

Оптические характеристики различных структур пористого кремния

© А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, П.В. Середин, Б.Л. Агапов, Д.А. Минаков,
В.Н. Ципенюк, Э.П. Домашевская

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия
e-mail: lenshinas@phys.vsu.ru

(Поступило в Редакцию 16 апреля 2013 г.)

Исследованы особенности морфологии, состава и оптических свойств пористого кремния, полученного на подложках монокристаллического кремния, а также $p-n$ -переходах. Для получения нано-, мезо- и макропористого кремния, а также многослойных пористых структур варьировались ориентация подложки, тип проводимости и состав травителя. Обнаружена корреляция между интенсивностью фотолюминесценции образцов и интенсивностью полосы поглощения их ИК-спектров (616 см^{-1}), обусловленной наличием связей Si-Si.

Введение

В настоящее время ведутся достаточно интенсивные исследования в области создания различных структур на основе пористого кремния (por-Si) для его практических применений. Пористый кремний, полученный на высоколегированных подложках кристаллического кремния, перспективен для создания оптических волноводов и лавинных светодиодов [1,2], в то время как por-Si, полученный на подложках с сопротивлением $1-5 \Omega \cdot \text{см}$, может использоваться для создания микроактюаторов, самоуничтожающихся кремниевых чипов, различных кремниевых мембран [3,4]. На исходных пластинах с более высоким сопротивлением создаются микрореакторы, микрорезонаторы, фотонные кристаллы [5-7]. Одной из перспективных возможностей использования пористого кремния является использование его в качестве чувствительного элемента в различных датчиках [8].

Por-Si не всегда является наилучшим материалом для указанных выше применений, однако возможность интеграции с элементами электроники в едином устройстве предоставляет существенные преимущества по сравнению с другими подходами. Кроме того, варьирование параметрами электрохимического травления, составом раствора травления, последующими обработками органическими и неорганическими соединениями, внедрение металлов и нанесение маскирующих слоев позволяет управлять функциональными характеристиками пористого слоя в целях оптимизации его практического применения в той или иной области [9,10].

Целью настоящей работы являлось установление взаимосвязей между оптическими характеристиками фотолюминесцентных и ИК-спектров различных структур нано-, мезо- и макропористого кремния.

1. Методика получения образцов и морфология пористого кремния

Состав поверхности пористого кремния, направление роста пор, морфология и толщина пористого слоя зависят от уровня, типа легирования и кристаллической

ориентации монокристаллической пластины Si, состава раствора и режима травления. В настоящей работе пористый кремний получался электрохимическим травлением монокристаллических пластин кремния, а также кремниевых $p-n$ -переходов в растворах плавиковой кислоты. Состав спиртового раствора плавиковой кислоты и параметры анодирования варьировались незначительно с учетом специфики используемых исходных пластин. В одном случае мы использовали альтернативный раствор травления на основе диметилформамида (ДМФА) $((\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H})$ и HF, чтобы получить пористый кремний, не проявляющий фотолюминесцентные свойства в видимой области спектра [9]. Особенности получения исследуемых образцов и их основные характеристики описаны в наших предыдущих работах [9-13].

Образцы пористого кремния были получены в один день, их выдержка на атмосфере в лабораторных условиях составляла около месяца. Технологические параметры методик получения образцов представлены в табл. 1. Образцам присвоен номер в соответствии с внутренним порядком их получения.

Растровые изображения сколов образцов были получены на электронном микроскопе компании JEOL-JSM 6380LV (рис. 1 и 2). На рис. 1 представлены изображения пористого кремния, полученного на подложках марки КЭФ $\langle 100 \rangle$ (a — образец 3) и КЭФ $\langle 111 \rangle$ (b — образец 7) в спиртовом растворе плавиковой кислоты, а также пористого кремния, полученного на подложках марки КЭФ $\langle 100 \rangle$ (c — образец 18) в растворе ДМФА-плавиковая кислота при одинаковом режиме травления.

Анализируя изображения, можно отметить, что ориентация подложки при небольшой разнице в легировании существенно влияет на морфологию порообразования, но слабо влияет на диаметр крупных вертикальных пор. Разница в морфологии состоит в появлении более мелких боковых пор в виде так называемых „елочек“ в пористом кремнии, выращенном на подложках $\langle 111 \rangle$. Данные особенности обусловлены различием в направлениях наиболее оптимального выхода ионов кремния в процессе электрохимического травления.

Таблица 1. Режимы получения и характеристики исследуемых образцов por-Si [9–13]

Маркировка образца	Марка исходного Si, удельное сопротивление ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$	Состав травителя	Плотность тока и время травления	Размер пор по данным РЭМ, nm
3	КЭФ(100), 0,3	HF : C ₃ H ₇ OH : H ₂ O ₂	15 min ~ 30 mA/cm ²	50–100
7	КЭФ(111), 1,0	HF : C ₃ H ₇ OH : H ₂ O ₂	15 min ~ 30 mA/cm ²	50–100
18	КЭФ(100), 0,3	ДМФА : HF : H ₂ O ₂	15 min ~ 30 mA/cm ²	150–200
29	КЭФ(111), 10	HF : C ₃ H ₇ OH : H ₂ O ₂	15 min ~ 50 mA/cm ²	Менее 10
30	Многослойный КДБ(111) <i>p/n</i> <i>p</i> -слой: 0,4 <i>n</i> -слой: КЭФ(111), 10	HF : C ₃ H ₇ OH : H ₂ O ₂	25 min ~ 30 mA/cm ²	а) <i>p</i> -слой ~ 1000–2000 б) <i>n</i> -слой под <i>p</i> -слоем — поры различного диаметра. Мелкие меньше 30 nm, крупные до 2000 nm

Таблица 2. Интенсивность и положение пика ФЛ образцов пористого кремния

Образец	Интенсивность ФЛ 405 nm	Интенсивность ФЛ 532 nm	Положение пика ФЛ 405 nm, eV	Положение пика ФЛ 532 nm, eV
3	16 000	11 500	1.96	1.8
30- <i>n</i> -слой под <i>p</i> -слоем	6000	5000	1.85	1.7
29	8000	4500	1.96	1.8
7	3600	600	1.96	1.9
30 <i>p</i> -слой	600	300	1.75	1.65

Образцы пористого кремния, полученные с использованием раствора ДМФА–плавиковая кислота, имеют больший средний диаметр вертикальных пор, чем в por-Si, полученном по стандартной методике при тех же технологических параметрах. Это может быть обусловлено отличием состава травителя, обеспечивающим другую скорость обмена зарядом между электролитом и кремниевой подложкой [9].

На рис. 2 представлены образцы пористого кремния, полученные электрохимическим травлением пластины *n*-типа марки КЭФ <111> с сопротивлением 10 $\Omega \cdot \text{cm}$ (*a* — образец 29) и пластины КЭФ <111>, 10 $\Omega \cdot \text{cm}$ с эпитаксиально нанесенным на нее *p*-слоем марки КДБ (111) 0,4 $\Omega \cdot \text{cm}$ (*b* — образец 30). Методика получения подобных образцов была описана нами в работах [12].

Толщина пористого слоя образца 29 составляла ~ 30 μm , в котором мы не обнаружили пор с размерами более 10 nm. При этом образец проявил достаточно хорошие люминесцентные свойства, что в совокупности с типичной методикой получения пористого кремния позволило нам классифицировать его как нанопористый кремний. Из сравнения морфологии образца 29 с образцами 3 и 7 видно, что при травлении в приблизительно одинаковых технологических режимах диаметр пор у высоколегированных образцов получается больше, чем

у слабо легированных. Это вполне можно объяснить присутствием у первых гораздо большего количества примесных дефектов, способствующих образованию пор с размером 10–100 nm.

На РЭМ-изображениях сколов образца 30, сформированного на *p/n*-переходе, со стороны пластины с *p*-слоем четко наблюдаются два пористых слоя с различным размером упорядоченных вертикальных макропор и граница раздела между ними. Толщина слоев составляет ~ 10 μm для *p*-слоя и ~ 15 μm для расположенного под ним слоя *n*-por-Si. Впоследствии часть *p*-слоя была механически удалена и были проведены исследования ИК и ФЛ как верхнего слоя (30, *p*), так и слоя под ним (30, *n*).

2. Фотолюминесценция и ИК-спектроскопия пористого кремния

Измерения спектров ФЛ проводились на автоматическом спектрально-люминесцентном комплексе на основе монохроматора МДР-4. Для возбуждения фотолюминесценции были использованы лазеры с длиной волны излучения 405 и 532 nm, что соответствует энергиям 3.06 и 2.33 eV соответственно.

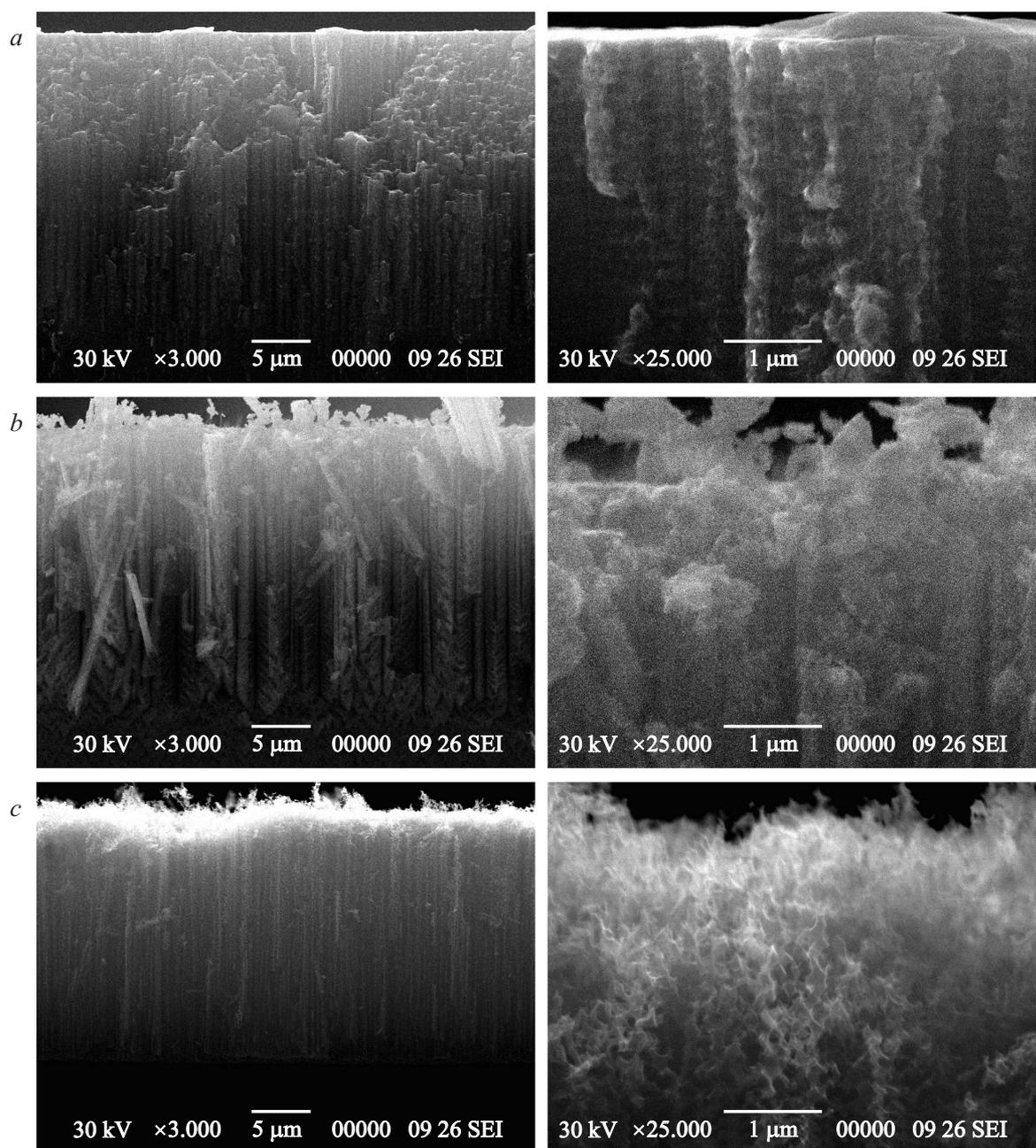


Рис. 1. РЭМ-изображения сколов образцов пористого кремния, полученного на подложке: *a* — образец 3, *b* — образец 7, *c* — образец 18 (общий план — слева, крупный план — справа).

На рис. 3 представлены спектры фотолюминесценции для образцов пористого кремния, полученные при возбуждении лазером с длиной волны 405 нм (рис. 3, *a, b*) и 532 нм (рис. 3, *c, d*).

Анализ данных фотолюминесценции показывает, что наиболее интенсивную ФЛ проявляют образцы 3, 29, 30 *n*. При этом положение пика люминесценции для всех образцов находится в области 1.7–2.0 эВ и при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм смещается на 0.5–0.15 эВ в сторону меньших энергий по сравнению с аналогичными спектрами, полученными при возбуж-

дении лазером с длиной волны 405 нм. Форма полосы ФЛ образцов при возбуждении разными источниками отличается незначительно.

Сводные данные по ФЛ образцов пористого кремния представлены в табл. 2.

На данный момент существует несколько общих гипотез о механизмах и моделях фотолюминесценции пористого кремния: квантово-размерная модель [14,15], модель люминесценции как следствие существования Si–H-связей, образующихся в процессе образования аморфного слоя на поверхности (нано)столбов пористо-

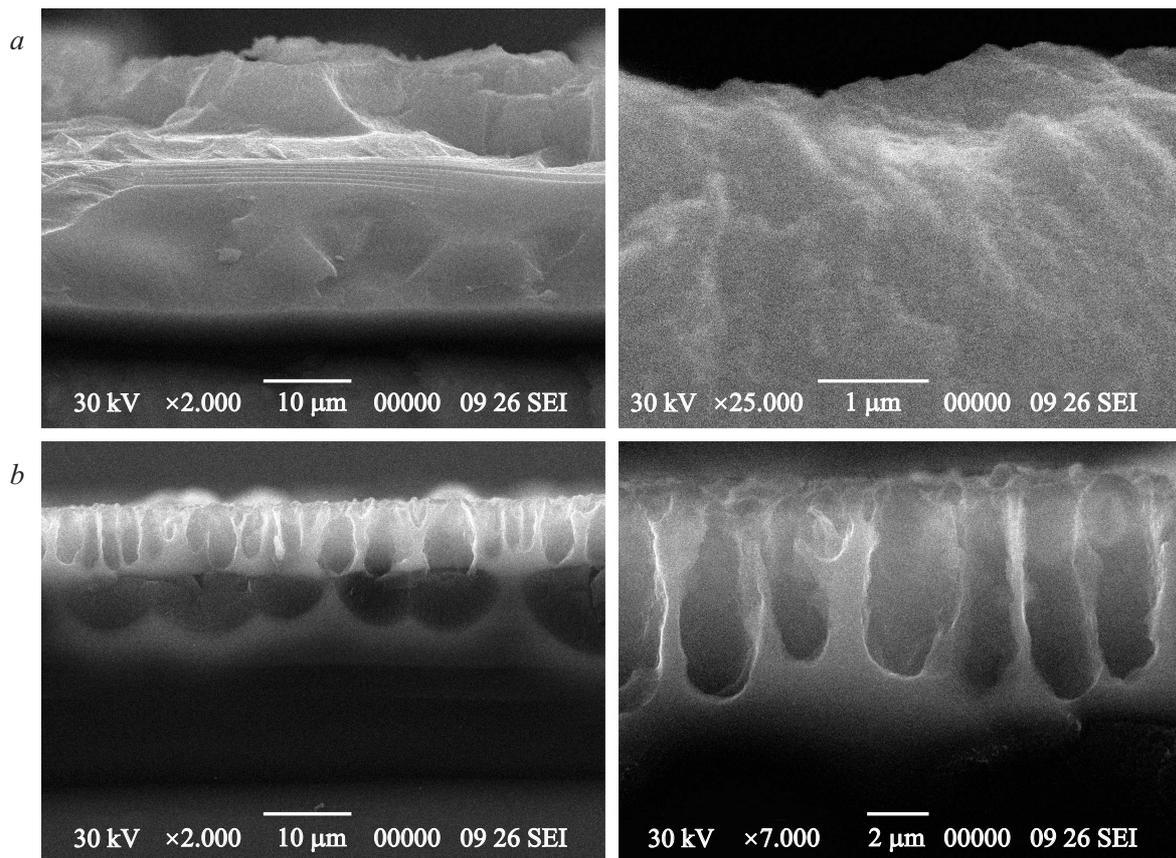


Рис. 2. РЭМ-изображения сколов образцов пористого кремния, полученного на подложке: *a* — образец 29, *b* — образец 30 (общий план — слева, крупный план — справа).

го кремния [16–18], и др. Для того чтобы получить данные о химических связях и их возможных деформациях на поверхности образцов *por-Si*, были проведены исследования с использованием метода ИК-спектроскопии. ИК-спектры пропускания образцов пористого кремния были получены на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker) с использованием приставки для спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) (рис. 4).

Оценочные расчеты показывают, что глубина исследования данной методикой образцов пористого кремния на волновых числах до 2000 см^{-1} не превышает $1.5\text{ }\mu\text{m}$, а в диапазоне $2000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ не превышает $10\text{ }\mu\text{m}$. Таким образом, мы получаем данные о химических связях в пределах пористого слоя.

Анализ ИК-спектров пропускания образцов пористого кремния показывает присутствие характерных для данного материала особенностей [17], соответствующих колебаниям Si–Si (616 см^{-1}), Si–H ($664, 804, 906, 2100\text{--}2140\text{ см}^{-1}$), Si–O ($1060\text{--}1170\text{ см}^{-1}$). Кроме того, на спектрах образцов присутствуют полосы поглощения, соответствующие адсорбированному CO_2 (2360 см^{-1}) и следам загрязнения поверхности Si–F раствором травления (830 и 950 см^{-1}).

На основе сравнения данных, полученных методом ИК-спектроскопии, с фотолюминесцентными характеристиками образцов надо отметить следующие закономерности: во-первых, на ИК-спектрах всех образцов, имеющих наиболее яркую фотолюминесценцию, в оптическом диапазоне в значительной степени выражена широкая полоса $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$ с пиком в области 616 см^{-1} , характерным для связей Si–Si. Для образцов с меньшей ФЛ эта полоса проявляется слабее и исчезает для образцов, не обладающих ФЛ-свойствами. Данную закономерность можно объяснить присутствием в образцах с яркой люминесценцией значительного количества нанокристаллов/кластеров кремния, что хорошо согласуется с нашими предыдущими исследованиями [10,11]. Этот эффект может иметь достаточно важное практическое применение как методика экспресс-контроля по ИК-спектрам (НПВО) качества получаемого пористого кремния для нужд оптоэлектроники. Однако эта закономерность может не проявляться в случае нанесения на поверхность пористого кремния различных покрытий, маскирующих пленок и т.п. ввиду появления дополнительных уровней излучательной и безызлучательной рекомбинации в материале, ведущих к изменению механизмов люминесценции. Второй отличительной особенностью ИК-спектров образцов, обладающих яркой фотолюминесценци-

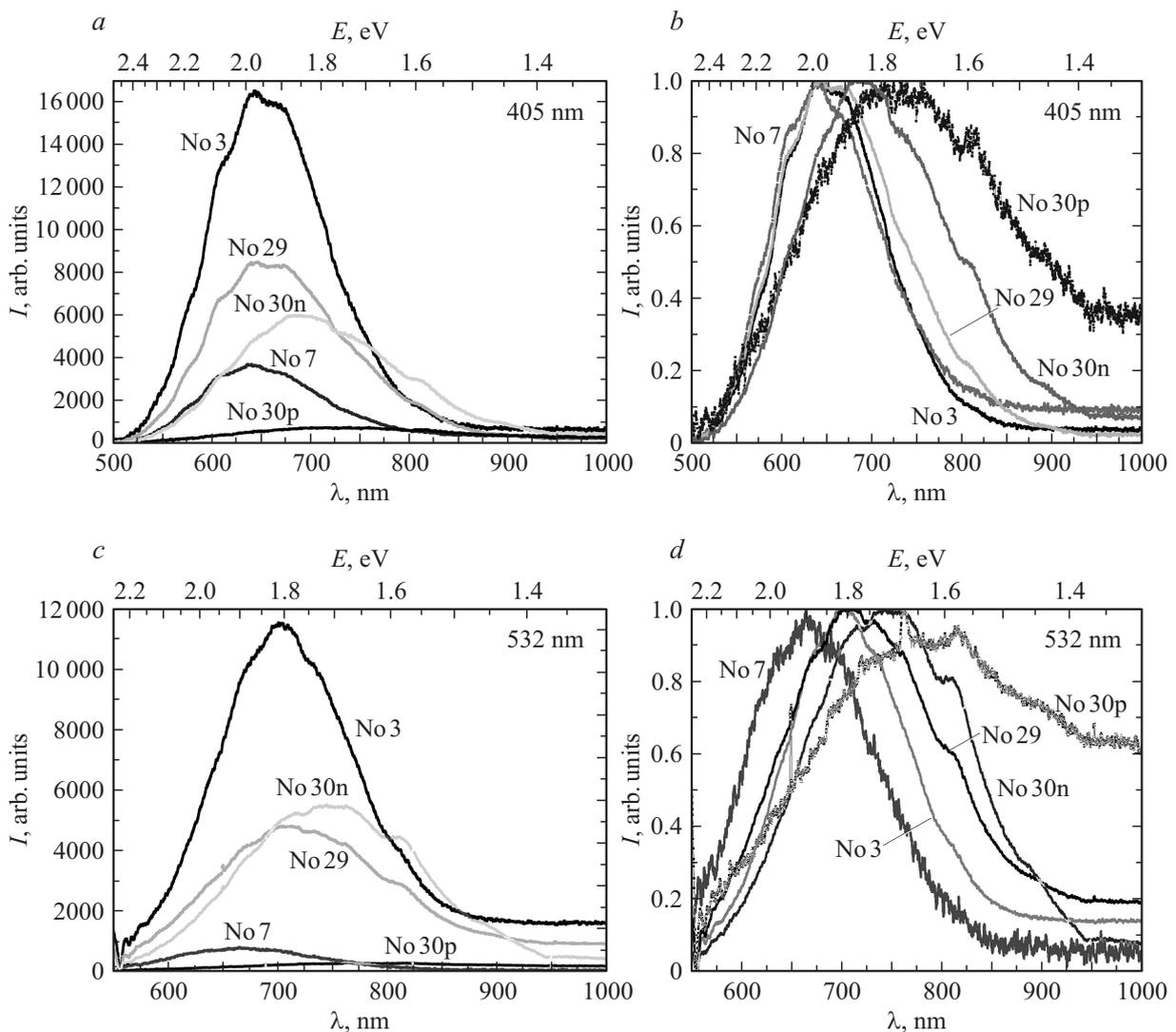


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции образцов (ненормированные — слева, нормированные — справа) пористого кремния при возбуждении их источников с длиной волны: *a, b* — 405 нм, *c, d* — 532 нм.

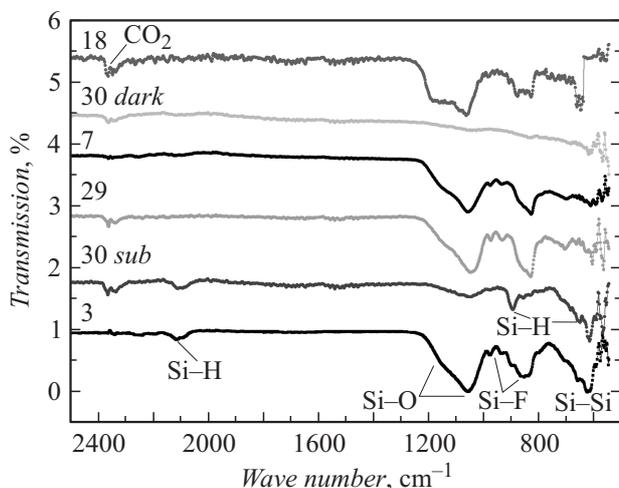


Рис. 4. ИК-спектры пропускания образцов пористого кремния различной пористости.

ей, является наличие полосы поглощения Si–H-связей в области ($2100\text{--}2140\text{ cm}^{-1}$). Учитывая то, что данные связи являются достаточно слабыми, они могут активно принимать участие в различных естественных или технологических поверхностных процессах, таких как окисление, карбонизация и т.п., приводящих к усилению или ослаблению люминесцентных свойств пор-Si, что также предполагает развитие возможностей управления функциональными характеристиками структур пористого кремния для нужд оптоэлектроники.

Список литературы

- [1] Бондаренко В.П., Яковцева В.А., Долгий Л.Н., Ворозов Н.Н., Казючиц Н.М., Цыбесков Л., Фуше Ф. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 17. С. 69–73.
- [2] Лазарук С.К., Лешок А.А., Лабунов В.А., Борисенко В.Е. // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 1. С. 149–152.

- [3] Лазарук С.К., Долбик А.В., Лабунов В.А., Борисенко В.Е. // ФТП. 2007. Т. 41. Вып. 9. С. 1130–1134.
- [4] Горячев Д.Н., Беляков Л.В., Сресели О.М. // ФТП. 2010. Т. 44. Вып. 12. С. 1636–1639.
- [5] Акципетров О.А., Долгова Т.В., Соболева И.В., Федянин А.А. // ФТП. 2005. Т. 47. Вып. 1. С. 150–152.
- [6] Астрова Е.В., Боровинская Т.Н., Перова Т.С., Заморянская М.В. // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 9. С. 1121–1124.
- [7] Жарова Ю.А., Федулова Г.В., Астрова Е.В., Балдычева А.В., Толмачев В.А., Перова Т.С. // ФТП. 2011. Т. 45. Вып. 8. С. 1136–1143.
- [8] Moshnikov V.A., Gracheva I., Lenshin A.S., Spivak Y.M., Anchkov M.G., Kuznetsov V.V., Olchowik Jan M. // J. Non-Crystal. Sol. 2012. V. 358. N 3. P. 590–595.
- [9] Кашкарлов В.М., Леньшин А.С., Середин П.В., Агапов Б.В., В.Н. Ципенюк. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. № 9. С. 80–86.
- [10] Леньшин А.С., Кашкарлов В.М., Ципенюк В.Н., Середин П.В., Агапов Б.Л., Минаков Д.А., Домашевская Э.П. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 2. С. 36–140.
- [11] Леньшин А.С., Кашкарлов В.М., Турищев С.Ю., Смирнов М.С., Домашевская Э.П. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 17. С. 1–8.
- [12] Леньшин А.С., Кашкарлов В.М., Середин П.В., Минаков Д.А., Агапов Б.Л., Кузнецова М.А., Мошников В.А., Домашевская Э.П. // ФТП. 2012. Т. 46. Вып. 8. С. 1101–1107.
- [13] Леньшин А.С., Кашкарлов В.М., Минаков Д.А., Агапов Б.Л., Домашевская Э.П., Ратников В.В., Сорокин Л.М. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 3. С. 96–100.
- [14] Sanham L.T. // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 57. N 10. P. 1046–1048.
- [15] Корсунская Н.Е. и др. // ФТП. 2010. Т. 44. Вып. 1. С. 82–86.
- [16] Salonen J. et al. // Appl. Surf. Sci. 1997. Vol. 120. P. 191–198.
- [17] Леньшин А.С., Кашкарлов В.М., Середин П.В., Спивак Ю.М., Мошников В.А. // ФТП. 2011. Т. 45. Вып. 9. С. 1229–1234.
- [18] Домашевская Э.П., Терехов В.А., Кашкарлов В.М. и др. // Химия поверхности и синтез низкоразмерных систем: Сб. научн. тр. СПб., 2002. С. 29–40.