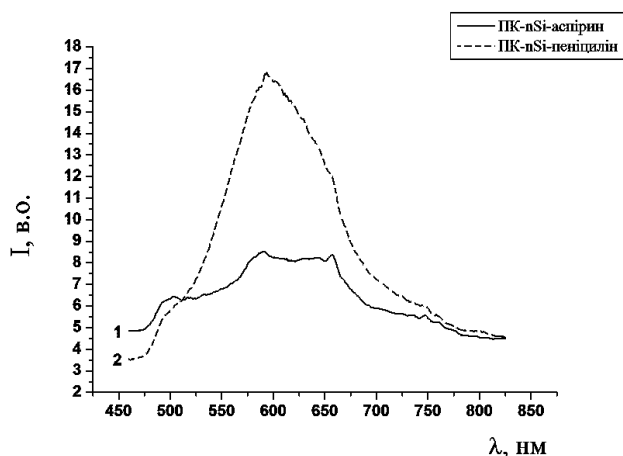


Рис. 3. Спектри ФЛ ПК-nSi-аспірин (1) та ПК-nSi-пеніцилін (2) при збудженні азотним лазером при $T=293$ К (на вставці спектр ФЛ ПК-nSi)

На рис. 4 зображено спектри інфрачервоного (ІЧ) пропускання досліджуваних зразків ПК-pSi та ПК-nSi в області $500-4000$ cm^{-1} .

Для обидвох зразків має місце сильне поглинання в діапазоні хвильових чисел від $2\,000$ до $2\,400$ cm^{-1} . Це значні поглинання на зв'язках типу SiH ($2\,090$ cm^{-1}) та SiH₂-SiH₃

(2 114–2 140 cm^{-1}), а також основне поглинання при 2 254 cm^{-1} . В області 2 900–3 600 cm^{-1} є поглинання, зумовлене поглинанням гідроксильних груп, що є залишковими від процесу травлення та перебування в атмосфері. Для досліджуваних зразків виявлено незначні коливання на зв'язках типу Si-F. Перебування ПК-pSi та ПК-nSi в атмосферах толуолу, пеніциліну та аспірину при ІЧ поглинанні виявлено за допомогою кореляційних діаграм коливання бензольних кілець як малим піком валентних коливань С-Н ароматичних кілець, в ділянці 3 030 cm^{-1} , так і валентні коливання ароматичних С-С коливань при 1 600 і 1 475 cm^{-1} для толуолу і для аспірину зафіксовано поглинання між коливальними рівнями для таких характеристичних частот коливань різних груп: О-Н (деформаційні 1 440–1 260 cm^{-1}), С-Н (деформаційні 1 470–1 360 cm^{-1}), С-С (валентні 1 645–1 615 cm^{-1}) (рис. 4, вставка).

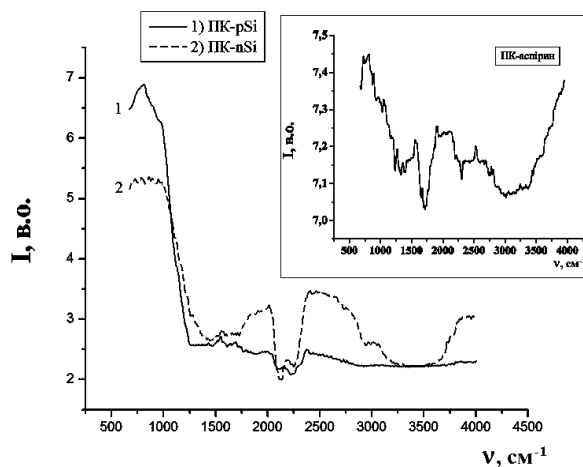


Рис. 4. Спектри ІЧ пропускання ПК-pSi (1) та ПК-nSi (2). На вставці: ІЧ-спектр ПК-nSi-аспірин

На рис. 5 показано криві інтегральної інтенсивності ТСЛ зразків ПК-pSi і pSi-ПК- $\text{CdJ}_2\text{:Mn;Pb}$. На кривій 1 рис. 5 зображено зміну інтегральної інтенсивності ТСЛ зразків ПК-(p)Si при попередньому збудженні рентгенівськими променями протягом 10 хв. У цьому випадку виникає інтенсивний пік в області 97 К і пік малої інтенсивності в області 175 К.

На кривій 2 рис. 5 зображено криву ТСЛ гетероструктури pSi-PS- $\text{CdJ}_2\text{:Mn;Pb}$ при збудженні рентгенівськими променями протягом 10 хв. Зареєстровано пік ТСЛ значної інтенсивності в області температур 95 К і два піки малої інтенсивності в області 185 і 227 К. При дослідженні кривих ТСЛ зазначити, що ТСЛ є інтенсивніша за наявності плівки $\text{CdJ}_2\text{:Mn;Pb}$ на поверхні ПК і наявність цієї плівки веде до появи двох додаткових піків в області температур 160–250 К. Ці додаткові максимуми ТСЛ відповідають смугам плівки $\text{CdJ}_2\text{:Mn;Pb}$, що корелює з літературними даними [9]: 108 К ($\text{CdJ}_2\text{:Pb}$); 172 К ($\text{CdJ}_2\text{:Pb}$) і 239 К ($\text{CdJ}_2\text{:Mn}$).

Видима смуга ФЛ ПК із максимумом при 670 нм зумовлена електронно-дірковою світловипромінювальною рекомбінацією на пастках. У мікропоруватому кремнії, що характеризується розмірами нанокристалів 3–5 нм, є розширення E_g від типової для кристалічного кремнію $E_g=1,1$ еВ до значення приблизно $E_g=2,1$ еВ. Електронно-діркові пари захоплюються пастками, що утворюють бар'єри близького розміщення кремнієвих дрітин [5]. Такими бар'єрами можуть бути пастки в області Si/SiO₂. Дослідження ФЛ

SiO₂ при емісії смуги 1,9 еВ, пов'язують з немостиковим кисневим дірковим центром (O₁⁰)³ [6].

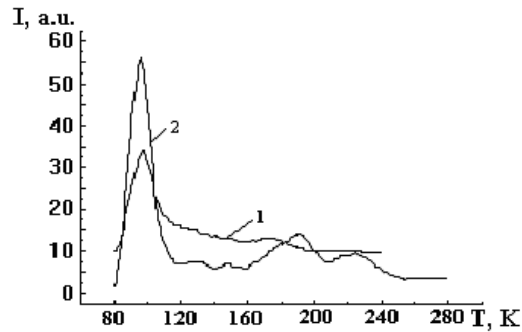


Рис. 5. ТСЛ зразків ПК: 1 – ПК-pSi (збудження рентгенівськими променями, $t_{30}=10$ хв); 2 – pSi-ПК-CdJ₂:Mn;Pb (збудження х-променями, $t_{30}=10$ хв)

Тому можна зробити висновок, що квантово-розмірне обмеження і рекомбінація просторово розділених носіїв зарядів в області квантові кремнієві дрітчини/SiO₂ відповідають за видиму ФЛ ПК [6–8]. Також високолокалізовані поверхневі стани (такі як перехідний Si-H-Si мостиковий дефект) можуть відповідати за світловипромінювальні властивості ПК [5].

Поява високотемпературних піків ТСЛ може бути зумовлена наявністю пасткових центрів у шарі SiO₂ і одно-електронних станів, що належить до кремнієвих зв'язків з воднем [6].

Отож, можна розглянути можливість застосування ПК як перспективного матеріалу для реєстрації іонізуючого випромінювання.

На рис. 6 представлено спектральну залежність фотovoltaїчного сигналу кристала nSi-ПК, де зразок був зорієнтований до світла поруватою поверхнею.

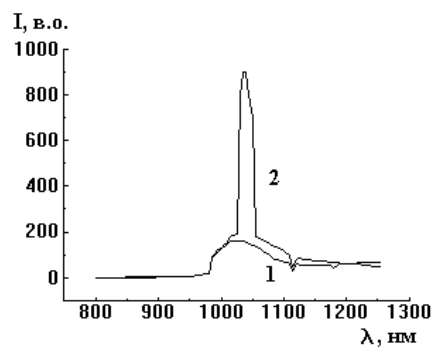


Рис. 6. Фоточутливість Si-ПК за кімнатної температури при прикладеній напрузі: 1 – U=+8 В; 2 – U=-8 В

У разі зміни полярності прикладеної напруги +8 В і -8 В спектри в загальних рисах подібні. Максимальний вихід за струмом приблизно однаковий для двох значень прикладених напруг порядку 10⁻¹⁰ А з точністю до знака. Проте у спектрі ФЧ спостерігаються миттєві спалахи релаксації заряду при +8 В – у бік зменшення струму;

-8 В – у бік збільшення струму, що не зображена на графіку. Максимум ФЧ є в області 1 045 нм, область ФЧ становить 800–1 200 нм.

При напрузі $U < 0$ спостерігається максимум при $\sim 1\,045$ нм, вихід за струмом нелінійно залежить від величини напруги. Причому видно, що вихід по струму на 5 порядків більший.

Такі властивості можна пояснити процесами генерації носіїв під дією світла [4]. У випадку дослідження структури nSi. Водночас генеровані в ПК носії рекомбінують поблизу межі області просторового розділення зарядів. Напрямок струму, що виникає в структурі, залежить від величини прикладеної напруги. Це впливає на глибину проникнення світла в структуру nSi-ПК і на глибину рівнів, де з'являються носії. Опромінення з меншими енергіями спричинює генерування фотоносіїв на глибших рівнях і появу розподілу носіїв на бар'єрі nSi-ПК залежно від прикладеного поля. ПК прозорий до світла – спектр чутливості пов'язаний із зарядами генерації в Si, а не ПК, і їхні рекомбінації на межі Si-ПК. Світло проходить шар ПК, не відомо в яких широких геометричних межах. Це світло вивільняє заряди з домішками рівнів Si підкладки і саме Si є головним у фоточутливості й протіканні струму.

-
1. *Canham L.T.* Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // *Appl. Phys. Lett.* 1990. Vol. 57. P. 1046–1048.
 2. *Орлов А.М., Костишко Б.М.* и др. Фотолюминесценция пористого кремния с адсорбированными молекулами C_2H_5OH // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2000. № 10. С. 60–64.
 3. *Blonsky V., Brodyn M.S.* et al. Thermoluminescent study of porous silicon // *Phys. Lett.* 2001. Vol. A279. P. 391–395.
 4. *Каганович Э.Б., Манойлов Э.Г., Свечников С.В.* Фоточувствительные структуры на пористом кремнии // *Физ. и техн. полупроводн.* 1999. Т. 33. Вып. 3. С. 327–331.
 5. *Caldas M.J.* Si Nanoparticles as a Model for Porous Si // *Phys. Status Solidi (B).* 2000. Vol. 217. 641 p.
 6. *Skuja L.N., Entzia W.* Cathodoluminescence of Intrinsic Defects in Glassy SiO_2 , Thermal SiO_2 films, an α -Quartz. // *Phys. Status Solidi (A).* 1986. Vol. 96. 191 p.
 7. *Monastyrskii L., Lesiv T., Olenych I.* Composition and properties of thin solid films on porous silicon surface // *Thin Solid Films.* 1999. Vol. 343–344. P. 335–337.
 8. *Theib W.* Optical properties of porous silicon. // *Surface Sci. Rep.* 1997. Vol. 29. P. 91–192.
 9. *Novosad S.S., Turchak R.M., Kushnir O.B., Pastyrskii Ya.A.* Spectral and kinetic characteristic of CdI_2 activated crystals // *Neorganic Mater.* 2001. Vol. 37. N 8. P.1005–1009.

**POROUS SILICON BASE HETEROSTRUCTURES PECULIARITY RECEIVING
AND THEIR LIHTEMISSION PROPERTIES****P. Parandiy, V. Kurlyak¹, A. Lucheckko***Ivan Franko L'viv National University, Electronics Department
Dragomanov Str., 50, L'viv**e-mail: parandiy@electronics.wups.lviv.ua**¹Ivan Franko L'viv National University, Physics Department
Kyrylo and Mefodiy Str., 8, L'viv*

Porous silicon thanks to its unexpected luminescent properties in the visible range of spectra paid attention as a perspective material of optoelectronics in 1990. Its take a look as a cheap material for sensors, light transformer material and light-emitted devices for micro- and optoelectronics. Porous silicon luminescent end electrophysics properties under influence of organic and medicine mixtures were investigated. Also modified silicon was considered as scintillators by studying of thermostimulated luminescence.

Key words: porous silicon, luminescence, thermostimulated luminescence.

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРО-
ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО КРЕМНИЯ****П. Парандий, В. Курляк¹, А. Лучечко***Львовский национальный университет им. И. Франко, факультет электроники
ул. Драгоманова, 50, Львов**e-mail: parandiy@electronics.wups.lviv.ua**¹Львовский национальный университет им. И. Франко, физический факультет
ул. Кирила и Мефодия, 8, Львов*

Пористый кремний (ПК) благодаря неожиданным люмынесцентным свойствам в видимой части спектра обратил на себя внимание как перспективный материал оптоэлектроники в 1990 году. Хотя не взирая на очень быструю деградацию свечения, он остаётся перспективным и недорогим материалом для производства сенсоров, датчиков, преобразователей излучения и светодиодов для микро- и оптоэлектронике. Поэтому, проведено исследование люминесцентных и электрофизических свойств ПК при действии на него органических веществ и медицинских препаратов и рассмотрена возможность рассматривать модифицированный кремний як сцинтиллятор исходя из измерений термостимулированной люминесенции.

Ключевые слова: пористый кремний, люминесценция, термостимулированная люминесценция.

Стаття надійшла до редколегії 07.02.2009

Прийнята до друку 20.07.2009