

## Особенности структурных и оптических свойств пористого кремния, полученного в $p^+$ -эпитаксиальном слое на $n$ -Si(111)

© А.С. Леншин,<sup>1</sup> В.М. Кашкаров,<sup>1</sup> Д.А. Минаков,<sup>1</sup> Б.Л. Агапов,<sup>1</sup> Э.П. Домашевская,<sup>1</sup> В.В. Ратников,<sup>2</sup> Л.М. Сорокин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет,  
394006 Воронеж, Россия

e-mail: lenshinas@phys.vsu.ru

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 14 мая 2012 г.)

Методами растровой электронной микроскопии и многокristальной рентгеновской дифракции исследованы особенности структурных и оптических свойств пористого кремния, полученного анодным травлением пластины  $n$ -Si(111) с  $p^+$ -гомоэпитаксиальным слоем на одной из сторон. Найдено существенное отличие микроструктуры с обеих сторон образца. При старении в течение 4.5 месяцев наблюдался дрейф дифракционного пика  $\text{por-Si}$  от пика подложки на  $\delta\theta = -42''$  и  $-450''$  для  $n$ -Si и  $p^+$ -Si пористых слоев соответственно. Полоса фотолюминесценции, полученная от  $p^+$ -слоя образца, в 2 раза уже полосы ФЛ от  $n$ -слоя при практически одинаковой интенсивности и сдвинута в сторону меньших длин волн (больших энергий) на 0.4 eV.

### Введение

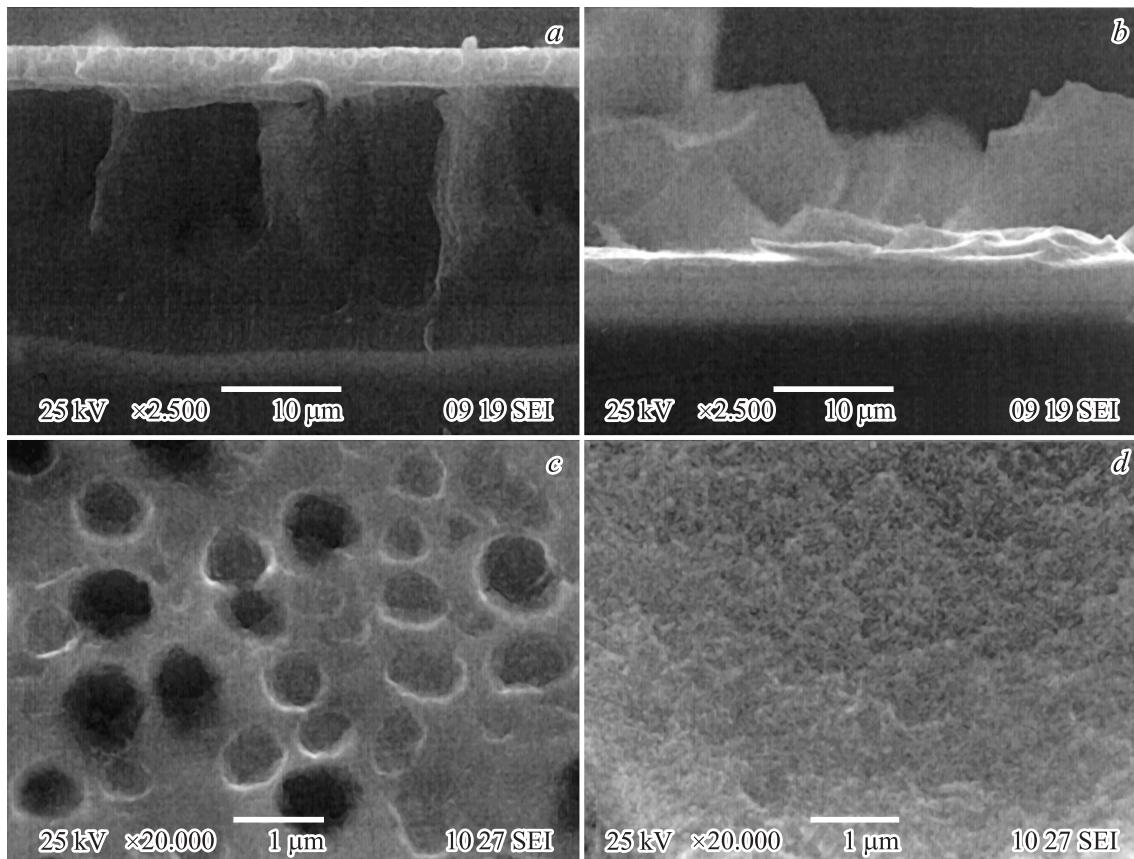
Пористый кремний ( $\text{por-Si}$ ) обладает уникальным свойством — достаточно интенсивной фотолюминесценцией в видимой области спектра [1]. Это свойство обусловлено квантовыми эффектами, связанными с наличием в пористом слое кристаллов кремния нанометрового размера. Размер пор и размер кремниевых кристаллитов в  $\text{por-Si}$  может меняться в достаточно широких пределах, от нескольких до сотен нанометров. Такой разброс в размерах фрагментов структуры  $\text{por-Si}$  характеризуется наличием весьма широкой полосы фотолюминесценции ( $\sim 200$  nm) для этого материала. Точный контроль размеров кристаллитов кремния в пористом слое является достаточно сложной технологической задачей. Процессы естественной деградации  $\text{por-Si}$ , связанные с влиянием окружающей атмосферы, также трудно контролировать. Следовательно, необходим поиск альтернативных способов управления параметрами  $\text{por-Si}$  для уменьшения ширины полосы люминесценции и стабилизации параметров во времени [2].

Эту проблему можно решить с использованием того же самого материала —  $\text{por-Si}$ , получая интерференционные зеркала или многослойные оптические фильтры на его основе. При правильном подборе толщины и коэффициента преломления отдельного слоя можно получать отражающие слои с коэффициентом эффективности, близким к 100% [3].

Известны 2 подхода к формированию многослойных структур на основе пористого кремния, связанные по сути с изменением пористости в различных слоях. В первом подходе используется изменение плотности тока в процессе травления при достижении определенной толщины пористого слоя [4]. Второй подход основан на

изменении степени легирования подложки с глубиной. В связи с этим изучение характеристик многослойных структур на основе пористого кремния, полученного на кремниевой пластине с  $n$ -типом легирования и нанесенным на ее поверхность  $p^+$ -эпитаксиальным слоем, является актуальной научной и технологической задачей. С помощью подобных структур возможно получение оптических волноводов и полостей с узкой диаграммой направленности оптического излучения [3]. В настоящей работе авторы излагают результаты исследования методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), двухкристалльной (ДРД) и трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии (ТРД) микроструктуры макропористого  $\text{por-Si}$ , полученного двусторонним анодным травлением пластин  $n$ - $c$ -Si(111) с гомоэпитаксиальным слоем  $p^+$ , т.е. пористых структур  $p^+$ - $\text{por-Si}/n$ - $\text{por-Si}$  (с одной гомоэпитаксиального слоя) и  $n$ - $\text{por-Si}(2)/n$ - $c$ -Si (с обратной стороны).

Образцы пористого кремния были получены электрохимическим травлением в режиме постоянного тока пластины монокристаллического кремния  $n$ -типа (КЭФ (111)) с гомоэпитаксиальным слоем  $p^+$ -Si толщиной 1.5  $\mu\text{m}$ . Травление осуществлялось в ячейке электрохимического травления, изготовленной из фторопласта. Пластина закреплялась в ячейке в помощью металлического зажима и погружалась в раствор электролита на необходимую глубину. Анодное травление проводилось в 40%-ном растворе плавиковой кислоты в изопропиловом спирте с добавлением 10%-ного раствора перекиси водорода в соотношении 2:2:1. Травление проходило в гальваностатическом режиме при плотности тока  $\sim 50$  mA/cm<sup>2</sup> в течение 20 min. Вследствие  $U$ -образной конструкции электрода пластина кремния протравливалась одновременно в двух сторон. Суммарная площадь



**Рис. 1.** РЭМ-изображения скола (*a, b*) и поверхности (*c, d*) образца со стороны гомоэпитаксиального  $p^+$ -слоя (слева) и с обратной стороны пластины Si(111)  $n$ -типа проводимости (справа).

поверхности пластины, погруженной в электролит, составляла порядка  $2\text{ cm}^2$ . В результате были получены структуры  $p^+$ -por-Si/ $n$ -por-Si/ $c$ -Si/ $n$ -por-Si(2) (рис. 1, *d*).

Непосредственно после травления образцы por-Si промывались в дистиллированной воде, а затем в изопропиловом спирте для удаления из пор остатков электролита. Изображения скола в обеих поверхностях пластины после травления получались в помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6380 LV. О присутствии макронапряжений судили по измерениям на двухкристальном рентгеновском дифрактометре макроизгиба образца. Кривые дифракции на ДРД измерялись в интегральном режиме и широко открытым счетчиком. В трехкристальной схеме (ТРД) дифракция измерялась в двух направлениях: вдоль дифракционного вектора и по нормали к нему ( $(\theta - 2\theta)$ - и  $\theta$ -моды сканирования соответственно). Измерения проводились на  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении для симметричного брегговского отражения (111).

Спектр фотолюминесценции (ФЛ) многослойного пористого кремния измеряли с использованием экспериментальной установки, созданной на базе волоконно-оптического спектрометра USB4000-VIS-NIR (350–1000 nm) фирмы OceanOptics. В качестве источника возбуждения ФЛ использовался светоизлучающий

диод фирмы HP Lightning, максимум длины волны излучения которого составлял 375 nm. Глубина возбуждения ФЛ при данном режиме работы была значительно меньше  $1\ \mu\text{m}$ . Спектры ФЛ получены с  $p^+$ -слоя и с обратной стороны пластины ( $n$ -слой) после выдержки на воздухе 4.5 месяца.

## Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения скола (рис. 1, *a, b*) и поверхности (рис. 1, *c, d*) образца со стороны эпитаксиального  $p^+$ -слоя (рис. 1, *a, c*) и с обратной стороны образца (рис. 1, *b, d*). На поверхности образца со стороны  $p^+$ -слоя наблюдаются крупные поры диаметром до 500 nm. После электрохимического травления  $p^+$ -слой в разрезе представляет собой пористую структуру с „каплеобразными“ не перекрывающимися порами 500–700 nm в диаметре на расстоянии приблизительно 500 nm друг от друга. Следует отметить и тот факт, что крупные поры в  $p^+$ -слое в большинстве не достигают границы  $p$ – $n$ -перехода.

На РЭМ-изображениях сколов образца со стороны  $p^+$ -слоя четко наблюдаются 2 пористых слоя с раз-

личным размером упорядоченных вертикальных пор и граница раздела между ними. Толщина слоев составляет  $\sim 2 \mu\text{m}$  для  $p^+$ -слоя и  $\sim 20 \mu\text{m}$  для расположенного под ним слоя  $n\text{-por-Si}(1)$ . С обратной стороны подложки наблюдается сильное разрушение поверхности пористого слоя, отсутствие квазипериодически расположенных крупных пор, однако средняя толщина слоя  $n\text{-por-Si}(2)$  составляет также  $\sim 20 \mu\text{m}$ . Таким образом, после электрохимического травления  $p^+$ -слоя в разрезе представляет собой пористую структуру с „каплеобразными“ неперекрывающимися порами  $500\text{--}700 \text{ nm}$  в диаметре на расстоянии около  $500 \text{ nm}$  друг от друга (рис. 1, *a, c*).

Вероятно, что из-за меньшего сопротивления и большей дефектности  $p^+$ -слоя по сравнению с  $n$ -слоем в  $p^+\text{-por-Si}/n\text{-por-Si}$  скорость процесса электрохимического травления в  $p^+$ - и  $n$ -слоях оказывается различной, что приводит к появлению механических напряжений на границе  $p^+ - n$ -перехода. В результате на границе между пористым слоем и подложкой может происходить частичное расслоение структуры и образование регулярных микрометровых пор (каверн) в  $n$ -слое под слоем  $p^+$ .

В  $n$ -слое, расположенном непосредственно под верхним  $p^+$ , образуется система вертикальных пор диаметром до  $5 \mu\text{m}$  (рис. 1, *a*) и глубиной  $\sim 15 \mu\text{m}$ , разделенных массивами кремния размером  $5\text{--}7 \mu\text{m}$ , в которых при большом увеличении наблюдается система частично перекрывающихся нанопор с диаметром  $30\text{--}70 \text{ nm}$ , что также говорит о продолжении электрохимического травления во втором слое.

Исследование механических напряжений пластин с  $\text{por-Si}$  проводилось сразу после травления и сушки, а затем спустя неделю и 4.5 месяца. Во всех случаях образец оставался плоским, хотя уже через несколько часов после получения наблюдалось растрескивание и частичное отслаивание фрагментов  $\text{por-Si}$ , особенно со стороны  $n\text{-Si}$ -подложки. Очевидно, что сохранение плоской макроформы образца связано с одновременным травлением обеих поверхностей и симметрией напряжений, возникающих из-за присутствия пористых слоев на его поверхности. Ранее нами наблюдались сильные изгибы образцов, полученных при одностороннем анодном травлении для микропористого  $\text{por-Si}$  [5]. Для макропористого кремния сильные напряжения возникают при его термическом окислении [6]. Наши исследования показали, что естественное старение не вызывает существенных напряжений, приводящих к изменению макроформы образцов макропористого  $\text{por-Si}$  также из-за низкой интегральной поверхности пористого слоя.

Результаты рентгенодифракционных исследований, приведенные на рис. 2, *a-c*, показывают, что для свежеприготовленного образца с  $p^+$ -пористым слоем полуширина кривой качания  $w$  (ДКД) =  $43''$  и имеет очень интенсивные в сравнении с нетравленной поверхностью и расположенные симметрично по отношению к пику отражения хвосты (рис. 2, *a*, кривая 1). Высокое разрешение при регистрации интенсивности в методе ТКД ( $15''$ ) позволило выделить на  $\theta$ -ТДК-кривой на

фоне широкого некогерентного максимума с полушириной  $w_{p\text{Si}}(\theta) = 140''$  узкий пик когерентной дифракционной интенсивности от подложки  $w_{\text{Si}}(\theta) = 22''$ .

Интенсивность на хвостах ДКД-кривой качания связана с микроориентациями фрагментов кристаллической структуры пористого слоя. Полуширина  $w(\theta - 2\theta)$ -ТДК-развертки интенсивности в пике отражения ( $w(\theta - 2\theta) = 11''$ ) аналогична значениям  $w(\theta - 2\theta)$ , измеренным для чистой подложки. Отсутствие асимметрии и дополнительных пиков на  $(\theta - 2\theta)$ -ТДС-кривой говорит об отсутствии в дифрагирующем объеме исходного слоя (весь пористый слой ( $p^+\text{-por-Si}$ ) + ( $n\text{-por-Si}$ ) и часть кремния под ним) кристаллических фракций с параметром решетки, отличным от параметра решетки исходной пластины. ДКД-кривая качания представляет собой суперпозицию дифракции от суммарного пористого слоя  $p^+\text{-por-Si}$  и  $n\text{-por-Si}$  и подложки  $c\text{-Si}$  под ним.

Характер дифракции от свежеприготовленного  $n$ -пористого слоя (тыльная сторона) аналогичен описанному выше для ( $p^+\text{-por-Si}$ ) + ( $n\text{-por-Si}$ ) + (подложка). Наблюдаются лишь количественные отличия. ДКД-полуширина кривой качания  $w$  (ДКД) =  $52''$  при еще более интенсивных (в 2 раза) и также симметричных относительно пика отражения хвостах, падение интенсивности на которых при удалении от пика более пологое. Полуширина области повышенной интенсивности на  $\theta$ -ТДК-кривой  $w_{n\text{Si}}\theta = 250''$  (рис. 2, *b*), что свидетельствует о большем разупорядочении  $n$ -пористого слоя.

Измерения через неделю не обнаружили качественных изменений дифракционной картины слоев с обеих сторон образца. Наблюдалось лишь незначительное возрастание фона на хвостах кривой качания для  $p^+\text{-por-Si}/n\text{-por-Si}$  (рис. 2, *a*, кривая 2).

ДКД-кривые плоя  $p^+\text{-por-Si}/n\text{-por-Si}$  после старения на воздухе в течение 4.5 месяцев показали дальнейшее возрастание некогерентной интенсивности на хвостах (рис. 2, *a*, кривая 3), указывающее на продолжающуюся структурную деградацию пористого слоя. Естественное старение микроструктуры  $n\text{-por-Si}(2)$  на обратной стороне исходной пластины в течение 4.5 месяцев привело к частичному отслаиванию пористого слоя.

Существенным обстоятельством, однако, является появление дополнительного пика со стороны меньших углов относительно основного пика от подложки на  $(\theta - 2\theta)$ -ТДС-кривой для дифракции как от  $p^+\text{-por-Si}/n\text{-por-Si}$ , так и от  $n\text{-por-Si}(2)$  слоев (рис. 2, *b*). Его интенсивность для  $p^+\text{-por-Si}/n\text{-por-Si}$ -слоя приблизительно в 100 раз меньше, а для  $n\text{-por-Si}(2)$ -слоя — в 8 раз меньше интенсивности пика от подложки. Отстояния пиков на  $(\theta - 2\theta)$ -ТДК-кривой также сильно отличаются: для  $n\text{-por-Si}(2)$  слоя  $\delta(\theta - \theta_0) = -42''$ , для  $p^+\text{-por-Si}/n\text{-por-Si}$  —  $\delta(\theta - \theta_0) = -450''$  ( $\theta_0$  — угол дифракции для  $\text{Si}(111)$ ). Мы считаем, что дополнительные пики связаны с окислением фрагментов  $\text{por-Si}$ , и относительное изменение параметра решетки ( $\text{por-Si}$ ) этой фракции пористых слоев через 4.5 месяца окисления

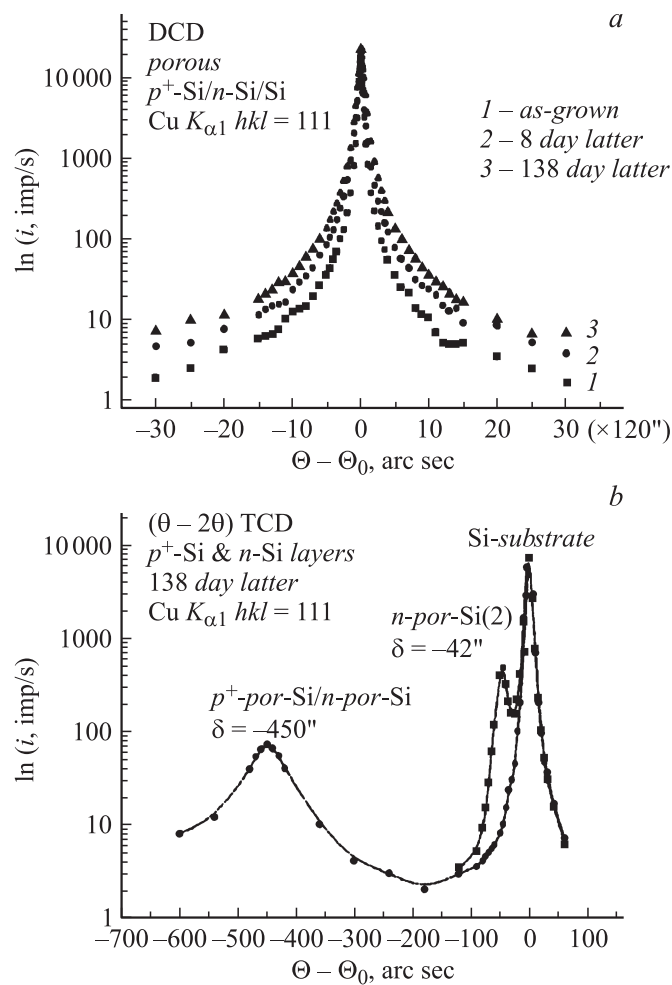


Рис. 2. *a* — ДКД-кривые качания  $p^+/n$ -Si(111) пористого слоя, *b* —  $(\theta - 2\theta)$  ТКД-кривые для образца, выдержанного на воздухе 138 дней.

на воздухе будет для  $n$ -por-Si(2)-слоя в направлении нормали к поверхности —  $\delta a/a = +0.8 \cdot 10^{-3}$ , для  $p^+$ -por-Si/n-por-Si —  $\delta a/a = +1.0 \cdot 10^{-2}$ .

Области углов, в которых обнаружена дифракция от микрокристаллитов с более высоким переметром решетки, чем для травившейся исходной пластины Si, детально исследовались нами и для свежеприготовленного образца и спустя неделю пребывания на воздухе. Дополнительных пиков обнаружено не было. В то же время дифракционные пики от микропористого кремния видны даже на двухкристалльных кривых сразу же после их получения и сушки [5]. Возрастание времени старения приводит к дрейфу пика por-Si от пика подложки из-за уменьшения объема микрокристаллитов при их окислении и возрастании ПР-кремния в них из-за напряжений, связанных с увеличением толщины окисла на них.

В нашем случае фракция микрокристаллитов, окисление которых на воздухе приводит к изменению ПР и появлению дополнительного пика на ДКД-кривой, мала и ее окисление в первые часы и дни после травления не приводит к появлению дифракции, превышающей силь-

ный некогерентный фон из-за разупорядочения крупных микрокристаллитов. Пребывание нашего образца на воздухе в течение нескольких месяцев приводит к появлению детектируемой дифракции от них. Существенно различающиеся угловые отстояния  $\delta(\theta - \theta_0)$  пиков por-Si от пиков подложки говорят о том, что в  $n$ -por-Si-слое размер и количество микрокристаллитов с окислом на них больше, чем в  $p^+$ -por-Si/n-por-Si-слое (полуширина пика от пористого слоя меньше и его интенсивность существенно выше). Чем мельче микрокристаллит (его размер уменьшается по мере старения за счет перехода Si в  $\text{SiO}_2$ ), тем сильнее искажена его кристаллическая решетка и ПР отличаются от ПР исходной пластины Si. В [2] сравнение экспериментальных спектров por-Si со спектрами эталонных фаз показало, что аналогичные образцы при естественном старении на воздухе до 1 недели показывали преобладание аморфных и кристаллических фаз кремния, в то время как при старении в течение 40 дней доля оксидов кремния существенно растет. И хотя глубина анализа образца составляла 20 nm, эти результаты также подтверждают

возрастание объемной доли окисла в процессе старения наших образцов.

Спектры фотолюминесценции образца, полученные со стороны  $n$ -слоя и  $p^+$ -слоя, показывают существенное влияние на ФЛ типа проводимости кремния и наличия границы раздела  $p^+/n$  при формировании  $\text{por-Si}$ . Пик полосы ФЛ  $n$ -слоя образца находится в области 670 nm (1.8 eV), в то время как пик полосы ФЛ с  $p^+$ -слоя сдвинут на 0.4 eV в сторону меньших длин волн и находится в области 550 nm (2.2 eV).

Согласно литературным данным, подобная ФЛ характерна для пористого кремния [2,6,7] кремниевых наноструктур, включающих в себя кристаллы/кластеры размерами  $\sim 2.5$  nm (для пика ФЛ 2.2 eV) — 3 nm (для 1.8) [8,9]. Существенное отличие в спектрах фотолюминесценции  $p^+$ - и  $n$ -слоя пористого кремния можно объяснить следующими причинами. Во-первых,  $p^+$ -слой характеризуется существенно меньшим сопротивлением по сравнению с  $n$ -слоем. Кроме того, в этом слое изначально присутствуют дырки в качестве основных носителей заряда. Наличие большого количества дырок в кремниевом слое небольшой толщины обеспечивает более равномерное травление кремния, что особенно заметно для кремния с ориентацией (111). Поэтому полоса люминесценции подложки характеризуется более широким распределением интенсивности и ее полуширина ( $\sim 200$  nm) в 2 раза больше, чем для материала  $p^+$ -типа ( $\sim 100$  nm).

## Заключение

Методами РЭМ в многокристалльной рентгеновской дифрактометрии исследованы особенности формирования и влияние естественного старения на микроструктуру образца многослойного макропористого кремния, полученных методом двухстороннего анодного травления пластин  $n\text{-Si}(111)$  со слоем  $p^+\text{-Si}$  на одной из сторон. При старении в течение 4.5 месяцев наблюдался дрейф дифракционного пика  $\text{por-Si}$  от пика подложки на  $\delta\theta = -42''$  и  $-450''$  для  $n\text{-Si}$  и  $p^+\text{-Si}$ -пористых слоев соответственно, что свидетельствует о присутствии в слоях фракции микрокристаллитов с параметром решетки, большим, чем у исходного Si, и образовавшихся в процессе естественного старения. Полоса фотолюминесценции, полученная от  $p^+$ -слоя образца, в 2 раза уже полосы ФЛ от  $n$ -слоя при практически одинаковой интенсивности и сдвинута в сторону меньших длин волн (больших энергий) на 0.4 eV, что является интересным практическим результатом и показывает возможность создания с помощью описанной в настоящей работе методики многослойных пористых структур кремния с варьируемыми оптическими характеристиками.

Работа выполнена в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг. и программы президиума РАН „Квантовые мезоскопические и неупорядоченные системы“.

## Список литературы

- [1] Cullis A.G., Canham L.T. // Nature. 1991. Vol. 353. P. 335–338.
- [2] Леньшин А.С., Кашкаров В.М., Турицев С.Ю., Смирнов М.С., Домашевская Э.П. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 17. С. 1–8.
- [3] Chan S., Thesis Ph.D. University of Rochester. NY, 2000. P. 193.
- [4] Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. // Surface Science Reports. 2000. Vol. 38. P. 126.
- [5] Ратников В.В., Сорокин Л.М., Соколов В.И., Калмыков А.Е. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 12. С. 2289–2295.
- [6] Астрова Е.В., Ратников В.В., Ременюк А.Д., Ткаченко А.Г., Шульпина И.Л. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 2. С. 1–8.
- [7] Turishchev S.Yu., Lenshin A.S., Domashevskaya E.P. et al. // Phys. Stat. Sol. C. 2009. Vol. 6. N 7. P. 1651–1655.
- [8] Ledoux G., Guillois O., Porterat D., Reynaud C. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. N 23. P. 15942–15951.
- [9] Ledoux G., Gong J., Huisken F., Guillois O., Reynaud C. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80. P. 4834–4836.