

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩЕГО ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С ХАРАКТЕРИЗАЦИЕЙ ЕГО ПОРИСТОСТЬЮ

*А.М. Хорт, Е.А. Шелонин, Д.С. Никулин, А.Г. Яковенко*

**В** работе показана необходимость использования уточненного параметра пористости для характеристики фотолюминесценции слоев пористого кремния, имеющих более сложную структуру по сравнению с обычными пористыми средами. Предложенный параметр пористости использован для сопоставления свойств пористого кремния с его характеристиками фотолюминесценции (ФЛ).

Свойства пористого кремния (ПК) существенно зависят от размеров пор и структуры его образцов. Как отмечалось ранее [1], в зависимости от размера нанопор, в частности, от их диаметра, который колеблется от десятых долей нанометра до нескольких десятков нанометров, а также от их длины, которая достигает нескольких сот микрон, строение и свойства слоев ПК могут различаться весьма существенно. От параметров пор ПК зависит и его способность к фотолюминесценции в видимой области спектра. В монокристаллическом кремнии, наряду с нанопорами, возможно существование структур, состоящих из кремниевых столбиков разного диаметра и длины наноразмерной величины, которые разделены расстояниями примерно такого же порядка и соединены одним концом со сплошным основанием из кремния. Могут встречаться также еще более сложные кораллоподобных структуры. Контроль подобных наноразмерных элементов затруднителен, т.к. на их образование оказывают влияние различные внешние факторы. Нельзя исключать и сложности в проведении экспериментов по определению их характеристик. Очевидно, что для характеристики слоев ПК необходимо введение некоторых обобщающих параметров. В качестве одного из таких параметров была выбрана так называемая «пористость» [2]. Фактически данный параметр отражает процентное отношение объема пор (или массы вытравленного кремния) ко всему

объему материала (или массе кремния до травления). Это, разумеется, относится к той части материала (кремния), которая при травлении становится пористой. В предположении, что слои ПК образуются путем травления только дна поры [3], в работе [4] определяли пористость  $P$  следующим образом:

$$P = (p_{Si} - p_{ПК})/p_{Si}, \quad (1)$$

где  $p_{Si}$  и  $p_{ПК}$  – плотности исходного кремния и ПК, соответственно.

Если допустить, что получаемые поры имеют квадратное сечение и расположены регулярно, то пористость может быть определена из следующего выражения:

$$P = (d/(q + d))^2, \quad (2)$$

где  $d$  и  $q$  – размер пор и расстояние между соседними порами.

В случае, если  $q \ll d$ , то имеет место следующее соотношение [5]:

$$q = (d/2) \cdot (1/p_{Si} - 1). \quad (3)$$

Поскольку вышеуказанные зависимости включают в себя такие параметры, как плотность ПК, размеры пор и других наноструктур, образующихся в ходе травления, то для их определения необходимы специальные исследования, например, с применением электронной микроскопии. Поэтому более широкое распространение получило выражение для «пористости», в которой  $P$  представляет собой отношение массы кремния, вытравленного из пор при формировании слоев ПК, к массе исходного кремния, подвергнутого травлению [6, 7]. Поскольку ПК образуется лишь на локальном участке кремниевой пластины, в [6] предложена следующая зависимость

для определения «пористости» получаемых слоев:

$$P=(m_1-m_2)/(m_1-m_3), \quad (4)$$

где  $m_1$  – масса исходной пластины кремния;  $m_2$  – масса пластины после формирования на ней пористого слоя;  $m_3$  – масса пластины кремния после удаления пористого слоя.

Являясь фактически величиной, обратной плотности вещества данного слоя ПК [4], «пористость» может, по мнению авторов [8], достаточно эффективно описывать зависимость различных свойств ПК от условий получения образцов и параметров исходного кремния. Речь идет о таких свойствах, как удельное сопротивление слоев и их способность к различного рода люминесценции. Установлено, например, что образцы ПК с «пористостью» выше 50% обладают люминесценцией в видимой области спектра при 300 К [4].

Однако при всей кажущейся универсальности приведенного выше определения «пористости» в нем имеется некое допущение. В работах [6, 7] предполагали, что электрохимическое травление кремния с образованием наноразмерных пор происходит от поверхности образца в его объеме только на дне самих пор при неизменных условиях травления [8]. При этом ни стенки пор, ни, тем более, поверхностные слои не подвергаются травлению. Высказанное предположение объясняли недостаточной подвижностью носителей заряда в слоях ПК, обеспечивающих процесс электропереноса, недостаточной для того, чтобы дырки достигали внутренней поверхности пористых структур. При этом подразумевалось, что в результате химических и электрохимических реакций образования ПК возникают наноразмерные структуры с очень близкими параметрами. В этом случае макропараметр «пористость» может быть применен к описанию подобных систем.

Нам представляется, что, несмотря на внешнюю универсальность, возможность применения параметра «пористости» ограничена и зависит от целого ряда причин. Некоторые из них, на наш взгляд,

являются основополагающими. Преимущественно это относится к процессу и механизму травления кремния и образования наноструктур. Хотя данной теме посвящено довольно большое число работ [1-5], механизм избирательного травления монокристаллического кремния с целью получения люминесцирующих систем рассмотрен только в самых общих чертах. Следует также отметить, что строение и структура люминесцирующих слоев рассмотрены в указанных работах только на наноразмерном уровне, без учета их взаимодействия с более крупноразмерными структурами. В то же время подчеркивается [5], что сами наноструктуры люминесцирующих слоев могут различаться.

Целью настоящей работы явилось выявление особенностей процесса образования слоев ПК, способных к ФЛ, при электролитическом травлении и уточнение расчета параметра «пористости» ( $P$ ) получаемых слоев.

В качестве исходного материала брали монокристаллический кремний марки КДБ-10 с ориентацией  $\langle 111 \rangle$ . Травление проводили при постоянном токе, значения которого выбирали в интервале 5-20 мА, и времени травления 5-30 мин. В качестве травителя использовали либо плавиковую кислоту, разбавленную водой в соотношении 3 : 7, либо раствор плавиковой кислоты в этиловом спирте в том же соотношении. Полученные образцы ПК с целью повышения их стабильности окисляли в насыщенном растворе  $KNO_3$  в течение 5 – 30 мин. Травление проводили в фторопластовой ячейке, анодом в которой служила пластина из кремния, катодом – платиновая пластина. Пластины кремния помещали в донной части ячейки с помощью зажимов. Систему герметизировали прокладкой из химически стойкой резины. Для улучшения контакта с внешним токоподводящим электродом на обратную сторону кремниевой пластины предварительно напыляли и вжигали слой алюминия. Конструкция ячейки позволяла осуществлять травление как в темноте, так и на свету. В качестве источника питания применяли источник

постоянного тока Б5-49. Спектры ФЛ получаемых образцов ПК контролировали с помощью спектрометра СДЛ-1, в котором в качестве источника возбуждающего излучения использовался газовый лазер с длиной волны излучения 0.33 мкм и мощностью падающего излучения  $\leq 40$  мВт. Определение массы исходных и получаемых образцов проводили с помощью аналитических весов марки SARTORIUS-WERKE с точностью до  $10^{-6}$  грамма. Глубину травления и толщину получаемых ФЛ

слоев определяли с помощью микроскопов МИМ-7 и ПОЛАМ Р-312 на торцевом сколе получаемых образцов.

В результате травления были получены образцы, практически все обладавшие ФЛ при 300 К, максимум излучения которых соответствовал длине волны  $\sim 600$  нм примерно одинаковой интенсивности. Типичный спектр ФЛ полученных образцов представлен на рис. 1. Образцы сохраняли свою способность к ФЛ в течение нескольких месяцев и даже лет без каких-либо существенных изменений.

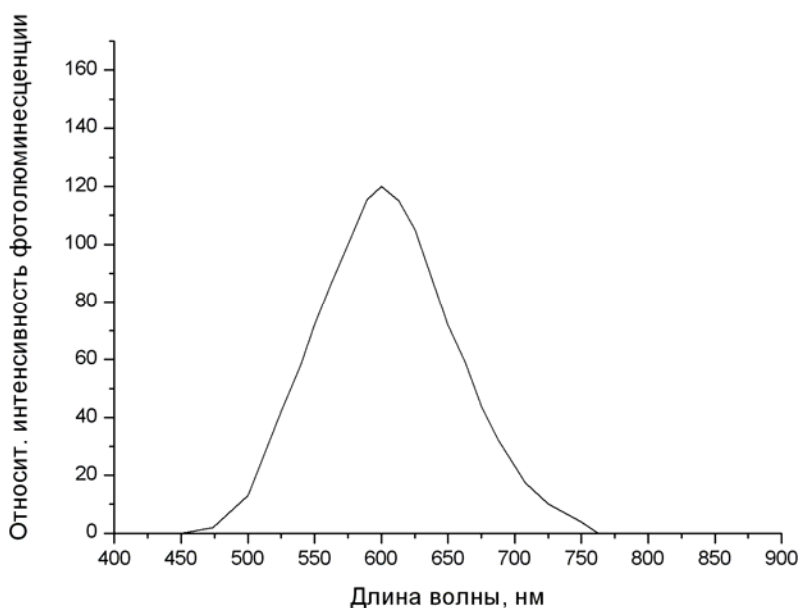


Рис. 1. Типичный спектр ФЛ ПК, полученного травлением исходного монокристаллического кремния.

Микроскопические исследования полученных слоев показали, что их структура представляет собой скопление мелких кристаллов, размер которых изменялся от нескольких десятых микрометра до нескольких микрометров. Будучи удалены с поверхности пластины кремния, кристаллы сохраняли свою способность к ФЛ практически без изменения.

В результате микроскопических исследований на торцевых сколах образцов было обнаружено, что толщина слоя ПК, способного к ФЛ, в ходе травления вначале увеличивается, достигая определенного максимума. Полная глубина травления ( $l$ ),

включающая этот слой, и толщина полученного слоя ( $l_2$ ) почти никогда не совпадали между собой, т.е. над слоем ПК практически сразу же образовывался так называемый «колодец», глубина которого ( $l_1$ ) увеличивалась в процессе травления (рис. 2). Особенно это оказалось характерно для образцов, полученных с использованием больших токов травления (20 мА) и значительных, больше 20 мин., времен травления. Следовательно, полная глубина травления ( $l$ ) представляет собой сумму глубины «колодца» травления ( $l_1$ ) и толщины образованного слоя ПК ( $l_2$ ):

$$l = l_1 + l_2.$$

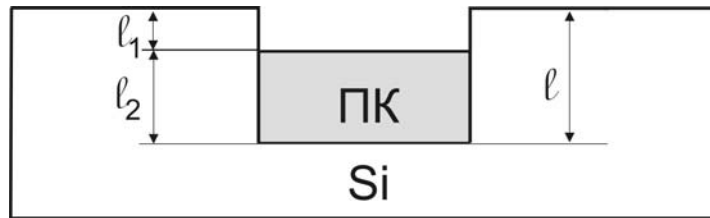


Рис. 2. Схематическое изображение слоя ПК, образованного на подложке из монокристаллического кремния.

Таким образом, очевидно, что предложенная ранее формула (4) для расчета пористости не отражает ее истинного значения, поскольку, во-первых, в расчет не принимается область полностью вытравленного кремния («колодец») и, во-вторых, ФЛ слой включает в себя фактически две структуры, одна из которых состоит из наноразмерных пор и кристаллов, а вторая – из микрокристаллов. Последние, по всей видимости, представляют собой сростки более мелких наноразмерных кристаллов. Это должно приводить к тому, что рассчитанные по формуле (4) величины пористости будут значительно больше истинных значений.

В настоящей работе с целью уточнения значения параметра пористости и

исключения влияния на его величину вытравленного слоя было предложено учитывать в расчетах глубину образуемого «колодца». Если принять, что  $k_1 = l_1/l$  и  $k_2 = l_2/l$ , то значение пористости в этом случае можно выразить как:

$$P = \{[m_1 - (m_1 - m_3)k_1] - m_2\} / \{[m_1 - (m_1 - m_3)k_1] - m_3\}. \quad (5)$$

После преобразования выражение примет следующий вид:

$$P = (m_1 k_2 + m_3 k_1 - m_2) / k_2 (m_1 - m_3). \quad (6)$$

Рассчитанные с применением данного выражения значения «пористости» не только меньше значений, полученных с использованием выражения (4) примерно на 10 – 15%, но и сам характер изменения данного параметра от условий приведения травления становится несколько иным (рис. 3).

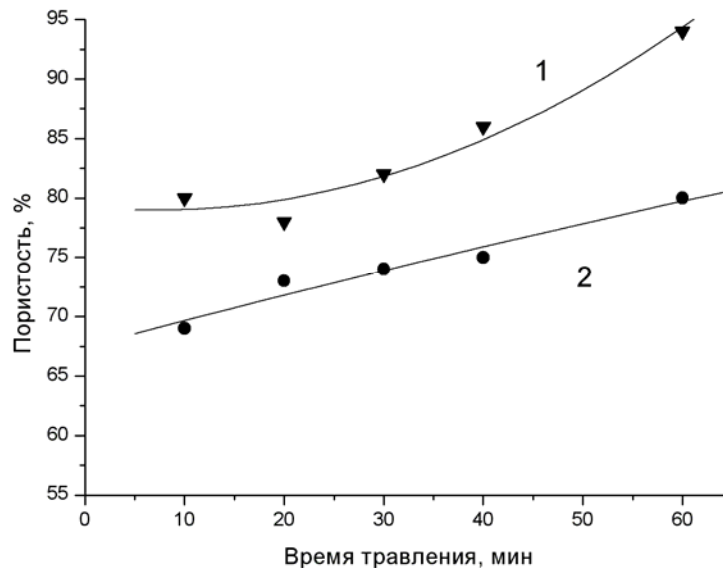


Рис. 3. Изменение значений пористости, рассчитанной по формуле (4) (кривая 1), и пористости, рассчитанной по формуле (6) (кривая 2), от времени травления кремния.

Как видно из рис. 3, он становится более плавным по сравнению с рассчитанным по уравнению (4). С уменьшением силы тока и времени травления величина полностью

вытравленного слоя будет уменьшаться, однако это не ведет к сближению значений «пористости», рассчитанных по формулам (4) и (6), так как происходит

пропорциональное уменьшение и толщины слоя ПК. Из рис. 3 также явствует, что значения «пористости», рассчитанные по формуле (4), гораздо выше чем значения, рассчитанные по уточненной формуле (6), которая учитывает наличие вытравленного «колодца». Значения «пористости», рассчитанные по формуле (4), приближались к 94 %, что вызывает недоумение с точки зрения механической прочности структуры ПК.

«Пористость» используется для характеристики слоев ПК, поскольку с ней связаны многие возможности практического применения. Это, например, способность ПК к ФЛ в видимой области спектра, использование ПК в качестве просветляющего слоя в солнечных элементах и т.п. Из проведенных экспериментов можно сделать вывод, что параметр «пористость» (P), определяемый из гравиметрических измерений, и до сих пор считавшийся в определенном смысле интегральным параметром в описании слоев пористого (фотолюминесцирующего) кремния, таковым не является. Данный вывод основан на том, что получаемый образец ПК содержит не

только слой ПК, но и полностью вытравленную область над ФЛ слоем. Ее влияние, как показано нами, может быть до определенной степени минимизировано и учтено. В этом случае все определяется точностью микроскопических измерений.

Наши исследования показали, что в состав ФЛ слоев входят не только наноразмерные структуры, но и достаточно крупные, до нескольких микрометров, агломераты. Такие слои ПК сохраняют способность к ФЛ при комнатной температуре, поскольку в них сохраняются наноразмерные структурные элементы. Тем не менее, между агломератами наноразмерных образований существуют макропоры размером несколько микрометров. Выражения (5) и (6), помимо учета «колодца» травления, включают в параметр «пористость» поры разного размера.

Проведенные исследования показали, что при использовании параметра «пористости» (P) для характеристики ФЛ слоев ПК следует учитывать сложность структуры данной системы, и уточненная «пористость» может использоваться для сопоставления свойств ПК с его ФЛ характеристиками.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Лабунов, В. А. Пористый кремний в полупроводниковой электронике / В. А. Лабунов, В. П. Бондаренко, В. Е. Борисенко // Зарубежная электронная техника. – 1978. – № 15. – С. 3–46.
2. Френкель, В. Э. Метод обработки результатов экспериментов, проведенных по оптимизированному плану / В. Э. Френкель, К. П. Николаев, Л. Н. Немировский // Электронная техника. Сер. 2 Полупроводниковые приборы. – 1986. – вып. 2(181). – С. 98–100.
3. Unagami, T. Formation mechanism of porous silicon layers by anodization in HF solution / T. Unagami // J. Electrochem. Soc. – 1980. – Vol. 127, № 2. – P. 476–483.
4. Unagami, T. Structure of porous silicon and heattreatment effect / T. Unagami, M. Seki // J. Electrochem. Soc. – 1978. – Vol. 125, № 8. – P. 1339–1344.
5. Светоизлучающие слои пористого кремния: получение, свойства и применение / С. В. Свечников [и др.] // Электронная техника. Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 1994. – вып. 27. – С. 3–28.
6. Visible light emission at room temperature from partially oxidized amorphous silicon / M. Stutzmann [et al] // Adv. Sol. State Phys. – 1992. – Vol. 32, № 1. – P. 1–19.
7. Turner, J. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions / J. Turner // J. Electrochem. Soc. – 1958. – Vol. 5, № 7. – P. 402–405.
8. Николаев, К. П. Особенности получения и области применения пористого кремния в электронной технике / К. П. Николаев, Л. Н. Немировский // Обзоры по электронной технике. Серия 2. Полупроводниковые приборы. – 1980. – Вып. 9(1506). – С. 1–59.