

Свободные люминесцирующие слои пористого кремния

© Д.Н. Горячев[¶], Л.В. Беляков, О.М. Сресели

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 15 июня 2010 г. Принята к печати 22 июня 2010 г.)

Изготовлены свободные слои пористого кремния толщиной 50–200 мкм с использованием электролита HF–уксусная кислота. Рассмотрены химические аспекты травления, связанные с выделением газов при травлении, способствующих отделению слоев от подложки. Слои обладают устойчивой фотолюминесценцией в видимой области спектра, наблюдаемой с обеих сторон.

1. Введение

В связи с появившимися в печати многочисленными сообщениями о возможности практического применения пористого кремния (por-Si) в последние годы вновь усилился интерес к дальнейшему изучению и уточнению оптических и оптоэлектрических свойств этого уникального материала [1,2]. Обычно por-Si получают путем электрохимического и реже химического травления монокристаллического кремния. При соблюдении определенных параметров на поверхности кремния образуется слой (пленка) por-Si толщиной от долей до сотен микрометров, крепко сцепленный с подложкой. Однако для многих исследований требуются свободные (free standing) слои por-Si, отделенные от кремниевой подложки. Простой в исполнении способ отделения por-Si от подложки при электрохимическом его получении был обнаружен Тарнером еще в 1965 г. [3]. Он заключается в том, что после образования слоя por-Si определенной толщины следует резко увеличить плотность тока, переведя процесс в режим электрополировки кремния. Впоследствии этим приемом пользовались многие исследователи [4–7]. Большое неудобство этой методики состоит в том, что слой por-Si при этом ломается и отделяется от подложки небольшими кусочками, что сильно затрудняет их дальнейшее использование.

В 2000 г. Solanki с соавторами предложили иной, более изящный способ отделения por-Si от подложки, названный ими одноступенчатым [8]. Они обнаружили, что в процессе длительного (в течение нескольких часов) травления кремния при определенных условиях происходит самопроизвольное отделение слоя por-Si от подложки, причем одновременно по всей площади образца, т.е. без разрушения слоя. В дальнейшем авторы более детально исследовали этот процесс [9–11]. Однако, как выяснилось, положительный эффект достигается только в сравнительно узком интервале составов электролита и плотностей тока [11], что существенно ограничивает возможности получения свободных слоев por-Si с заданными характеристиками. Более того, как показали наши наблюдения, слои por-Si хорошо отделяются только от низкоомных подложек кремния p -типа проводимости ($\rho < 0.05 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), что неприемлемо для многих исследований. Использование низкоомных подложек прак-

тически всегда означает получение мезопористого, не люминесцирующего в видимой области спектра слоя por-Si, в то время как одно из интереснейших свойств por-Si — его фото- и электролюминесценция в видимой области спектра — успешно проявляется только при использовании достаточно высокоомного исходного кремния ($\rho \approx 1\text{--}10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$).

Нами был исследован и применен на практике иной метод отделения por-Si от подложек, возможность которого была кратко упомянута в [8], по-видимому, не нашла продолжения в работах этих или других авторов. Этот метод заключается в постепенном увеличении плотности тока при травлении кремния. В наших экспериментах травление кремния осуществлялось с постоянной плотностью тока в течение времени, необходимого для достижения нужной толщины por-Si, и с последующим плавным (линейным) увеличением плотности тока с заданной скоростью. В момент отделения слоя por-Si процесс прерывался. Поддержание нужных режимов травления и непрерывный контроль напряжения на ячейке обеспечивались соответствующими компьютерными программами.

2. Эксперимент

2.1. Изготовление слоев

Слои por-Si изготавливались электрохимически на кремниевых подложках p -типа с ориентацией (100) в условиях обычного комнатного освещения. Удельное сопротивление кремния составляло 1–4 Ом·см. Именно на таком материале в определенном диапазоне плотностей тока образуется нанокристаллический por-Si, обладающий интенсивной фотолюминесценцией в оранжево-красной области спектра. Предварительные эксперименты показали, что обычно применяемые в качестве электролитов смеси плавиковой кислоты с этанолом не обеспечивают успешного отделения por-Si от подложки. Поэтому в дальнейшем мы использовали электролит, содержащий 48% раствор HF и уксусную кислоту в соотношении 4:7, как в [11]. Процесс проводился в электролитической ячейке площадью 1.4 см² в течение 2–5 ч в гальваностатическом режиме, т.е. в условиях задаваемой извне величины тока, которая составляла в большинстве экспериментов $J = 5\text{--}15 \text{ мА/см}^2$. Затем для отделения

[¶] E-mail: Dmitri.Goryachev@mail.ioffe.ru

слоя por-Si от подложки плотность тока увеличивалась с постоянной скоростью $2\text{--}20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$. В ходе экспериментов плотность тока J и напряжение на электролитической ячейке U фиксировались с частотой 2 c^{-1} во время электролиза с постоянным значением J и с частотой 20 c^{-1} в период увеличения J .

2.2. Измерение фотолюминесценции

Характерным отличием полученных слоев является наличие интенсивной фотолюминесценции (ФЛ) в видимой области. ФЛ возбуждалась отдельно на внешней и на внутренней сторонах слоев импульсным азотным излучателем ИЛГИ-503 (длина волны 0.337 nm , длительность 10 ns , частота импульсов 100 Гц , средняя мощность 3 мВт). Излучение образца фокусировалось на входную щель монохроматора МДР-2 и регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-79. Измерения проводились с помощью селективного стробоскопического вольтметра (длительность строба — 4 ns) в момент достижения максимума возбуждающего импульса (быстрая ФЛ) или с задержкой 1.2 мкс (квазистационарная, или „медленная“ ФЛ).

3. Полученные результаты и их обсуждение

3.1. Электрохимические процессы

В ходе образования por-Si напряжение на электролитической ячейке не остается постоянным, его изменения отображают процессы, происходящие на растворяющемся кремниевом аноде. Типичный график изменения напряжения в зависимости от прошедшего времени электролиза t изображен на рис. 1. Рассмотрим зависимость $U(t)$ более детально. Рост напряжения на участке $A\text{--}B$ характерен для любого электролитического процесса. Он связан с концентрационной поляризацией обоих электродов и составляет в нашем случае около 0.1 В .

Участок $B\text{--}C$, в данном случае продолжительностью в 4.48 ч , соответствует процессу стабильного образования por-Si при постоянной плотности тока. Весьма незначительный рост напряжения на этом участке (около 60 мВ) связан с увеличением омического падения напряжения в слое por-Si и свидетельствует о том, что пропитанный электролитом слой por-Si обладает очень небольшим внутренним сопротивлением ($\rho \leq 10\text{ Ом}\cdot\text{см}$), в то время как для просушенного por-Si характерны величины ρ порядка $10^5\text{ Ом}\cdot\text{см}$ и более [12].

От точки C начинается задаваемое программой линейное увеличение плотности тока (см. вставку на рис. 1). Характерно, что напряжение на участке $C\text{--}D$ при этом увеличивается также по линейному, а не экспоненциальному закону и связано, следовательно, с омическими потерями, в то время как поляризация электродов и возможное существование потенциальных барьеров на границах Al-Si и Si-por-Si играют второстепенную роль.

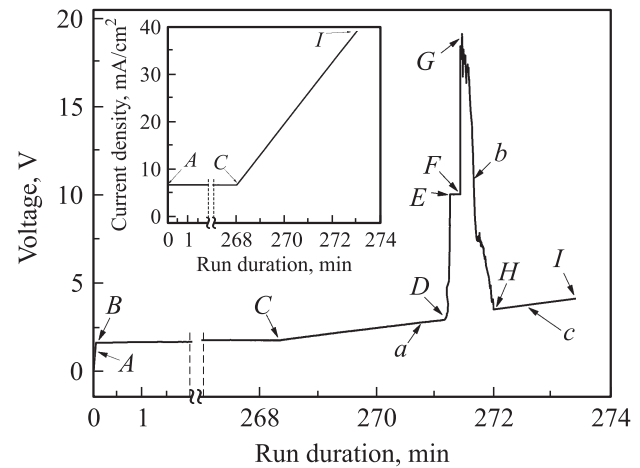


Рис. 1. Зависимость напряжения на электролитической ячейке от продолжительности электролиза. $A\text{--}J$ — характерные точки на кривой (см. в тексте), $a\text{--}c$ — точки прерывания процесса. На вставке — задаваемое изменение плотности тока.

Интересен участок $E\text{--}F$ (рис. 1). В определенный момент времени напряжение на ячейке перестает зависеть от возрастающей плотности тока, и на графике образуется своеобразное „плато“ продолжительностью в $5\text{--}10\text{ с}$. Этот эффект наблюдался не во всех экспериментах и пока не нашел разумного объяснения. Однако образование плато нельзя объяснить случайными причинами, так как на его долю приходится $30\text{--}50$ экспериментальных точек.

Наконец, рассмотрим наиболее важные участки $F\text{--}G$ и $G\text{--}H$. Участок $F\text{--}G$ характеризуется „мгновенным“ увеличением напряжения на $5\text{--}10\text{ В}$. Фактически этот скачок напряжения начинается от точки D , но участок $F\text{--}G$ отличается наибольшей крутизной и занимает во времени менее 0.5 с . Обратный спад напряжения ($G\text{--}H$) происходит не так быстро и сопровождается хаотическими колебаниями напряжения с амплитудой около 0.5 В , хотя в ряде случаев амплитуда колебаний достигает нескольких вольт. Затем ход напряжения возвращается к своему первоначальному виду ($G\text{--}I$), как бы продолжая участок $C\text{--}D$. Продолжительность всего скачка напряжения составляет обычно $30\text{--}60\text{ с}$ и не зависит от продолжительности предшествовавшего ему периода „спокойного“ электролиза. Наиболее существенно здесь то, что до точки G (например, на участке a) слой por-Si прочно сцеплен с подложкой и не поддается механическому отделению от нее даже после высушивания образца. Наоборот, если прервать электролиз после точки G , например на отрезках b или c , слой por-Si легко отделяется от подложки — самостоятельно или при небольшом механическом усилии.

Таким образом, можно утверждать, что резкое увеличение напряжения на участке $D\text{--}G$ непосредственно отражает нарушение механической связи между кремниевой подложкой и слоем por-Si . Хорошо известно, что в процессе электролитического растворения каждого атома кремния образуется одна молекула водорода [13].

Образующийся между por-Si и подложкой зазор заполняется водородом, электрический контакт между ними нарушается. В условиях гальваностатического режима электролиза это приводит к резкому увеличению напряжения на электролизе, достигающего максимума в точке G . Последующий спад напряжения связан с отрывом слоя por-Si от подложки. Пузырьки водорода получают возможность выходить из-под слоя por-Si , а освобождающееся пространство заполняется электролитом. Колебания напряжения на участке $G-H$ отражают неустойчивый характер этих процессов. При этом электролиз продолжается, образуя новый (вторичный) слой por-Si на поверхности подложки (участок $H-I$). Существование „остаточной“ пленки por-Si на подложке после отделения основной массы por-Si наблюдалось ранее микроскопически в работе [11] и в наших экспериментах по наличию фотолюминесценции.

3.2. Спектры фотолюминесценции

Времяразрешенные спектры фотолюминесценции были исследованы как с внешней стороны свободных слоев por-Si (front side), так и с внутренней их стороны, прилежавшей ранее к кремниевой подложке (back side). На рис. 2 представлены квазистационарные спектры, полученные с обеих сторон для одного из образцов por-Si . Характерно, что интенсивность ФЛ на внешней стороне образцов вдвое превышает интенсивность ФЛ с внутренней стороны. Кроме того, максимум „наружного“ спектра ($\lambda \approx 670$ нм) смещен относительно „внутреннего“ в область больших длин волн примерно на 35 нм. Это свидетельствует о больших размерах кремниевых кристаллитов на внешней стороне образцов. Последнее может быть связано в растворением в ходе электролиза наиболее мелких кристаллитов на внешней стороне por-Si , непосредственно прилегающей к электролиту. Отметим, что интенсивность ФЛ слоев была достаточно высока: спектры измерены при напряжении на ФЭУ, равном 1600 В при щелях монохроматора 0.5/0.5 мм.

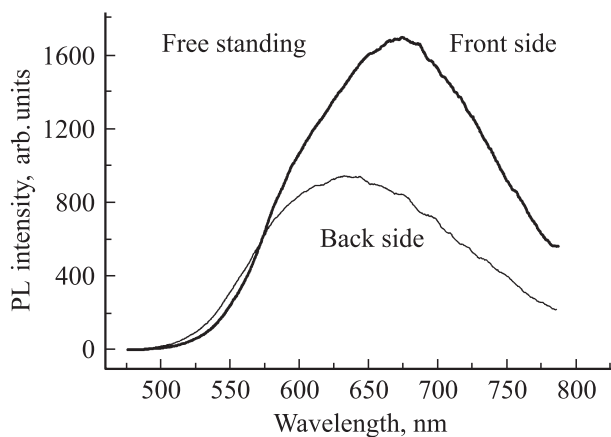


Рис. 2. Квазистационарная („медленная“) фотолюминесценция, наблюдаемая при облучении передней и тыльной сторон слоя.

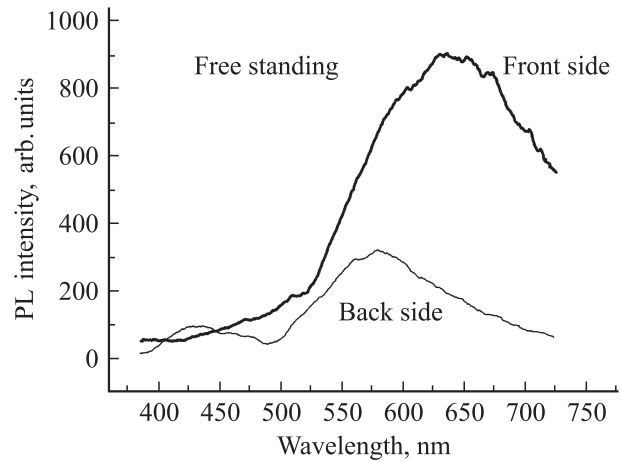


Рис. 3. „Быстрая“ фотолюминесценция, наблюдаемая при облучении передней и тыльной сторон слоя.

На рис. 3 представлены характерные спектры „быстрой“ ФЛ, измеренные на том же образце. Спектр „быстрой“ ФЛ на внешней стороне образца повторяет колоколообразную форму спектра „медленной“ ФЛ, причем его плавный максимум находится на длине волны $\lambda \approx 635$ нм, этот сдвиг типичен для „быстрой“ ФЛ. На внутренней же стороне слоя (back side), кроме основного максимума на $\lambda \approx 580$ нм, имеется небольшой дополнительный максимум ФЛ в голубой области спектра ($\lambda \approx 430$ нм). Известно, что большинство авторов связывают наличие быстрой составляющей ФЛ в коротковолновой области с образованием нестехиометрического оксида на поверхности кремния [14]. Но откуда на интерфейсе Si-por-Si берется кислород? О возможных причинах появления атомов кислорода в составе кристаллитов por-Si именно на внутренней стороне свежизготовленных слоев por-Si будет сказано далее.

3.3. Химические аспекты отделения пористых слоев

Следует отметить, что неудовлетворительные результаты при попытках отделения слоев por-Si от подложки в присутствии этанола могут иметь принципиальное значение. Ранее уже указывалось, что электролитическое растворение кремния сопровождается образованием значительных количеств водорода, способствующего отделению слоя por-Si от подложки [10]. Но в принципе на аноде могут выделяться и другие газы. Расчеты показывают, что количество растворенного кремния (считая на образование Si^{2+}) составляло в наших экспериментах 60–80% от теоретического. Следовательно, помимо растворения кремния на аноде имеют место и другие окислительные процессы. Такими побочными процессами могут быть окисление уксусной кислоты (НАс) или этанола и окисление ионов OH^- , т.е. разложение воды с образованием кислорода. Но высокие потенциалы, необходимые для окисления НАс, в присутствии

растворяющегося кремния не могут быть достигнуты и, следовательно, на аноде помимо водорода должен выделяться кислород. В случае же работы с этанолом последний легко окисляется до HAc и кислород не образуется. По нашему мнению, газообразный кислород может способствовать отрыву por-Si от подложки даже в большей степени, нежели водород, благодаря его значительно худшей способности проникать через небольшие отверстия. Нам неизвестны какие-либо работы по определению состава газов, выделяющихся при образовании por-Si , поэтому высказанные выше соображения носят лишь предположительный характер и требуют дополнительного экспериментальной проверки. Косвенным подтверждением этих предположений может служить обнаруженная на обратной стороне слоев por-Si , т.е. на стороне, ранее прилежавшей к Si -подложке, коротковолновая составляющая в спектрах ФЛ, свидетельствующая о присутствии кислорода. В то же время на наружной поверхности por-Si эта составляющая отсутствует или очень мала.

4. Заключение

Рассмотрены принципиальные аспекты, связанные с возможностью получения свободных слоев por-Si на относительно высокоомных подложках кремния. Разработана методика получения таких слоев толщиной 50–200 мкм. Показано, что электролит на основе смеси плавиковой и уксусной кислот имеет определенные преимущества перед традиционным — на основе плавиковой кислоты и этанола.

Полученные свободные слои обладают интенсивной фотолюминесценцией в видимой области спектра, которую можно наблюдать с обеих сторон слоя.

Работа была частично поддержана грантом РФФИ № 10-02-00828. Авторы благодарят Н.А. Королеву за изготовление омических контактов к кремниевым подложкам.

Список литературы

- [1] J.H. Selj, A. Thøgersen, S.E. Foss, E.S. Marstein. *J. Appl. Phys.*, **107**, 074 904 (2010).
- [2] E. Stein, J.F. Klemic, D.A. Routenberg, P.N. Wyrembak, D.B. Turner-Evans, A.D. Hamilton, D.A. LaVan, T.M. Fahmy, M.A. Rees. *Nature*, **445**, 519 (2007).
- [3] D.R. Turner. *J. Electrochem. Soc.*, **105** (7), 402 (1958).
- [4] G. Mauckner, W. Rebitzer, K. Thonke, R. Sauer. *Sol. St. Commun.*, **91** (9), 717 (1994).
- [5] H. Tanino, A. Kuprin, H. Deai, N. Koshida. *Phys. Rev. B*, **53** (4), 1937 (1996).
- [6] A. Diligenti, A. Nannini, G. Pennelli, F. Pieri. *Appl. Phys. Lett.*, **68** (5), 687 (1996).
- [7] M. Ghulinyan, C.J. Oton, G. Bonetti, Z. Gaburro, L. Pavese. *J. Appl. Phys.*, **93** (12), 9724 (2003).
- [8] C.S. Solanki, R. Bilyalov, H. Bender, J. Poortmans. *Phys. Status Solidi A*, **182**, 97 (2000).

- [9] C.S. Solanki, R.R. Bilyalov, J. Poortmans, J.-P. Celis, J. Nijs. *Phys. Status Solidi A*, **197** (2), 507 (2003).
- [10] R.R. Bilyalov, C.S. Solanki, J. Poortmans, A. Ulyashin, R. Job, W. Fahrner. *Phys. Status Solidi A*, **197**, 128 (2003).
- [11] C.S. Solanki, R.R. Bilyalov, J. Poortmans, J.-P. Celis, J. Nijs, R. Mertens. *J. Electrochem. Soc.*, **151** (5), C307 (2004).
- [12] С.П. Зимин. *ФТП*, **34** (3), 359 (2000).
- [13] R.L. Smith, S.D. Collins. *J. Appl. Phys.*, **71** (8), R1 (1992).
- [14] I. Coulthard, W.J. Antal, J.W. Freeland, T.K. Sham, S.J. Naftel, P. Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **77** (4), 498 (2000).

Редактор Л.В. Беляков

Luminescent free standing layers of porous silicon

D.N. Goryachev, L.V. Belyakov, O.M. Sreseli

loffe Physicotechnical Institute
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Free standing porous silicon layers with thickness of 50–200 μm have been manufactured using HF and acetic acid as an electrolyte. Some chemical aspects concerning gaseous evolution favoured to lift the layers off the substrate have been considered. The layers demonstrate a rather strong photoluminescence visible on both sides of the layer.