

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Карпов А. В., Ковалько Н. П., Ройзин Я. О.

Одесский госуниверситет им. И. И. Мечникова

Обнаружено формирование пространственно упорядоченных люминесцирующих структур в пленках пористого кремния, полученных методом электрохимического травления в сильно-неравновесных условиях. Проведено исследование пространственного распределения источников люминесценции.

Введение

Пористый кремний (ГК) представляет собой новую морфологическую форму кремния, получаемую при электрохимическом растворении кремния в растворах HF. В настоящее время этот материал привлекает пристальное внимание исследователей как потенциальная основа для производства оптоэлектронных устройств, в частности светоизлучающих диодов. Это произошло в результате открытия авторами [1,2] фотолюминесценции слоев ПК.

Изготовление ПК

Известно, что кристаллический кремний практически не травится в растворах плавиковой кислоты при обычных условиях. Однако использование электрохимического травления позволяет стимулировать процесс растворения кремния в HF. При высоких плотностях тока анодное растворение кремния в растворах HF ведет к т.н. «электрополировке», постепенному равномерному стравливанию кремния на поверхности раздела Si-HF с образованием гладкой поверхности. Однако при определенном подборе условий: типа подложки, ее сопротивления, концентрации электролита, плотности тока, вместо ожидаемой ровной поверхности на границе раздела образуется развитая пористая пленка, состоящая из массива пор нанометровых размеров с тонкими кремниевыми «простенками».

При получении ПК нами использовались исходные образцы кремния p-типа с ориентацией (111), толщиной 385 мкм и сопротивлением ШОм-см. Травление велось в 30% водном растворе HF, в который добавлялся C, H₂N в объемном соотношении 1:2. Известно [5], что такой состав электролита позволяет уменьшить механические напряжения, возникающие при формировании пористой структуры. Использовалась оригинальная конструкция установки для электрохимического травления, показанная на рис. 1. Анодом служил образец />-типа, на котором образовывался слой ПК. В качестве катода

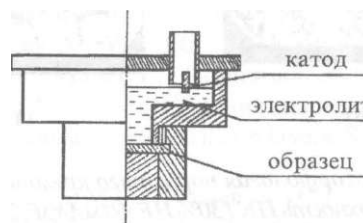


Рис 1. Ячейка для электрохимического травления кремния.

да использовалась пластина n-типа кремния сопротивлением 4.5 Ом-см. Для достижения высоких значений пористости (>70%), необходимых для получения образцов с выраженной фотолюминесценцией в видимой области [2,3], использовались плотности токов 60 и 80 мА/см². Величина удельного прошедшего заряда в обоих случаях составляла 243 Кл/см². В результате были получены слои ПК толщиной 42 и 26 мкм соответственно.

Измерения фотолюминесценции ПК проводились по стандартной модуляционной методике. Люминесценция возбуждалась УФ лазером с длиной волны 340 нм и мощностью возбуждения 0.25 мВт/см². Поверхность полученных образцов и их сколы исследовались при помощи сканирующего электронного микроскопа фирмы «JSM».

Микроструктура и люминесценция слоев ПК

Полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа при ускоряющем напряжении 25 KeV микрофотографии показывают, что поверхность образцов напоминает «растрескавшуюся землю» и представляет собой совокупность «зерен» кремния, разделенных глубокими порами. Формирование этих избирательно вытравленных структур произошло на значительную глубину (до 42 мкм). Интересно отметить «ячеистый» характер упорядочивания комплексов кремния на поверхности (рис.2а). Как известно, при травлении кремния на его поверхности образуются ямки травления, форма которых определяется кристаллографичес-

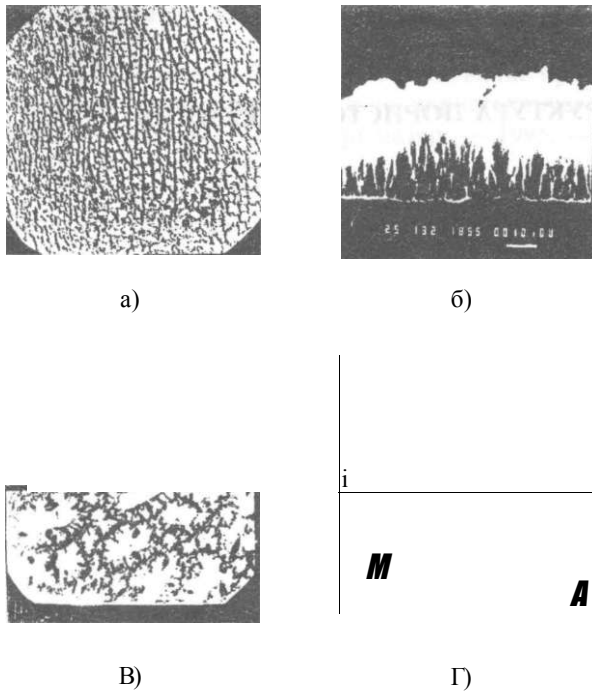


Рис 2. Морфология пористого кремния:
 а) поверхность ПК (30% HF, 60 мА/см², 243 Кл/см²);
 б) скол ПК/подложка (тот же режим обработки);
 в) поверхность ПК (тот же режим обработки), внизу — в режиме сканирующей электронной микроскопии, сверху — в люминесцентном режиме;
 г) поверхность после отслоения ПК (тот же режим обработки), внизу — в режиме сканирующей электронной микроскопии, сверху — в люминесцентном режиме;

кой ориентацией исходного образца. Поры, наблюдаемые в исследуемых образцах, не связаны с кристаллографическими направлениями, хотя в некоторых случаях в области пространственных масштабов, начиная с нескольких микрон прослеживаются кристаллографические направления в расположении фрагментов. Характер расположения «зерен» наводит на мысль о возможных процессах пространственной самоорганизации, происходящих при электрохимическом травлении. Аналогичные эффекты наблюдались при росте полупроводниковых структур на различных подложках в сильно-неравновесных условиях [3]. Наблюдаемые эффекты могут рассматриваться как обратный процесс и интерпретироваться на основании общей теории самоорганизации систем, описанной в [4]. Положительная обратная связь в ходе процесса травления осуществляется по параметру, имеющему смысл площади поверхности развитой кремниевой структуры, которая соприкасается с электролитом. При увеличении времени травления эта площадь увеличивается. Площадь активной поверхности, в рамках введенных в [4] определений, является «ингибитором». Когда размеры фрагментов кремния становятся по-

рядка квантовых размеров (десятки ангстрем), — ширина запрещенной зоны пористого материала существенно увеличивается. Вследствие этого уменьшается концентрация дырок, определяющая скорость электрохимического травления. Следует подчеркнуть, что использованный режим травления, при котором наблюдаются эффекты, которые мы интерпретируем самоорганизацией, наблюдается при достаточно больших токах, т.е. в сильно-неравновесных условиях. При меньших токах возможно получение однородных (не состоящих из блоков) пористых структур.

На рис.26 представлен скол типичного образца указанного типа. Видно, что структура «зерна» ПК представляет собой массив тонких нитеобразных кремниевых «стенок», разделенных порами. Стенки сами по себе имеют сложную (пористую) структуру, что соответствует представлениям о фрактальном характере исследуемых образцов. Хорошо видна достаточно однородная граница раздела ПК/подложка.

Перед измерениями фотолюминесценции исследованные образцы травились в течение 5 минут в 30% растворе HF. Как было показано [6], использование подобной процедуры существенно усиливает интенсивность люминесценции в результате удаления слоя естественного оксида с поверхности ПК и, возможно, гидрогенизации его поверхности [7]. Полученные спектры показаны на рис.3. Пики фотолюминесценции для обоих образцов слабо отличаются и приходятся на длины волн 625 и 650 нм. Для того, чтобы определить локализацию источников люминесценции, была проведена съемка поверхности образцов при помощи электронного сканирующего микроскопа с одновременным возбуждением люминесценции электронным пучком (рис.2в). Видно, что наиболее сильно люминесцируют приграничные участки «зерен». На наш взгляд, такое пространственно-неоднородное распределение источников люминесценции связано, в основном, с различной степенью пористости крем-

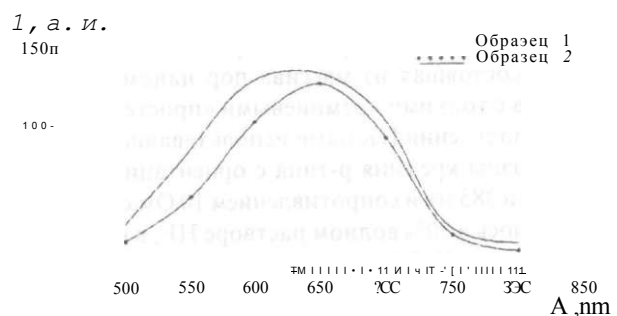


Рис 3. Спектры люминесценции ПК
 1 — 30", HF, 60 мА/см², 243 Кл/см²;
 2 — 30" о HF, 10 мА/см², 243 Кл/см².

ния по мере удаления от границы «зерно»-пора вглубь «зерна».

При механическом отслоении пленки ПК часть пористых фрагментов оставалась на исходной кремниевой подложке. Оставшиеся фрагменты отчетливо люминесцировали при возбуждении УФ или электронным пучком. Ясно видна мощная люминесценция остаточных комплексов пористого кремния (рис.2 г). Интересно отметить, что, в целом, расположение на поверхности этих фрагментов ПК сходно с пространственным расположением кремниевых «зерен» на поверхности неотслоенной пленки. Подобное сходство также может считаться аргументом в пользу возможных процессов пространственной самоорганизации, происходящих при электрохимическом получении пористого кремния.

Выводы

Обнаружено формирование пространственно упорядоченных люминесцирующих структур в пленках пористого кремния, полученных методом электрохимического травления в сильно-неравновесных условиях. Исследованы спектральные особенности и пространственное расположение источников люминесценции. Полученные данные согласуются с представлениями о фрактальном характере структуры пористого кремния.

Литература

1. Canham L.T., Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Appl.Phys.Lett.* — 1046, 57(1990).
2. Lehmann V., Gosele U., Porous silicon formation: A quantum wire effect, *Appl.Phys.Lett.* 856, 58(1991).
3. Гафийчук В.В., Лубашевский И.А., Осипов В.В., Динамика формирования поверхностных структур в системах со свободной границей,- Киев, Наукова думка, 1990. — 212 с.
4. Кернер Б.С., Осипов В.В., Автосолитоны: Локализованные сильно-неравновесные области в однородных диссипативных системах,— М.: Наука, 1991,— 197 с.
5. Barla K., Bomchil G., Herino R., Pfister J.C., X-ray topographic characterization of porous silicon layers, *J.Cryst.Growth* 721,68(1984).
6. Bsiesy A., Vial J.C., Gaspard F., Herino R., Ligeon M., Muller F., Romestain R., Wasiela A., Halimaoui A., Bomchil G., Photoluminescence of high-porous chemically etched silicon layers, *Surf.Sci.*, 254, 95(1991).
7. Бреслер М.С., Ясиевич И.Н., Физические свойства и фотолюминесценция пористого кремния, *Физика и техника полупроводников* 871, 27(3)(1993).