

Твердотільна електроніка

УДК 621.383

DOI: [10.20535/2523-4455.2017.22.6.42663](https://doi.org/10.20535/2523-4455.2017.22.6.42663)

Особливості фотолюмінесценції та спектрів пропускання тонких шарів пористого кремнію на діелектричних основах

Душейко М. Г., ORCID [0000-0003-3476-4220](https://orcid.org/0000-0003-3476-4220)e-mail mgd61@ukr.netКольцов Г. С., ORCID [0000-0002-8341-4158](https://orcid.org/0000-0002-8341-4158)e-mail hkoltsov@gmail.comОбухова Т. Ю., к.т.н., ORCID [0000-0001-6415-4461](https://orcid.org/0000-0001-6415-4461)e-mail t.y.obukhova@gmail.com

Кафедра Мікроелектроніки ФЕЛ

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» kpi.ua

Київ, Україна

Реферат—В роботі проведено дослідження спектрів пропускання і фотолюмінісценції шарів пористого кремнію отриманих хімічним травленням з тонких плівок кремнію на основах з полі кору та сапфіру. Показано що характер спектру поглинання таких структур залежить як від умов отримання плівок кремнію так і від матеріалу основи. В результаті дослідження спектрів фотолюмінісценції що збуджувалась УФ-випромінюванням (285 нм) показано, що окрім характерних для пористого кремнію піків в області 600-700 нм в тонких шарах пористого кремнію спостерігаються піки в короткохвильовій області.

Бібл. 13, рис. 8.

Ключові слова — пористий кремній; фотолюмінесценція; хімічне травлення; спектр; тонкі плівки.

I. ВСТУП

Пористий кремній був відкритий у 1956 році А. Уліром [1] як випадковий результат при дослідженні електрохімічного полірування кремнію в водних розчинах плавикової кислоти HF. Після цього, довгий час, пористий кремній розглядався виключно як цікавий лабораторний феномен, хоч і привертая увагу дослідників оскільки механізм його формування був незрозумілим. З відкриттям у 1991 році Л. Кенхемом [2] фотолюмінісценції пористого кремнію почалося глибоке дослідження як властивостей, так і методів отримання та механізмів формування пористого кремнію.

Пористий кремній наразі активно використовується в електроніці та сенсоріці, як антивідбиваюче покриття для фотоелементів, матеріал для виготовлення світлодіодів, чутливе покриття для УФ-датчиків та різноманітних сенсорів [3], [4].

Проте дослідження пористих шарів не припиняється, оскільки відкритими залишаються багато питань щодо їх структури, оптичних та електрофізичних властивостей. Одним з факторів, які ускладнюють дослідження пористого кремнію є складність його відділення від об'єму кристалічного кремнію.

Тому, актуальним стає дослідження можливості створення пористих шарів з тонких плівок кремнію нанесених на діелектричні основи. Такі структури дозволяють виокремити властивості, які притаманні саме пористим шарам, уникаючи впливу гетеропереходу пористий кремній/кристалічний кремній та кремнієвої основи.

Метою даної роботи було дослідження оптичних властивостей тонких пористих шарів на діелектрику та встановлення взаємозв'язку між властивостями, морфологією та методом отримання шару.

II. ПІДГОТОВКА ЗРАЗКІВ

Отримання пористого шару на діелектричних основах проходилося у два етапи.

На першому етапі тонкі плівки (200-300 нм) кремнію отримувались шляхом магнетронного та іонного розпилення на підкладки з полікору та сапфіру. Додатково проводилось відпалювання деяких плівок в потоці азоту при температурі 850°C для їх перекристалізації.



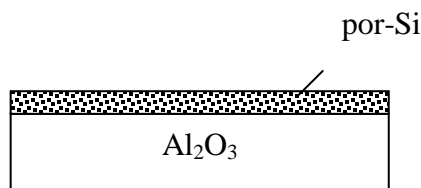


Рис. 1 Досліджувана структура

На другому етапі кремнієва плівка перетворювалась на пористий кремній шляхом хімічного травлення протягом 5-30 с в розчині плавикової кислоти та нітриду натрію.

В результаті була отримана структура, яка складалася з тонкого шару пористого кремнію на діелектричній основі (рис. 1).

А. Магнетронне напилення

Принцип магнетронного розпилення заснований на утворенні розряду на поверхні катода в результаті зіткнення електронів з молекулами газу (частіше за все аргон). Позитивні іони, які утворюються в розряді, прискорюються в напрямку катода, бомбардують його поверхню, вибиваючи з неї частки матеріалу. Важкий іон аргону розганяючись в електричному полі вибиває атом матеріалу, який осаджується на поверхню підкладки, утворюючи плівку. Для ефектної іонізації аргону мішень розміщують на магніті. В результаті електрони, що обертаються навколо магнітних силових ліній локалізуються у просторі і багаторазово зіштовхуються з атомами аргону, перетворюючи їх на іони.

Параметри магнетронного напилювання (МН):

- Струм променя – 0.11 А;
- Прискорююча напруга – 12 кВ;
- Температура підкладки - 300° С;
- Час напилення – 2 години.

В. Іонно-променевоє напилення

Іонно-променевоє технологія полягає в осадженні тонких плівок за допомогою пучка позитивно заряджених іонів в умовах глибокого вакууму. Іонний пучок розпиляє мішень, розташовану так, щоб розпилений матеріал осідав на потрібну основу. Властивості отриманих плівок будуть залежати від властивостей мішені, від параметрів іонного пучка та від взаємного розташування іонів, мішені та основи.

Параметри іонно-променевого напилення (ІПН) в атмосфері аргону:

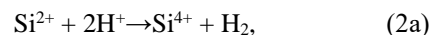
- Початковий вакуум - $5 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст;
- Робочий тиск - $3 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст;
- Струм променя – 50 мА;
- Прискорююча напруга – 5 кВ;
- Температура підкладки - 350° С;
- Час напилення – 30 хвилин.

С. Механізм утворення пористого кремнію

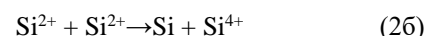
На думку Канхема [2] основними є дві реакції, що протікають послідовно. Перша з них безпосередньо пов'язана з переносом заряду через міжфазну межу кремній/розчин і протікає за участю дірок h^+ . В іонній формі ця реакція може бути записана як:



Утворені при цьому іони Si^{2+} нестійкі. Тому, надалі вони або окислюються, наприклад, іонами водню:



або беруть участь у реакції диспропорціонування за схемою:



В результаті утворюється вторинний атомарний кремній у кількості, рівній половині іонів кремнію, що беруть участь у цій реакції, а друга його половина зв'язується присутніми у розчині іонами F^- утворюючи міцні комплексні іони $[\text{SiF}_6]^{2-}$ і в такому вигляді переходить у розчин [5]:

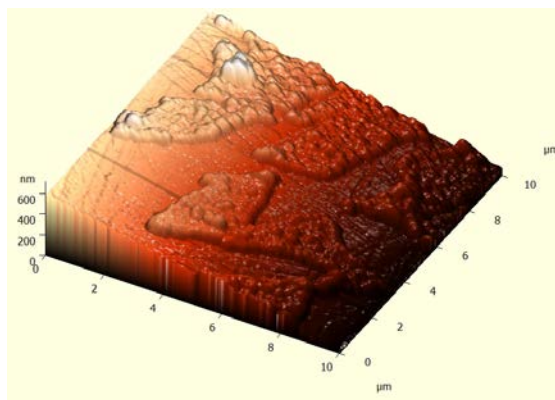
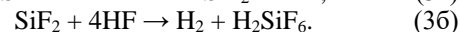


Рис. 2 АСМ-зображення тонких шарів пористого кремнію на полікорі [9]

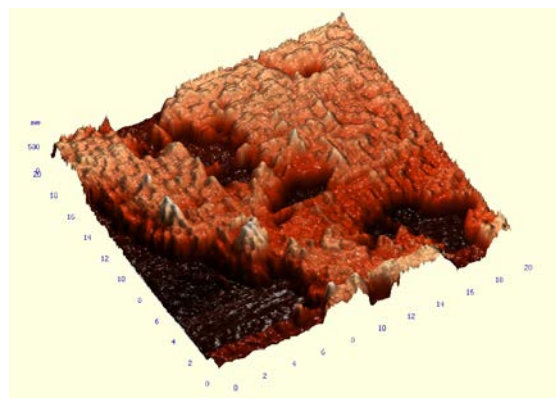


Рис. 3 АСМ-зображення тонких шарів пористого кремнію на сапфірі [9]



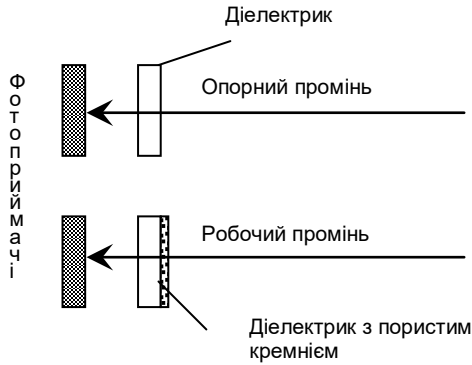
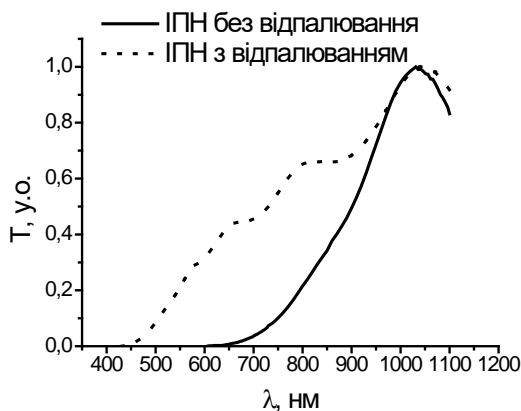


Рис. 4 Схема дослідження спектрів пропускання

Реально обидві вторинні реакції (2а) та (2б) протікають паралельно. Частка кожної з них визначається конкретними умовами експерименту [6]. Іони Si^{2+} , що утворилися в результаті реакції (1), можуть адсорбуватися поверхнею кремнію в місцях їх утворення або дифундувати у розчин у вигляді комплексних іонів $[\text{SiF}_6]^{2-}$ і адсорбуватися на поверхні кремнію на деякій відстані від місця утворення.

Вторинні нейтральні атоми кремнію, що утворюються по реакції (2б), також спочатку адсорбуються поверхнею кремнієвої основи. Внаслідок цього на поверхні кремнію утворюються своєрідні початкові дефекти – «зайві» поверхневі атоми кремнію. Концентрація атомів, що повторно кристалізуються протягом однієї секунди на поверхні кремнієвої основи, співрозмірна або перевищує поверхневу концентрацію основної ґратки. За цих умов, утворені атоми кремнію, не мають реальної можливості рівномірно добувати кристалічну поверхневу ґратку вихідного кремнію. Більш ймовірним стає хаотичний розподіл вторинних атомів кремнію по поверхні основи, у тому числі з утворенням агрегатів, що складаються

Рис. 5 Спектри пропускання тонких шарів пористого кремнію (15 с травлення) на сапфірі (T – коефіцієнт пропускання, λ – довжина хвилі)

з кількох атомів вторинного кремнію. Ці утворення можуть знову розчинитися відповідно до реакції (1). Проте, в результаті квантово-розмірного розширення забороненої зони в агрегатах, «діркам» необхідна додаткова енергія для того, щоб перейти у пористий шар. Таким чином, якщо різниця між шириною забороненої зони у пористому і об'ємному кремнії E_v буде більшою за енергію «дірок», більш енергетично ймовірним буде безпосередній перехід «дірки» в травник, а пориста структура стає хімічно стійкою [7], [8].

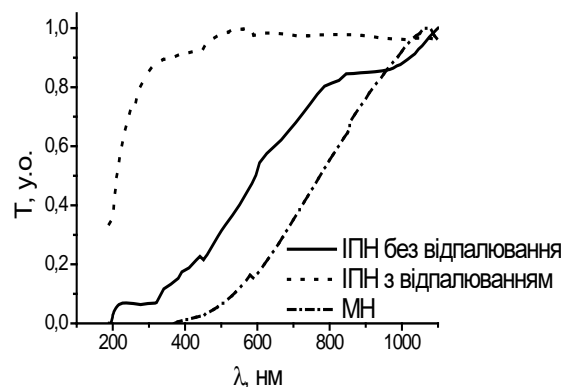
III. МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ПОРИСТИХ ШАРІВ

За результатами атомно-силової мікроскопії (АСМ) поверхні зразків пористого кремнію на сапфірі та полікорі, яка була виконана за допомогою мікроскопу Solver PRO-M, було показано, що шари мають різну кристалічну орієнтацію [9]. На зразках на полікорі помітні характерні для орієнтації (111) трикутники (рис. 2), тоді як зразки на сапфірі не демонструють явних кристалографічних фігур (рис. 3).

Таким чином, можна припустити, що вихідні шари кремнію були близькими до монокристалічних і повторюють кристалічну орієнтацію основи. Кристалічна орієнтація кремнію в свою чергу суттєво впливає на швидкість росту, напрямок та морфологічні особливості пористого шару [10], що відображається і на оптичних властивостях.

IV. СПЕКТРИ ПРОПУСКАННЯ ПОРИСТИХ ШАРІВ

Для дослідження спектрів пропускання пористих шарів був використаний двошпроменевий спектрофотометр Unico 4802. Для виключення впливу діелектричної основи опорний промінь пропускався через зразок діелектрика без пористого шару (рис. 4) Таким чином отримані спектри відображають пропускання саме шару пористого кремнію.

Рис. 6 Спектри пропускання тонких шарів пористого кремнію (15 с травлення) на полікорі (T – коефіцієнт пропускання, λ – довжина хвилі)

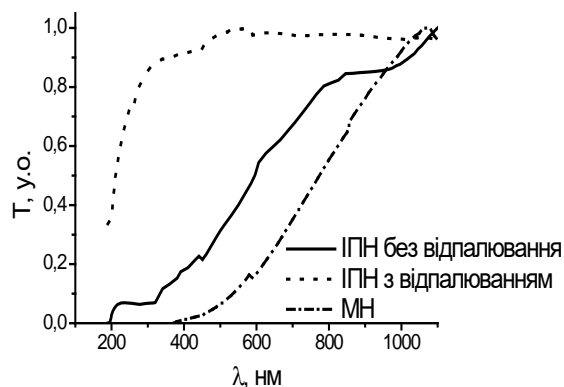


Рис. 7 Спектри пропускання тонких шарів пористого кремнію на сапфірі (T – коефіцієнт пропускання, λ – довжина хвилі)

Спектри пропускання пористих шарів помітно залежать як від основи, так і від методу отримання вихідної плівки кремнію (рис. 5 та рис. 6).

За результатами дослідження показано, що відпалювання плівок вихідного кремнію кардинально змінює характер спектру пропускання, отриманих з цих плівок пористих шарів, хоча зміна спектрів вихідного кремнію не є такою різною (рис. 7). Це можна пояснити значним впливом кристалографічної структури вихідного кремнію на швидкість та напрям росту пористих шарів [11].

Таким чином, змінюючи умови отримання тонкого шару кремнію, можливо керувати оптичними властивостями пористого кремнію [12]. Особливу цікавість викликає практично повне інвертування спектру пропускання при відпалюванні шарів, отриманих методом іонно-променевого напilenня (рис. 7).

V. СПЕКТРИ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Існує щонайменше чотири моделі, які пояснюють виникнення фотолюмiнесценції у пористому шарі, проте жодна з них досі не отримала остаточного підтвердження.

- Квантово-розмірна модель [2] пов'язує процеси генерації носіїв і їх випромінювальні рекомбінації з кремнієвими кристалітами. Збільшення ймовірності випромінювальної рекомбінації згідно цієї моделі пов'язане зі зменшенням розмірів кремнієвих кристалітів до, щонайменше, 4,9 нм. За таких умов екситони просторово обмежені в кристалітах, що призводить до виникнення квантово-розмірних ефектів.
- Суперпозиційна модель [13] передбачає, що смуга фотолюмiнесценції складається з двох компонент, одна з яких (високоенергетична) обумовлена рекомбінацією екситонів в кремнієвих нанокластерах, а друга (низькоенергетична) – рекомбінацією носіїв через поверхневі дефекти.

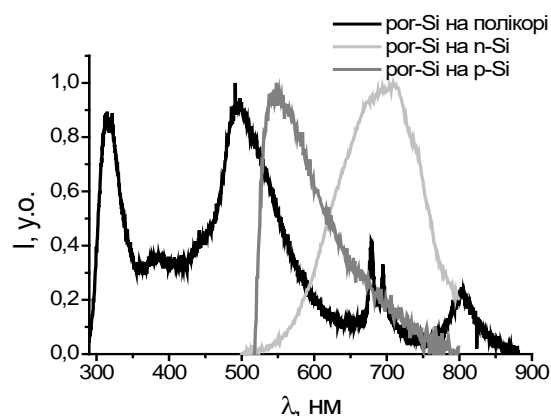


Рис. 8 Спектри люмінесценції шарів кремнію на полікорі та кристалічному кремнії, збуджує випромінювання 285 нм. (I – інтенсивність люмінесценції, λ – довжина хвилі)

- Енергетична модель [5] пов'язує фотолюмiнесценцію з електронною енергетичною структурою та переходами між рівнями локалізації електронів. Відмінності в електронній поведінці між об'ємними і нанорозмірними напівпровідниками пов'язані з різницею у щільності електронних станів $g(E)$.
- Оксидна модель [7] пояснює походження фотолюмiнесценції наявністю оксидних пасок, особливо на переході кремній-оксид кремнію.

Отримані в цій роботі результати підтверджують основні положення перших трьох моделей, зокрема щодо зв'язку фотолюмiнесценції з розмірами нанокристалітів. Особливо помітно підтверджується теорія про наявність декількох смуг фотолюмiнесценції, які у випадку структур пористий кремній/кремній накладаються, а у випадку відокремленого шару пористого кремнію чітко розділені (рис. 8)

Спектр УФ-фотолюмiнесценції шару пористого кремнію на полікорі помітно відрізняється від спектру пористого кремнію, отриманого на кристалічному кремнії. Окрім типових для пористого кремнію піків в області 600-700 нм [6] відмічаються піки також у більш короткохвильовій області (рис. 6). Також помітною є тенденція зсуву основного піку у короткохвильову область в залежності від легування та кристалічної структури основи — близько 700 нм на основах n-типу (найбільші розміри кристалітів [11]), близько 600 нм на основах p-типу (менші розміри кристалітів) і 500 нм при травленні полікристалічного шару.

ВИСНОВКИ

В роботі були досліджені морфологічні та оптичні властивості шарів пористого кремнію, отриманих на діелектричних основах з тонких плівок полікристалічного кремнію. Дослідження таких структур дозволяє виключити вплив кремнієвої основи на властивості пористого шару.

Було показано, що морфологія та, як наслідок, оптичні властивості шарів пористого кремнію залежать від методу отримання вихідних плівок кремнію. Основний вплив визначається ступенем кристалічності вихідної плівки та її орієнтацією. Зокрема відпалювання вихідних шарів кремнію, отриманих іонно-променевим напиленням на сапфірі, помітно змінює, а в деяких випадках інвертує спектр пропускання пористих шарів.

Сpektри пропускання пористих шарів мають ряд особливостей порівняно з плівками полікристалічного кремнію, серед них збільшення пропускання в інфрачервоній та ультрафіолетовій області.

Спектр люмінесценції тонких шарів пористого кремнію на діелектрику помітно відрізняється від типових спектрів люмінесценції пористого кремнію на кремнії за наступними параметрами

- наявність декількох смуг фотолюмінесценції, зокрема в короткохвильовій області
- зсув основної смуги до 500 нм.

Найімовірніше це відбувається за рахунок утворення в тонкому шарі кристалітів іншого розміру та форми, ніж при травленні об'ємного кремнію.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

- [1] A. Uhler, "Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon," *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 35, no. 2, pp. 333–347, 1956. DOI: [10.1002/j.1538-7305.1956.tb02385.x](https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1956.tb02385.x)
- [2] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 10, pp. 1046–1048, 1990. DOI: [10.1063/1.103561](https://doi.org/10.1063/1.103561)
- [3] V. A. Skryshevsky, "Basics of MIS-type gas sensors with thin nanoporous silicon," in *2014 IEEE 34th International Scientific Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 2014, pp. 78–82. DOI: [10.1109/ELNANO.2014.6873967](https://doi.org/10.1109/ELNANO.2014.6873967)
- [4] T. Obukhova, "Porous silicon formation on solar cells surface," in *2013 IEEE XXXIII International Scientific Conference Electronics*. Надійшла до редакції 17 травня 2015 р.

and Nanotechnology (ELNANO), 2013, pp. 104–106.

DOI: [10.1109/ELNANO.2013.6551993](https://doi.org/10.1109/ELNANO.2013.6551993)

- [5] P. Kumar, P. Lemmens, M. Ghosh, F. Ludwig, and M. Schilling, "Effect of HF Concentration on Physical and Electronic Properties of Electrochemically Formed Nanoporous Silicon," *J. Nanomater.*, vol. 2009, pp. 1–7, 2009. DOI: [10.1016/j.addr.2008.03.017](https://doi.org/10.1016/j.addr.2008.03.017)
- [6] E. ANGLIN, L. CHENG, W. FREEMAN, and M. SAILOR, "Porous silicon in drug delivery devices and materials," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 60, no. 11, pp. 1266–1277, 2008.
- [7] Y. Zhang *et al.*, "Stable ultraviolet photoluminescence emission in n-type porous silicon," *J. Lumin.*, vol. 130, no. 6, pp. 1005–1010, 2010. DOI: [10.1016/j.jlumin.2010.01.015](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.01.015)
- [8] D. N. Goryachev, L. V. Belyakov, and O. M. Sreseli, "O mekhanizme obrazovaniia poristoho kremniia [On the mechanism of formation of porous silicon]," *Fiz. i Teh. Poluprovodn.*, vol. 34, no. 9, pp. 1130–1134, 2000. URL: <http://journals.ioffe.ru/articles/37249>
- [9] T. Obukhova, M. Dusheiko, and T. Borodinova, "Porous silicon thin films with metallic nanoparticles on insulator substrates," in *2015 IEEE 35th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 2015, pp. 135–137. DOI: [10.1109/ELNANO.2015.7146853](https://doi.org/10.1109/ELNANO.2015.7146853)
- [10] R. P. Chin, Y. R. Shen, and V. Petrova-Koch, "Photoluminescence from Porous Silicon by Infrared Multiphoton Excitation," *Science (80-.)*, vol. 270, no. 5237, pp. 776–778, 1995. DOI: [10.1126/science.270.5237.776](https://doi.org/10.1126/science.270.5237.776)
- [11] M. Guendouz, P. Joubert, and M. Sarret, "Effect of crystallographic directions on porous silicon formation on patterned substrates," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 69–70, pp. 43–47, 2000. DOI: [10.1016/S0921-5107\(99\)00263-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00263-9)
- [12] T. Y. Bilyk, "Fotoluministsentsiia shariv porystoho kremniiu otrymano ho khimichnym sposobom [Photoluminescence of layers of porous silicon obtained by the chemical method]," *Electron. Commun. Them. Issue "Electronics Nanotechnology"*, vol. 16, no. 4, pp. 45–47, 2011.
- [13] N. E. Korsunskaya, T. R. Stara, L. Y. Homenkova, E. V. Svezhentsova, N. N. Melnichenko, and F. F. Sizov, "Priroda izlucheniya poristogo kremniya, poluchennogo himicheskim travleniem [The nature of the radiation of porous silicon obtained by chemical etching]," *Fiz. i Teh. Poluprovodn.*, vol. 44, no. 1, pp. 82–86, 2010. URL: <http://journals.ioffe.ru/articles/7030>

УДК 621.383

Особенности фотолюминесценции и спектров пропускания тонких слоев пористого кремния на диэлектрических подложках

Душейко М. Г., ORCID [0000-0003-3476-4220](https://orcid.org/0000-0003-3476-4220)

e-mail mgd61@ukr.net

Кольцов Г. С., ORCID [0000-0002-8341-4158](https://orcid.org/0000-0002-8341-4158)

e-mail hkoltsov@gmail.com

Обухова Т. Ю., к.т.н., ORCID [0000-0001-6415-4461](https://orcid.org/0000-0001-6415-4461)

e-mail t.v.obukhova@gmail.com



Кафедра микроэлектроники ФЭЛ
Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» kpi.ua
Киев, Украина

Реферат—В работе проведено исследование спектров пропускания и фотолюминесценции слоев пористого кремния полученных химическим травлением из тонких пленок кремния на подкладках из поликора и сапфира. Показано, что характер спектра пропускания таких структур зависит как от условия получения пленок кремния, так и от материала подкладки. По результатам исследования спектров фотолюминесценции возбужденной УФ-излучением (285 нм) показано, что кроме характерных для пористого кремния пиков в области 600-700 нм в тонких слоях пористого кремния наблюдаются пики в коротковолновой области.

Библ. 13, рис. 8.

Ключевые слова — пористый кремний; фотолюминесценция; химическое травление; спектр; тонкие пленки.

UDC 621.383

Features of photoluminescence and transmission spectra of thin film porous silicon layers on insulator substrates

M. H. Dusheiko, ORCID [0000-0003-3476-4220](https://orcid.org/0000-0003-3476-4220)

e-mail mgd61@ukr.net

H. S. Koltsov, ORCID [0000-0002-8341-4158](https://orcid.org/0000-0002-8341-4158)

e-mail hkoltsov@gmail.com

T. Yu. Obukhova, PhD, ORCID [0000-0001-6415-4461](https://orcid.org/0000-0001-6415-4461)

e-mail t.y.obukhova@gmail.com

Microelectronic department FEL

National technical university of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv polytechnic institute" kpi.ua

Kyiv, Ukraine

Abstract—In the paper thin film porous silicon layers on insulator substrates were investigated. Silicon thin film (200-300 nm) was formed by ion-beam and sputter deposition on sapphire and polycorundum. Than porous silicon was formed by chemical etching in mixture of hydrofluoric acid and sodium nitride. Some of samples were annealed in nitrogen atmosphere at 850 C before porous silicon formation.

According to AFM investigation surfaces of porous silicon on polycorundum and sapphire demonstrate different crystallographic orientation. On polycorundum typical for (111) orientation triangles can be seen but on sapphire there are no marked crystallographic figures. So it can be assumed that initial silicon layers were approximately crystalline and replicate substrate orientation. In the other hand silicon crystalline orientation significantly affect porous silicon layer properties including optical properties.

Transmission spectra of thin porous layers is shifted to shortwave region in comparison with initial silicon film spectra. In some spectra non-typical increase of transmission in UV and IR region is observed possibly due to photoluminescence.

High temperature annealing prior to porous silicon formation drastically changes transmission spectra of resulting porous silicon layer despite silicon film transmission spectra did not change significantly. This can be explained by influence of initial crystal structure on velocity and direction of porous silicon formation. By this way it is possible to control optical properties of porous layers. Special interest should be taken to effect of transmission spectra inversion for samples obtained by ion-beam deposition.

Photoluminescence of porous silicon thin layer was excited by ultra-violet light (285 nm) and signally differs from photoluminescence of porous silicon on bulk silicon. Beside typical for bulk porous silicon peaks at 600-700 nm also few peaks in green and blue region are observed. In the same time main peak is shifted to shortwave region (500 nm) compared to 600-700 nm.

Photoluminescence spectra of porous silicon on insulator confirm most popular theories of porous silicon photoluminescence mechanism in particular correlation of photoluminescence with size of nanocrystallites. Also theory of superposition of few photoluminescence bands is proven because for stand alone porous layers these bands are separated.

Ref. 13, fig. 8.

Keywords — porous silicon, photoluminescence, chemical etching, spectrum, thin films.

