

# ПІДВИЩЕННЯ КВАНТОВОГО ВИХОДУ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ШАРІВ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ ОПТИМІЗАЦІЄЮ ПАРАМЕТРІВ АНОДИЗАЦІЇ

Д.Ф.Тімохов

Одеський національний університет ім. І.І.Мечникова,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026,  
e-mail: Timokhov\_D\_F\_UA@rambler.ru

Досліджено можливі шляхи підвищення квантового виходу фотолюмінесценції шарів поруватого кремнію. Вивчено вплив параметрів анодизації на фотолюмінесцентні властивості шарів поруватого кремнію, отриманих на пластинках кремнію з різною кристалографічною орієнтацією. Запропоновано модель, що пояснює вплив кристалографічної орієнтації підкладки на фотолюмінесцентні властивості шарів поруватого кремнію, які утворюються під час анодизації. Виявлено значне збільшення квантового виходу фотолюмінесценції поруватого кремнію при додаванні HCl в електроліт.

## Вступ

Створення високоефективних світло-випромінювальних приладів є важливим завданням на шляху розширення можливостей сучасної кремнієвої технології. Розв'язок задачі, ймовірно, буде знайдено з використанням поруватого кремнію (ПК) – перспективного матеріалу, що виявляє ефективну електро- і фотолюмінесценцію (ФЛ) у видимій ділянці оптичного спектру при кімнатній температурі [1–4]. Високий квантовий вихід фотолюмінесценції (1–3%) дає сподівання на створення малогабаритних високоефективних електролюмінесцентних приладів. У зв'язку з цим велику кількість наукових робіт спрямовано на дослідження фізико-хімічних властивостей цього матеріалу, а також на розвиток технологій його отримання.

У даній роботі досліджувався вплив різноманітних параметрів анодизації на фотолюмінесцентні властивості шарів ПК, отриманих на підкладках кристалічного кремнію з різною кристалографічною орієнтацією. У роботі також

досліджувались фотолюмінесцентні властивості зразків, отриманих з додаванням у звичайний фтористоводневий електроліт соляної кислоти.

## Методика експерименту

Вихідним матеріалом для отримання шарів ПК служили кремнієві пластини марки 100-2ВК ЕКДБ(111) та 100-2ВК ЕКДБ (100) товщиною 450 мкм з питомим опором 10 Ом·см. Зразки ПК виготовлялися з використанням процесу анодизації. Анодизація проводилася при кімнатній температурі без підсвітки у двокамерній комірці з платиновим електродом і площею робочої області 0,6 см<sup>2</sup>. Блок-схему електрохімічної комірки показано на рисунку 1. Густина анодного струму змінювалась від 5 до 40 мА/см<sup>2</sup>, час травлення – від декількох хвилин до однієї години. Використовувалися два типи травників – 1:1 (HF(49%):C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) і (HF(49%):C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:HCl). Кількість HCl у розчині варіювалась. Отримані зразки витримувалися на відкритому повітрі

близько тижня для стабілізації утворених поруватих шарів. Спектральні залежності ФЛ зразків ПК отримано за допомогою кварцового монохроматора СФ-4, фотоелектронного помножувача ФЭУ-79, селективного підсилювача У2-8 і самозаписувача Н-307 при початковому збудженні азотним лазером ЛІГІ-501 (довжина хвилі 337 нм, тривалість імпульсу 10 нс, частота повторення 50 Гц, середня потужність 3 мВт).

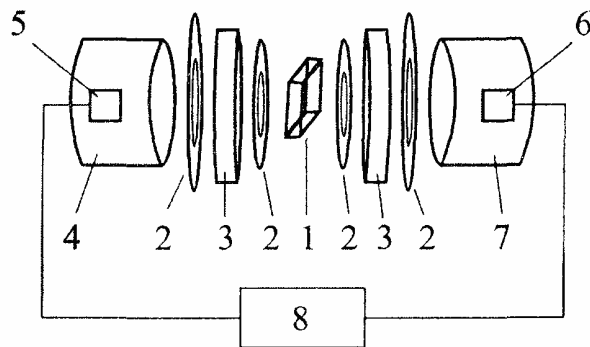


Рис.1. Схема установки для отримання поруватого кремнію методом електрохімічного травлення.

- 1 – кремнієва підкладка;
- 2 – гумова прокладка;
- 3 – пластина з органічного скла з круглим отвором;
- 4 – циліндрична кювета, заповнена електролітом;
- 5 – мідний електрод;
- 6 – платиновий електрод;
- 7 – циліндрична кювета з травником;
- 8 – стабілізований блок живлення.

### Обговорення результатів

Спектри фотолюмінесценції для всіх зразків мали характерну гауссоподібну форму з одним максимумом. Поруватий кремній являє собою масив наноструктур у вигляді кремнієвих ниток або кластерів з розмірами, достатніми для реалізації помітного ефекту квантових обмежень [5]. Зазначені нанокластери кремнію виникають у процесі створення поруватого шару і відповідають за фотолюмінес-

центні властивості. Характерні розміри кластерів кремнію досліджуваних зразків розраховано за спектральним положенням максимумів ФЛ шляхом апроксимації експериментальних спектрів гауссіаном [6].

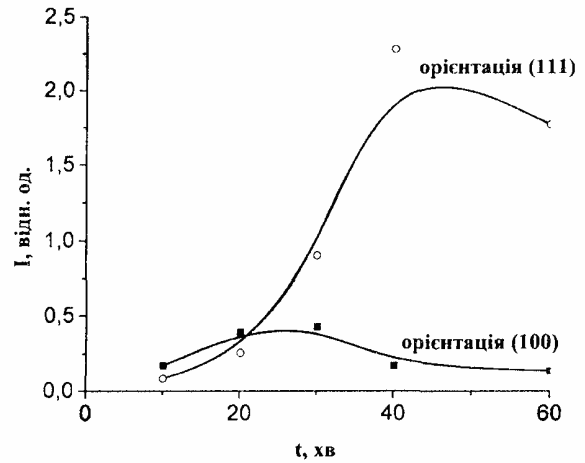


Рис. 2. Залежність інтенсивності фотолюмінесценції поруватого кремнію від тривалості анодизації.

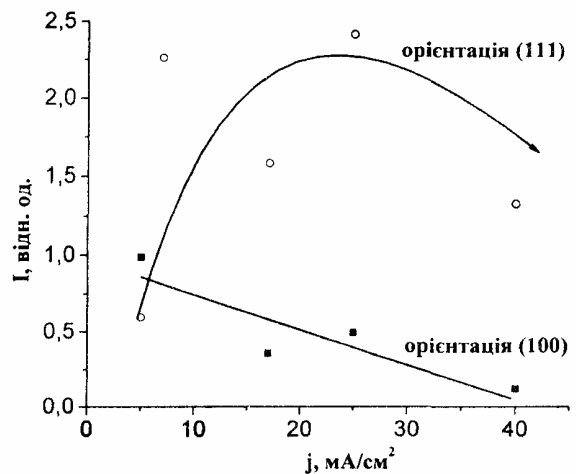


Рис. 3. Залежність інтенсивності фотолюмінесценції поруватого кремнію від густини анодного струму.

Для визначення впливу зміни параметрів анодизації на квантовий вихід ФЛ зразків ПК з різною кристалграфічною орієнтацією підкладки досліджено залежності інтенсивностей ФЛ від часу травлення (рис. 2) і густини струму (рис. 3). Було з'ясовано, що при орієнтації підкладки (111) інтенсивність фотолюмі-

несценції зростає при збільшенні часу травлення до 40 хвилин (рис. 2). При орієнтації підкладки (100) фотолюмінесценція досягає максимальної інтенсивності раніше, проте зменшується різко. Схожий ефект спостерігається і при зміні густини струму. В цьому випадку максимальній інтенсивності фотолюмінесценції відповідає максимальне зміщення піку в короткохвильовий бік. Отримані результати можна пояснити зміною характерних розмірів кластерів кремнію, пов'язаних з параметрами анодизації.

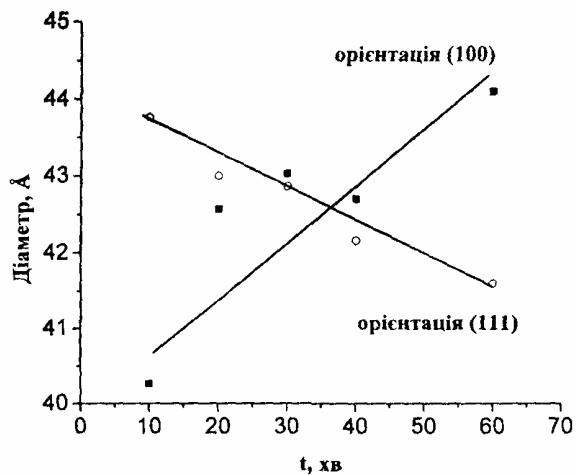


Рис. 4. Залежність характерного розміру кластерів від тривалості анодизації.

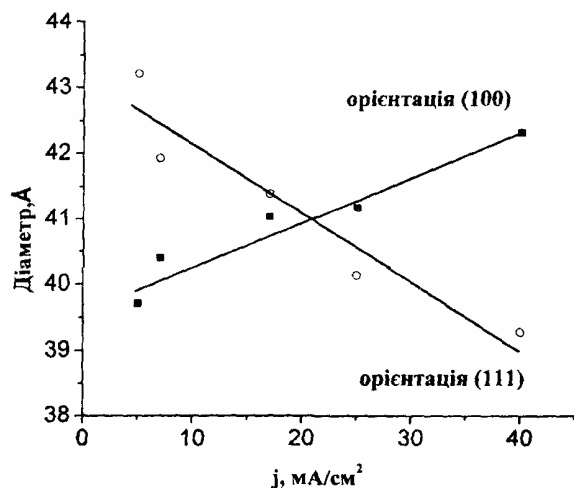


Рис. 5. Залежність характерного розміру кластерів від густини анодного струму.

За розрахованими даними було побудовано залежності характерного розміру

кластерів кремнію в зразках ПК від часу анодизації (рис. 4) і густини анодного струму (рис. 5). Як видно з цих залежностей, для зразків ПК, отриманих на підкладці з кристалографічною орієнтацією (100), відбувається зростання характерного розміру кластерів зі збільшенням як часу травлення, так і густини струму. Для зразків ПК, отриманих на підкладці з кристалографічною орієнтацією (111), спостерігається зворотна картина, а саме зменшення характерного розміру кластерів при збільшенні варійованих параметрів.

Детальний аналіз отриманих експериментальних і теоретичних даних дає змогу описати механізм утворення шарів ПК на підкладках з кристалографічною орієнтацією (111) і (100) у процесі анодизації. Добре відомо, що рідинне травлення кремнію травниками, основним компонентом яких є плавикова кислота, – анізотропне. Швидкість хімічної реакції рідкого травника і твердого тіла залежить від кристалографічного напрямку. Вона мінімальна в напрямку [111], оскільки в перпендикулярній йому площині (111) максимальна густина атомів. Площина (100) характеризується значно меншою густиною атомів і швидкість реакцій у напрямку [100] у 10–15 разів більша. Враховуючи ці дані, а також експериментальні результати, описані вище, можна запропонувати можливий механізм утворення шарів ПК.

Розглянемо першу стадію – зародження пор під час електрохімічного травлення кремнію. Процеси, що відбуваються на початковому етапі, ідентичні для підкладок з різною кристалографічною орієнтацією. Після прикладання до електрохімічної комірки зовнішньої напруги починається рівномірне (при відсутності дефектів на поверхні) травлення кремнію і нагромадження іонів  $\text{Si}^{2+}$  [7]. Утворення ПК у цей період відсутнє. Цей, так званий інкубаційний, період спостерігався експериментально [8]. Утворені іони  $\text{Si}^{2+}$  можуть адсорбуватися поверхнею кремнію або дифундувати в роз-

чині у вигляді комплексних іонів  $[\text{SiF}]^{2-}$  і адсорбуватися на деякій відстані від місця їх утворення. За орієнтовними розрахунками, концентрація атомів, що повторно кристалізуються з розчину за 1 с на поверхні кремнієвої підкладки, перевищує поверхневу концентрацію атомів вихідної кристалічної підкладки. У зв'язку з цим рекристалізовані з розчину атоми кремнію не мають реальної можливості рівномірно добудувати кристалічну ґратку підкладки. Більш імовірним процесом стає хаотичний розподіл вторинних атомів кремнію на поверхні підкладки, в тому числі з утворенням кластерів, складених із деякої кількості атомів вторинного кремнію. Кластери, що утворюються на поверхні кремнію, можуть знову розчинятися в електроліті. Однак, цьому процесові перешкоджає квантово-розмірне розширення їх забороненої зони, що призводить до різкого збільшення електричного опору (на декілька порядків більшого, ніж опір вихідної підкладки), що збільшує стійкість кластерів до розчинення. Таким чином, на початковому етапі травлення на поверхні кремнію утворюються статистично розподілені кластери, стійкі до розчинення. Іншими словами, на поверхні кремнію природним чином утворюється маска травлення, складена з кристалітів квантово-розмірного масштабу. На наступному етапі кремній буде розчинятися переважно в проміжках між поверхневими кластерами, тобто почнеться зародження і зростання пор углиб підкладки. На цьому етапі кінетику утворення пор буде визначати кристаліграфічна орієнтація підкладки.

Розглянемо процес утворення пор на підкладках кристалічного кремнію з орієнтацією (111). У даному випадку процес росту пор углиб кремнієвої підкладки сповільнюється тим, що напрямок [111], перпендикулярний до поверхні підкладки, відповідає найменшій швидкості реакції. У зв'язку з цим зростаючі пори вибирають напрямки, розташовані під кутом до прикладеного поля. Фронт травлення у даному випадку просувається повільно

вглиб підкладки. При цьому значна частина енергії процесу травлення витрачається на протравлювання утворених квантових ниток, що призводить до їх подрібнення і, відповідно, до збільшення кількості кластерів меншого розміру. Через це інтенсивність ФЛ зразків ПК, отриманих на підкладках з орієнтацією (111), зростає як при збільшенні часу травлення, так і при збільшенні густини анодного струму.

Зовсім інша картина формування поруватих шарів на підкладках з кристалічною орієнтацією (100). Фронт травлення кристалічного кремнію просувається вглиб підкладки значно швидше, оскільки напрямку [100], перпендикулярному поверхні підкладки, відповідає максимальна швидкість травлення. При цьому процес протравлювання міжпорових простінків обмежено тим, що він відбувається у напрямках, яким притаманна менша швидкість реакції. Водночас зі зростанням пор, продовжується рекристалізація вторинного кремнію з розчину на всій поверхні ПК, у тому числі й на внутрішній поверхні пор. Високий питомий опір міжпорових простінків і кластерів Si, адсорбованих на них, обумовлений квантово-розмірними ефектами, і призводить до підвищення стійкості стінок пор до розчинення і локалізації електрохімічного процесу на дні пор. Внаслідок цього утворюються глибокі пори з малим діаметром, дифузійні процеси в яких сповільнюються. Отже, процеси відведення продуктів реакції з виникаючих пор і надходження до них свіжого розчину сповільнені. В результаті травник виснажується, перенасичується кремнієм, що призводить до переважання процесу рекристалізації кремнію з розчину над процесом розтравлення і поглиблення пор. Подальше збільшення як тривалості травлення, так і густини анодного струму призводить до збільшення середнього діаметру кластерів кремнію, що, в свою чергу, обумовлює зменшення інтенсивності ФЛ і зміщення максимуму ФЛ в довгохвильовий бік.

Як видно з рис. 2 і 3, квантовий вихід ФЛ для поруватих шарів, отриманих на пластинах з орієнтацією (100), менший, ніж квантовий вихід шарів ПК, отриманих на підкладках з орієнтацією (111). Згідно з моделлю, запропонованою вище, в поруватих шарах на підкладках з орієнтацією (100) у процесі анодизації утворюється менша кількість кластерів, але вони більші за розміром. Ефективна поверхня свічення у цьому випадку менша і, відповідно, меншою є його інтенсивність [9].

Даний механізм підтверджується вивченням морфології досліджених у роботі шарів ПК. Так, для зразків, отриманих на підкладках з кристалографічною орієнтацією (111), система пор має складний характер і нагадує структуру коралу або губки. При цьому переважна кількість пор виявилась орієнтованою під кутом до прикладеного поля, напрямком якого у даному випадку збігається з напрямком кристалографічної орієнтації [111]. У випадку кристалографічної орієнтації підкладки (100) структура пор мала більш регулярний характер. Пори мали форму, близьку до циліндричної, і в основному були орієнтовані вздовж кубічної осі (тобто в напрямку [100]).

У роботі також досліджувався вплив концентрації HCl на фотолюмінесценцію шарів ПК, що виникають. З цією метою на підкладках з орієнтаціями (100) і (111) було виготовлено зразки з додаванням HCl у стандартний фторидний електроліт. Інтенсивність ФЛ цих зразків виявилась на два порядки більшою, ніж інтенсивність зразків, отриманих при тих самих параметрах анодизації, але без додавання HCl в електроліт. При цьому було помічено, що збільшення концентрації HCl у фторидному електроліті призводить до збільшення інтенсивності ФЛ і зсуву положення максимуму в короткохвильовий бік. Для з'ясування ролі HCl у процесі анодного електрохімічного травлення потрібні додаткові дослідження.

## Висновки

Отримано залежності інтенсивності й положення максимумів спектрів фотолюмінесценції поруватих шарів кремнію від часу і густини анодного струму. Показано, що для обох кристалографічних орієнтацій, варіюючи тривалість анодизації і густину анодного струму, можна змінювати в достатньо широких межах як положення максимумів спектрів фотолюмінесценції шарів ПК, так і її квантовий вихід. На основі оригінальної методики оцінено розміри нанокластерів кремнію в досліджених шарах поруватого кремнію. Для зразків, отриманих на підкладках з різною кристалографічною орієнтацією, розміри утворених кластерів по-різному залежать від умов травлення. Запропоновано модель, що пояснює зазначені відмінності. Встановлено, що в шарах, отриманих на підкладках з орієнтацією (100), відбувається збільшення розмірів кластерів при збільшенні як густини анодного струму, так і часу травлення. Це пояснюється більшою швидкістю просування фронту травлення у напрямку поля і рекристалізацією кремнію з перенасиченого розчину в збідненому травнику. В зразках з кристалічною орієнтацією (111) при збільшенні густини анодного струму і часу травлення розмір кластерів зменшується у результаті розтравлювання вже утворених кластерів і квантових ниток, що призводить до збільшення площі люмінесцюючої поверхні і, відповідно, росту інтенсивності ФЛ. До цього призводить менша швидкість просування фронту травлення і, відповідно, краща ротація невиснаженого травника. Додавання соляної кислоти в спиртовий розчин плавикової кислоти призводить до значного збільшення інтенсивності ФЛ зразків ПК, отриманих на підкладках обох орієнтацій порівняно зі зразками, отриманими на тих самих підкладках, але без додавання HCl.

Результати роботи можуть бути використані для оптимізації режимів електрохімічного травлення з метою отримання шарів поруватого кремнію з заданими параметрами.

### Література

1. L.T.Canham, Appl. Phys. Let., 57, 1046 (1990).
2. R.L.Smith, S.D.Collins, J. Appl. Phys., 71, R1 (1992).
3. P.M.M.Bressers, J.W.J.Knaper, E.A. Meulenkamp, J.J.Kelly, Appl. Phys. Let. 61, 108 (1992).
4. P.C.Searson, S.M.Prokes, O.J.Clemocki, J. Electrochem. Soc. 140, 3327 (1993).
5. A.G.Gullis, L.T.Canham, P.D.J.Carlott, J. Appl. Phys. 82, 909 (1997).
6. X.S.Chen, J.J.Zhao, G.G.Wang et. al., Phys. Let. A 212, 285 (1996).
7. J.Eddowes, J. Electroanal. Chem. 280, 297 (1990).
8. D.Brumhead, L.T.Canham, P.M.Seekings, P.J.Tuflon, Electrochem. Acta 38, 191 (1993).
9. Y.Kanemitsu, Phys. Rev. B 49, 16845 (1994).

## INCREASE OF PHOTOLUMINESCENCE QUANTUM EFFICIENCY OF POROUS SILICON LAYERS BY OPTIMIZATION OF ANODIZATION PARAMETERS

**D.F.Timokhov**

Mechnikov Odesa National University,  
Dvoryanska St. 2, Odesa, 65026,  
e-mail: Timokhov\_D\_F\_UA@rambler.ru

The possible ways of increase of photoluminescence quantum efficiency of layers of porous silicon are investigated. The influence of anodization parameters on the photoluminescent properties of porous silicon layers obtained on silicon substrates with various crystallographic orientation is investigated. The model explaining the influence of the substrate crystallographic orientation on the photoluminescent properties of the porous silicon layers formed under anodization is proposed. The substantial growth of the photoluminescence quantum efficiency of porous silicon is observed under addition of HCl to the electrolyte.