

УДК 621.382

Член-корреспондент НАН Армении В. М. Арутюнян

### О люминесценции пористого кремния и его новых применениях

(Представлено 20/XII 1993)

В последнее время значительный интерес вызывает возможность использования в оптоэлектронике явления люминесценции из пористого кремния (ПК). Если ранее обсуждались возможности использования слоев ПК в качестве пассивирующих слоев в микроэлектронике и голографических регистрирующих сред (см., например <sup>(1)</sup>), то сейчас значительно большее внимание уделяется изучению возможности использования явления фото- и электролюминесценции из ПК, имеющей место при комнатной температуре в видимом диапазоне длин волн. Научная общественность обратила внимание на это явление после публикации Канхэмом результатов исследования ПК, анодированного в HF <sup>(2)</sup>. Пластины p-Si, помещенные в 40%-ный раствор HF на различное время, после прохождения тока и образования ПК имели различные спектры фотолюминесценции, причем с увеличением времени обработки в HF наблюдалось значительное голубое смещение спектра излучения с одновременным увеличением его максимальной интенсивности. Характерным в этом явлении было излучение квантов, энергия которых существенно превышала ширину запрещенной зоны монокристаллического кремния (пластины) и находилась в ближнем ИК и видимом диапазонах длин волн. Излучение было интенсивным и наблюдалось невооруженным глазом. Это нетипично для кремния, являющегося непрямозонным полупроводником и поэтому не представляющего интереса в качестве материала для различного рода излучателей, поскольку безызлучательная рекомбинация в нем превалирует над излучательной. Поэтому открывающаяся возможность использования ПК в качестве излучательного элемента в микроэлектронике, сегодня в большей своей части базирующейся на кремнии, вызвала значительный интерес, тем более, что такой новый подход не требует больших материальных затрат и смены технологических операций.

В настоящей работе на базе имеющихся к настоящему времени в литературе публикаций проведено обсуждение возможного механизма излучения из ПК. Сегодня сложилось два подхода к интерпретации этого явления. Часть исследователей считает, что в процессе анодного травления в HF кремния в нем образуются островки с пониженной размерностью (в основном, квантово-размерные нити с 1d-размерностью) <sup>(2-5)</sup>, в которых осуществляется соответствующая перестройка в основном зоны проводимости кремния. В случае ПК запрещенная зо-

на  $E_{\text{г}}^{\text{пк}}$  увеличивается обратно пропорционально квадрату размера нити (<sup>3,4,6</sup>), в результате чего в зависимости от технологических режимов можно получить ПК с различными размерами нитей, пор и, соответственно, с различными максимумами (цветом) интенсивностей излучения. Другой подход к интерпретации явления эмиссии из ПК состоит в утверждении, что ключевую роль в формировании излучения играют «загрязняющие» ПК соединения типа силоксена или полисиланов  $\text{SiH}_x$ , которые сами могут излучать в том же диапазоне длин волн (<sup>7,8</sup>).

Подчеркнем, однако, что второй подход к интерпретации в последнее время все больше подвергается критике. Так, в работах (<sup>9-13</sup>) с помощью метода переходной Фурье инфракрасной спектроскопии доказано на опыте, что в процессе соответствующей обработки ПК концентрация полисиланов ( $\text{SiH}$  и  $\text{SiH}_2$ ) резко уменьшается, тогда как фотолюминесценция из ПК становится при этом более интенсивной. В работе (<sup>8</sup>) сообщалось о корреляции увеличения интенсивности излучения и концентрации  $\text{SiH}_2$  друг с другом. Заметим, что не объясняются в рамках этой модели и результаты работы (<sup>14</sup>), где под действием давления вплоть до 170 кбар очень значительно меняется цвет излучения, что нужно объяснить, по всей вероятности, деформацией положений минимумов энергии в зоне проводимости под действием давления. Причем наблюдавшееся в (<sup>14</sup>) уменьшение энергии максимума линии излучения находится в соответствии с известной для случая кремневых тензодатчиков тенденцией уменьшения ширины запрещенной зоны под давлением (в отличие от ряда других полупроводников) (<sup>15</sup>). Так как в монокристаллическом кремнии коэффициент изменения ширины запрещенной зоны от давления порядка  $-1,5 \cdot 10^{-6}$  эВ. бар<sup>-1</sup>, то суммарное изменение  $E_{\text{г}}^{\text{пк}}$ , наблюдавшееся в (<sup>14</sup>), того же порядка, что для монокристаллического кремния. Вместе с тем изменение в ПК несколько (в 2—3 раза) больше ожидаемого.

Анализ литературы свидетельствует, что усилению стабилизации излучения из ПК чаще всего способствуют окислительные процессы (отжиг и обработка при повышенных температурах) (<sup>13,16</sup>), обработка в газовой плазме,  $\gamma$ -облучением, лазерным облучением (<sup>12, 17-19</sup>), в парах  $\text{HF}$  (<sup>20</sup>). При этом «усиливаются» связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ,  $\text{HSi}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{O}_3\text{Si}-\text{H}$  (<sup>10-12</sup>), формируются слои  $\text{SiO}_{1,5}$  и  $\text{SiO}_{1,8}$  (<sup>12</sup>).

Сейчас трудно однозначно и детально указать, что имеет место, например, при взаимодействии кислорода с ПК. Один из возможных эффектов — дальнейшее окисление кремния, растворение  $\text{SiO}_x$  и последующее утоньшение квантовых нитей в ПК — влечет за собой голубое смещение эмиссии из ПК. Вместе с тем «чрезмерные» отжиг, травление и кипячение влекут за собой разрушение тонкой структуры в ПК и прекращение эмиссии. Установлено, что под первым слоем с квантовыми нитями находится ПК с значительно более крупными порами, который по своим свойствам близок к идеальному поглотителю излучения и аналогичен абсолютно черному телу. Крупнопористый кремний может быть применен в качестве антиотражающего покрытия в солнечных элементах (<sup>1,21</sup>).

Не исключено, что при определенных условиях кислород способствует ослаблению темпа безызлучательной рекомбинации, создавая комплексы типа известного для границы раздела  $\text{Si}-\text{SiO}_2$  Рь-центра (<sup>22</sup>). Обратим внимание и на образование в ПК комплекса  $\text{Si}-\text{F}$ , продемонстрированное в (<sup>22</sup>), концентрация которого с увеличением времени анодирования или обработки ПК в  $\text{HF}$ , видимо, растет. Вполне возможно, эти комплексы, как и другие вышеуказанные связи, переорганизуют окружение и соответственно меняют (уменьшают) сечение захвата безызлучательного центра в ПК, уменьшают подвижность и

соответственно диффузионную и дрейфовую длины носителей заряда, что в конечном счете приводит к усилению конкуренции между излучательным и безызлучательным каналами рекомбинации. Требуются детальные теоретические и экспериментальные исследования этих процессов, так как без хотя бы относительного (если не абсолютного) увеличения времени безызлучательной рекомбинации трудно рассчитывать на объяснение эмиссии из ПК только с помощью перестройки зонной структуры в пространстве импульсов, хотя доказательства последней и имеются (см., например, сдвиг спектров пропускания и поглощения в ПК [3, 4, 23, 24 и др.]). В (5) показано, что квантовая эффективность в самом простом 1d-случае уменьшается с увеличением концентрации безызлучательных центров и размера области, из которой такой центр собирает носители заряда. Рассчитывать только на увеличение силы осциллятора в квантовых нитях в ПК, видимо, нельзя. Не исключены и излучательные переходы через соответствующие примесные и экситонные состояния, если окажется, что максимум излучения соответствует энергии, меньшей  $E_{pk}$ .

Необходимо также детальное рассмотрение аналогий между ПК и суспензиями на базе мелкодисперсионных порошков из кремния (6, 25-29). Много полезного можно извлечь и из анализа и сравнения с процессами, протекающими при люминесценции в системе ПК—электролит (17-19, 30, 31) и на границе раздела других полупроводников с электролитом (см., например, (6, 25, 32-34)). В частности, может оказаться, что ПК из-за крайне малых скоростей поверхностной рекомбинации и подвижности в принципе просто представляет собой ансамбль микрокристаллов различного размера с гауссовской дисперсией, что и определит соответствующую этому ансамблю кривую люминесценции (как это имеет место в суспензиях). Или источниками неосновных носителей заряда—дырок (точнее, экстракторами электронов из валентной зоны) могут оказаться хорошо известные из фотоэлектрохимии полупроводников окислители типа  $H_2O_2$ ,  $S_2O_8^{2-}$ ,  $O_2$ ,  $SO_4^-$  или редокс-пары  $Ce^{3+/4+}$ ,  $Fe^{2+/3+}$ ,  $F(CN)_6^{3-/4-}$ ,  $CD_3CN$ ,  $CH_3OH-(Me_2Fe)^{+|0}$  и др., энергетическое расположение которых хорошо известно (25, 32, 33). При интенсивной «инъекции» не исключены суперлинейные (квадратичная, например) зависимости тока от напряжения и области резкого возрастания тока, характерные для инъекционных явлений в полупроводниках (35) и позволяющие определить ряд важных параметров исследуемых полупроводников. Все отмеченное выше позволит более детально установить зонную диаграмму ПК, учесть примесные и экситонные состояния, полностью проанализировать его свойства. В частности, зонная диаграмма в случае кремния p-типа будет иметь на границе между двумя фазовыми состояниями кремния барьер для дырок и поэтому станет возможным использовать гетеропереход ПК-монокристаллический Si в качестве эмиттера с большим числом Гуммеля для обеспечения сверхинъекции в мощных транзисторах и других полупроводниковых приборах. Возможны, на наш взгляд, и новые применения ПК в качестве датчиков ионов (36) и пористых электродов для электрохимических и фотоэлектрохимических преобразователей различного типа (в том числе газонаполненных аэробических) (6, 25). Полезная информация может быть получена и в результате исследований свойств системы ПК-газ. Совершенно очевидным нам представляется перспектива создания на основе ПК газовых сенсоров различного типа (36), в том числе и нового варианта, предложенного нами недавно (37, 38).

Одной из главных физико-технологических проблем является разработка воспроизводимой технологии получения на одной и той же

или различных пластинах монокристаллического кремния одинаковых по размеру ансамблей из квантовых нитей и пор, как и перестройка при необходимости их размеров. Это позволит реализовать нужный спектр излучения и требуемую чувствительность дисплея и различных датчиков, создаваемых на основе ПК.

В заключение отметим, что в процессе исследований явления излучения из ПК наметилась основная тенденция интерпретации его свойств на основе квантово-размерных эффектов. В работе показаны противоречивость другого подхода к объяснению явления фотолюминесценции из ПК и необходимость выяснения механизма подавления безызлучательной рекомбинации в ПК, детализации вероятностей излучательных переходов (силы осцилляторов) различного типа в этом весьма перспективном для современной интегральной оптоэлектроники материале. Осуществлен предварительный поиск аналогий между случаем ПК и случаями границ раздела полупроводник-электролит и полупроводник-газ, начато построение зонной диаграммы гетеропереходной системы ПК-монокристаллический кремний. Указаны возможности новых систем на основе ПК в электронике, энергетике и сенсорной технике.

Выражаю признательность д-ру К. Леви-Клемен (Франция) за привлечение моего внимания к проблеме ПК во время посещения ее лаборатории и за копии ее очень интересных публикаций. Благодарю м-ра Саркиса Калтакджяна (США) за многолетнюю подписку для нашей кафедры на журнал «Applied Physics Letters», без ознакомления с публикациями в котором невозможна была бы, в частности, подготовка настоящего сообщения.

Ереванский государственный университет

Հայաստանի ԳԱԱ թղթակից անդամ Վ. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ժակոտկեն սիլիցիումի լյումինեսցենցիայի և դրա նոր կիրառությունների մասին

Քննարկված են ժակոտկեն սիլիցիումում լյումինեսցենցիայի տեսանկյունից տիրույթում առաջացման ֆիզիկական մեխանիզմները, Առաջնությունը տրրվում է բվանտաշափային երևույթների առաջացմանը: Ցույց է տրված, որ անհրաժեշտ է պարզել ոչ ճառագայթային ռեկոմբինացիայի ճնշման ուղին և կատարել տարրեր ձևի ճառագայթային անցումների (օսցիլյատորի ուժի) ուժեղացման հավանականությունների հաշվարկը, որպեսզի պարզվի ժակոտկեն սիլիցիումի լայնածավալ օգտագործման հնարավորությունը ժամանակակից ինտեգրալ օպտոէլեկտրոնիկայում: Անց է կացվել համանմանությունների նախնական որոնում ժակոտկեն սիլիցիումի և կիսահաղորդիչ-էլեկտրոնիտու կիսահաղորդիչ-գոյ սահմանների միջև: Ցույց է տրված ժակոտկեն սիլիցիումի հիման վրա նոր համակարգերի ստեղծման հնարավորությունները էլեկտրոնիկայում, էներգետիկայում և սենսորային տեխնիկայում օգտագործելու համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

<sup>1</sup> C. Levi-Clement et al., Electrochimica Acta 37, N 5, p. 877—888 (1992). <sup>2</sup> L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., v. 57, N 10, p. 1046—1048 (1990). <sup>3</sup> H. Takagi et al., ibid., v. 56, N 24, p. 2379—2380 (1990). <sup>4</sup> V. Lehmann, U. Gösel, ibid., v. 58, N 8, p. 856—858 (1990). <sup>5</sup> A. L. Efros, V. M. Prigodin, ibid., v. 62, N 23, p. 3013—

315 (1993). <sup>6</sup> В. М. Арутюнян, УФН, т. 158, N 2, с. 255—291 (1989). <sup>7</sup> M. S. Brandt et al., Solid State Comm., v. 81, № 2, p. 307—309 (1992). <sup>8</sup> C. Tsai et al., Appl. Phys. Lett., v. 60, N 14, p. 1700—1702 (1992). <sup>9</sup> S. L. Friedman et al., ibid., v. 62, N 16, p. 1904—1936 (1993). <sup>10</sup> S. Shih et al., ibid., v. 62, N 15, p. 1780—1782 (1993). <sup>11</sup> Y. H. Seo et al., ibid., p. 1812—1814 (1993). <sup>12</sup> Y. Xiao et al., ibid., v. 62, N 10, p. 1152—1154 (1993). <sup>13</sup> J. M. Lavine et al., ibid., p. 1099—1101 (1993). <sup>14</sup> J. N. Ryan et al., ibid., v. 63, N 16, p. 2260—2262 (1993). <sup>15</sup> И. М. Викулин, В. И. Стафеев, Физика полупроводниковых приборов, Радио и связь, М., 1990. <sup>16</sup> X. Y. Hou et al., Appl. Phys. Lett., v. 62, N 10, p. 1097—1098 (1993). <sup>17</sup> A. Hali-maoui et al., ibid., v. 59, N 3, p. 304—307 (1991). <sup>18</sup> J. S. Fu et al., ibid., v. 63, N 13, p. 1830—1833 (1993). <sup>19</sup> N. Noguchi, I. Suemune, ibid., v. 62, N 12, p. 1429—1431 (1993). <sup>20</sup> S. Shih et al., ibid., v. 62, N 16, p. 1904—1906 (1993). <sup>21</sup> C. Levi-Clement et al., Appl. Surf. Sci., v. 65/66, p. 408—414 (1993). <sup>22</sup> M. S. Brandt, M. Stutzmann, Appl. Phys. Lett., v. 61, N 21, p. 2569—2571 (1992). <sup>23</sup> I. Sagnes et al., ibid., v. 62, N 10, p. 1155—1157 (1993). <sup>24</sup> T. van Buuren et al., ibid., v. 60, N 24, p. 3013—3015 (1993). <sup>25</sup> В. М. Арутюнян, в сб.: Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии, Наука, Новосибирск, с. 228—294, 1991. <sup>26</sup> A. Henglein, in: Electrochemistry II, Ed. E. Steckhan, Springer, Berlin, 1988. <sup>27</sup> L. Brus, Appl. Phys., v. A53, p. 465—474 (1991). <sup>28</sup> H. Weller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., v. 95, N 11, p. 1361—1365 (1991). <sup>29</sup> А. И. Екимов и др., ЖЭТФ, т. 88, N 4, с. 1490—1501 (1985). <sup>30</sup> L. T. Canham et al., Appl. Phys. Lett., v. 61, N 21, p. 2563—2565 (1992). <sup>31</sup> P. M. Bressers et al., ibid., v. 61, N 1, p. 108—110 (1992). <sup>32</sup> F. Fan et al., J. Electrochem. Soc., v. 130, N 9, p. 1866—1875 (1983). <sup>33</sup> J. Z. Zhang, A. B. Ellis, J. Phys. Chem., v. 96, N 6, p. 2700—2704 (1992). <sup>34</sup> A. Manivannan et al., ibid., N 9, p. 3766—3769 (1992). <sup>35</sup> В. М. Арутюнян, Генерационно-рекомбинационные эффекты в двойная инжекция в полупроводниках, Изд. АН АрмССР, Ереван, 1977. <sup>36</sup> В. М. Арутюнян, Микроэлектроника, т. 20, № 4, с. 337—335 (1991). <sup>37</sup> В. М. Арутюнян, Х. В. Неркарарян, Письма ЖТФ, т. 19, № 19 (1993). <sup>38</sup> В. М. Арутюнян, Х. В. Неркарарян, ДНАН РА, т. 94, № 4, с. 243—248 (1993).