

# Исследования морфологических особенностей роста и оптических характеристик многослойных образцов пористого кремния, выращенных на подложках $n$ -типа с эпитаксиально нанесенным $p^+$ -слоем

© А.С. Леншин<sup>¶</sup>, В.М. Кашкаров, П.В. Середин, Д.А. Минаков, Б.Л. Агапов, М.А. Кузнецова\*, В.А. Мошников\*, Э.П. Домашевская\*

Воронежский государственный университет,  
394006 Воронеж, Россия

\* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,  
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 31 января 2012 г. Принята к печати 3 февраля 2012 г.)

Исследованы особенности роста многослойного пористого кремния со слоями различной пористости, полученного электрохимическим травлением на пластине монокристаллического кремния  $n$ -типа (111) с эпитаксиально сформированным на поверхности  $p^+$ -слоем. Установлена возможность получения многослойной системы упорядоченных пор различного размера в рамках одного технологического цикла и показаны различия в оптических характеристиках отдельных слоев полученной структуры.

## 1. Введение

Пористый кремний (ПК) обладает уникальным свойством — достаточно интенсивной фотолюминесценцией в видимой области спектра [1]. Это свойство обусловлено квантовыми эффектами, связанными с наличием в пористом слое кристаллов кремния нанометрового размера. Размер пор и размер кремниевых кристаллитов в ПК может меняться в достаточно широких пределах, от нескольких нм до сотен нм. Такой разброс в размерах фрагментов структуры ПК характеризуется наличием весьма широкой полосы фотолюминесценции ( $\sim 200$  нм) для этого материала. Кроме того, образование на поверхности пор и отдельных кристаллитов связей типа Si-H и частичное окисление поверхности пористого слоя способствует появлению дополнительных излучательных уровней в этом материале, что также обеспечивает увеличение ширины полосы фотолюминесценции. Точный контроль размеров кристаллитов кремния в пористом слое является очень сложной технологической задачей. Процессы естественной деградации ПК, связанные с влиянием окружающей атмосферы, также трудно контролировать. Следовательно, необходим поиск альтернативных способов управления параметрами ПК для уменьшения ширины полосы люминесценции и стабилизации параметров во времени.

Эту проблему можно решить с использованием того же самого материала — ПК, получая интерференционные зеркала или многослойные оптические фильтры на его основе. При правильном подборе толщины и коэффициента преломления отдельного слоя, можно получать отражающие слои с коэффициентом эффективности, близким к 100% [2].

Возможность формирования многослойных структур с использованием пористого кремния основана на

особенностях процесса электрохимического травления кремния. Фактически такое травление является автолимитированным процессом, и поэтому осуществляется практически только на дне пор [3]. В результате структура, уже сформированная в процессе травления, не подвергается дальнейшему воздействию раствора в процессе получения материала. При формировании многослойных структур на основе ПК важно правильно подобрать параметры процесса электрохимического травления.

Известны два подхода к формированию многослойных структур на основе пористого кремния, связанные по сути с изменением пористости в различных слоях. При первом подходе используется изменение плотности тока в процессе травления при достижении определенной толщины пористого слоя [4]. Второй подход основан на изменении степени легирования подложки с глубиной. Первый подход более удобен в применении, зато второй обеспечивает более резкие границы между отдельными слоями, при условии, что такие слои с разной степенью легирования получены методом эпитаксии.

Очевидно, в первом варианте, когда изменение пористости определяется только областью изменения фронта травления, необходимо тщательно контролировать условия травления: плотность тока, состав электролита, температуру раствора и т.д. Во втором подходе при различной степени легирования отдельных слоев можно варьировать значения пористости в более широких пределах. Более того, при травлении  $p^+$ -слоев внутренняя поверхность пор обычно меньше, чем при травлении  $n$ -слоев [3], а в этом случае будет меньше сказываться изменение концентрации HF в процессе травления.

Однако необходимо учитывать, что скорость травления кремния в многослойной структуре может существенно отличаться от скорости травления однородной пластины кремния. В связи с этим изучение харак-

<sup>¶</sup> E-mail: lenshinas@phys.vsu.ru

теристик многослойных структур на основе пористого кремния, полученного на кремниевой пластине с  $n$ -типом легирования и нанесенной на ее поверхность эпитаксиальной  $p^+$ -пленкой, является актуальной научной и технологической задачей. С помощью подобных структур возможно получение оптических волноводов и полостей с узкой диаграммой направленности оптического излучения [2].

Поэтому в работе были изучены морфология пористого кремния и его люминесцентные свойства при получении данного материала на двухслойной пластине типа  $p^+ - n$ .

## 2. Методика

Образцы пористого кремния получены электрохимическим травлением (ЭХТ) в режиме постоянного тока на пластине монокристаллического кремния  $n$ -типа ориентации (111) со сформированным на поверхности  $p^+$ -слоем толщиной  $\sim 1.5$  мкм.

Пластина закреплялась во фторопластовой ячейке ЭХТ с помощью металлического зажима и погружалась в раствор электролита на необходимую глубину. Анодное травление проводилось в 40% растворе плавиковой кислоты в изопропиловом спирте с добавлением 10% раствора перекиси водорода в соотношении 2 : 2 : 1.

Травление проходило в гальваностатическом режиме при плотности тока  $\sim 50$  мА/см<sup>2</sup> в течение 20 мин. Вследствие U-образной конструкции электрода пластина кремния протравливалась одновременно с двух сторон.

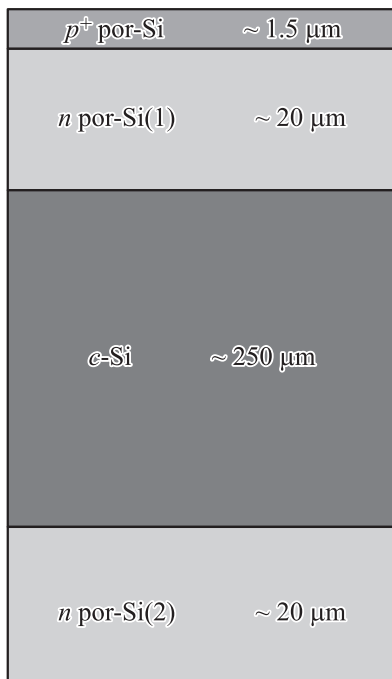


Рис. 1. Модель сечения полученных образцов многослойного пористого кремния.

Суммарная площадь поверхности пластины, погруженной в электролит, составляла порядка 2 см<sup>2</sup>.

Общая модель сечения полученных образцов многослойного пористого кремния представлена на рис. 1.

Непосредственно после травления образцы пористого кремния промывались в дистиллированной воде, а затем в изопропиловом спирте для удаления из пор остатков электролита.

Исследования морфологических особенностей сечения и поверхности образцов были проведены с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6380 LV и ионного сканирующего микроскопа FIB Helios D449.

Инфракрасные (ИК) спектры пропускания  $p^+$ - и  $n$ -слоев многослойного образца были получены на ИК спектрометре Фурье Vertex 70 (Bruker) с использованием приставки для спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [5].

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) многослойного пористого кремния измеряли с использованием экспериментальной установки, созданной на базе волоконно-оптического спектрометра USB4000-VIS-NIR (350–1000 нм) фирмы OceanOptics.

В качестве источника возбуждения ФЛ использовался светоизлучающий диод фирмы HP Lightning, максимум длины волны излучения которого составлял 375 нм ( $\sim 3.3$  эВ).

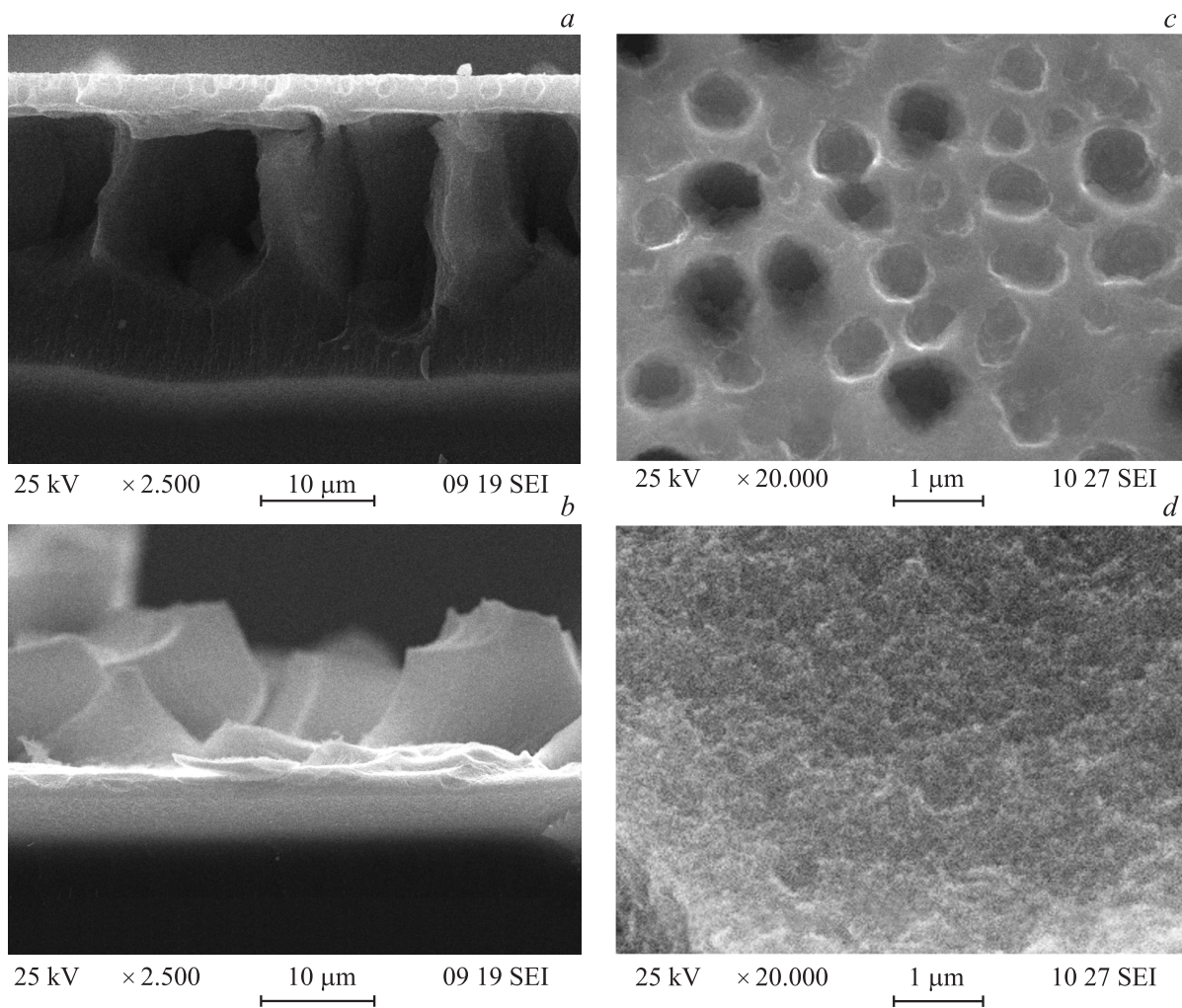
## 3. Результаты

На рис. 2 представлены изображения скола ( $a, b$ ) и поверхности ( $c, d$ ) образцов со стороны нанесенного  $p^+$ -слоя ( $a, c$ ) и с обратной стороны  $n$ -слоя образца ( $b, d$ ), сделанные с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6380 LV.

На РЭМ-изображениях сколов образцов со стороны  $p^+$ -слоя четко наблюдаются два пористых слоя с различным размером упорядоченных вертикальных пор и граница раздела между ними. Толщина слоев составляет  $\sim 2$  мкм для  $p^+$ -слоя и  $\sim 20$  мкм для расположенного под ним слоя  $n$ -por-Si(1). С обратной стороны подложки наблюдается сильное разрушение поверхности пористого слоя, отсутствие квазипериодически расположенных крупных пор однако средняя толщина слоя  $n$ -por-Si(2) составляет также  $\sim 20$  мкм.

Таким образом, после электрохимического травления  $p^+$ -слоем в разрезе представляет собой пористую структуру с „каплеобразными“ неперекрывающимися порами 500–700 нм в диаметре на расстоянии около 500 нм друг от друга (рис. 3).

На отдельных участках образца наблюдается частичное отслоение поверхностного слоя  $p^+$ -типа от подложки в области вытравливания образца (рис. 3,  $c$ ). Стоит отметить тот факт, что крупные поры в  $p^+$ -слое в большинстве своем не достигают границы  $p-n$ -перехода при толщине  $p^+$ -слоя около 2 мкм.



**Рис. 2.** РЭМ-изображения скола (*a, b*) и поверхности (*c, d*) образцов со стороны нанесенного  $p^+$ -слоя (*a, c*) и с обратной стороны образца (*b, d*)  $n$ -типа проводимости.

Вероятно, что из-за меньшего сопротивления и большей дефектности  $p^+$ -слоя по сравнению с  $n$ -слоем, скорость процесса ЭХТ в  $p^+$ - и  $n$ -слое оказывается различной, что приводит к появлению механических напряжений на границе  $p^+$ - $n$ -перехода. В результате на границе между пористым слоем и подложкой может происходить частичное расслоение структуры и образование регулярных микрометровых пор (каверн) в  $n$ -слое под слоем  $p^+$ .

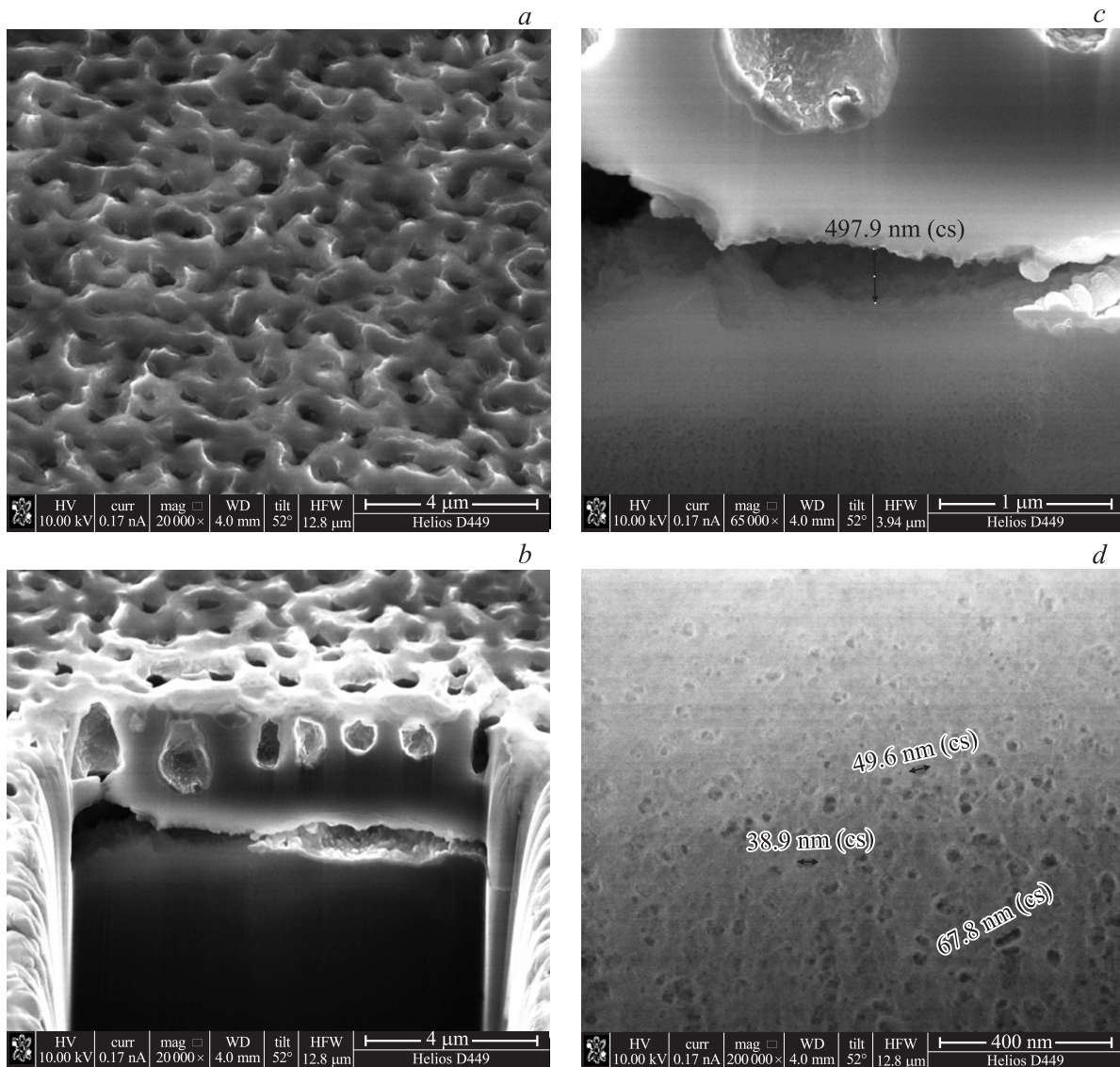
На рис. 3 представлены изображения поверхности (*a*), среза  $p^+$ -слоя (*b*), границы между  $n$ - и  $p^+$ -слоем (*c*) и  $n$ -слоя  $\text{por-Si}$ , образовавшегося под  $p^+$ -слоем, т.е. слой  $n$ - $\text{por-Si}(1)$  (*d*), полученные с использованием сканирующего ионного микроскопа FIB Helios D449 с напылением платины.

В  $n$ -слое, расположенном непосредственно под верхним  $p^+$ -слоем, находится система вертикальных пор диаметром до 5 мкм (рис. 2) и глубиной  $\sim 15$  мкм, разделенных массивами кремния аналогичных размеров, в которых наблюдается система частично перекрывающихся

нанопор с диаметром 30–70 нм, что также говорит о продолжении электрохимического травления во втором слое (рис. 3, *d*).

На рис. 4 представлено FIB-изображение сечения скола  $p^+$ -слоя вблизи поверхности образца. На снимке пористого слоя наблюдаются области различной яркости и текстуры. При сопоставлении полученного изображения  $p^+$ -слоя с известными литературными данными по строению и составу пористого кремния и нашими предыдущими работами [6,7] можно предположить следующее строение пористого слоя (рис. 4).

В рамках данной модели, исходя из данных РЭМ и FIB, пористый  $p^+$ -слой состоит из расположенных перпендикулярно исходной подложке нитей с поперечным сечением  $\sim 500$  нм, разделенных каплеобразными (или цилиндрическими) неперекрывающимися порами приблизительно такого же диаметра (500–700 нм). В центре нити находится „стержень“, состоящий из кристаллического кремния  $p^+$ -слоя ( $\sim 250$  нм в диаметре).



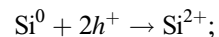
**Рис. 3.** FIB-изображения поверхности (а), среза  $p^+$ -слоя (b), границы между  $n$ - и  $p^+$ -слоем (с) и  $n$ -слоя пор- $Si$ , образовавшегося под  $p^+$ -слоем (d).

Стержень покрыт достаточно тонким (до 100 нм) слоем аморфного кремния (возможно гидрированного), который является своеобразной „прослойкой“ между кристаллическим стержнем и субоксидом кремния  $SiO_x$ , образующегося преимущественно в процессе естественного окисления кислородом воздуха разупорядоченной поверхности кремниевых нанонитей. Ближе к поверхности в составе пористого слоя растет вклад оксидных фаз кремния по отношению к кристаллической фазе, что находится в хорошем соответствии с полученными ранее данными и существующими представлениями о составе и строении пористого кремния [6,7].

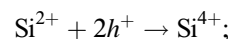
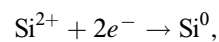
Отдельного рассмотрения заслуживает морфология пор  $p^+$ -слоя и каверн на границе  $p^+ - n$ -перехода (рис. 5). Поверхность пор покрыта сферическими и полусферическими частицами размером 50–150 нм. Известно, что

для процесса электрохимического травления кремния с образованием пористого кремния характерна следующая последовательность стадий [8]:

1) электрохимическое травление поверхности кремния



2) диспропорционирование ионов  $Si^{2+}$  в растворе вблизи кремниевого электрода по реакциям:



3) кристаллизация образовавшихся свободных атомов кремния  $Si^0$  в виде кластеров на центрах кристаллизации, в качестве которых выступают атомы как кремние-

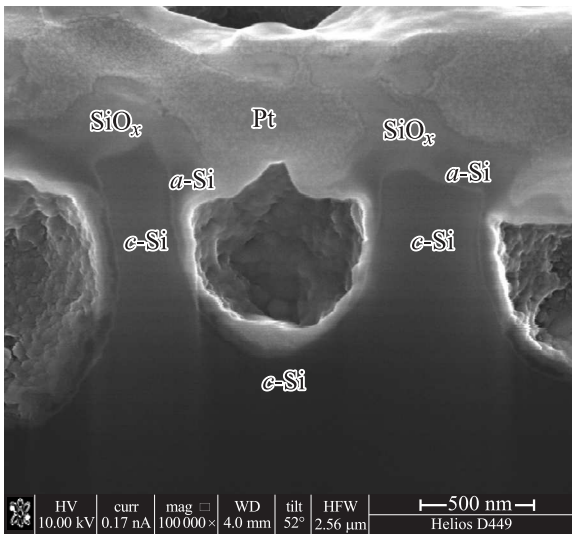


Рис. 4. FIB-изображение среза  $p^+$ -слоя.

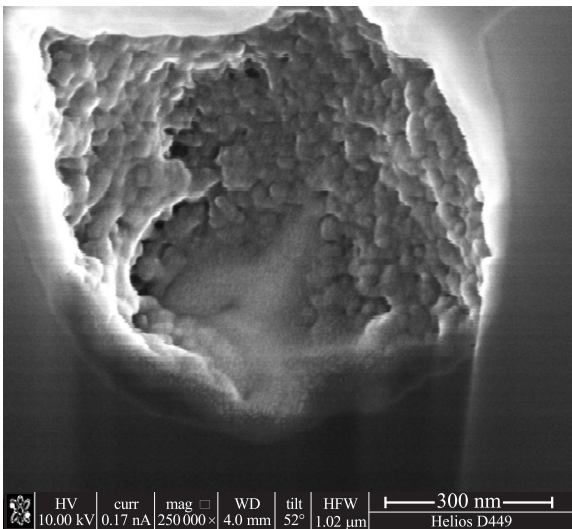
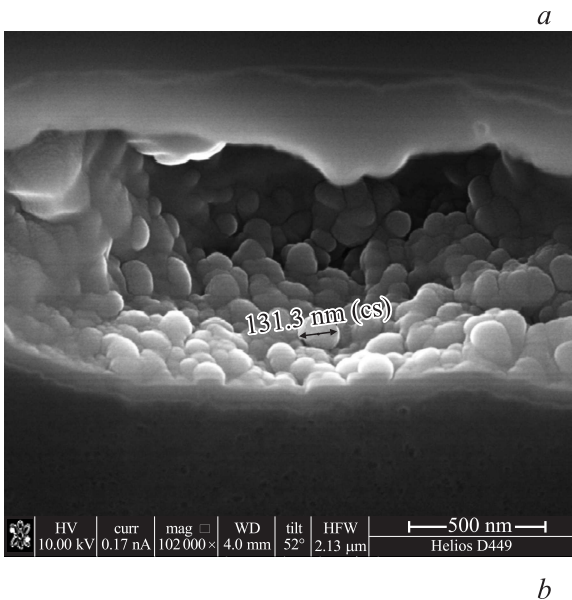


Рис. 5. FIB-изображение каверны на границе  $p^+$ - $n$ -перехода (а) бутылкообразной поры в  $p^+$ -слое образца (б).

вой подложки, так и вновь образовавшиеся кристаллиты пористого кремния [8].

В соответствии с этой схемой образование пористого кремния рассматривается и как растравливание поверхности кремниевой подложки, и как процесс вторичной кристаллизации кремния на этой подложке.

Таким образом, сферы и полусферы на поверхности пор, вероятно, являются результатом данных процессов и представляют собой наноразмерные глобулы, поверхность которых окислена, судя по контрасту изображения и сферической форме наночастиц. В целом, поверхностный  $p^+$ -слой по классификации пористых тел можно отнести к губчато-корпускулярным макропористым структурам.

### 3.1. ИК спектроскопия

ИК спектры пропускания  $p^+$ - и  $n$ -слоев многослойного образца были получены на ИК спектрометре Фурье Vertex 70 (Bruker) с использованием приставки для спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [5], рис. 6.

Оценочные расчеты позволяют предположить, что глубина исследования данной методикой образцов пористого кремния на волновых числах до  $2000\text{ см}^{-1}$  не превышает  $1.5\text{ мкм}$ , а в диапазоне  $2000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  не превышает  $10\text{ мкм}$ . Таким образом, исходя из наших расчетов и данных о толщине пористых слоев, полученных с помощью РЭМ, методикой НПВО мы получаем данные преимущественно о составе пористого слоя с незначительным вкладом подложки, а на малых волновых числах (длинах волн) — с большим вкладом нанесенного поверхностного  $p^+$ -слоя.

Анализ ИК спектров пропускания пористого кремния со стороны  $n$ -слоя (1-O) и  $p^+$ -слоя (1-S) показывает присутствие в данных образцах большого количества различных связей кремний-кислород (полоса  $950\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ ) [9,10], при этом со стороны  $p^+$ -слоя наблюдается размытие данной полосы, что может говорить о большей степени разупорядочения поверхности по сравнению с обратной стороной, где наблюдаются выраженные особенности в области  $1050$  и  $1170\text{ см}^{-1}$ , соответствующие TO и LO колебаниям связей Si-O-Si. Также наблюдаются особенности в области  $620$  и  $880\text{ см}^{-1}$ , характерные для связей Si-Si и Si-H, а также следы загрязнения поверхности фтором в области  $830$  и  $950\text{ см}^{-1}$ .

Спектр пропускания  $p^+$ -слоя имеет существенно более размытую структуру по сравнению со спектром обычного пористого кремния, полученного на пластине  $n$ -типа проводимости. Очевидно, это связано с более высокой концентрацией носителей заряда (дырки) в данном образце, что приводит к сильному поглощению ИК излучения свободными носителями в данном образце и к размытию тонкой структуры спектров.

### 3.2. Фотолюминесценция

Спектр фотолюминесценции (ФЛ) многослойного пористого кремния измеряли с использованием экспериментальной установки, созданной на базе волоконно-оптического спектрометра USB4000-VIS-NIR (350–1000 нм) фирмы OceanOptics.

В качестве источника возбуждения ФЛ использовался светоизлучающий диод фирмы HP Lightning, максимум длины волны излучения которого составлял 375 нм. Перед светодиодом устанавливалась кварцевая фокусирующая линза и светофильтр Bandpass (FB370-10), вырезающий длинноволновую область излучения светодиода. Излучение ФЛ образцов вводилось в оптоволокно QR600-2-UV-VIS (OceanOptics) посредством коллиматора. Перед коллиматором устанавливался светофильтр Longpass (Fel 0400), пропускающий только излучение с длиной волны более 400 нм. Далее излучение направлялось на вход спектрометра. Измерения проводились в темноте в отсутствие источников рассеянного света. Спектры фотолюминесценции образца, полученные со стороны  $n$ -слоя и  $p^+$ -слоя, представлены на рис. 7. Глубина возбуждения ФЛ при данном режиме работы была значительно меньше 1 мкм.

Согласно литературным данным, подобная ФЛ характерна для пористого кремния [7] и кремниевых наноструктур, включающих в себя кристаллы/кластеры размером  $\sim 2.5$  нм (для пика ФЛ 2.2 эВ) и 3 нм (для 1.8 эВ) [11,12].

Существенное отличие в спектрах фотолюминесценции  $p^+$ - и  $n$ -слоя пористого кремния можно объяснить следующими причинами. Во-первых,  $p^+$ -слой характеризуется существенно меньшим сопротивлением по сравнению с  $n$ -слоем. Во-вторых, в этом слое изначально присутствуют дырки в качестве основных носителей заряда. Наличие большого количества дырок в кремниевом слое обеспечивает более равномерное травление кремния, что особенно заметно для кремния с ориентацией (111).

В итоге кремниевые нанокристаллы, которые образуются между пора́ми, получаются более мелкими и однородными по размеру, обуславливая сдвиг пика полосы фотолюминесценции слоя  $p^+$  в коротковолновую сторону. Можно также предположить, что этот слой характеризуется меньшим количеством дефектов на поверхности, а также меньшим разбросом по составу по сравнению с  $n$ -слоем, так как ширина полосы люминесценции в слое  $p^+$  существенно ниже. Следовательно, в слое должно наблюдаться и меньшее содержание уровней дефектов, на которых происходит излучательная рекомбинация носителей заряда. В пользу этого предположения говорит и то, что интенсивность максимума полосы люминесценции в  $p^+$ -слое практически не отличается от интенсивности полосы люминесценции  $n$ -слоя. В  $n$ -слое образуется больше дефектов на поверхности пор, которые по природе могут быть как излучательными, так и безызлучательными. Поэтому полоса люминесценции подложки характеризуется более

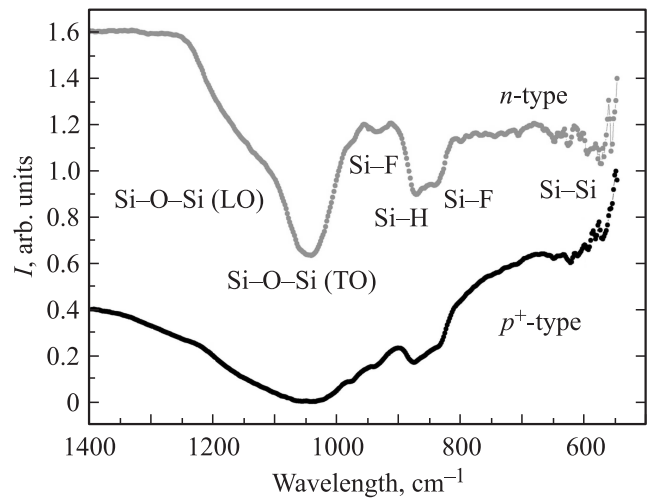


Рис. 6. ИК спектры пропускания образцов пористого кремния со стороны  $n$ -слоя  $n$ -por-Si(2) и  $p^+$ -слоя, полученные с использованием приставки для спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения.

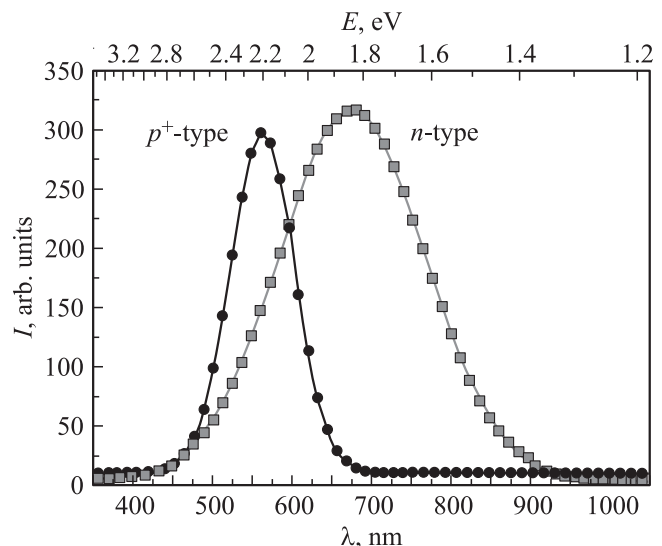


Рис. 7. Спектры фотолюминесценции, полученные со стороны  $n$ -слоя и  $p^+$ -слоя.

широким распределением интенсивности и ее ширина в 2 раза выше, чем для материала  $p^+$ -типа.

Это означает, что пористые кремниевые слои, полученные на подложках с разным типом проводимости, можно использовать в качестве многослойных кремниевых структур при создании оптических элементов на кремнии, таких как волноводы, оптические квантовые ловушки, солнечные элементы и т. п.

Авторы выражают благодарность проф. Л.В. Соркину и проф. В.В. Ратникову (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург) за предоставленные исходные подложки кремния.

Работа выполнена в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 годы.

## Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57** (10), 1046 (1990).
- [2] S. Chan. Ph.D Thesis (University of Rochester, N.Y., 2000) p. 193.
- [3] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Surf. Sci. Rep., **38**, 1 (2000).
- [4] L. Pavesi, V. Mulloni. J. Luminesc., **80** (1–4), 43 (1999).
- [5] В.М. Золотарев. *Методы исследования материалов фотоники: элементы теории и техники / Учебное пособие* (СПб., СПбГУ ИТМО, 2008).
- [6] V.A. Terekhov, V.M. Kashkarov, E.Yu. Manukovskii, A.V. Schukarev, E.P. Domashevskaya. J. Electron Spectrosc. Related Phenomena, **114**, 895 (2001).
- [7] А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, С.Ю. Турищев, М.С. Смирнов, Э.П. Домашевская. Письма ЖТФ, **37** (17), 1 (2011).
- [8] V. Lehmann. Appl. Phys. Lett., **58**, 856 (1991).
- [9] V.P. Tolstoy, I.V. Chernyshova, V.A. Skryshevsky. *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films* (Wiley Interscience, John Wiley&Sons, Inc., 2003).
- [10] А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, П.В. Середин, Ю.М. Спивак, В.А. Мошников. ФТП, **45** (9), 1229 (2011).
- [11] G. Ledoux et al. Physical Review B, **62** (23), 15 943 (2000).
- [12] G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois, C. Reynaud. Appl. Phys. Lett., **80**, 4834 (2002).

Редактор Т.А. Полянская

## Investigations of morphological growth features and optical characteristics of multi-layer porous silicon samples grown on *n*-type substrates with epytaxially deposited *p*<sup>+</sup>-layer

A.S. Lenshin, V.M. Kashkarov, P.V. Seredin,  
D.A. Minakov, B.L. Agapov, M.A. Kuznetsova\*,  
V.A. Moshnikov\*, E.P. Domashevskaya\*

Voronezh State University,  
394006 Voronezh, Russia

\* Saint Petersburg State Electrotechnical University  
"LETI",  
197376 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The work is concerned with the growth features of multi-layer porous silicon with the layers of different porosity obtained by electrochemical etching on the surface of *n*-type single-crystalline silicon (111) with epytaxially deposited *p*<sup>+</sup>-layer. It was shown the possibility to form multi-layer system of the ordered pores with different size within the one technological cycle. The differences in optical characteristics of separate layers were demonstrated for the obtained structure.