

Эволюция вольт-амперных характеристик фотолюминесцирующего пористого кремния при химическом травлении

© Т.Я. Горбач, С.В. Свечников, П.С. Смертенко, П.Г. Тульчинский, А.В. Бондаренко*, С.А. Волчек*, А.М. Дорофеев*, Ж. Мазини⁺, Г. Маелло⁺, С.Ла Моника⁺, А. Феррари⁺

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
252650 Киев, Украина

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220027 Минск, Белоруссия

⁺Dipartimento di Ingegneria Elettronica, Universita "La Sapienza",
18-00184 Roma, Itali

(Получена 20 августа 1996 г. Принята к печати 22 апреля 1997 г.)

Установлено, что химическое травление пористого кремния в HF приводит к существенному изменению его вольт-амперных характеристик и параметров фотолюминесценции. Результаты исследования могут быть использованы для повышения эффективности электролюминесценции структур In-(пористый Si)-Al за счет повышения уровня инжекции неосновных носителей, реализации режима двойной инжекции и высокой скорости поверхностной рекомбинации в приповерхностной области пористого Si.

Введение

Пористый кремний (ПК) представляет собой слой монокристалла Si в котором в результате электрохимической обработки во фтористоводородной кислоте образована сеть каналов-пор, размеры которых могут составлять от нескольких нанометров до микрометров. Как специфическая морфологическая форма кристаллического кремния пористый Si известен уже более 30 лет. Особый интерес к этому материалу стал проявляться после наблюдения [1] интенсивной фотолюминесценции пористого Si при комнатной температуре. Открытие этого эффекта стимулировало интенсивные исследования электрофизических и оптических параметров этого материала. К настоящему времени установлено, что пористый Si представляет собой полуизолирующий, более широкозонный по сравнению с объемным Si, полупроводниковый материал с высокой концентрацией глубоких центров, наличие и характеристики которых определяются состоянием внутренней поверхности пор [2-4]. Электрическое возбуждение электронных состояний в пористом Si, необходимое для последующей излучательной рекомбинации, может быть осуществлено за счет инжекции носителей заряда. Структуры с инжектирующими контактами реализованы в конструкциях светоизлучающих приборов с жидкостными электролитическими и твердофазными пленочными контактами к слою пористого Si [5,6]. За последние 3 года квантовая эффективность электролюминесцентных структур на основе пористого Si была улучшена от 0.01% до 0.1-0.2% [7] в основном за счет оптимизации конструкции и технологии формирования инжектирующих контактов. Для дальнейшего улучшения параметров таких структур необходимы более углубленные исследования электрических характеристик слоев пористого Si и влияния на них различных технологических факторов.

Методика эксперимента

Объектом исследований являлись структуры In-(пористый Si)-Al (In-PSi-Al). Слои пористого Si толщиной 20 мкм получали анодированием поверхности (100) Si *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением 12 Ом·см (марки КДБ-12) в электролите, содержащем 1 объемную часть 48% кислоты HF и 1 часть изопропилового спирта. Плотность анодного тока поддерживалась постоянной в процессе анодирования и составляла 15 мА/см². Химическая деструктивная обработка, в результате которой слой пористого кремния стравливался, проводилась в растворе HF (48%) + H₂O (1 : 1). Омический контакт к обратной стороне подложки создавали напылением Al. В качестве верхнего контакта при измерении вольт-амперных характеристик (ВАХ) использовался прижимной In-зонд площадью 0.02 см². Такой контакт не является идеальным для пористого Si, однако он позволяет проследить за поэтапным изменением параметров слоя и поверхности одной и той же структуры пористого кремния при его стравливании. Вольт-амперные характеристики структур In-PSi-Al измеряли на автоматизированном тестере контроля статических параметров транзисторов 14ТКС-100. В рассматриваемой структуре прямое направление реализовалось при напряжении положительной полярности, приложенной к Al контакту, и соответственно обратное — при отрицательной. Обработка измеренных ВАХ проводилась в виде зависимости дифференциального наклона $\alpha = d \lg I / d \lg U$ от приложенного напряжения. Параметры слоя пористого Si и границ раздела In-PSi и PSi-Si определялись на основе теории инжекционно-контактных явлений в полупроводниках [8]. Изменение морфологии пористого Si при его химической деструкции изучалось на растровом электронном микроскопе SEM-S-806.

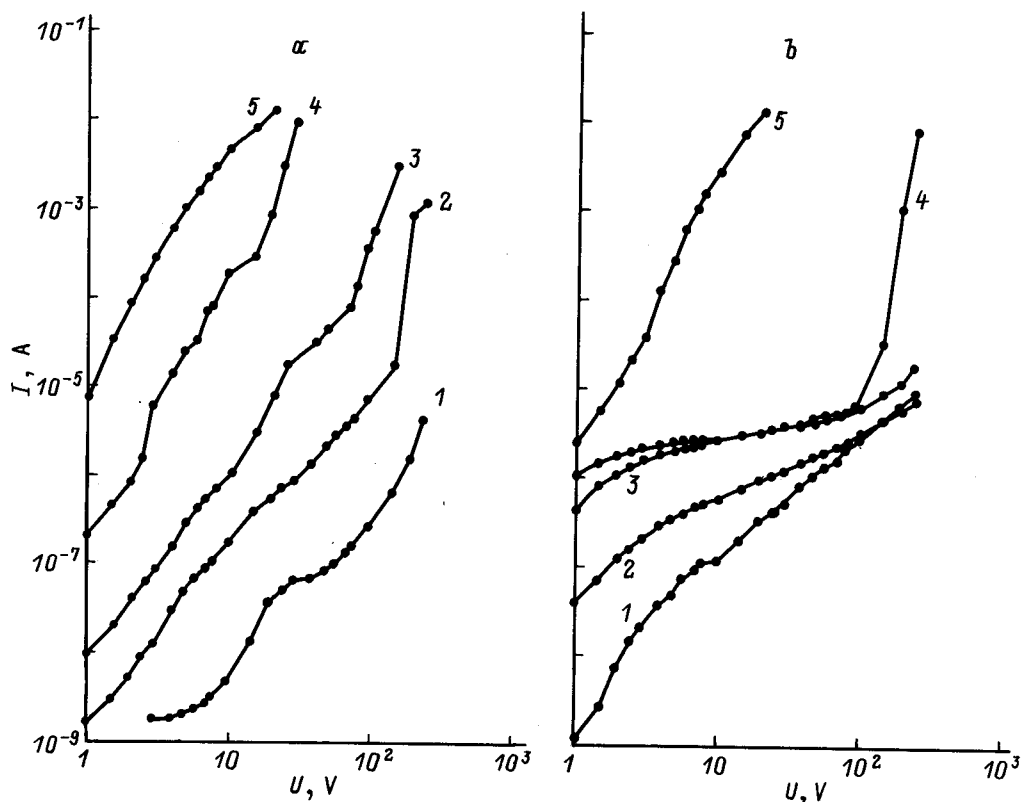


Рис. 1. Эволюция вольт-амперных характеристик структуры In-(пористый Si)-Al в прямом (а) и обратном (б) направлениях в зависимости от времени травления t_d , с: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 40, 4 — 70, 5 — 110.

Спектры фотолюминесценции измеряли на стандартном оборудовании при возбуждении аргоновым лазером ($\lambda = 514.5$ нм) мощностью 25 мВт.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 приведена эволюция вольт-амперных характеристик структур In-PiSi-Al в зависимости от времени травления t_d . Результаты обработки ВАХ в виде зависимости дифференциального наклона α от приложенного напряжения и времени травления слоя пористого Si представлены на рис. 2. Такая обработка позволяет выделить омические участки с $\alpha = 1$, характерные участки с $\alpha = 2$, скачки тока с $\alpha > 2$, участки насыщения тока с $\alpha < 1$ и другие особенности ВАХ. Как следует из рис. 1, начальная ВАХ в прямом направлении имеет небольшой сублинейный участок выпрямления при смещении порядка 30 В, причем в обоих направлениях сублинейность наблюдается при токах порядка 10^{-7} А (рис. 1, а, б, кривая 1). Это может быть обусловлено образованием оксидного слоя на стенках пор. Спектр фотолюминесценции (рис. 3, $t_d = 0$) имеет положение максимума ($\lambda_{\max} = 790$ нм) и интенсивность $I_{fl\max}$ порядка 0.1 от максимального значения.

Травление в течение 5 с удаляет оксидный слой, что приводит к уменьшению сопротивления на 1.5 порядка в прямом направлении и на порядок в обратном (рис. 1, а, б, кривая 2). При этом интенсивность фотолюминесценции возрастает на порядок без изменения положения максимума (рис. 4, $t_d = 5$ с).

Количественное и качественное изменение прямых и обратных ВАХ при времени травления слоя пористого Si от 5 до 35 с было незначительным, прямые токи увеличивались в 2 раза. При этом интенсивность фотолюминесценции имела максимальное значение и была постоянной, но имел место голубой сдвиг спектра (рис. 4, $5 < t_d \leq 35$ с) с 790 до 740 нм. Увеличение времени травления еще на 5 с ($t_d = 40$ с) не только увеличило прямые и обратные токи (рис. 1, кривые 3), но и привело к появлению участка насыщения тока на обратной ВАХ ($\alpha = 0.52$, рис. 2, б, кривая 3), ярко выраженных скачков тока ($\alpha = 3.5$; 4.2, рис. 2, а, кривая 3) на прямой ВАХ и к исчезновению квадратичного участка на обратной ветви (рис. 2, б, кривая 3). Это, с одной стороны, вызвано уменьшением толщины слоя пористого Si и его сравнением и, с другой стороны, свидетельствует об улучшении условий для инжекции неосновных носителей тока на границе In-PiSi при прямом смещении. Одновременно на порядок упала интенсивность фотолюминесценции (рис. 3, $t_d = 40$ с), но слабо изменилось положение λ_{\max} .

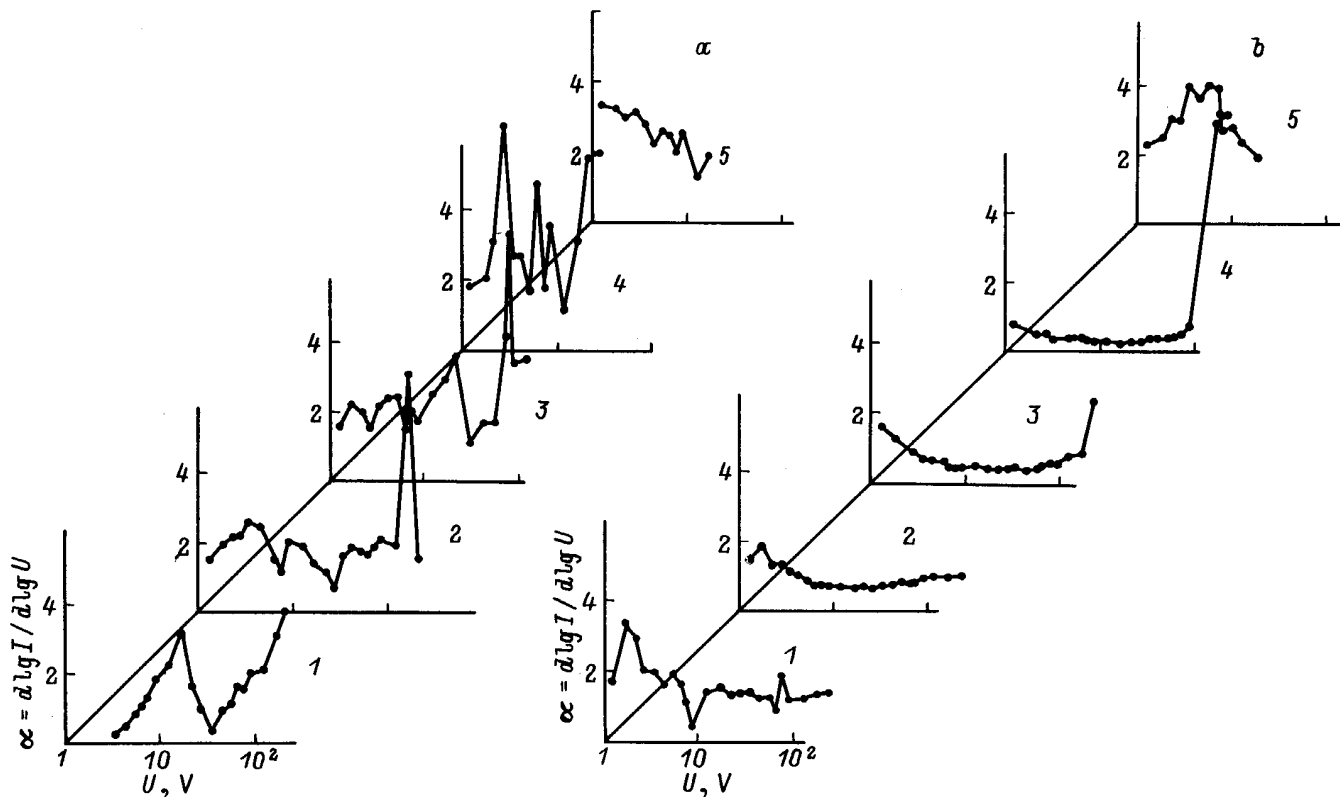


Рис. 2. Зависимость дифференциального наклона $\alpha = d \lg I / d \lg U$ от приложенного напряжения в прямом (а) и обратном (б) направлениях для вольт-амперных характеристик, изображенных на рис. 1.

Последующее травление слоя пористого Si ($40 < t_d \leq 70$ с) приводило к незначительному возрастанию тока насыщения обратных ВАХ до значений $4 \cdot 10^{-6}$ А (рис. 1, б, кривые 3, 4) и увеличению степени насыщения (от $\alpha = 0.52$ при $t_d = 40$ с до $\alpha = 0.2$ при $t_d = 70$ с см. рис. 2, б, кривые 3 и 4 соответственно). Токи прямой ВАХ увеличиваются существенно, ВАХ не экспоненциальная, скачки тока возрастают до $\alpha = 6.4$. В этом случае можно говорить о существенном выпрямлении при изменении полярности приложенного напряжения, причем наибольшее значение коэффициента выпрямления реализуется в интервале $20 \div 30$ В и достигает величины 10^4 , что создает благоприятные условия для инжекции носителей двух типов и появления электролюминесценции в этом слое. Именно ВАХ диодного типа соответствует и максимальный голубой сдвиг ($\lambda_{\max} = 680$ нм). Электронно-микроскопические исследования показали сохранение пористой структуры слоя Si, при этом толщина слоя пористого Si уменьшилась до 3 мкм. Последние обстоятельства позволяют сделать предположение о доминирующей роли поверхностных центров для объяснения природы фото- и электролюминесценции.

Время травления 110 с достаточно в данном случае для растворения слоя пористого Si, об этом свидетельствует качественное совпадение ВАХ при обоих

полярностях (рис. 1, а, б, кривые 5). Однако наличие специфического рельефа на поверхности Si приводят к отличию на порядок тока наблюдаемых ВАХ от тока структур, изготовленных на монокристалле Si.

Для оценки параметров слоя пористого Si и границ раздела In-PSi и PSi-Si использовались методики тео-

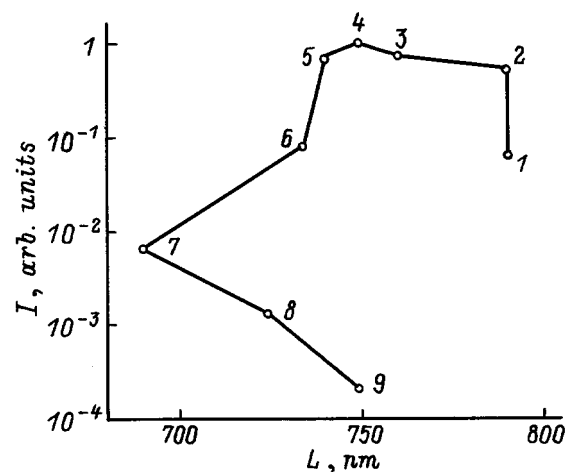


Рис. 3. Зависимость интенсивности фотолуминесценции в максимуме I и положения L максимума спектров фотолуминесценции от времени травления t_d , с: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 15, 4 — 25, 5 — 35, 6 — 40, 7 — 70, 8 — 80, 9 — 110.

рии инжекционно-контактных явлений в полупроводниках [8–11]. На рис. 4 приведены зависимости

— коэффициента прилипания g_r носителей заряда на локализованные состояния, вышележащие по отношению к моноэнергетическому центру (рис. 4, *a*) от времени травления;

— концентрации N_r , соответствующие заполнению локализованных состояний, определенных по скачкам тока, от энергии залегания этих состояний (рис. 4, *b*);

— скорости поверхностной рекомбинации S_k на границе раздела In–PSi (рис. 4, *c*) от времени травления.

Следует отметить оценочный характер приведенных параметров из-за большой неопределенности как геометрических размеров элементов в пористой структуре, так и физических параметров, использованных для расчетов. Нами были приняты следующие константы материала: подвижность основных и неосновных носителей заряда $\mu_p = 380 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и $\mu_n = 1400 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ соответственно, эффективные массы основных и неосновных носителей заряда $m_p = 0.4m_0$ и $m_n = 0.8m_0$ соответственно, диэлектрическая постоянная $\varepsilon = 12$, абсолютная температура $T = 300 \text{ К}$.

На рис. 4, *a* показано слабое изменение в процессе химического травления пористого Si коэффициента прилипания неосновных носителей заряда $g_r \approx 10^5$ на вышележащие локальные состояния в области, прилегающей к границе PSi–Si, тогда как величина g_r в области, прилегающей к границе In–PSi, уменьшается на 4 порядка. Другими словами, при химическом травлении резко уменьшается число мелких центров прилипания на внешней границе пористого Si. Это может способствовать инжекции неосновных носителей тока в слой пористого Si и, соответственно, увеличению рекомбинации, что в свою очередь может повысить вероятность излучательной рекомбинации. Распределение глубоких центров рекомбинации по энергии ($N_r(E_r)$ на рис. 4, *b*) свидетельствует об их совпадении в области значений энергии от 0.58 до 0.72 эВ для обеих приграничных областей пористого Si, причем их концентрация возрастает на 2 порядка с уменьшением глубины. При дальнейшем уменьшении энергии залегания глубоких центров рекомбинации до 0.52 эВ их концентрация уменьшается для области вблизи границы In–PSi более чем на порядок по сравнению с Si–PSi. Необходимо отметить корреляцию скорости поверхностной рекомбинации S_k на внешней границе (In–PSi) (рис. 4, *c*) с интенсивностью фотолюминесценции (рис. 3): максимальные значения фотолюминесценции при $t_d = 15$ и 35 с соответствуют более высоким значениям S_k , что также свидетельствует об определяющей роли приповерхностной области пористого Si для эффективной фотолюминесценции. При этом контакт является плотным: для всех значений t_d ширина контактного зазора на границе In–PSi не изменяется при химическом травлении и составляет значения порядка $(2 \pm 0.5) \cdot 10^{-8} \text{ см}$, т. е. порядка радиуса экранирования в металле [8].

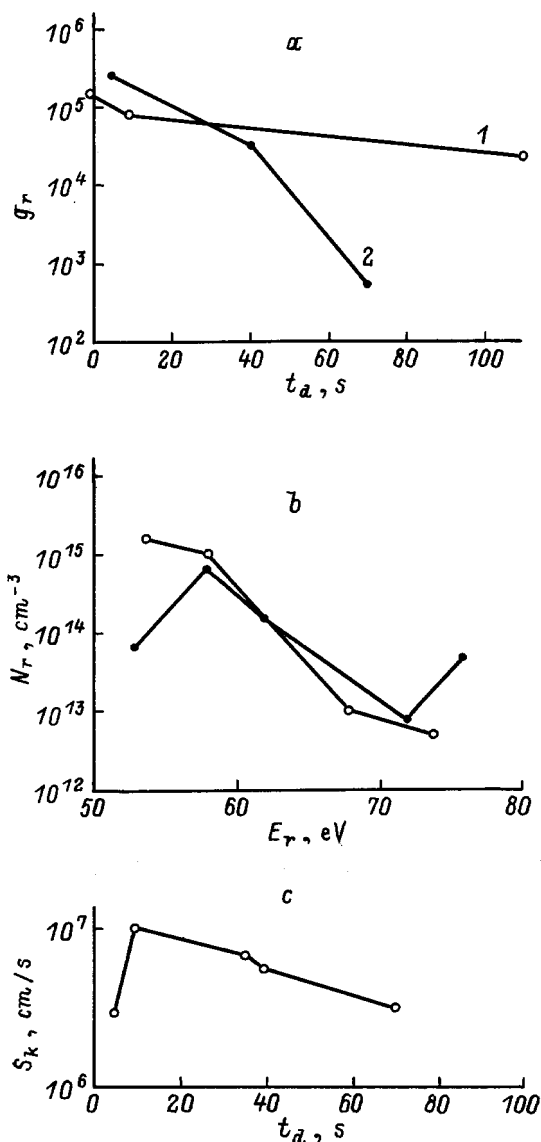


Рис. 4. Рассчитанные из экспериментальных данных зависимости: *a* — коэффициента прилипания носителей заряда g_r от времени травления t_d ; зависимости *b*, *2* определены на границе PSi–Si и In–PSi соответственно, *b* — концентрации N_r локализованных состояний от их энергии залегания, *c* — скорости поверхностной рекомбинации S_k на границе раздела In–PSi от времени травления t_d .

Если говорить о возможности электролюминесценции в рассматриваемых слоях пористого Si, то для ее возникновения также определяющую роль играет, по-видимому, приповерхностная область пористого Si. Для получения электролюминесценции, на наш взгляд, необходима также выпрямляющая ВАХ, которую можно получить травлением исходного пористого Si в течение $40 \div 70$ с. Кроме того, необходима реализация режима токов двойной инжекции для достаточной интенсивности рекомбинации. Коэффициент дискриминации Q , определяемый как отношение объемного заряда в зоне исследу-

емой структуры к концентрации носителей заряда в зоне проводимости, во всех случаях намного превышал 1 и имел значения порядка 10^6 .

Таким образом, процесс химического травления пористого Si в HF приводит к существенным изменениям ВАХ спектров, фотолюминесценции и морфологии пористого Si по мере травления, что можно объяснить, предполагая, что свойства пористого Si неоднородны по толщине. Предложен путь повышения вероятности получения электролюминесценции за счет создания необходимых условий в структуре In–PSi–Si–Al: повышения инжекции неосновных носителей заряда, реализации режима двойной инжекции носителей, создания высокой скорости поверхностной рекомбинации в приповерхностной области пористого Si.

А.В. Бондаренко выражает благодарность Международной программе образования в области точных наук Дж. Сороса за частичную финансовую поддержку настоящей работы.

Список литературы

- [1] L.T. Canham. J. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [2] D. Stievenard, D. Deresmes. J. Appl. Phys. Lett., **67**, 1570 (1995).
- [3] В.П. Бондаренко, Е.А. Бондаренко, А.М. Дорофеев, В.А. Самуйлов, Г.Н. Троянова. Вестн. БГУ, № 1, 80 (1995).
- [4] Z. Chen, T.-Y. Lee, G. Bosman. J. Appl. Phys. Lett., **76**, 2499 (1994).
- [5] L.T. Canham. MRS Bulletin, **18**(7), 22 (1993).
- [6] В.П. Бондаренко, В.Е. Борисенко, А.М. Дорофеев, А.А. Лешок, Г.Н. Троянова. ЗЭТ, вып. 1–3, 41 (1994).
- [7] A. Loni, A.J. Simons, T.I. Cox, P.D.J. Calcott, L.T. Canham. Electron. Lett., **31**, 1288 (1995).
- [8] А.Н. Зюганов, С.В. Свечников. *Инжекционно-контактные явления в полупроводниках* (Киев, Наук. думка 1981).
- [9] Е.В. Астрова, С.В. Белов, А.А. Лебедев. ФТТ, **38**, 702 (1996).
- [10] Л.А. Головань, А.В. Зотеев, П.К. Кашкаров. Письма ЖТФ, **20**, 66 (1994).
- [11] В.В. Чистяков. Микроэлектроника, **24**, 143 (1995).

Редактор Т.А. Полянская

Evolution of current–voltage characteristics of a photoluminescent porous silicon as a result of its chemical destruction

T.Ya. Gorbach, S.V. Svechnikov, P.S. Smertenko, P.G. Tulchinski, A.V. Bondarenko*, S.A. Volchek*, A.M. Dorofeev*, G.Masini⁺, G. Maiello⁺, S.La Monica⁺, A. Ferrari⁺

Semiconductor Physics Institute,
National Academy of Sciences of Ukraine,
252650 Kiev, the Ukraine

*Belarussian State University of Informatics and
Radioelectronics

⁺Dipartimento di Ingegneria Elettronica,
Universita "La Sapienza",
18–00184 Roma, Itali

Abstract Porous silicon etching in HF was shown to lead to significant variations of its I – V characteristics and photoluminescence parameters. The present of treatment of porous silicon PSi can be used for improvement of electroluminescence of In–PSi–Si–Al structures due to enhancement of minor carrier injection, realization of the double injection regime and a high velocity of surface recombination within a subsurface region of porous silicon.

FAX: (0172) 310-914

E-mail: vitaly@silicon.rei.minsk.by