

06.3;07

©1995

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ *n*-ТИПА

*Э.Ю.Бучин, А.В.Постников, А.В.Проказников,
В.Б.Световой, А.Б.Чурилов*

С обнаружением интенсивной фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния (ПК) в видимой области спектра при комнатной температуре [1] число работ, посвященных изучению его свойств, резко возросло. Ожидается, что ПК найдет широкое техническое применение при создании светодиодов, оптопар, газовых сенсоров и других приборов современной микроэлектроники. В связи с этим возникает задача целенаправленного регулирования свойств этого материала. Одним из путей ее решения является управление морфологией пористой структуры и изучение корреляции этой морфологии с физико-химическими свойствами.

Взгляды на морфологию ПК претерпели за последнее время значительную эволюцию. Ранее считалось, что морфология ПК зависит в основном от типа и уровня легирования [2,3]. В ряде работ затрагивались также вопросы о влиянии дополнительных факторов (таких, как освещение образца) на физико-химические свойства ПК [4,5]. В последнее время изучалось влияние на морфологию и люминесцентные свойства ПК величины напряжения [6] и подсветки [7,8] в процессе анодирования кремния *p*-типа.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния длины волны иницирующего освещения на структуру ПК, образующегося при анодировании монокристаллического кремния *n*-типа. Обнаружена корреляция фотолюминесцентных характеристик с типом получаемой при анодировании морфологии ПК.

Образцы приготавливались на подложках Si, легированных фосфором, с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 20 Ом·см. Слои пористого кремния образовывались в результате анодного травления в смеси HF (48%) и изопропанола (в объемном соотношении 1:1) в течение 5 мин в электролитической ячейке с платиновым катодом при плотности тока $j = 22 \text{ мА/см}^2$.

Процесс анодирования проводился при постоянной подсветке образца вольфрамовой лампой накаливания мощно-

стью 300 Вт через стандартные светофильтры марок КС-11, ЖС-17, ЖЗС-9 и СС-4. В дальнейшем условно будем называть их соответственно красным, желтым, зеленым и синим.

Фотографии поперечного скола образцов ПК получены на микроскопе "Leitz". Спектры фотолюминесценции регистрировались на спектрофотометре LS50 "Perkin-Elmer" при комнатной температуре с разрешением 5 нм и внутренним источником возбуждения с длиной волны 440 нм.

На рис. 1 представлены фотогафрии поперечных сколов образцов ПК, полученных в процессе анодирования. Условно можно выделить на определенной стадии анодирования три основных типа структур:

первый — толстые, ветвящиеся, "кактусообразные" поры в слое толщиной 8–10 мкм (рис. 1, а);

второй — параллельные друг другу, развитые в поперечном направлении поры с крупными полостями на концах в слое толщиной 15–25 мкм (рис. 1, б);

третий — тонкие, длинные поры, расположенные перпендикулярно к поверхности пластины, в слое толщиной ~ 35 мкм, "ливневая структура" (рис. 1, в).

Для структур 1 и 2 типов характерно, кроме того, наличие приповерхностного тонкого, очень развитого слоя, который утолщается при увеличении времени анодирования и придает образцам ПК рыжевато-коричневую окраску. Для структур типа 3 этот слой становится хорошо заметным при больших временах анодирования. На временах обработки порядка 20 мин структуры типа 1 и 2 практически не отличаются друг от друга.

Структура типа 1 наблюдается при использовании желтого светофильтра, а также при подсветке без фильтра, что, по-видимому, связано с более интенсивной желтой областью в спектре испускания вольфрамовой лампы. Структура типа 2 наблюдается при работе с красным и синим светофильтрами. Структура типа 3 наблюдается при использовании зеленого светофильтра. Начальная стадия процесса порообразования в этом случае сопровождается кратковременным переключением цепи из режима стабилизации тока в режим стабилизации напряжения, что связано с дефицитом неравновесных носителей. На рис. 1, г представлена смешанная структура, полученная при замене в ходе анодирования светофильтров с желтого на зеленый с временем экспонирования по 2.5 мин под каждым светофильтром. В последнем случае четко прослеживается совмещение структур первого и третьего типов.

На рис. 2, а приведены спектры фотолюминесценции, зарегистрированные при комнатной температуре для структур с различной морфологией сетки пор. Спектры ФЛ образцов всех морфологий состоят по крайней мере из

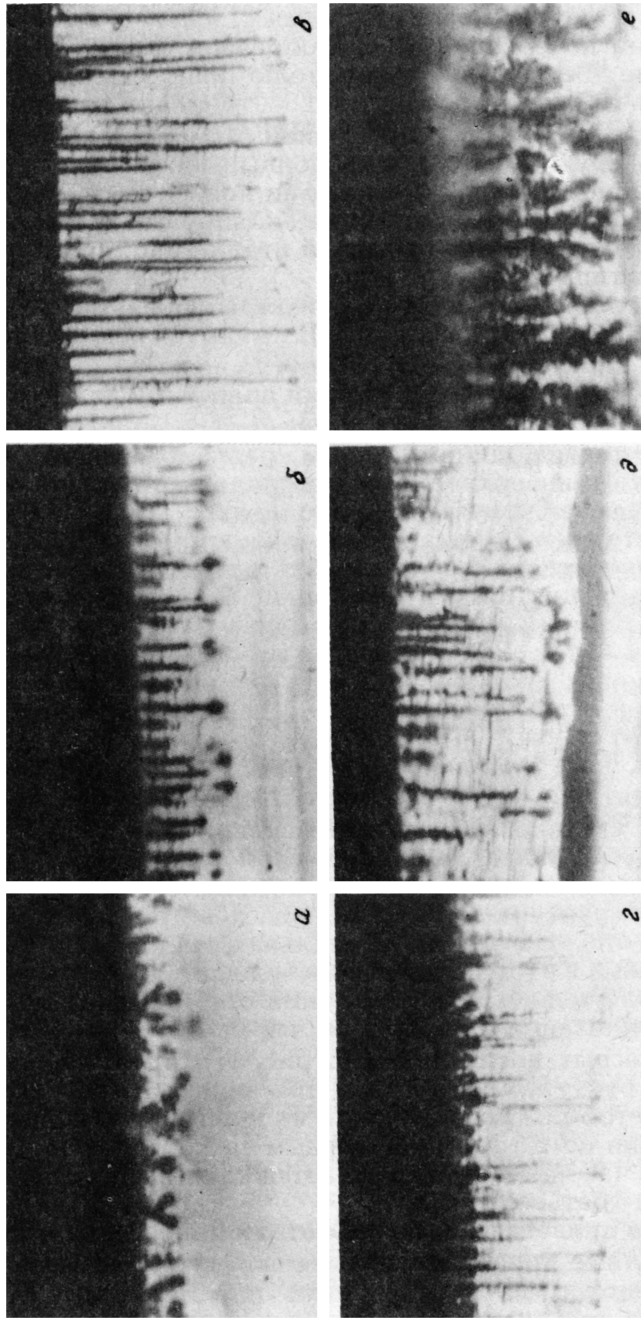


Рис. 1. Фотографии поперечного склона образцов ПК, полученных анодированием при подсветке через светофильтры: а - ЖС-17 (5), б - КС-11 (5), в - ЖЭС-9 (5), г - ЖС-17 (2,5)/ЖЭС-9 (2,5), д - СС-4 (5), е - ИК лампа (20). В скобках указана продолжительность процесса анодирования в минутах.

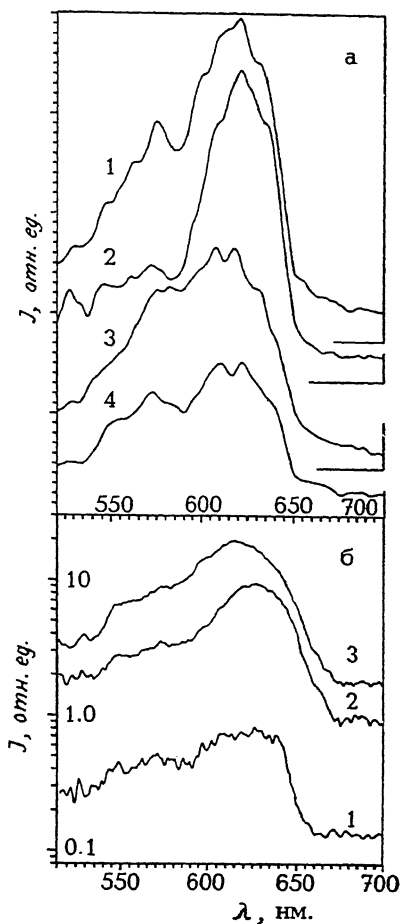


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции образцов ПК, полученных при анодировании с подсветкой:

а — через светофильтры: 1 — ЖС-17 (5), 2 — ЖЗС-9 (5), 3 — без фильтров (5), 4 — КС-11 (5). В скобках указана продолжительность процесса анодирования в минутах; *б* — ИК лампой в течение: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 20 мин.

двух основных полос с максимумами вблизи 570 и 620 нм (рис. 2, *а*). Соотношение интенсивностей между этими полосами изменяется в зависимости от режимов анодирования. Для структур типа 3 характерно практически полное отсутствие коротковолновой полосы в спектре ФЛ (рис. 2, *а*, спектр 1). На структурах остальных типов эта полоса становится хорошо заметной, однако соотношение между ин-

тенсивностями двух характерных полос спектра отличается для различных типов морфологий (рис. 2, а, спектры 2-4).

Проводились также исследования морфологии структуры и люминесцентных свойств ПК, полученного при подсветке инфракрасной лампой мощностью 250 Вт в процессе анодирования (см. рис. 1, е). В качестве изменяемого параметра выступало время анодирования. Интенсивность ФЛ при времени анодирования, равном 20 мин, существенно возросла по сравнению с ФЛ для ПК, полученного при анодировании в течение 5 мин (см. рис. 2, б). Детальное изучение природы наблюдаемой формы линий ФЛ не является предметом исследования настоящей работы, и этот аспект подлежит дальнейшему анализу.

Качественное объяснение наблюдаемого явления образования различных типов морфологии в зависимости от длины волны засветки состоит, по-видимому, в следующем. Коэффициент поглощения у света разной длины волны различен: он больше у синего света и меньше у красного. Глубина проникновения света в образец больше для красного света, так что неравновесные носители рождаются в глубине образца. В случае подсветки синим светом глубина проникновения света существенно меньше, так что рождение неравновесных зарядов происходит в области сильного искривления зон. Однако энергии синего света достаточно для рождения неравновесных носителей из глубины валентной зоны. В случае зеленого света поглощение также приходится на область сильного искривления зон. Но в этом случае энергии зеленого света недостаточно для интенсивного рождения неравновесных носителей. Этот факт, по-видимому, и проявляется как кратковременное переключение цепи из режима стабилизации тока в режим стабилизации напряжения на начальной стадии процесса порообразования при засветке зеленым светом. Более детальные теоретические оценки будут приведены в другой работе.

Таким образом, в настоящей работе обнаружена зависимость морфологии структуры пористого кремния от длины волны иницирующей подсветки при анодировании монокремния n -типа. Выделены три основные разновидности структур, полученные на определенной стадии процесса порообразования. Проведенные экспериментальные исследования выявили определенную корреляцию между различной морфологией ПК, полученного при воздействии света с разной длиной волны в процессе анодирования, и особенностями соответствующих спектров ФЛ. Показано, что с увеличением продолжительности анодирования образующаяся пористая структура развивается так, что наблюдается значительное повышение интенсивности фотолюминесценции для этого материала.

Отметим также, что исследование корреляции между морфологией образцов ПК и оптическими свойствами для *n*-типа кремния представляется перспективным с точки зрения практического использования, так как рассмотренные типы морфологии ПК доступны для изучения средствами обычной микроскопии. Это достаточно удобно при техническом использовании ПК при непосредственном производстве микроэлектронных устройств, так как не связано с достаточно трудоемкими измерениями.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 94-02-03923).

Список литературы

- [1] *Canham L.T.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. P. 1046-1048.
- [2] *Beale M.I.J., Benjamin J.D., Uren M.J., Chew N.G., Cullis A.G.* // J. Cryst. Growth. 1985. V. 73. P. 622-636.
- [3] *Изидинов С.О., Блохина А.П., Лазаренко М.А., Исмаилова Л.А.* // Журнал физической химии. 1987. Т. LXI. В. 8. С. 2127-2133.
- [4] *Изидинов С.О., Блохина А.П., Исмаилова Л.А.* // Электрохимия. 1987. Т. XXIII. В. 11. С. 1545-1553.
- [5] *Изидинов С.О., Блохина А.П., Мартинова Т.С.* // Электрохимия. 1987. Т. XXIII. В. 1. С. 73-78.
- [6] *Parkhutik V.P., Albella J.M., Martinez-Daurt J.M., Gomez-Rodrigues J.M., Baro A.M., Shershulsky V.I.* // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. P. 366-368.
- [7] *Enachescu M., Hartman E., Koch F.* // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. P. 1365-1367.
- [8] *Беляков Л.В., Горячев Д.Н., Сресели О.М., Ярощевский И.Д.* // ФТП. 1993. Т. 27. В. 11/12. С. 1961-1964.

Институт микроэлектроники
Ярославль

Поступило в Редакцию
6 июля 1994 г.