

FOTOLUMINESCENCJA KRZEMU POROWATEGO

^{*)} Elżbieta Nossarzewska-Orłowska, Andrzej Brzozowski,
Barbara Surma, Dariusz Lipiński

Przedstawiono wyniki prac nad otrzymywaniem i badaniem własności luminescencyjnych porowatych warstw krzemu. Poprzez zmianę stężenia HF w elektrolicie używanym do trawienia anodowego uzyskano warstwy emitujące światło w szerokim zakresie widma widzialnego. Na podstawie pomiarów fotoluminescencji i absorpcji w podczerwieni (FTIR) omówiono zjawiska niestabilności fotoluminescencji na skutek starzenia i utleniania warstwy porowatej.

WSTĘP

Krzem monokrystaliczny jest podstawowym materiałem stosowanym w elektronice do produkcji przyrządów półprzewodnikowych i układów scalonych, natomiast przyrządy optoelektroniczne są zdominowane przez związki A³B⁵. Wynika to z faktu, iż emisja światła z krzemu, zarówno przy pobudzeniu elektrycznym jak i optycznym, jest bardzo niewydajna. Po pierwsze, Si ma stosunkowo małą przerwę zabronioną (1.1eV), a po drugie, należy do półprzewodników ze skośną przerwą, co oznacza, że rekombinacja promienista wzbudzonego elektronu i dziury wymaga udziału fononu dla zachowania pędu.

W 1990 roku T. L. Canham doniósł o wydajnej fotoluminescencji krzemu porowatego w widzialnym zakresie widma, w temperaturze pokojowej [1]. Odkrycie to wywołało duże zainteresowanie, gdyż otwiera ono perspektywę dla układów optoelektronicznych na płycie krzemowej. Trwają spory

^{*)} Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

na temat mechanizmu emisji światła o energii znacznie przekraczającej szerokość przerwy zabronionej w monokrystalicznym Si.

OTRZYMYWANIE WARSTWY POROWATEJ Si

Krzem porowaty otrzymuje się przez trawienie anodowe płytki monokrystalicznej w roztworze HF. Podobnie jak mechanizm zjawiska luminescencji, przebieg trawienia anodowego, w wyniku którego otrzymuje się szkielec struktury krzemowej, nie jest do końca wyjaśniony i istnieje na ten temat kilka hipotez [2]. Ogólnie przyjmuje się, że w reakcji biorą udział dziury, stąd trawienie Si typu p zachodzi łatwiej, natomiast w przypadku Si typu n konieczna jest generacja dziur, np. przez oświetlenie płytki. Morfologia warstw porowatych zależy od typu i rezystywności Si. Krzem typu p o rezystywności od kilku do kilkunastu Ωcm charakteryzuje się jednorodną w skali nanometrycznej strukturą i dlatego najczęściej stosowany jest do wytwarzania warstw o własnościach luminescencyjnych.

Formowanie warstwy porowatej zachodzi w ograniczonym zakresie charakterystyki prądowo-napięciowej (I-U) elektrody krzemowej oraz stężenia HF w elektrolicie. Wzrost gęstości prądu oraz obniżenie stężenia HF powodują wzrost stopnia porowatości krzemu, a po przekroczeniu wartości krytycznych, prowadzą do elektropolerowania.

Do wytwarzania porowatych warstw Si skonstruowano wannę elektrolityczną, w której anodę stanowi trawiona płytka krzemowa o średnicy 3 cale, natomiast za katodę służy spirala z drutu Pt. Jako elektrolit używany jest kwas fluorowodorowy o stężeniu 40% w H_2O (produkt handlowy), rozcieńczony dodatkowo w alkoholu izopropylowym lub etylowym. Poprzez zmianę stężenia HF w elektrolicie uzyskuje się warstwy o różnym stopniu porowatości, co oznacza zmianę morfologii pozostałego po trawieniu monokrystalicznego szkielec krzemowego, a przede wszystkim, zmianę wymiarów krystalitów ("drutów") Si. Rozcieńczenie elektrolitu alkoholem ułatwia odrywanie się pęcherzyków wodoru, powstającego w wyniku reakcji trawienia na elektrodzie Si. Ma to tym większe znaczenie, że pęcherzyki wodoru muszą wydostać się z porów powstających w głębi materiału.

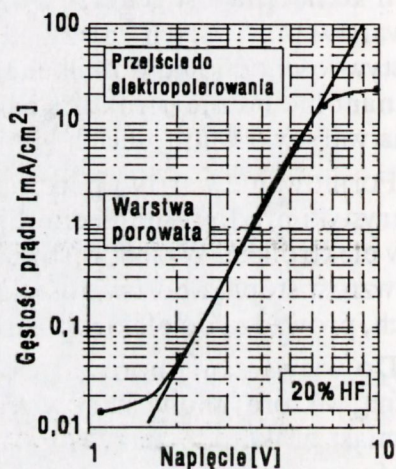
Jako materiał wyjściowy do otrzymania warstw porowatych używane były płytki krzemowe o średnicy 3", typu p^+ o rezystywności około $0.01\Omega\text{cm}$, z warstwą epitaksjalną typu p o rezystywności około $10\Omega\text{cm}$ i grubości około $15\mu\text{m}$. Stosowanie płytek z warstwą epitaksjalną osadzoną na niskorezystyw-

nym podłożu ma dwie podstawowe zalety. Po pierwsze, łatwo jest uformować kontakt elektryczny na niskorezystywnym podłożu i uzyskać równomierny rozkład gęstości prądu na całej powierzchni płytki (w większości publikowanych prac, dla zapewnienia odpowiedniego kontaktu tylną stroną płytek poddaje się implantacji i metalizacji.) Po drugie, łatwo, i z dużą dokładnością, można określić grubość warstwy porowatej, jako różnicę pomiędzy grubością warstwy epitaksjalnej przed i po trawieniu. W tym celu, na spektrofotometrze IR mierzona jest grubość warstwy epitaksjalnej przed anodyzacją, a następnie, po uformowaniu warstwy porowatej, z wycinka płytki stawia się tę porowatą warstwę w roztworze KOH i ponownie mierzy grubość pozostałej warstwy epitaksjalnej. Znając grubość obszaru porowatego można było oszacować porowatość warstwy metodą grawimetryczną.

Na rys. 1 przedstawiono zależność gęstości prądu na płytce Si od przyłożonego napięcia dla elektrolitu o stężeniu 20% wag. HF w alkoholu izopropylowym. Warstwa porowata powstaje w obszarze eksponencjalnego przebiegu charakterystyki, natomiast zmiana nachylenia krzywej dla dużych wartości napięcia oznacza przejście do elektropolerowania.

W prezentowanej serii doświadczeń gęstość prądu była stała i wynosiła 10 mA/cm^2 . Zmieniane było stężenie HF i czas trawienia. Grubość warstwy porowatej jest proporcjonalna do czasu trawienia a czynnikiem ograniczającym jest mechaniczna wytrzymałość warstwy porowatej, poddyktowana różnicą stałych sieci Si monokrystalicznego i porowatego[3]. Przekroczenie grubości krytycznej, której wielkość zależy od porowatości, ujawnia się jako pęknięcie i złuszczenie warstwy podczas jej schnięcia.

Wszystkie warstwy porowate otrzymane w wyniku wytrawienia krzemu typu p, bez względu na ich porowatość, są półprzepuszczalne dla światła widzialnego i wykazują zabarwienie od jasnożółtego do brązowego w miarę wzrostu gęstości Si porowatego i jego grubości. Pod przezroczystą warstwą porowatą widoczna jest pod mikroskopem międzypowierzchnia z obszarem



Rys. 1
Charakterystyka I-V w obszarze anodowego trawienia warstwy porowatej.

monokrystalicznym. Fotografie na rys. 2 ilustrują tę właściwość: rys. 2a pokazuje obraz zogniskowany na powierzchni warstwy z widocznymi na niej pęknięciami, a rys. 2b przedstawia obraz zogniskowany na międzypowierzchni warstwa porowata - podłoże monokrystaliczne, stanowiącej front anodyzacji.



Rys. 2

Obraz mikroskopowy:

a:

powierzchni warstwy porowatej (widoczne pęknięcia warstwy).

b:

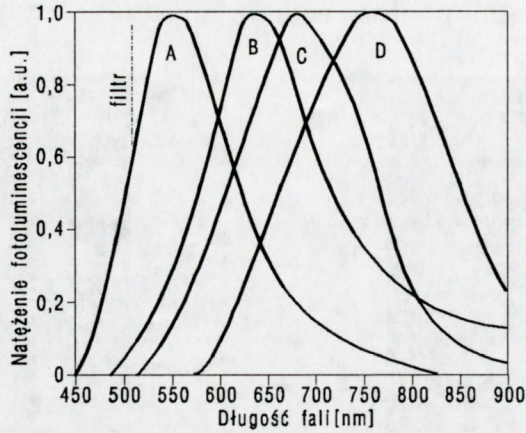
międzypowierzchni warstwy porowatej z podłożem monokrystalicznym.

FOTOLUMINESCENCJA POROWATYCH WARSTW Si

Do pomiarów fotoluminescencji stosowano układ optyczny składający się ze źródła pobudzenia, układu soczewek, modulatora, monochromatora SPM-2, fotopowielacza EMI z katodą S-1, nanowoltomierza homodynamicznego i rejestratora. Źródłem promieniowania pobudzającego był laser Ar^+ f-mj Carl Zeiss lub lampa rtęciowa typu HBO-200. Jako płytka referencyjna używana była płytka z warstwą epitaksjalną GaP/GaP.

Na załączonych fotografiach (rys. 3) przedstawiono fotoluminescencję płytek o średnicy 3 cale, o różnej barwie świecenia.

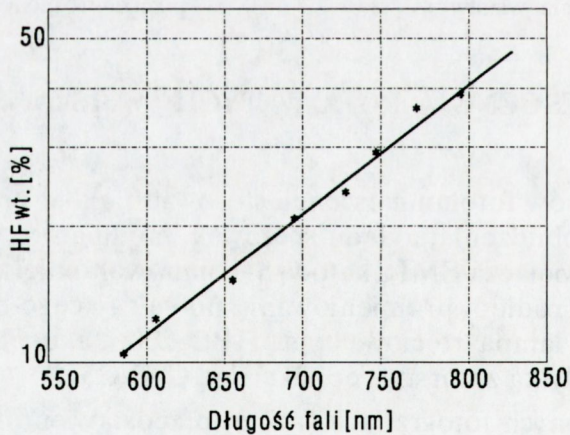
Rys. 4 przedstawia widma odpowiadające przedstawionym na rys. 3a,b,c,d fotoluminescencjom.



Rys. 4

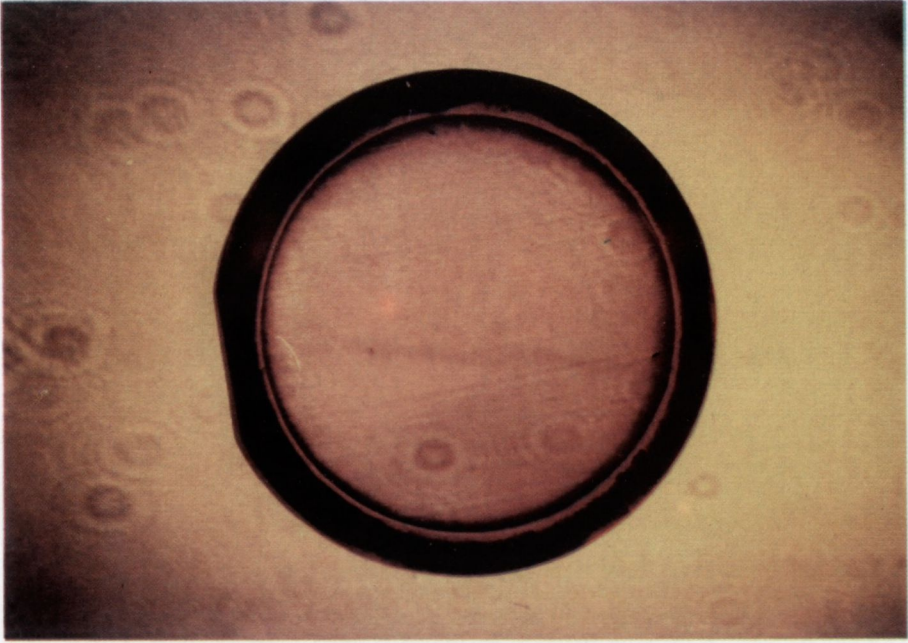
Widma fotoluminescencji warstw o różnej porowatości:
A-82%, B-75%, C-66%, D-58%.

Dla lepszego zobrazowania przesunięcia maksimum na widmach, zostały one znormalizowane do jedności. Określona doświadczalnie zależność położenia maksimum od koncentracji HF (rys.5), pozwala na powtarzalne otrzymywanie warstw o wybranej charakterystyce widmowej.

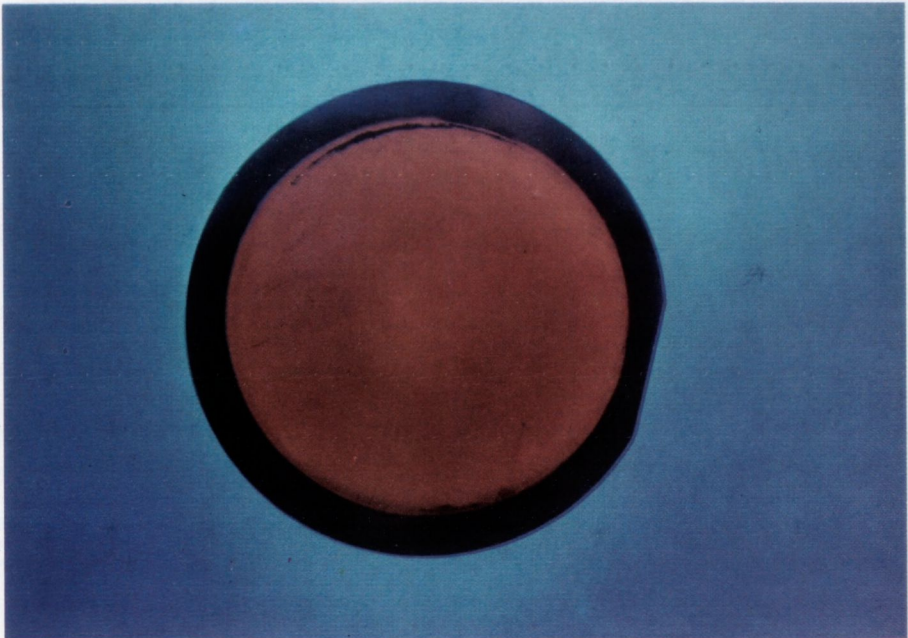


Rys. 5

Eksperymentalna zależność położenia maksimum na krzywej widmowej od stężenia HF w elektrolicie.

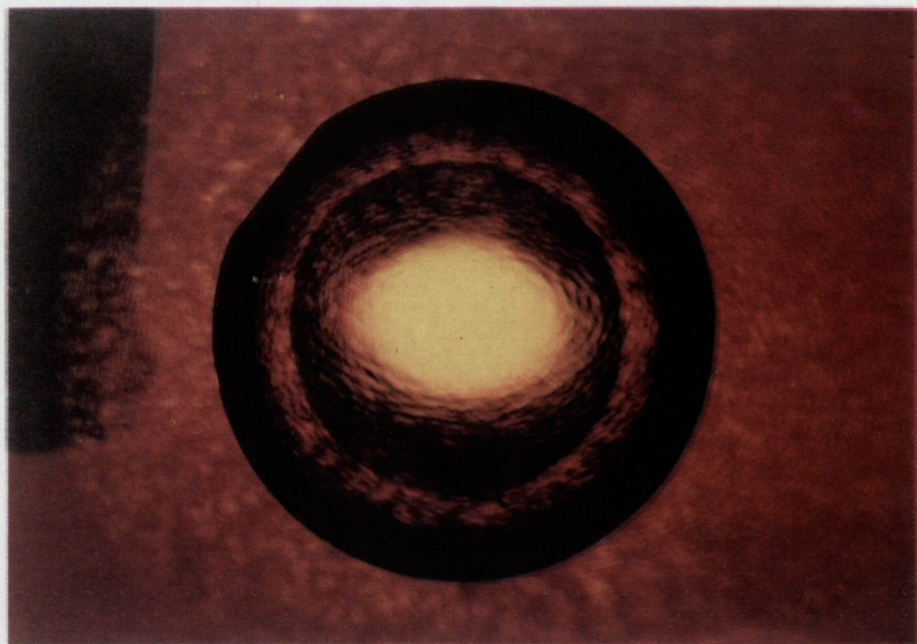


barwa pomarańczowa, $\lambda_{\max}=675\text{nm}$
pobudzenie rozogniskowaną linią 488nm
lasera Ar^+

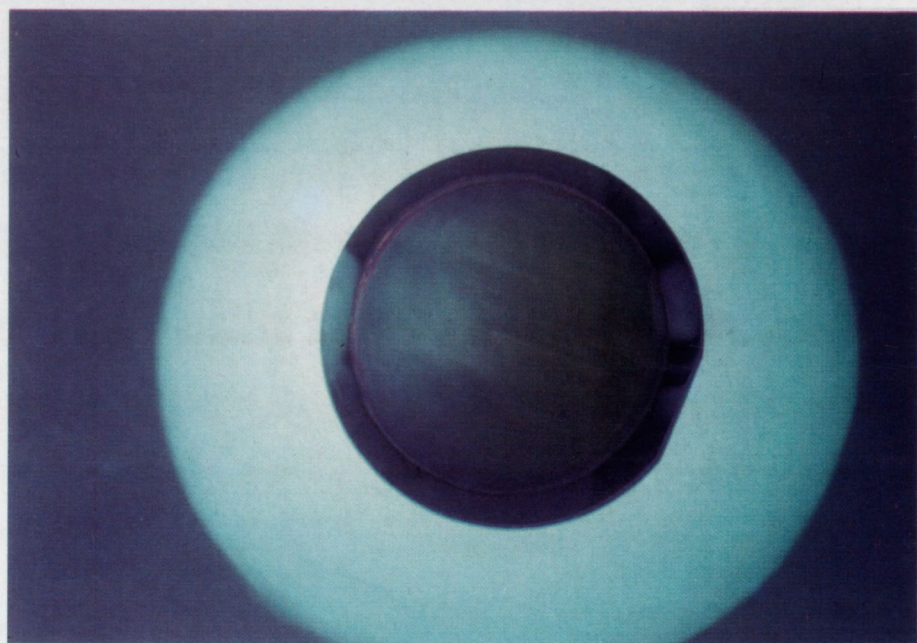


barwa czerwona, $\lambda_{\max}=770\text{nm}$
pobudzenie UV, filtr 350nm

Rys. 3
Fotoluminescencja Si porowatego.

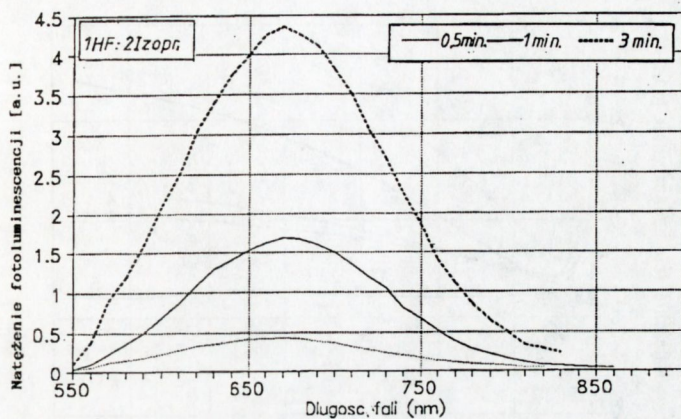


barwa żółta, $\lambda_{\max}=630\text{nm}$
pobudzenie lekko rozogniskowaną
linią 488nm lasera Ar^+



barwa zielona, $\lambda_{\max}=540\text{nm}$
pobudzenie UV, filtr 350 nm

Natężenie fotoluminescencji rośnie wraz z grubością wytwarzanej warstwy, co pokazuje rys.6.



Rys. 6

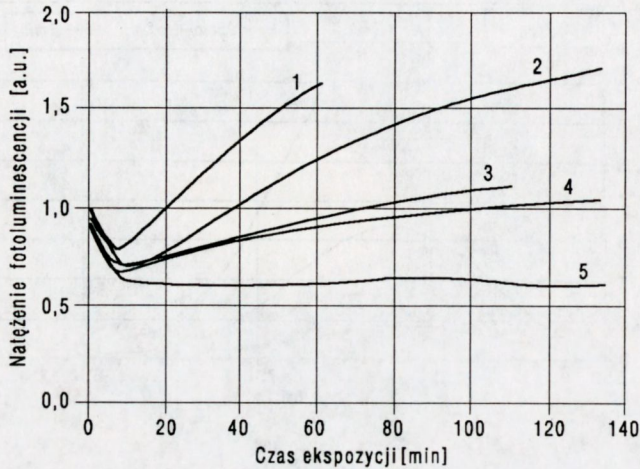
Zależność widma fotoluminescencji od czasu trawienia
Szybkość trawienia - $0,4 \mu\text{m}/\text{min}$.

STABILNOŚĆ FOTOLUMINESCENCJI WARSTW POROWATYCH

Wkrótce po opublikowaniu przez L. T. Canhama doniesienia o wydajnej fotoluminescencji Si porowatego, ukazały się prace donoszące o degradacji tej luminescencji w czasie przechowywania próbek oraz o spadku natężenia fotoluminescencji w trakcie pobudzenia promieniowaniem laserowym i UV [4]. Ponieważ stabilność emisji światła jest podstawowym warunkiem prawidłowej pracy przyrządów optoelektronicznych, zjawiska degradacji są przedmiotem intensywnych badań na świecie.

Prowadzone przez nas obserwacje dotyczyły tak zjawisk starzenia w długim przedziale czasu (miesiące), jak i zmiany własności luminescencyjnych w trakcie pobudzania próbek.

W warstwach emitujących światło czerwone (około 60% porowatości), przechowywanych na powietrzu przez kilka miesięcy, nastąpił spadek natężenia fotoluminescencji do około 50% wartości początkowej, zmierzonej tuż



Rys. 7

Zmiana natężenia fotoluminescencji w trakcie pobudzenia linią 488nm lasera Ar^+ o natężeniu wiązki 1 W/cm^2 :

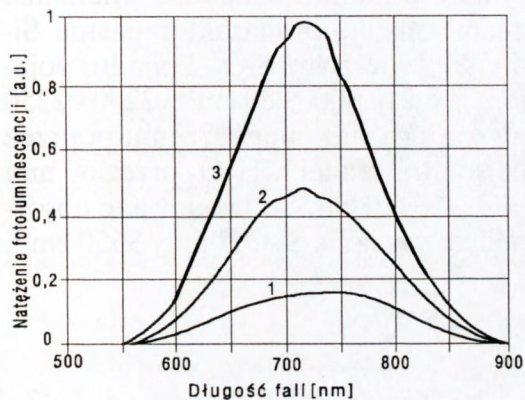
- 1 - warstwa świeżo wytrawiona, 2 - po jednym dniu, 3 - po 3 dniach, 4 - po 4 dniach, 5 - po 7 dniach.

po anodyzacji. W warstwach o porowatości około 80%, emitujących światło zielone, fotoluminescencja degraduje się znacznie szybciej i zanika po kilkunastu dniach.

Pomiary, których wyniki przedstawione są na rys. 7 polegały na ciągłej rejestracji natężenia fotoluminescencji o wybranej długości fali przy ciągłym pobudzeniu linią 488 nm lasera Ar^+ o natężeniu wiązki 1 W/cm^2 .

W świeżo przygotowanych próbkach, po spadku natężenia w ciągu pierwszych kilku minut, następuje wzrost świecenia. (Należy zauważyć, że w pierwszych dniach ten relatywny wzrost natężenia utrzymuje się do następnego pomiaru, wykonanego w tym samym punkcie, co nie jest widoczne na znormalizowanych krzywych.) W miarę starzenia płytek efekt wzrostu natężenia świecenia w trakcie pobudzenia jest coraz słabszy, aż do wystąpienia degradacji. Dodatkowo, obserwuje się przesunięcie położenia maximum na krzywej widmowej w stronę fal krótkich. W ciągu sześciu dni przesunięcie to wyniosło 50 nm.

Równoległe do pomiarów fotoluminescencji prowadzone były pomiary absorpcji w podczerwieni na spektrometrze Fouriera f-my Bruker typ IFS 113. Pomiary te wykazały, że po anodyzacji na powierzchni warstwy porowatej występują wyłącznie wiązania Si z wodorem, natomiast starzenie próbek na powietrzu powoduje zmniejszenie koncentracji tych wiązań z jednoczesnym pojawieniem się wiązań Si z tlenem. Aby sprawdzić, czy utlenienie powierzchni Si poro-



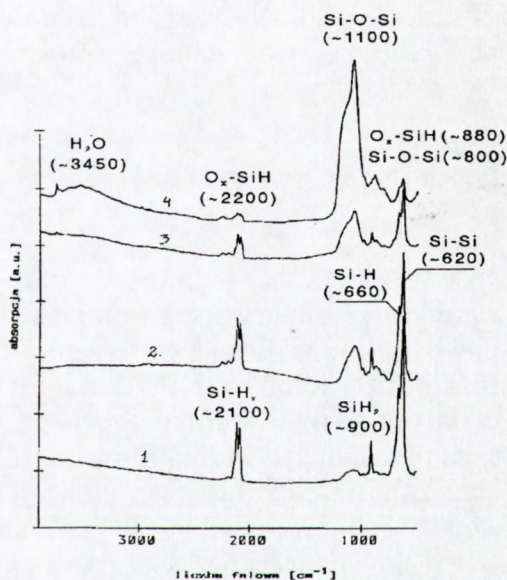
Rys. 8

Wpływ utleniania warstwy porowatej w roztworze H_2O_2 na fotoluminescencję:

- 1 - warstwa świeżo wytrawiona, przed utlenieniem
- 2 - 30min w H_2O_2
- 3 - 60min w H_2O_2

watego jest przyczyną degradacji fotoluminescencji, świeżo wytrawione warstwy utleniało przez zanurzenie w roztworze wody utlenionej (30%) w temperaturze pokojowej. W wyniku takiego zabiegu zamiast spadku fotoluminescencji otrzymano znaczny wzrost natężenia świecenia. Jak widać na rys. 8, utlenianie powoduje również przesunięcie maksimum widma w stronę krótkofalową.

Na rys. 9 pokazana jest zmiana widma absorpcji (FTIR) wywołana starzeniem warstwy na powietrzu i na skutek utlenienia w H_2O_2 . W świeżo wytrawionej warstwie występują pasma absorpcji wiązań wodorowych: Si-H ($\sim 660\text{ cm}^{-1}$), Si-H₂ ($\sim 900\text{ cm}^{-1}$) i Si-H_x ($\sim 2100\text{ cm}^{-1}$). Dobowa przerwa



Rys. 9

Widmo absorpcji w podczerwieni (FTIR):

- 1 - pomiar dobę po wytrawieniu,
- 2 - pomiar 1 miesiąc po wytrawieniu,
- 3 - warstwa utleniana przez 30min w H_2O_2 ,
- 4 - warstwa utleniana przez 60min w H_2O_2 .

między anodyzacją a pomiarem absorpcji spowodowała ujawnienie się pasma wiązania Si-O-Si ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$). Po miesiącu starzenia na powietrzu pasmo to wyraźnie wzrosło a jednocześnie pasma odpowiadające wiązaniom z H nieco zmalały. Utlenienie warstwy porowatej w H_2O_2 spowodowały zasadniczą zmianę w widmie absorpcji. W miarę przedłużania czasu utleniania intensywność pasm wodorowych wyraźnie maleje a charakter pasma Si-O_x ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$) świadczy o utworzeniu na powierzchni SiO₂. Ponadto pojawiają się słabe pasma w zakresach liczb falowych: 800 - 880 cm^{-1} i 2200 - 2250 cm^{-1} , odpowiadające wiązaniom atomu wodoru z atomem krzemu poprzez jeden lub więcej atomów tlenu. W warstwie trzymanej w H_2O_2 przez 60 min obserwuje się nowe, szerokie pasmo przy $\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ spowodowane absorpcją H_2O na powierzchni, ze słabym pikiem wiązania Si-OH przy 3650 cm^{-1} .

DYSKUSJA WYNIKÓW

Wykorzystana w pracy metoda anodowego wytrawiania warstwy porowatej na płycie z warstwą epitaksjalną umożliwia otrzymywanie w sposób powtarzalny, z dużej powierzchni, emisji światła widzialnego o zadanym rozkładzie widmowym. Przesunięcie widma otrzymano poprzez stosowanie elektrolitu o odpowiednio dobranym stężeniu HF. Obserwowany "blue shift", czyli przesunięcie widma luminescencji w stronę krótkofalową w miarę rozcieńczania elektrolitu, wywołane jest wzrostem porowatości wytrawianej warstwy, co jest jednoznaczne ze zmniejszeniem rozmiarów szkieletu Si.

Jak wspomniano we wprowadzeniu, mechanizm luminescencji porowatego Si jest przedmiotem kontrowersji wśród badaczy zajmujących się tym zjawiskiem. Najbardziej atrakcyjny jest zaproponowany przez Canhama model kwantowy, postulujący, że w powstałych "drutach krzemowych" o wymiarach nanometrycznych występuje dwu-wymiarowe ograniczenie kwantowe nośników, powodujące znaczne poszerzenie przerwy zabronionej [1, 5]. Jednocześnie wzrasta prawdopodobieństwo prostych przejść rekombinacyjnych. Inne hipotezy sugerują, że emisja nie pochodzi z monokrystalicznych "drutów krzemowych" (krystalitów), lecz źródłem luminescencji są związki krzemu, z których najczęściej wymienia się siloksan ($\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$) [6].

Otrzymane przez nas wyniki nasuwają następujące wnioski:

- przesunięcie charakterystyki widmowej w stronę fal krótkich w miarę wzrostu porowatości warstwy (rys. 3) jest łatwo wytłumaczalne na

gruncie modelu kwantowego, jako efekt zmniejszenia rozmiarów "krystalitów" w szkielecie Si. Nie wyklucza ono jednak innych interpretacji, opartych na udziale związków polisilanowych o różnej długości łańcucha;

- przedstawione widma absorpcji w podczerwieni wykazały, że wydajna fotoluminescencja może występować zarówno w warstwach porowatych, na powierzchni których brak jest wiązań tlenowych, jak i w przypadku dominacji takich wiązań. Wyklucza to związki typu siloksanu jako jedyne centra rekombinacji promieniastej. Ze względu na bardzo rozwiniętą powierzchnię (do $900 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) stany powierzchniowe mogą odgrywać dużą rolę w procesie emisji światła, stanowiąc centra rekombinacji niepromienistej. Na ogół przyjmuje się, że centra takie zawierają niewysyczone wiązania Si ("dangling bonds"), powstające w wyniku desorpcji wodoru;
- utlenienie porowatego Si w H_2O_2 spowodowało wzrost natężenia luminescencji oraz przesunięcie widma w stronę fal krótkich. Przyjmując model kwantowy można to wytłumaczyć zmniejszeniem rozmiarów "krystalitów", które po anodyzacji były zbyt duże, i włączeniem ich do udziału w emisji światła. Jednocześnie, utworzenie wiązań typu $\text{O}_x\text{-SiH}$ może zapobiegać powstawaniu wiązań niewysyczonych. Innym wytłumaczeniem jest luminescencja związków Si z tlenem, co jest mało prawdopodobne, gdyż SiO_2 nie wykazuje własności luminescencyjnych w zakresie widzialnym;
- obserwowany przez nas wzrost natężenia fotoluminescencji pod wpływem pobudzenia wiązką laserową w świeżo wytrawionych warstwach może być spowodowany foto-utlenieniem warstw. Taką interpretację spotyka się w pracach, w których również obserwowano wzrost natężenia luminescencji pod wpływem pobudzenia wiązką laserową [7]. Rozważana jest także możliwość wprowadzenia stanów metastabilnych w strukturze pasmowej Si porowatego [8].

Pomimo bardzo wielu publikacji na temat luminescencji Si porowatego, mechanizm tego zjawiska nie jest wyjaśniony. Dyskusja jest tym bardziej utrudniona, że morfologia oraz stan rozwiniętej powierzchni Si silnie zależą od warunków trawienia, przechowywania i pomiaru próbek.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Canham L. T.: Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.* 1990, 57, 1046-1048
- [2] Smith R. L., Collins S. D.: Porous silicon formation mechanisms. *J. Appl. Phys.* 1992, 71, R1-R22
- [3] Bellet D., Dolino G., Ligeon M., Blanc P., Krisch M.: Studies of coherent and diffuse x-ray scattering by porous silicon. *J. Appl. Phys.* 1992, 71, 145-149
- [4] Tischler M. A., Collins R. T., Stathis J. H., Tsang J. C.: Luminescence degradation in porous silicon. *Appl. Phys. Lett.* 1992, 60, 639-641
- [5] Read A. J., Needs R. J., Nash K. J., Canham L. T., Calcott P. D. J., Qteish A.: First-principles calculations of the electronic properties of silicon quantum wires. *Phys. Rev. Lett.* 1992, 69, 1232-1235
- [6] Brandt M., Fuchs H., Stutzmann M., Weber J., Cardona M.: The origin of visible luminescence from "porous silicon": A new interpretation. *Solid State Commun.* 1992, 81, 307-312
- [7] Suemune I., Nogouchi N., Yamanishi M.: Photoirradiation effect on photoluminescence from anodized porous silicon and luminescence mechanism. *J. Appl. Phys.* 1992, 5, 1925
- [8] Stevens P. D., Glosser R.: Anomalous photoluminescence behaviour of porous Si. *Appl. Phys. Lett.* 1993, 63, 803-805

Praca wykonana w ramach Grantu nr 8 S501 006 05
finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.