

Министерство образования и науки Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина»

В.В. Трегулов

ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ:
ТЕХНОЛОГИЯ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Монография

Рязань 2011

ББК 24.1
Т66

Печатается по решению редакционно-издательского совета государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина» в соответствии с планом изданий на 2011 год.

Рецензенты: *Н.В. Вишняков*, канд. техн. наук, доц.
(Ряз. гос. радиотехн. ун-т);
Н.В. Коненков, д-р физ.-мат. наук, проф.
(Ряз. гос. ун-т имени С.А. Есенина)

Трегулов В.В.

Т66 Пористый кремний: технология, свойства, применение : моногр. / В.В. Трегулов ; Ряз. гос. ун-т им. С.А. Есенина. – Рязань, 2011. – 124 с.

ISBN 978-5-88006-677-3

Монография содержит обзор информационных источников и основные сведения о пористом кремнии – перспективном материале современной микро- и нанoeлектроники. Рассматриваются вопросы технологии изготовления пористого кремния, его структурные свойства, люминесцентные и электрофизические характеристики, особенности применения при изготовлении полупроводниковых приборов, процессы пассивации слоев материала с целью стабилизации их характеристик. Приведенные данные достаточно полно отражают современный уровень научных представлений о пористом кремнии.

Издание предназначено для специалистов по физике полупроводников, инженеров, технологов, аспирантов, студентов магистратуры, обучающихся по направлению «техническая физика».

кремний, пористый кремний, нанокристаллит, гетероструктура, фотолюминесценция, электролюминесценция, фотопроводимость, фотоэдс, вольт-амперная характеристика, вольт-фарадная характеристика, адсорбция.

ББК 24.1

© Трегулов В.В., 2011
© Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина», 2011

ISBN 978-5-88006-677-3

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к полупроводниковым материалам, содержащим наноразмерные структурные элементы, наличие которых существенно изменяет традиционные свойства обычных материалов.

В монографии представлен литературный обзор по достаточно перспективному материалу для современной электроники – пористому кремнию. Обобщены наиболее важные сведения по технологии изготовления слоев пористого кремния, изучению их электрофизических характеристик, процессов фото- и электролюминесценции, а также по возможному приборному применению. К настоящему времени в отечественной научной печати вышло два кратких обзора по методам получения, свойствам и областям применения пористого кремния [38, 45]. В предлагаемой монографии эти вопросы рассмотрены более подробно.

Впервые пористый кремний был получен в середине 1950-х годов А. Улиром в ходе исследования процессов анодной электрохимической обработки пластин монокристаллического кремния в электролитах на основе водных растворов плавиковой кислоты [38, 45]. Было обнаружено, что при определенных режимах обработки кремниевых пластин вместо ожидаемой электрополировки на их поверхности образуются цветные пленки [45]. Однако длительное время пленки пористого кремния не изучались.

В 1990 году Л. Кэнхэм обнаружил достаточно эффективную фотолюминесценцию пористого кремния при комнатной температуре в видимой области спектра [45]. Это открытие вызвало значительный интерес к изучению свойств пористого кремния.

В настоящее время появилась возможность изготовления на основе слоев пористого кремния светоизлучающих структур, фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии, химических датчиков и других полупроводниковых приборов.

Основным препятствием для широкого применения пористого кремния в производстве полупроводниковых приборов является нестабильность его люминесцентных и электрофизических характеристик [38, 45, 71]. В то же время пористый кремний обладает рядом уникальных свойств, что делает этот материал перспективным для применения.

Глава 1

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И ЕГО СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА

В настоящее время известны два способа получения слоев пористого кремния (ПК) на поверхности кремниевых пластин – химическое окрашивающее травление без приложения внешнего электрического поля и анодное электрохимическое травление кремниевой пластины во внешнем электрическом поле. Большинство исследователей используют второй метод.

Один из вариантов конструкции электрохимической ячейки для получения слоев ПК показан на рис. 1.1 [72].

В качестве анода служит кремниевая пластина, которая помещается в электрохимическую ячейку. Основой электролита является плавиковая кислота (HF) с различными органическими добавками, которые хорошо смачивают поверхность кремния (чаще используют этанол C_2H_5OH). В качестве катода используется электрод, материал которого не взаимодействует с плавиковой кислотой (например, платина или спектрально-чистый графит). Электрохимическую ячейку изготавливают из материалов, устойчивых к действию HF, например, из фторопласта [72].

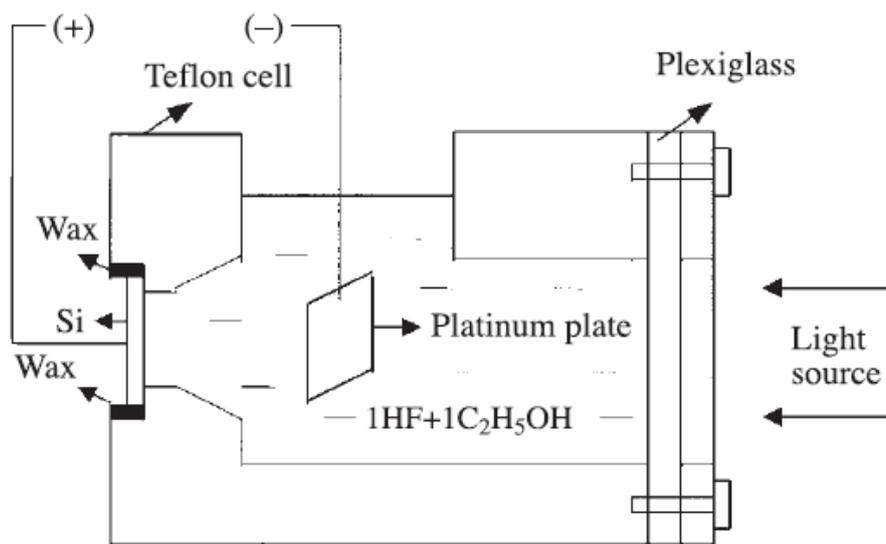


Рис. 1.1. Конструкция электрохимической ячейки для получения пористого кремния [72]

Если рост слоев ПК производится при освещении поверхности кремниевой подложки, то в корпусе электрохимической ячейки монтируется прозрачное окно из материала, устойчивого к действию HF [72].

Есть сообщение об использовании для получения ПК метода Унно – Имаи, в котором кремниевая пластина устанавливается между двумя платиновыми электродами. Схема подобной электрохимической ячейки показана на рис. 1.2 [41].

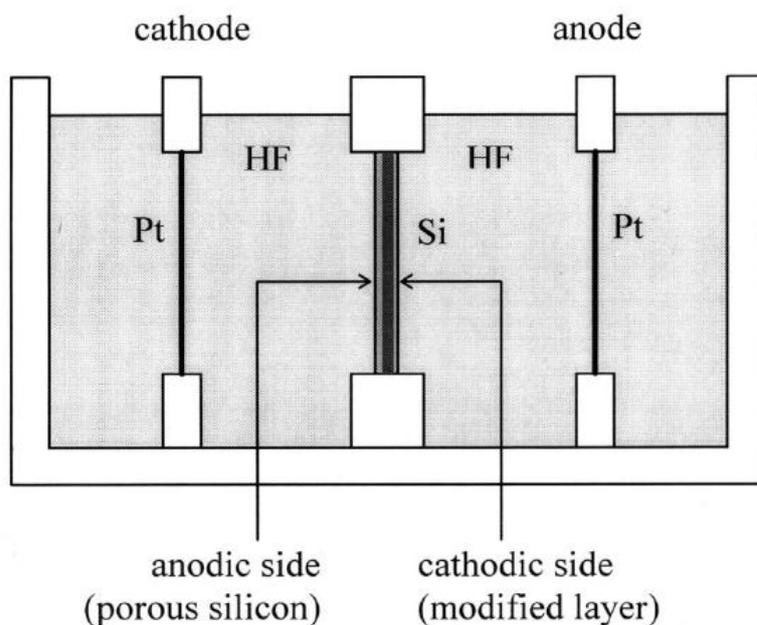


Рис. 1.2. Схема электрохимической ячейки Унно – Имаи [41]

Основой электрохимической ячейки, представленной на рис. 1.2, является фторопластовая ванна, содержащая два независимых объема электролита, в каждом из которых находится платиновый электрод. При подаче напряжения на платиновые электроды на анодной стороне кремниевой пластины формируется слой ПК.

В то же время авторы [41] отмечают, что на катодной стороне кремниевой пластины, обращенной к платиновому катоду, при определенных условиях происходят изменения поверхностного слоя. Исследование кристаллической структуры модифицированного слоя кремния на катодной стороне пластины, проведенное на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2, показало, что на ней регистрируются только рефлексы кремния, соответствующие ориентации (111). Следовательно, указанный слой имеет кремниевую монокристаллическую основу. Изучение химического состава этого слоя методами электронной оже- и масс-спектрометрии показало, что распределение кремния является постоянным по всей толщине катодного слоя и не изменяется при переходе его вглубь кремниевой подложки. Катодный слой обогащен кислородом и углеродом, которые однородно распределены по толщине. В объеме изучаемого слоя обнаружено большое содержание атомов платины и родия, концентрация которых незначительно уменьшается от поверхности вглубь слоя. В то же время на анодной стороне пластины примеси указанных металлов отсутствуют.

Типичная зависимость потенциала анода от анодного тока при поляризации кремния р-типа и высоколегированного n-типа в растворах плавиковой кислоты обычно имеет S-образную форму (рис. 1.3) [8]. Вид анодной кривой может несколько изменяться в зависимости от условий электролиза: концентрации HF, перемешивания раствора, температуры и т.д. Наибольший практический интерес представляют показанные на рис. 1.3 участки 1 и 2.

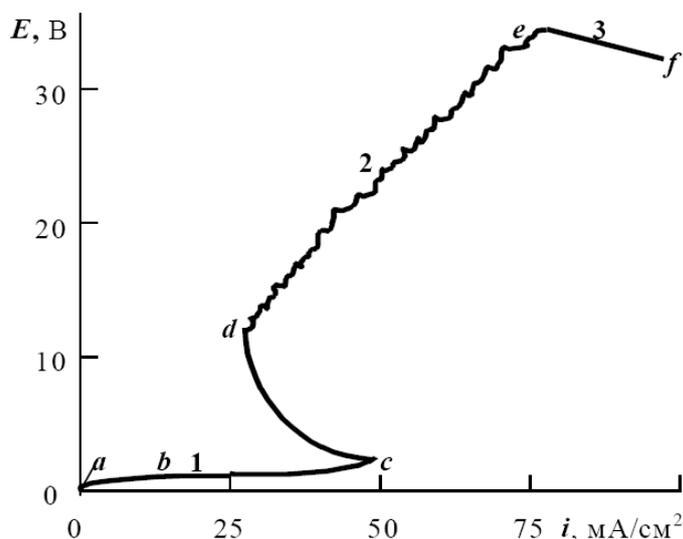


Рис. 1.3. Типичный вид анодной кривой для кремния р-типа (водный раствор HF 25 моль/л, 25 °С) [8]

При плотности анодного тока, соответствующей отрезку между точками b и c (участок 1 на рис. 1.3), на поверхности кремниевой пластины наблюдается рост пористой пленки коричневого цвета. Пленка может отделяться от подложки, имеет низкую проводимость и, по данным химического анализа, содержит 85–92 % кремния и 3,8–4 % фтора. Рентгеноструктурный анализ показал, что эта пленка аморфна.

На отрезке между точками b и c (участок 1 на рис. 1.3) наблюдается выделение водорода с поверхности кремниевого анода. Причем выделение водорода продолжается некоторое время и после отключения источника тока. Согласно [8], водород выделяется в результате химической реакции при восстановлении протонов продуктами частичного анодного окисления кремния или при разложении гидридов.

На участке 2 (см. рис. 1.3) выделение водорода прекращается, пленка на поверхности кремния перестает образовываться, наблюдается электрополирование кремния. Наилучшие условия полировки достигаются в точке d . При высоких анодных потенциалах на анодной кривой появляется участок 3, начинается непрерывное выделение кислорода на аноде, полировка прекращается и электролит заметно нагревается.

Электрохимическое травление кремния проводят в одном из трех режимов – гальваностатическом (при постоянном токе), потенциостатическом (при постоянном напряжении) и комбинированном [8].

В гальваностатическом режиме скорость роста пленки на поверхности кремниевого анода линейно зависит от плотности анодного тока:

$$\frac{\Delta\delta}{\Delta t} = \frac{jM\eta}{nF\rho}, \quad (1.1)$$

где $\Delta\delta$ – приращение толщины пленки;

j – плотность анодного тока;

M – молекулярная масса оксида в пленке;
 n – число электронов, теряемых атомом кремния;
 η – выход по току;
 F – число Фарадея;
 ρ – плотность пленки.

При этом для поддержания процесса роста пленки требуется постоянное увеличение напряжения между анодом и катодом со скоростью:

$$\frac{\Delta U}{\Delta t} = \left(\frac{\Delta U}{\Delta \delta} \right) \cdot \left(\frac{\Delta \delta}{\Delta t} \right) = \xi_{dif} \cdot \frac{\Delta \delta}{\Delta t}, \quad (1.2)$$

где ξ_{dif} – дифференциальная напряженность поля.

Отсюда при условии $\xi_{dif} = const$ следует, что зависимость скорости роста падения напряжения в пленке от ее толщины (или от времени процесса поляризации анода постоянным током) является линейной. Отклонение указанной зависимости от линейности свидетельствует об изменении состава пленки (меняются M , n , ρ) или ее проводимости (меняются ξ_{dif} , η) или растворении соединений пленки. В гальваностатическом режиме на постоянном токе должна наблюдаться линейная зависимость логарифма ионного тока от падения напряжения в пленке [8].

Потенциостатический режим, согласно [8], является нестационарным. В начальный момент времени при приложении к аноду повышенного напряжения начальная плотность тока i_b , ограниченная только сопротивлением электролита и электродов, достигает больших значений. Затем плотность тока экспоненциально уменьшается до значения остаточного тока j_r [8]:

$$j = j_b \cdot \exp(-\beta \cdot t) + j_r, \quad (1.3)$$

где β – постоянный коэффициент, зависящий от условий процесса анодирования.

При $U = const$ на аноде увеличение толщины растущей пленки приводит к уменьшению напряженности поля ξ_f в ней:

$$\xi_f = \frac{U}{(\delta + \Delta \delta)}, \quad (1.4)$$

где δ и $\Delta \delta$ – толщина анодной пленки в момент времени t и ее приращение за время Δt [8].

Комбинированный режим начинается с анодирования при постоянном токе до напряжения, которое на 15–30 % меньше напряжения пробоя пленки, затем это напряжение поддерживается постоянным, а плотность тока снижается до j_r . Такой режим позволяет получить анодные пленки более совершенной структуры с улучшенными диэлектрическими свойствами [8].

В табл. 1.1 приведен краткий обзор основных режимов анодного электрохимического процесса изготовления слоев ПК, использованных разными исследователями.

Т а б л и ц а 1.1

**Режимы анодного электрохимического травления кремния
при изготовлении слоев ПК**

№ п/п	Параметры кремниевой подложки			Параметры электрохимического процесса			Ли- те- ра- тура
	Тип	ρ , Ом·см	Крис- талло- гра- фиче- ская ориен- тация	Состав электролита	J, мА/см ²	t, мин	
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	n	1	[100]	HF(48 %) : C ₃ H ₇ OH = 1 : 1	5–20	–	[11]
2.	p	10	[100]				
3.	p	–	[111]	HF(48 %) : C ₂ H ₅ OH(96 %) = 1 : 1	7,5	30	[47]
4.	p	10	{111}		50	15	[69]
5.	n	4,5	(111)	HF(48 %) : C ₂ H ₅ OH(90 %) : KNO ₂ (1M) = 0,5 : 0,5 : 0,001	7–10	25– 30	[44]
6.	p	1	(100)	HF(50 %) : C ₃ H ₇ OH = 1 : 1	15	30	[46]
7.	p	5, 10	–	HF: C ₂ H ₅ OH	50–200	–	[49]
8.	p	0,5	(100)	HF(48 %) : C ₂ H ₅ OH = 1 : 1	30	4	[64]
9.	p	10	(111)	HF(36 %)	10, 20, 40	–	[66]
10.	p	1	(111)	HF : C ₂ H ₅ OH : NaNO ₂ = 1 : 1 : 0,001	20	10	[6]
11.	n	10	(100)	H ₂ O : HF : C ₂ H ₅ OH = 1 : 1 : 2	5–10	10– 20	[71]
12.	p						
13.	p	10	(100)	HF : C ₂ H ₅ OH : H ₂ O = 1 : 2 : 1	30	5	[62]
14.	p	10	(100)	HF(49 %) : C ₂ H ₅ OH = 1 : 1	5–80	1–12	[55]
15.	p	1	–	HF(49 %) : C ₂ H ₅ OH = 1 : 1	20–300	10– 50	[58]
16.	p	2	{100}	HF : C ₂ H ₅ OH = 1 : 1	импульсное анодирование		[12]
17.	p	1	(100)	H ₂ O : HF : C ₂ H ₅ OH = 1 : 1 : 1	30	5	[75]
18.				H ₂ O : HF : C ₂ H ₅ OH : HCl			
19.	n	2–4	–	H ₂ O : HF : C ₂ H ₅ OH = 1 : 1 : 2	10–20	–	[10]
20.	p	1	(100)	H ₂ O : HF : C ₂ H ₅ OH = 1 : 1 : 2	25	–	[50]
21.	n	0,3	(111)		100	–	
22.	–	0,015	–	HF(48 %) : C ₂ H ₅ OH = 1 : 1	25	15	[53]
23.	–	10	–		40	15	
24.	p	10	(100)	H ₂ O : HF : C ₂ H ₅ OH = 1 : 1 : 2	20	–	[24]
25.	n	1	(111)	HF : C ₃ H ₇ OH = 1 : 1	8	25	[3]

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6	7	8
26.	p	0,03	–	H ₂ O : HF : C ₂ H ₅ OH	2–30	–	[14]
27.	p	0,005	–	HF(50 %) : C ₂ H ₅ OH = 1 : 1	100	–	[60]
28.	p, n	2–5			10		
29.	p	10	{100}	HF(20 %) : C ₃ H ₇ OH = 1 : 1	5	–	[23]
30.	p	1	(100)	HF(50 %) : C ₂ H ₅ OH = 1 : 1	30	–	[36]
31.	p ⁺	10 ⁻³	(100)	HF(48 %) : C ₂ H ₅ OH = 1 : 1	–	–	[31]
32.	p	12	(100)	с добавкой различных окислителей			
33.	n	2	(100)				
34.	p	2	–	HF(48 %) : C ₃ H ₇ OH = 1 : 1	8	–	[2]
35.	p ⁺	1,5·10 ⁻³	(110)	HF(48 %) : C ₂ H ₅ OH = 1 : 1	40	–	[67, 68]
36.	n	2–3	(100)	HF(48 %) : C ₂ H ₅ OH = 1 : 1	–	–	[30]
37.	n	0,01	–	HF(1 %)	–	–	[13, 52]
38.	p	10	(100)	H ₂ O : HF : C ₂ H ₅ OH = 1 : 1 : 2	8–20	10–20	[56]
39.	p	10	(100)	HF(46 %) : C ₂ H ₅ OH(96,5 %) = 1 : 1 с добавлением 0,66 М H ₂ O ₂ (50 %)	1–2	3	[35]
40.	p	10	(100)	HF : C ₂ H ₅ OH = 2 : 1	20	10	[21]
41.	p	0,01	(111)	HF(45 %)	10,15	10–60	[39]
42.	p	0,01, 0,005	(100)	H ₂ O : HF(42,5 %) : C ₂ H ₅ OH = 1 : 2 : 2	8,5–90		[17]
43.	p	10	(111), (100)	HF(49 %) : C ₂ H ₅ OH = 1 : 1	10	до 60	[61]
44.	p	0,005	(111)	HF(42 %) : C ₃ H ₇ OH = 1 : 1 с добавлением галогенов	60	6	[18]
45.	p	0,005	(111)	HF(42 %) : C ₃ H ₇ OH = 1 : 1	75	20	[19]
46.	p	1–4	(100)	HF(48 %) : CH ₃ COOH = 4 : 7	5–15	120–300	[29]
47.	n	5–7	(100)	HF : C ₂ H ₅ OH = 1 : 2	10	10–60	[85]
48.	p	10–30	(100)	HF(10 %) : H ₂ O ₂ (30 %)	2	30	[77]

Примечание. Прочерк – нет данных.

Из табл. 1.1 видно, что большинство исследователей при анодном электрохимическом травлении использует электролит, содержащий плавиковую кислоту и этанол.

Метод химического окрашивающего травления без приложения внешнего электрического поля для получения слоев ПК описан в [23, 25, 26, 28, 42, 48].

При этом в состав травителя наряду с плавиковой кислотой вводится сильный окислитель, например, KNO_2 , HNO_3 [28]. Процессы, протекающие на поверхности кремниевой пластины, сходны с процессами при электрохимическом травлении. Однако доокисление ионов Si^{2+} до Si^{4+} осуществляется не ионами водорода, а более сильными окислителями, и водород на поверхности кремниевой пластины не выделяется.

Авторы [48] использовали метод окрашивающего химического травления для получения слоев ПК на кремниевых пластинах р-типа с удельным сопротивлением 1 Ом·см и кристаллографической ориентацией (100). В качестве травителя применялся раствор на основе HF и HNO_3 . Поверхности слоев пористого кремния исследовались методом сканирующей туннельной микроскопии. На СТМ-изображениях (рис. 1.4,а) отчетливо видны холмы нанометровых размеров, высота которых существенно меньше высоты микрорельефа исходных пластин кремния. По мнению авторов, эти холмы соответствуют кремниевым нанокристаллитам, а углубления между ними – выходу на поверхность узких нанометровых пор.

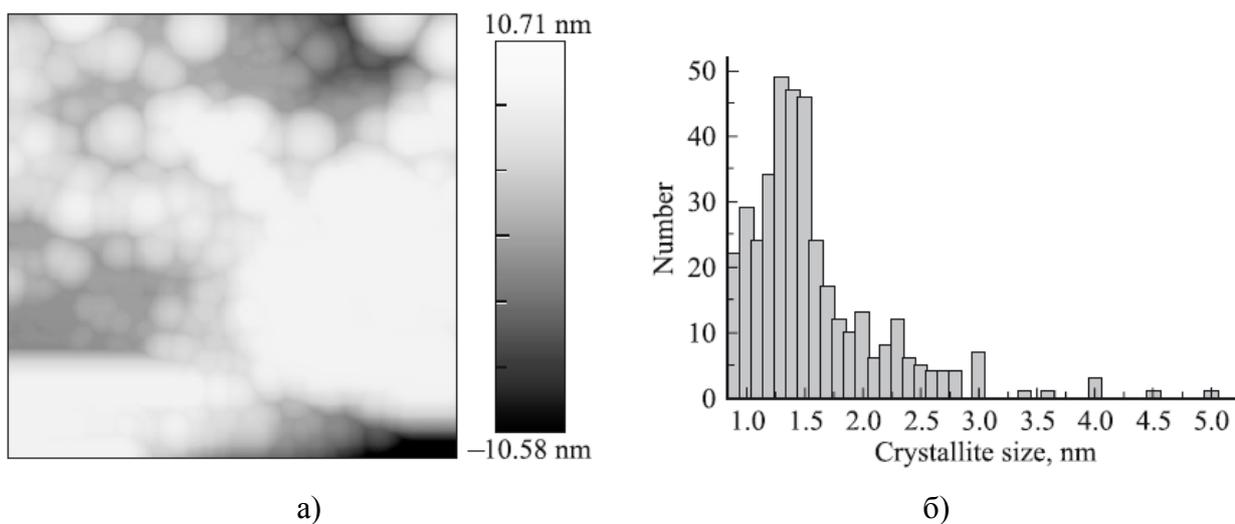
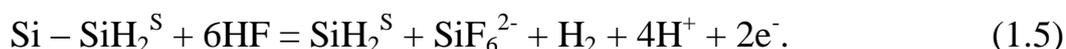


Рис. 1.4. СТМ-изображение поверхности ПК (а) и типичное распределение по размерам кристаллитов (б) (площадь сканирования 20×20 нм) [48]

Гистограммы распределения кремниевых кристаллитов по размерам (см. рис. 1.4,б), полученные для СТМ-изображений с рис. 1.4,а, показывают, что во всех исследованных образцах присутствуют кремниевые нанокристаллиты с преимущественным размером 1–3 нм, а положение максимума гистограмм варьирует от образца к образцу в пределах 1,3–1,5 нм.

Согласно [27], анодная реакция растворения кремния в водных растворах HF может быть описана уравнением:



Адекватность указанной реакции авторы подтверждают результатами исследования in-situ Фурье-спектров ИК-пропускания ПК. Проведенный расчет потенциалов реакции анодного растворения кремния позволил построить диаграмму «потенциал – рН», определяющую области стабильности растворенных и конденсированных веществ в системе «Si – водный раствор HF» (рис. 1.5).

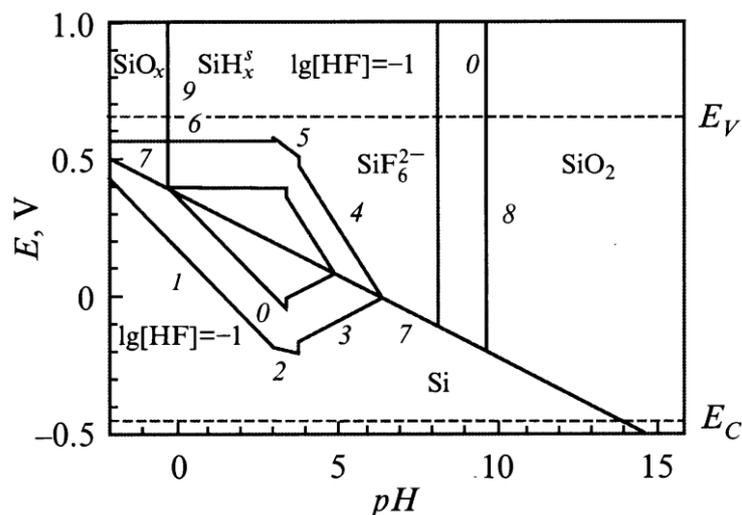


Рис. 1.5. Диаграмма электрохимического равновесия системы «Si – водный раствор HF» [27]

На рис. 1.5 цифрой «0» обозначены линии равновесия, рассчитанные при $\lg [\text{HF}] = 0$. Линии 1, 2, 3 отражают зависимость потенциала реакции (1.5) от рН и учитывают области преобладания диссоциированных форм плавиковой кислоты – таких, как HF, HF_2^- и F^- соответственно. Линии 4, 5, 6 определяют условия перехода от режима формирования слоя ПК к режиму электрохимического полирования кремниевой подложки. При электрохимическом полировании преобладает процесс образования SiO_2 . Линия 7 показывает потенциал возможного образования фазы SiO_2 при условиях, способствующих образованию ПК. Линия 8 ограничивает слева область химической стабильности образующегося анодного SiO_2 . При невысокой концентрации плавиковой кислоты и низких значениях рН наиболее выгодной является реакция образования соединений кремния с кислородом. Область стабильности SiO_2 справа ограничена линией 9. Так как HF является кислотой средней силы, то низкие значения рН могут быть обеспечены добавлением сильных кислот, например, HCl.

Таким образом, представленное в [27] описание электрохимических процессов обосновывает термодинамическую возможность образования оксидной фазы на поверхности кремния в растворах HF. Также авторы отмечают, что добавление HCl в состав электролита позволяет стабилизировать фотолюминесценцию пористого кремния за счет кислородной пассивации его поверхности.

Электрохимическое и химическое окисление кремния во многом аналогично и в обоих случаях протекает в две стадии [28]:

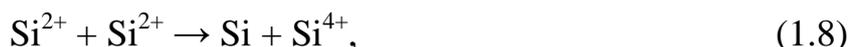
1) перенос заряда через межфазную границу кремний/раствор. Протекает с потреблением дырок $2h^+$, при этом образуются неустойчивые ионы Si^{2+} :



2) окисление ионов Si^{2+} ионами водорода:



Также неустойчивые ионы Si^{2+} могут участвовать в реакции диспропорционирования



в результате которой образуется вторичный атомарный кремний в количестве равном половине участвующих в этой реакции атомов кремния. Вторая половина атомов кремния реагирует с ионами F^- , образует ионные комплексы $[SiF_6]^{2-}$ и в таком виде переходит в раствор. Реакции (1.7) и (1.8) протекают параллельно.

При анодном электрохимическом окислении кремния вначале происходит изотропное растворение кремния в соответствии с реакцией (1.6) и накопление ионов Si^{2+} [28]. На этой стадии ПК не образуется. Возникающие ионы Si^{2+} могут адсорбироваться на поверхности кремния, а также диффундировать в раствор в виде комплексных ионов $[SiF_4]^{2-}$ и адсорбироваться на некотором расстоянии от места их образования. Затем начинаются реакции (1.7) и (1.8). Реакция диспропорционирования (1.8) наиболее вероятно протекает на поверхности кремния, так как благодаря наличию свободных носителей в твердой фазе возможен прямой обмен зарядами между частицами, расположенными на удалении друг от друга. Вторичные атомы кремния, возникающие по реакции (1.8), также изначально адсорбируются на поверхности кремния.

Таким образом, на поверхности кремния образуются начальные островки роста. Концентрация вторичных атомов кремния, адсорбированных на поверхности подложки, сопоставима или превышает поверхностную концентрацию атомов кремния исходной подложки. При этом вторичные атомы кремния не имеют возможности достраивать кристаллическую решетку исходного кремния и хаотически располагаются по поверхности подложки. Возможно также образование агрегатов, состоящих из нескольких атомов вторичного кремния. Образующиеся на поверхности кремниевой подложки структуры роста могут растворяться в соответствии с реакцией (1.6), однако в результате квантово-размерных эффектов их электрическое сопротивление может оказаться значительно выше сопротивления исходного кремния, что увеличит устойчивость структур роста к растворению. Так на поверхности кремниевой подложки возникают поверхностные нанокристаллиты [28].

В дальнейшем кремний растворяется преимущественно в промежутках между нанокристаллитами, начинается образование и углубление пор. Одновременно с образованием пор продолжается нарастание вторичного кремния на всей поверхности ПК, в том числе и на стенках пор. Высокое удельное сопротивление вторичного кремния обеспечивает повышенную устойчивость стенок пор к рас-

творению и способствует росту крупных пор вглубь подложки. Вторичный кремний осаждается на стенках пор также в виде отдельных разрозненных агрегатов, в результате чего образуются мелкие боковые ответвления пор [28].

Освещение кремниевой подложки усиливает вклад реакции диспропорционирования (1.8) в образование ПК [28]. На подложках n-типа проводимости ПК практически всегда получают при освещении, поскольку свет обеспечивает достаточную концентрацию дырок на границе кремния с электролитом [28, 30, 44, 50, 71].

Реакция диспропорционирования (1.8) в ионной форме может быть представлена в виде двух сопряженных процессов переноса зарядов через межфазную границу Si/Si²⁺ [28]:



Скорость реакции (1.8) определяется наиболее медленной из реакций (1.9) и (1.10). На кинетику реакций влияют параметры исходного кремния: концентрация и подвижность основных и неосновных носителей заряда, скорость поверхностной рекомбинации. Освещение увеличивает концентрацию неосновных носителей заряда. При этом повышается интенсивность реакции (1.8) и снижается интенсивность реакции (1.7), что способствует образованию на поверхности ПК нанокристаллического слоя с интенсивной фотолюминесценцией [28].

При получении ПК методом электрохимического окисления на подложках p-типа проводимости освещение практически не влияет на напряжение и ток в электролитической ячейке, однако существенно влияет на структуру. Пористый кремний, полученный при освещении подложки, более светлый, его поверхность более рыхлая, и он обладает интенсивной фотолюминесценцией [28].

Освещение кремниевой подложки при электрохимическом травлении ускоряет химический процесс взаимодействия электролита со слоем образующегося ПК [6]. Пористость слоя заметно возрастает с увеличением интенсивности освещения. Причем спектральный состав излучения существенно не влияет на пористость. Для освещения поверхности подложки при росте слоев ПК авторы [6] использовали естественное освещение, лампу накаливания с вольфрамовой нитью мощностью 20 Вт, ртутную лампу ДРК-120 с фильтром УФС-6 (область пропускания 303–405 нм) и без фильтра.

Авторы [30] достаточно подробно описывают особенности процессов роста толстых слоев ПК методом анодного электрохимического травления в гальваностатическом режиме при освещении. При этом использовались кремниевые подложки n-типа с удельным сопротивлением 2–3 Ом·см.

Микроскопические исследования поперечных сколов образцов показали, что на них образуется двухслойная структура ПК (рис. 1.6). Верхний слой ПК обладает хаотической рыхлой структурой (слой 1 на рис. 1.6,а). Толщина верхнего, сравнительно узкого, слоя варьируется в пределах от 1 до 20 мкм. Под ним располагается второй слой (слой 2 на рис. 1.6,а), пронизанный мно-

гочисленными вертикальными каналами-порами (столбчатая структура) диаметром в сотни нанометров. В ряде случаев под вторым слоем можно наблюдать третий слой (слой 3 на рис. 1.6,б), представляющий собой конгломерат крупных (микронных) кристаллических блоков [30].

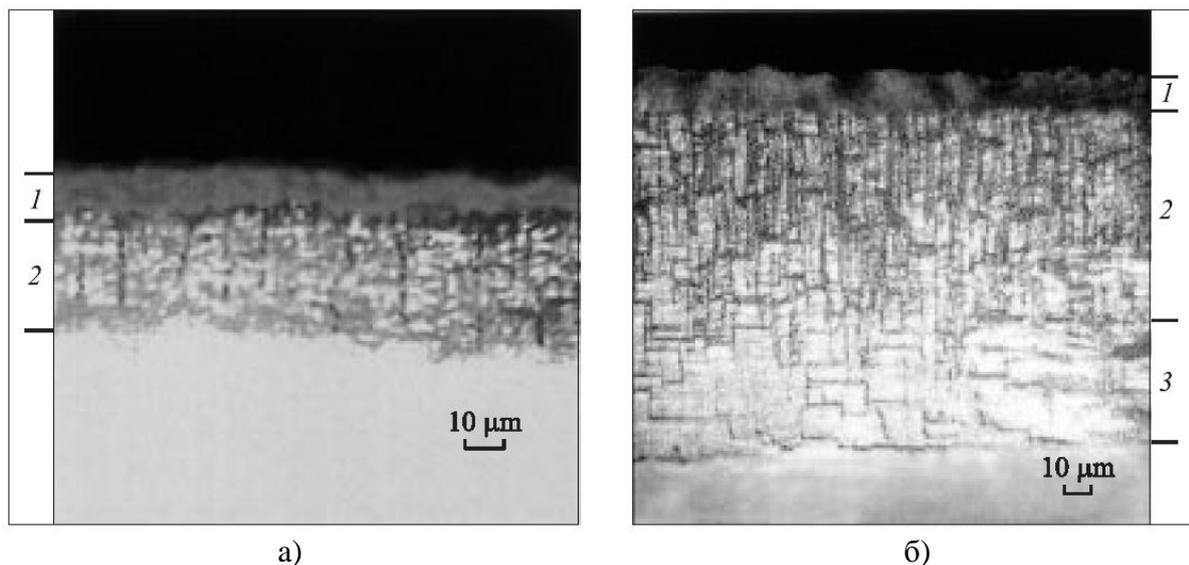


Рис. 1.6. Фотографии поперечных сколов образцов с разной длительностью роста слоев ПК (а, б) [30]

Авторы [30] объясняют процессы роста слоев ПК следующим образом. Граница раздела полупроводник/электролит представляет собой выпрямляющий контакт, по свойствам близкий к диоду Шоттки, поэтому следует использовать модель фотодиода при обратном смещении. Благодаря поглощению света в растущем слое ПК освещенность области пространственного заряда (ОПЗ) кристаллической кремниевой подложки с увеличением толщины ПК постепенно уменьшается, что приводит к снижению темпа генерации носителей (рис. 1.7).

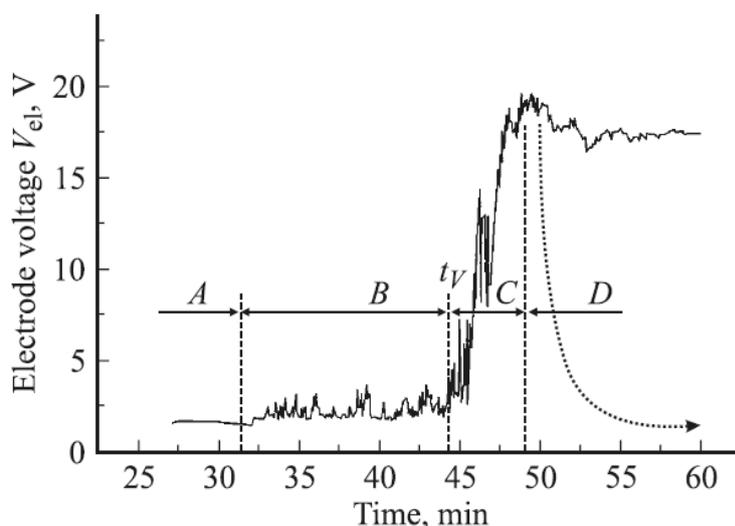


Рис. 1.7. Зависимость напряжения на электролизере от продолжительности электролиза [30]

Участок *A* на рис. 1.7 соответствует высокой освещенности границы электролит/полупроводник, когда количество генерируемых светом дырок существенно больше, чем необходимо для обеспечения заданного тока. Участок *B*, на котором наблюдаются флуктуации потенциала при заданном токе, соответствует «критическому» режиму травления. При этом начинают сказываться флуктуации освещенности образца, вызванные, например, газовыделением на аноде или конвективными потоками в электролите. Участок *C* характеризует недостаток генерированных светом дырок. Здесь начинается лавинный пробой. Участок *D* соответствует очень низкой освещенности на границе электролит/полупроводник [30].

Поддержание заданного тока в условиях недостаточной освещенности может быть обеспечено не только за счет лавинного пробоя. Рост напряженности электрического поля на границе электролит/полупроводник может приводить к туннелированию электронов с находящихся в растворе ионов или атомов в зону проводимости кремния. При этом на аноде должна протекать электрохимическая реакция, приводящая к высвобождению электронов, например, разряд гидроксид-ионов воды [30]:



Образование ПК замедляется, так как в ходе реакции образуется кислород, а кремний не растворяется.

Исследование зависимости толщины слоев ПК от количества прошедшего электричества при электрохимическом окислении показывает, что скорость образования основного слоя (слой 2 на рис. 1.6) со временем не изменяется (кривая 2 на рис. 1.8) [30]. Следовательно, на этом этапе электролиза главным механизмом генерации носителей является лавинная ионизация. При этом рост слоя ПК может продолжаться в темноте.

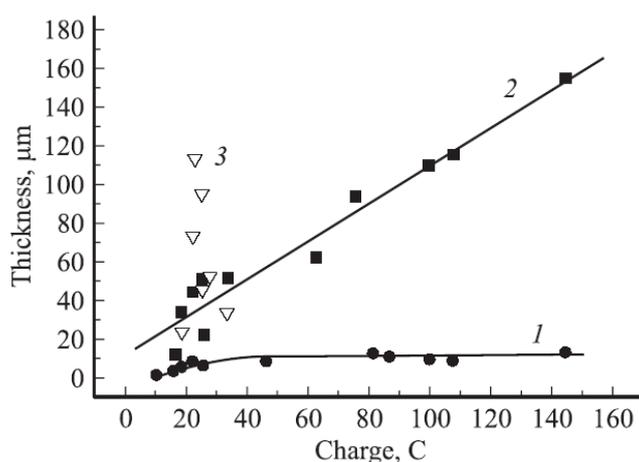


Рис. 1.8. Зависимость толщины слоев ПК образцов, показанных на рис. 1.6,б, от количества электричества [30]

Образование третьего слоя ПК (см. рис. 1.6,б) авторы [30] связывают с началом колебаний на участке *C* (см. рис. 1.7). Отсутствует какая-либо

определенная зависимость толщины этого слоя от количества прошедшего через него электричества (точки 3 на рис. 1.8). Отсюда в [30] делается вывод, что третий слой не является пористым кремнием, а представляет собой механически нарушенный слой кремниевой подложки. Такой слой может возникнуть вследствие локальных электрических пробоев на дне пор в условиях, когда световая генерация носителей оказывается недостаточной для поддержания заданной плотности тока. Как уже отмечалось, генерация дырок в условиях недостаточной освещенности происходит за счет лавинной ионизации. При этом рост «второго» слоя ПК происходит за счет растворения «третьего» слоя (см. рис. 1.6).

Если подложка освещается излучением, содержащим ИК-составляющую, то скачок напряжения C (рис. 1.7) отсутствует [30]. ИК-составляющая достаточно свободно проходит сквозь слой ПК и обеспечивает необходимый темп генерации носителей тока в подложке и образование «второго» мезопористого слоя (см. рис. 1.6). В присутствии ИК-облучения третий, нарушенный, слой не образуется.

Таким образом, на основе экспериментальных данных в [30] делается вывод о том, что в процессе длительного электрохимического травления n -Si при освещении образуются преимущественно мезопористые слои ПК, не обладающие люминесцентными свойствами (слой 2 на рис. 1.6, а, б). Верхний люминесцирующий слой ПК имеет малую толщину – не более 10–20 мкм (кривая 1 на рис. 1.8). Верхний слой ПК (слой 1 на рис. 1.6, а, б) не имеет четко выраженной кристаллической структуры и состоит преимущественно из атомов кремния вторичного происхождения, которые образуются в результате реакции диспропорционирования ионов, описанной в [28]. Третий – нижний, нарушенный слой (слой 3 на рис. 1.6, б) образуется только в условиях недостаточной освещенности [30].

В [31] описано изготовление слоев ПК электрохимическим способом с использованием внутреннего источника тока. Источником тока служила разность потенциалов, возникающая между двумя разнородными проводящими материалами, погруженными в раствор электролита подобно гальваническому элементу. Несмотря на то, что поверхность кремния практически всегда покрыта пассивирующими слоями (оксида, гидроксида, водорода), он является очень реакционноспособным элементом. Если кремний в паре с другим, более электроположительным, материалом поместить в электролит, содержащий HF, ток, возникающий во внешней короткозамкнутой цепи, обеспечит травление кремния, и при определенной плотности тока будет образовываться ПК.

Плотность тока на кремниевом электроде определяет скорость образования ПК и существенно влияет на структуру растущего слоя. Поэтому важно предусмотреть возможность регулирования плотности тока. Это можно сделать путем изменения сопротивления внешней цепи. Также можно увеличить эдс системы за счет введения в электролит какого-либо окислителя. При этом возникает дополнительная экстракция электронов из кремния на ионы

окислителя и увеличивается потенциал кремния относительно объема раствора. В отсутствие окислителя на катоде могут восстанавливаться только ионы водорода с образованием газообразного водорода. Это требует значительных энергетических затрат и может затормозить весь электрохимический процесс. В то же время большинство окислителей восстанавливается значительно легче, чем ионы водорода. Поэтому желательно в состав электролита вводить окислители. В этом случае увеличение тока во внешней цепи обеспечивается за счет изменения характера реакции на катоде [31].

Авторы [31] применяли электрохимический способ с внутренним источником тока для выращивания слоев ПК на подложках р-типа с удельным сопротивлением 0,010 и 12 Ом·см и на подложках n-типа с удельным сопротивлением 2 Ом·см. Использовался электролит в виде смеси плавиковой кислоты и этанола в соотношении 1:1 с добавками различных окислителей: перекиси водорода, бихромата калия, хлорида железа III, азотной кислоты. Рост слоев ПК осуществлялся при освещении лампой накаливания с интенсивностью 0,1 Вт/см². В качестве катода использовались платиновый, медный и серебряный электроды. В ходе эксперимента измерялось напряжение на разомкнутых контактах электролитической ячейки (эдс) U_{OC} или плотность тока короткого замыкания J_{SC} .

При использовании электролита без окислителя значение U_{OC} составило 0,60 – 0,68 В, незначительно меняясь в зависимости от удельного сопротивления исходного кремния, поскольку электродный потенциал полупроводника не зависит от уровня его легирования [8]. Исследование влияния окислителей на значение U_{OC} показало, что все они увеличивают эдс в одинаковой степени. В то же время интенсивное образование ПК наблюдалось только при использовании перекиси водорода и платинового катода. Авторы [31] объясняют это каталитическим влиянием платины на процесс восстановления H_2O_2 .

Введение перекиси водорода в электролит существенно повышает эдс (рис. 1.9) [31].

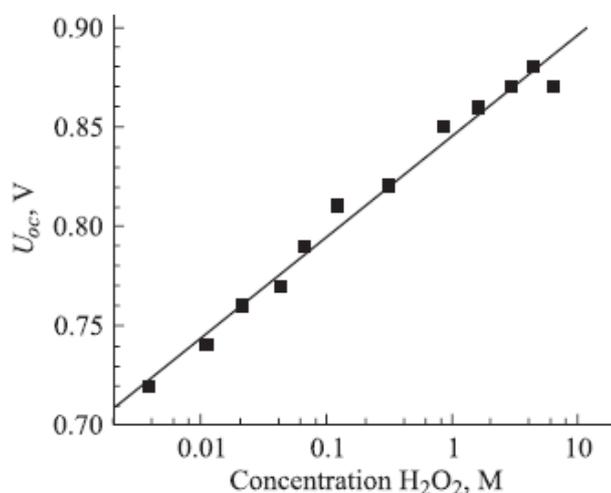


Рис. 1.9. Зависимость эдс кремниевого p^+ -электрода от концентрации перекиси водорода [31]

Зависимость, представленная на рис. 1.9, может быть описана уравнением Нернста для электродных потенциалов:

$$\varphi = \varphi_0 + kT/ne \cdot \ln(C), \quad (1.12)$$

где φ и φ_0 – реальный и стандартный электродные потенциалы, соответственно;

n – число электронов, участвующих в электродных реакциях;

C – концентрация H_2O_2 [31].

Из рис. 1.10 следует, что зависимость эдс электрода из невырожденно-го кремния от концентрации H_2O_2 также описывается уравнением Нернста. С увеличением концентрации рост эдс прекращается, а для кривых 1, 3 и 4 наблюдается ее спад. Авторы [31] объясняют насыщение кривых на рис. 1.10 тем, что при больших концентрациях H_2O_2 эффективная концентрация электронов из полупроводника приводит к саморастворению кремния (травление без образования ПК) и это препятствует дальнейшему росту эдс. Отсутствие саморастворения p^+ -кремния объясняется тем, что в заданном диапазоне концентраций перекиси водорода экстракция электронов осуществляется из зоны проводимости кремния. В случае невырожденного кремния существенное влияние на процесс оказывает освещение (см. рис. 1.10).

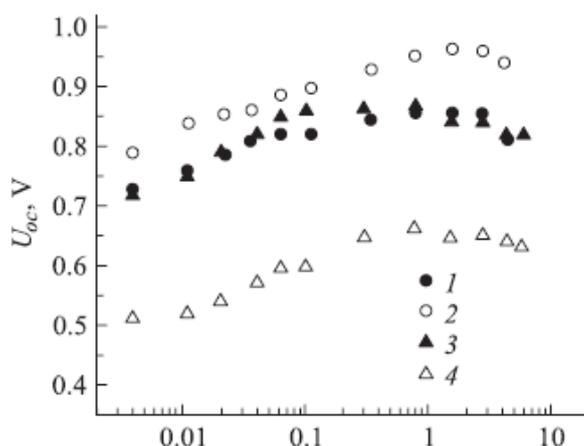


Рис. 1.10. Зависимости ЭДС невырожденных кремниевых электродов от концентрации перекиси водорода: 1, 2 – n-тип, 3, 4 – p-тип; 1, 3 – в темноте; 2, 4 – при освещении [31]

В [63] приведены результаты исследования морфологии слоев ПК, полученного методом электрохимического травления с внутренним источником тока. Слои ПК изготавливали по методике, близкой к описанной в [31]. Использовались кремниевые подложки p-типа с кристаллографической ориентацией (100) и удельным сопротивлением 0,01 Ом·см, а также электролит, содержащий плавиковую кислоту и этанол с добавкой перекиси водорода. Значения плотности тока при анодном травлении составляли 1,7 и 3,0 mA/cm^2 . Морфология изготовленных образцов изучалась с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6490LA, Jeol.

Изучение снимков поперечного скола слоев пористого кремния (рис. 1.11) показало наличие в их верхней части нитевидных кремниевых кристаллитов с диаметром порядка нескольких нанометров и длиной до 3 мкм [63].

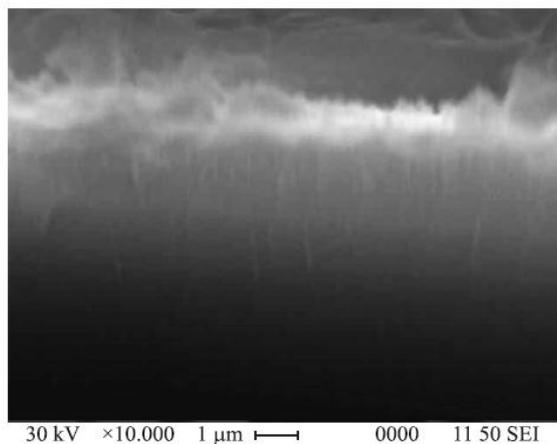


Рис. 1.11. Изображение поперечного скола слоя ПК, полученное с помощью растрового электронного микроскопа [63]

На электронно-микроскопических фотографиях поверхности образцов (рис. 1.12,а,б) видна их мозаичная структура в виде многочисленных островков, разделенных лабиринтом выступов с четкими очертаниями. Зарождающиеся островки (рис. 1.12,а) разделены выступами, на поверхности которых наблюдаются трещины определенной ориентации. Размеры островков лежат в пределах 20 мкм, расстояние между ними составляет несколько микрометров. Высота островков больше, чем высота выступов. На отдельных островках также имеются трещины, в которых начинают проявляться выступы, что в дальнейшем приводит к разделению островков. Формы островков и выступов, направленность на них трещин, по-видимому, определяются кристаллографической ориентацией и структурой материала подложки [63].

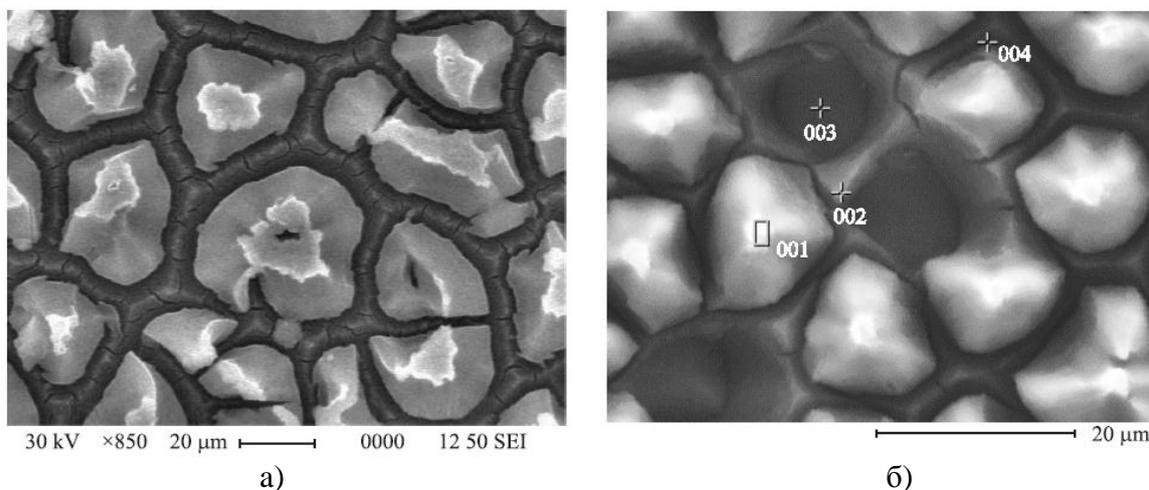


Рис. 1.12. Изображения поверхности слоев пористого кремния с зарождающимися (а) и сформировавшимися (б) островками ПК, полученные с помощью растрового электронного микроскопа [63]

Сформировавшиеся островки и разделяющие их выступы (рис. 1.12, б) имеют ограненные поверхности без трещин. У основания островков имеются углубления. На местах отделившихся островков наблюдаются свободные ячейки. Отжиг не изменяет форму и размеры островков [63].

Сформировавшиеся островки сосредоточены в центральной части поверхности протравленного образца, зарождающиеся располагаются по ее периферии. По данным [63], островки с размерами порядка 20 мкм представляют собой скопления окисленных нанокристаллитов. Авторы считают, что их мозаичная структура обусловлена флуктуацией потенциала на границе раздела электролит/полупроводник из-за сильно развитой поверхности ПК. В результате появляются области локализации носителей заряда, в которых происходит более интенсивное травление поверхности с образованием мозаичной структуры. Характер локализации зарядов определяется особенностями всей совокупности электрохимической системы с внутренним источником тока, включая характеристики электродов и параметры ячейки. При малом времени травления (30 мин) мозаичная структура на протравленной поверхности не наблюдается. При травлении в течение 60 мин на поверхности появляются трещины, свидетельствующие о зарождении мозаичной структуры. Мозаичная структура с островками и выступами проявляется при времени травления 120 мин и более. При этом на образцах наблюдается фотолюминесценция [63].

Элементный анализ образцов показал, что выступы представляют собой чистый кремний, а островки – окислы кремния [63].

По данным [12], слои ПК в основном состоят из двух компонентов – кремниевых кристаллитов и диоксида кремния.

После формирования слоя ПК на подложке методом электрохимического анодного травления на поверхности содержится значительное количество центров безызлучательной рекомбинации, которые не пассивированы водородом и кислородом, находящимся в электролите. В то же время концентрация водорода в порах достаточно велика. Когда с поверхности удаляют остатки электролита, начинается пассивация ПК кислородом воздуха, при этом нанокристаллиты будут окружены аморфным слоем. Нестабильность и деградация фотолюминесценции определяются главным образом образованием на поверхности нанокристаллитов центров безызлучательной рекомбинации [71].

Исследование ИК-спектров пропускания показывает, что поверхность свежеприготовленных образцов пористого кремния пассивирована водородом, а в окисленном ПК преобладают связи Si–O, т.е. при длительной выдержке на воздухе или после проведения термического отжига ПК теряет адсорбированный водород [62].

Авторы [51] также отмечают, что поверхность свежеприготовленного ПК покрыта группами Si–H_x, причем количество атомов водорода в таких группах может быть больше, чем в аналогичных группах на поверхности монокристаллического кремния. В процессе хранения ПК на воздухе группы

Si–H_x замещаются группами Si–O_x. На рис. 1.13 показана зависимость объема водорода, выделившегося с поверхности ПК, от времени хранения.

Как следует из рис. 1.13, в течение 2 ч хранения с 1 см² поверхности слоя ПК толщиной 100 мкм выделяется примерно 5 см³ водорода. Несмотря на то, что скорость выделения водорода после 2 ч значительно уменьшается, этот процесс наблюдается еще и после нескольких суток хранения образцов [51].

Пассивация ПК водородом описана в [23]. Часть образцов была изготовлена методом химического окрашивающего травления, другая часть – электрохимическим анодным окислением.

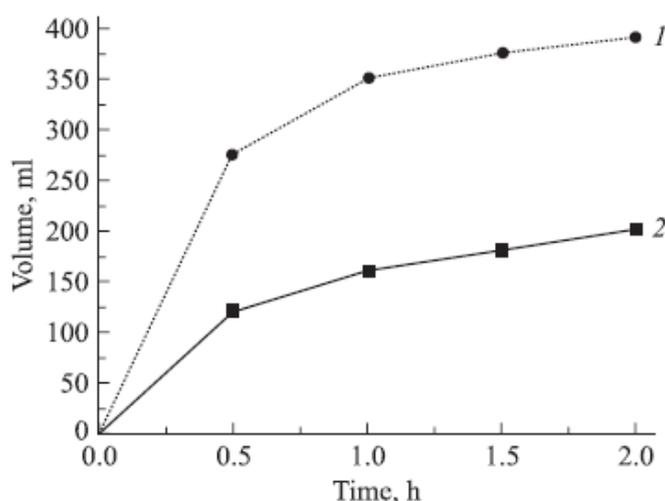


Рис. 1.13. Зависимость объема водорода, выделяемого поверхностью ПК, от времени хранения после изготовления при толщине пористого слоя 100 мкм (1) и 50 мкм (2) [51]

Пассивация водородом производилась посредством обработки образцов в водородной плазме тлеющего разряда постоянного тока при давлении 10 Па в течение 6 мин, напряжении разряда 600 В и плотности тока 1 мА/см². Процесс водородной пассивации ПК описывается реакцией



из которой видно, что при водородной пассивации комплекс Si–OH распадается на чистый кремний и молекулу воды [23]. В то же время трудно делать какие-либо выводы о результате дальнейшего взаимодействия ионов Si⁺, полученных по реакции (1.13).

Одной из важнейших характеристик ПК является пористость. Для ее определения наиболее часто используется окислительно–гравиметрический метод [54]. В [36] для измерения пористости предложен оптико-акустический имерсионный метод неразрушающей диагностики, основанный на лазерном возбуждении широкополосных акустических импульсов и их регистрации с высоким временным разрешением после прохождения через исследуемый образец. Предложенный метод используется для определения

пористости и толщины слоя ПК, причем пористость может быть измерена локально. Метод обеспечивает измерение пористости с погрешностью не хуже 5 %.

На размер пор в ПК наряду с интенсивностью освещения большое влияние оказывает удельное сопротивление кремниевой подложки. Так, например, на пластинах кремния, легированного фосфором с $\rho=1$ Ом·см, получены крупнопористые слои ПК с характерными размерами неоднородностей 0,5–1 мкм [11]. В то же время на пластинах кремния р-типа с $\rho=10$ Ом·см при электрохимическом окислении без освещения получены слои ПК с размером неоднородностей 30–40 нм [11]. На рис. 1.14 приведена морфология поверхности слоя ПК, исследованной методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ).

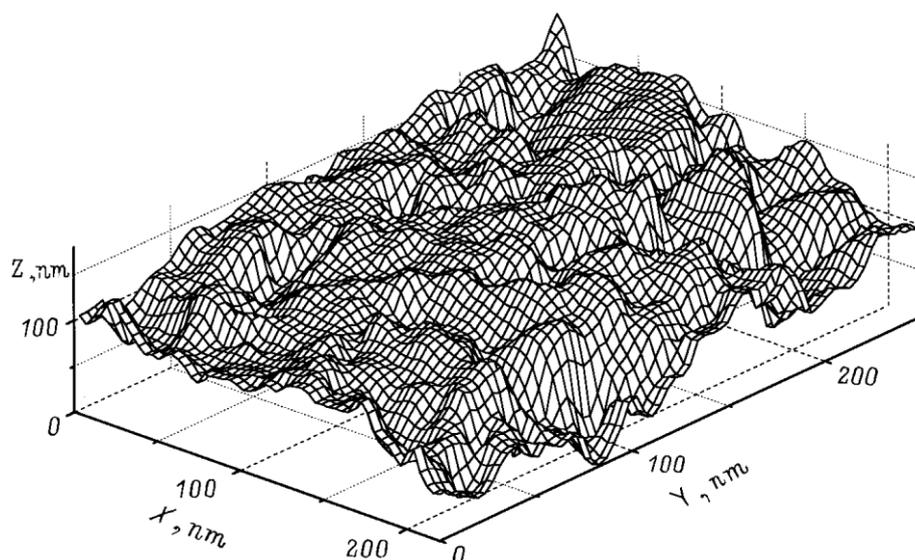


Рис. 1.14. Морфология слоя ПК, полученная методом СТМ [11]

Нанопористые слои ПК получают также электрохимическим методом на подложках с удельным сопротивлением 10 Ом·см при плотности тока 40 мА/см² и времени травления 15 мин. При этом пористость слоя составляет 70 %. Мезопористые слои с пористостью 45 % получают на кремнии с удельным сопротивлением 0,015 Ом·см при плотности тока 25 мА/см² и времени травления 15 мин. В обоих случаях толщина слоя ПК составляет 15 мкм. Данные о характерных размерах и форме кристаллитов определялись по спектрам комбинационного (рамановского) рассеяния света (рис. 1.15) с использованием излучения гелий-неонового лазера с длиной волны 632,8 нм, мощностью 20 мВт [53].

Анализ спектров комбинационного рассеяния на основе модели ограничения фононов в кремниевых нанокристаллитах показывает, что в структуре мезопористого кремния присутствуют нанокристаллиты нитевидной формы с сечением 7–10 нм. В слоях нанопористого кремния кристаллиты имеют сферическую форму с диаметром 2–4 нм [53].

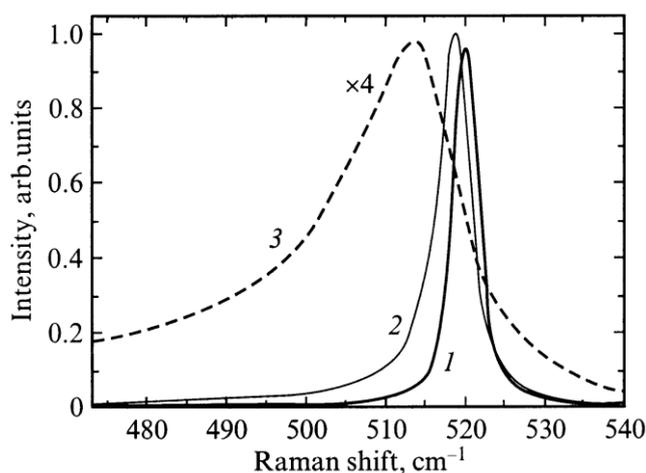


Рис. 1.15. Спектры комбинационного рассеяния кристаллического (1), мезопористого (2) и нанопористого (3) кремния [53]

Слои мезопористого кремния изготавливают также на высоколегированных кремниевых подложках р-типа ($\rho = 0,005 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) при больших плотностях тока ($100 \text{ мА}/\text{см}^2$) без освещения в процессе электролиза, а нанопористые слои – на Si-подложках как р-, так и n-типа с удельным сопротивлением 2–5 Ом·см при плотности тока $10 \text{ мА}/\text{см}^2$ в условиях интенсивного освещения [60].

Для управления размерами пор авторы [18] предлагают добавлять в состав электролита галогенсодержащие вещества. Образцы ПК изготавливались методом анодного электрохимического окисления. Галогены добавлялись в электролит в виде раствора в изопропиловом спирте брома и йода и в виде солей KCl и KI. Морфология слоев ПК исследовалась методом атомно-силовой микроскопии. Установлено, что добавление свободных галогенов Br_2 и I_2 способствует формированию крупных пор с характерными размерами 100–150 нм. Добавление галогенидов калия (KCl и KI) приводит к образованию большого количества пор с характерными размерами 30–60 нм. Таким образом, контролируемое введение галогенов и их солей может использоваться для гибкого управления размерами пор и пористостью получаемых слоев.

Авторы [12] использовали для получения слоев ПК импульсный режим электрохимического травления при освещении подложки (освещенность $40 \text{ мВт}/\text{см}^2$, длительность прямоугольных импульсов напряжения 0,1–10 мс, частота 5–100 Гц, плотность тока в импульсе $10\text{--}50 \text{ мА}/\text{см}^2$). Слои ПК имели плотную гляцевую поверхность, низкую пористость и высокое содержание окиси кремния. На полученных образцах наблюдалась фотолюминесценция.

Термический отжиг слоев ПК, как и естественное окисление на воздухе при комнатной температуре, приводит к изменению его свойств. В [47] описаны исследования процессов окисления ПК методом просвечивающей ИК-спектроскопии. Спектры оптического пропускания слоев ПК показаны на рис. 1.16. В спектре образца, измеренном сразу после изготовления (кривая 1), присутствуют линии молекулярных комплексов, содержащих углерод. По-

вторные измерения, проведенные на этом образце через 6 месяцев хранения на воздухе (кривая 2), показали существенное изменение крупномасштабной структуры спектра при сохранении интенсивности линий, связанных с квази-молекулярными комплексами. В [47] это объясняется естественным окислением ПК кислородом воздуха. После обработки поверхности образца в плавиковой кислоте (кривая 3) наблюдается существенное уменьшение поглощения на комплексах, содержащих углерод. Последующая обработка в плавиковой кислоте (кривая 4) приводит к восстановлению формы спектра, наблюдавшейся до первой обработки в HF (см. кривую 2). Дальнейшие обработки пористого кремния не привели к существенным изменениям ИК-спектров. Последующий отжиг (кривая 5) привел к исчезновению линий, связанных с молекулярным комплексом, содержащим углерод; одновременно при этом наблюдалось ослабление фотолюминесценции. Наличие большого количества углеродсодержащих соединений может быть следствием электрохимического окисления этанола на поверхности ПК, о чем свидетельствует значительная интенсивность линий 1705 см^{-1} и 1725 см^{-1} , а также слабое поглощение на линиях 744 см^{-1} (Si-C) и 1288 см^{-1} (Si-CH₃). Из приведенных данных следует, что в процессе обработок поверхности ПК плавиковой кислотой происходит перераспределение адсорбированных молекул продуктов окисления этанола, при этом концентрация молекулярных комплексов слабо меняется вплоть до проведения отжига [47].

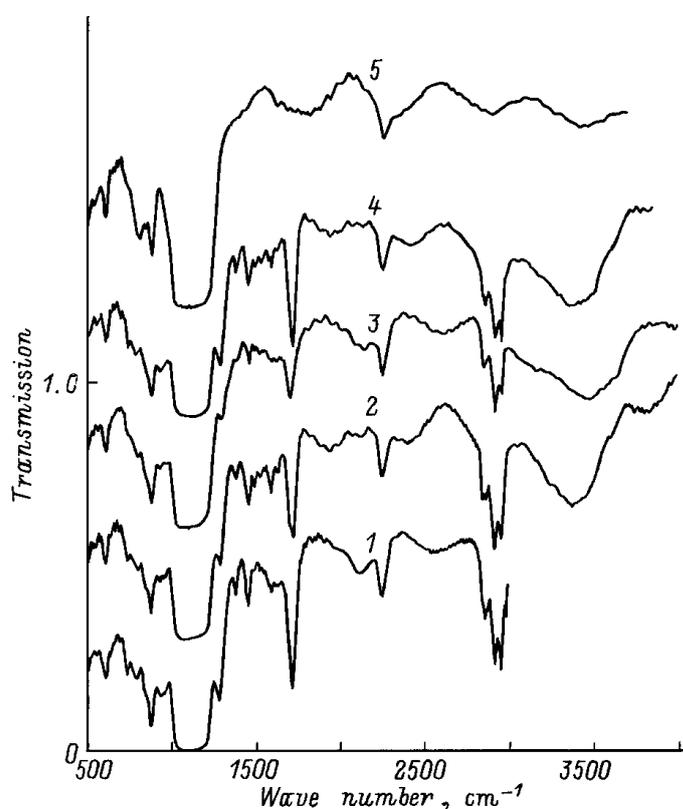


Рис. 1.16. Спектры оптического пропускания слоев ПК: 1 – исходный образец; 2 – через шесть месяцев хранения на воздухе; 3, 4 – соответственно после первой и второй обработок в плавиковой кислоте; 5 – после отжига [47]

В [46] также отмечается, что при термическом отжиге ПК с его поверхности происходит десорбция продуктов электрохимической обработки и меняются люминесцентные свойства. В работе представлены исследования масс-спектров термодесорбции для двух наиболее интенсивных компонент спектра масс с массовыми числами 2 и 18 – H_2 и H_2O . Зависимости количества десорбированных частиц от температуры поверхности представлены на рис. 1.17. По результатам исследований авторы делают вывод о том, что десорбция газов с поверхности при термическом отжиге определяет изменение оптических свойств ПК, в частности, коэффициент отражения. В результате отжига при $T = 600^\circ C$ повышается коэффициент отражения пористого кремния в области 400–550 нм (рис. 1.18). Авторы [46] объясняют это образованием оборванных связей на поверхности и сужением запрещенной зоны или появлением в ней новых энергетических уровней вследствие потери водорода.

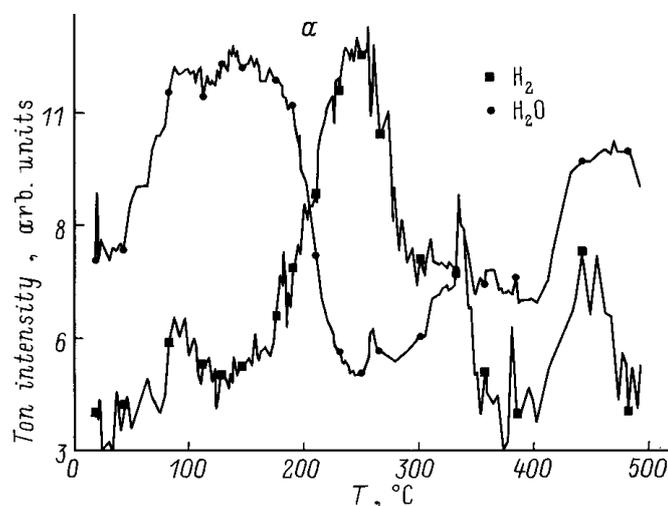


Рис. 1.17. Зависимость интенсивности термодесорбции водорода и воды от температуры [46]

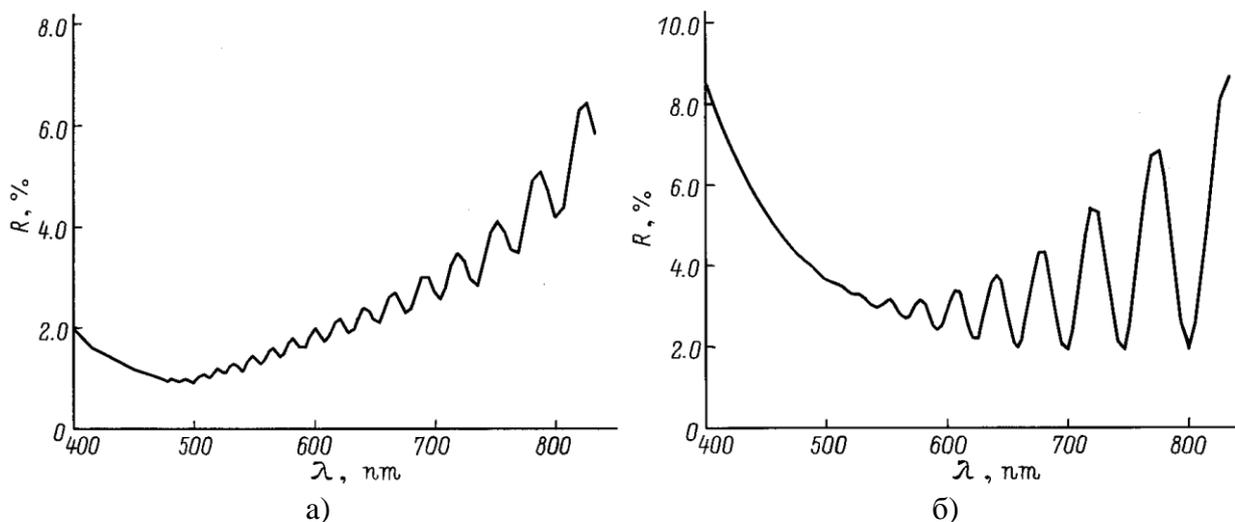


Рис. 1.18. Спектры отражения пористого кремния: а) исходный образец; б) после отжига [46]

Большой интерес для изготовления полупроводниковых приборов представляют методы направленного формирования слоев ПК с заданной топологией. В [42, 65] показана возможность использования лазерного излучения для формирования слоев ПК с нанокристаллической структурой с заданной топологией. В основе метода лежит идея увеличения эффективности травления участков кремния с высокой степенью разупорядоченности кристаллической решетки, обусловленной повышенной концентрацией дефектов. Необходимая топология формировалась на поверхности монокристаллической пластины р-Si ($\rho = 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) с помощью излучения YAG-лазера, работающего в режиме свободной генерации на $\lambda = 1,06 \text{ мкм}$, с энергией импульса 0,3 Дж и длительностью импульса $2 \cdot 10^{-4} \text{ с}$. Затем образцы подвергались окрашивающему химическому травлению в $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3 : 5$ в течение 3–10 мин.

В ряде случаев нежелательное влияние на результат исследования характеристик ПК, например спектров поглощения, оказывает подложка. Чтобы этого избежать, слои ПК после изготовления отделяют от подложки. Так, авторы [67, 68] на заключительном этапе роста пленки ПК повышали плотность тока с 40 до $500 \text{ мА}/\text{см}^2$ в течение нескольких секунд, при этом пленка ПК легко отслаивалась от подложки.

Неудобство этой методики состоит в том, что слой ПК ломается и отделяется от подложки небольшими кусочками, что существенно затрудняет их дальнейшее использование [29].

Другой недостаток предложенной методики, по мнению авторов, заключается в том, что слои ПК хорошо отделяются только от низкоомных подложек кремния р-типа проводимости ($\rho < 0,05 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), что неприемлемо для многих исследований. На низкоомных подложках практически всегда формируются мезопористые слои ПК, не люминесцирующие в видимой области спектра. Эффективная фото- и электролюминесценция в видимой области спектра проявляется только при использовании высокоомного исходного кремния ($\rho \approx 1 \div 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) [29].

Для выращивания слоев ПК в [29] предлагается использовать кремниевые подложки р-типа с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 1–4 Ом·см. При этом слои ПК получали методом анодного электрохимического травления в условиях обычного комнатного освещения. Электролит состоял из 48 %-го раствора плавиковой и уксусной кислоты в соотношении 4 : 7. Процесс проводился в электролитической ячейке в течение 2–5 ч при постоянной плотности тока – для разных образцов от 5 до $15 \text{ мА}/\text{см}^2$. Для отделения пленки ПК от подложки плотность тока увеличивалась с постоянной скоростью $2\text{--}20 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Зависимость напряжения на электролитической ячейке от времени процесса, описанная в [29], представлена на рис. 1.19. Рост напряжения на участке А–В характерен для любого электролитического процесса. Он связан с концентрационной поляризацией анода и катода и составляет около 0,1 В. Участок В–С характеризует процесс стабильного образования ПК при посто-

янной плотности тока. Незначительный (около 60 мВ) рост напряжения на этом участке связан с увеличением омического падения напряжения в слое ПК. От точки *C* (вставка на рис. 1.19) начинается линейное увеличение плотности тока. Напряжение на участке *C–D* при этом увеличивается также по линейному, а не по экспоненциальному закону и связано с омическими потерями, в то время как поляризация электродов и возможное существование потенциальных барьеров на границах Al/Si и Si/ПК играют второстепенную роль. Причина возникновения участка *E–F* в [29] не объясняется. Отмечается только, что этот эффект наблюдался не во всех экспериментах. Участок *F–G* характеризуется быстрым увеличением напряжения на 5–10 В и занимает во времени менее 0,5 с. Обратный спад напряжения (*G–H*) сопровождается его хаотическими колебаниями. Затем ход напряжения возвращается к своему первоначальному виду (*G–I*), как бы продолжая участок *C–D*. На участке *a* слой ПК прочно сцеплен с подложкой и не поддается отделению от нее даже после высушивания образца. Если прервать электролиз после точки *G* (на отрезках *b* или *c*), ПК легко отделяется от подложки.

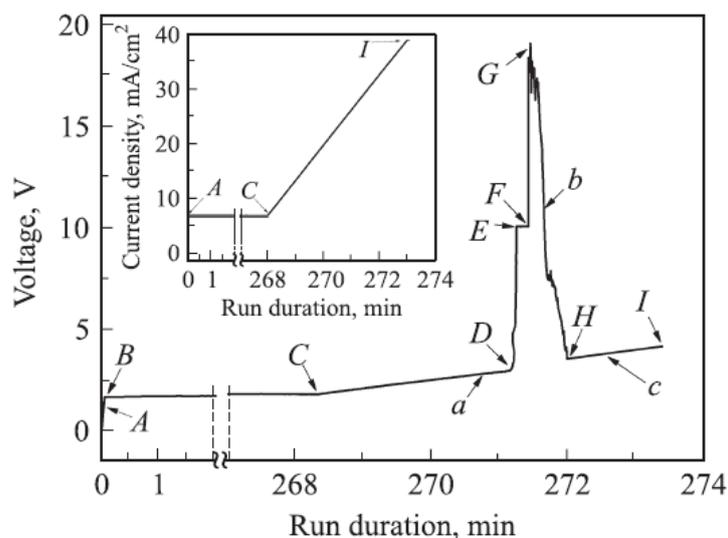


Рис. 1.19. Зависимость напряжения на электролитической ячейке от продолжительности электролиза (на вставке показано изменение плотности тока во времени) [29]

Авторы [29] объясняют резкое увеличение напряжения на участке *D–G* нарушением механической связи между кремниевой подложкой и слоем ПК. В процессе электролитического растворения каждого атома кремния образуется одна молекула водорода, зазор между слоем пористого кремния и подложкой заполняется водородом, электрический контакт между ними нарушается. В условиях гальваностатического режима электролиза это приводит к резкому увеличению напряжения на аноде, достигающего максимума в точке *G*. Последующий спад напряжения связан с отрывом слоя пористого кремния от подложки. Пузырьки водорода получают возможность выходить из-под

слоя ПК, а освобождающееся пространство заполняется электролитом. Колебания напряжения на участке $G-H$ отражают неустойчивый характер данных процессов. При этом электролиз продолжается, образуя новый (вторичный) слой ПК на поверхности подложки (участок $H-I$).

Неудовлетворительные результаты при попытках отделения от подложки слоев ПК, выращенного в электролите, содержащем этанол, объясняются следующим образом. Помимо растворения кремния на аноде имеют место и другие окислительные процессы – окисление уксусной кислоты или этанола, разложение воды с образованием кислорода. Но высокие потенциалы, необходимые для окисления уксусной кислоты, в присутствии растворяющегося кремния не могут быть достигнуты, и, следовательно, на аноде помимо водорода должен выделяться кислород. В случае присутствия в электролите этанола он легко окисляется до уксусной кислоты и кислород не образуется. По мнению авторов [29], газообразный кислород может в большей степени способствовать отрыву ПК от подложки, чем водород, благодаря его значительно более слабой способности проникать через небольшие поры.

Для создания полупроводниковых приборов на основе пористого кремния необходимо сформировать металлические контакты на его поверхности. Контакты могут быть изготовлены традиционными технологиями – напылением в вакууме, катодным электрохимическим осаждением.

В [14] описываются диодные структуры для изучения влияния адсорбции различных газов на токоперенос, созданные путем осаждения в вакууме палладиевого электрода на слой ПК.

В [10] предлагается изготавливать серебряные барьерные контакты к слою ПК методом химического замещения поверхностных атомов кремния атомами осаждаемого металла. В основе метода лежит принцип коррозионного растворения кремния под действием окислителя, в качестве которого можно применять соли меди, серебра и золота. Реакция восстановления этих соединений при взаимодействии с кремнием приводит к осаждению на поверхности кремния соответствующих металлов. В отличие от методов вакуумного напыления или катодного электрохимического осаждения, атомы металла ложатся на свободную от окислов поверхность. При соответствующем подборе режима осаждения металл селективно осаждается на поверхности объемного кремния (на дне пор и поверхности кремниевых макрокристаллитов) и не осаждается на кремниевых нанокристаллитах. Эта селективность связана с увеличением ширины запрещенной зоны вследствие квантово-размерных эффектов. Чем больше ширина запрещенной зоны, тем прочнее межатомные связи в кремниевом нанокристаллите и выше его химическая устойчивость. Ионы металла проникают вглубь ПК по крупным порам, осаждаясь на поверхность кремния между нанокристаллитами, покрытыми тонким оксидным слоем. При очень толстом слое металла нанокристаллиты могут быть зашунтированы металлическими нитями и дендритами.

Создание полупроводниковых приборов делает актуальной задачу управления свойствами пористого кремния. Оно может достигаться введени-

ем в матрицу ПК других веществ. Так, например, разработан метод карбидизации, заключающийся во введении в матрицу ПК растворов углеводов с последующим отжигом [60]. Выбор углеводов определялся возможностью их термического разложения до углерода при температуре 200 °С с выделением только паров воды. Углеводы не летучи, следовательно, весь содержащийся в них углерод будет оставаться в порах. Выбираемое для карбидизации ПК углеводное соединение должно обладать наименьшими размерами молекулы (минимальной атомной массой). В [60] отмечено, что наилучшие результаты были достигнуты с сахарозой. Это вещество хорошо растворяется в воде, но вода плохо смачивает поверхность кремния и плохо проникает в поры. Поэтому для растворения сахарозы использовалась смесь воды и этанола. Образцы ПК помещались в такой раствор на время от одного часа до суток, затем ополаскивались водой для удаления излишков сахарозы и высушивались. Отжиг проводился в кварцевом реакторе с внешним нагревом в потоке водорода при температуре 1000 °С.

Также в [60] сообщается, что карбидизация может производиться введением в матрицу ПК ультрадисперсного алмаза, молекул фуллерена с последующим отжигом при высоких температурах. Молекулы фуллерена и ультрадисперсный алмаз вводились в ПК из жидкой фазы.

В работах [26] и [56] сообщается о введении в ПК примеси золота. Образцы ПК были получены методом химического окрашивающего травления. Примесь золота вводилась из раствора соли AuCl_3 в воде или в 1 %-м водном растворе HF.

Авторы [70] предлагают вводить в ПК железо. Образцы приготавливались методом анодного электрохимического травления кремниевых пластин р-типа ($\rho = 1 \div 4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) в электролите HF : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (соотношение 1 : 1). Примесь железа вводилась в ПК во время роста. Для этого в электролит добавляли соли железа FeCl_3 и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в различных концентрациях. Целью эксперимента являлось исключение пассивации пористого кремния водородом во время роста за счет формирования более стабильных связей Si–Fe вместо нестабильных Si–H. Влияние примеси железа на процессы, протекающие в ПК, исследователи объясняют следующим образом. Ионы Fe^{3+} являются по отношению к кремнию сильным окислителем, их присутствие в электролите приводит к существенному росту скорости травления. Кристаллиты становятся более мелкими, повышается локализация в них экситонов, следовательно, возрастает вклад излучательной рекомбинации.

Исследование ИК-спектров поглощения, описанное в [70], показало, что в присутствии ионов железа в электролите ухудшается водородная пассивация ПК. Вместо водородных связей на его поверхности возникают следующие связи: Si–Fe, Fe–O, Si–O–Fe.

Для управления свойствами ПК также можно использовать метод диффузии. Так, в [4] описан эксперимент по диффузионному легированию слоев макропористого кремния бором и фосфором. Слои ПК изготавливались на кремниевых подложках n-типа. Диффузию бора проводили из 1 %-го спиртового-

го раствора H_3BO_3 при температуре $1250\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Это позволило получить в ПК р-п-переход с глубиной залегания 150 мкм.

Исследование окрашенного поперечного шлифа образца (рис. 1.20) показало, что граница р-п-перехода горизонтальна как в области, где поры попадают в плоскость сечения, так и между рядами пор. На рис. 1.20 р-область имеет более светлую окраску, в левой части снимка поры не попадают в область шлифа, однако заметно образование глубокого р-п-перехода.

Диффузия фосфора в ПК проводилась из 10 %-го спиртового раствора H_3PO_4 при температуре $1240\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов, при этом глубина диффузионного профиля составила 25 мкм.

На основе результатов проведенных исследований, авторы [4] делают вывод о том, что применение макропористого кремния позволит значительно увеличить толщины диффузионных слоев полупроводниковых приборов.

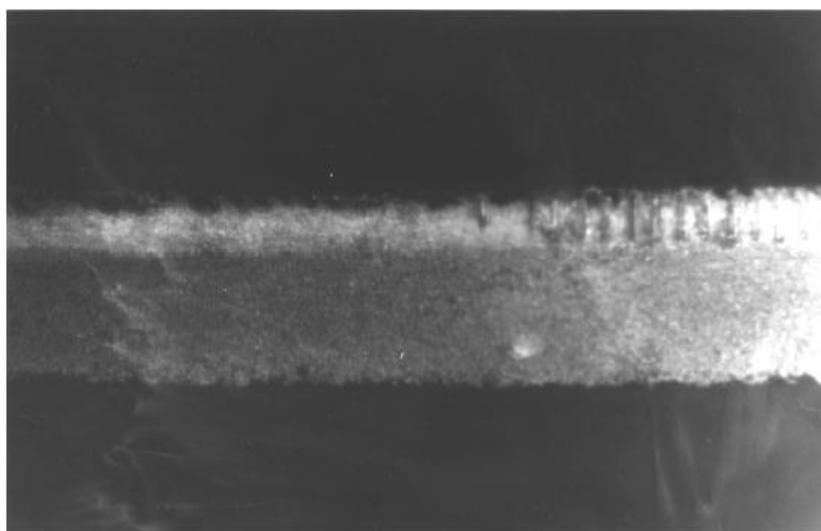


Рис. 1.20. Изображение в оптическом микроскопе поперечного сечения образца ПК, легированного бором, после выявления р-п-перехода [4]

В [32] сообщается о диффузионном легировании слоев ПК примесями магния и хрома. Слои ПК были изготовлены на кремниевых подложках п- и р-типов проводимости и после изготовления пропитывались водным раствором MgCl_2 или CrO_3 , а затем просушивались на воздухе. Диффузия проводилась при нагревании до температур 700 и $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. Отмечается также, что примеси магния и хрома влияют на спектры фотолуминесценции ПК.

В [20], [33] сообщается о диффузионном легировании слоев ПК эрбием. Причем в первом случае эрбий наносился на поверхность слоя ПК катодным электрохимическим осаждением в спиртовом растворе $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, а во втором поверхность ПК пропитывалась водным раствором $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, затем проводилась диффузия при температурах 1000 и $1150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 мин на воздухе.

Глава 2

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Как уже неоднократно отмечалось, ПК обладает достаточно эффективной фотолюминесценцией (ФЛ), которая при комнатной температуре проявляется в виде однородного красно-оранжевого свечения. При этом спектр ФЛ представляет собой широкую полосу с максимумом в области длин волн 650–660 нм [35], [48]. Энергия максимума и ширина полосы ФЛ зависят от многих факторов.

На рис. 2.1 представлен типичный спектр стационарной ФЛ ПК (кривая 1), измеренный при температуре 300 К [2]. Исследуемый ПК был изготовлен методом электрохимического анодного окисления на подложке р-типа ($\rho = 2 \text{ Ом}\cdot\text{см}$). Для возбуждения ФЛ использовался азотный лазер с длиной волны 337,1 нм. Стационарный спектр ФЛ представляет собой полосу с максимумом на длине волны 670 нм. С ростом времени задержки момента регистрации относительно максимума лазерного импульса t_d от 0 до 45 мкс максимум разрешенных во времени спектров ФЛ сдвигается в длинноволновую область, располагаясь в интервале длин волн 650–700 нм. Спад интенсивности ФЛ во времени может быть описан набором экспонент $[\exp(-t/\tau)]$, где τ – характерное время спада ФЛ.

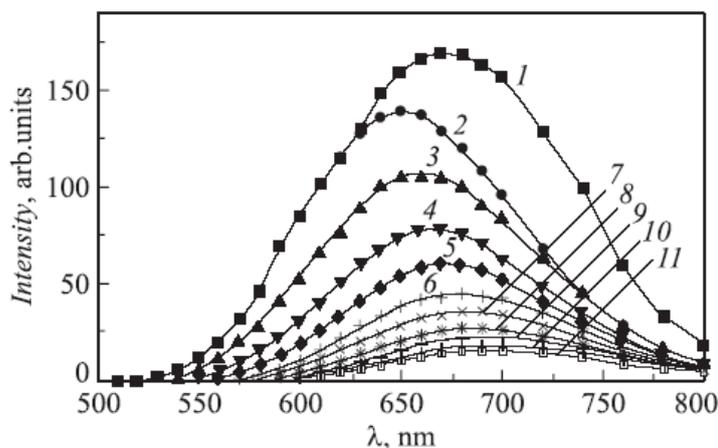


Рис. 2.1. Стационарный (1) и разрешенные во времени (2 – 11) спектры ФЛ в слое ПК при различном времени задержки момента регистрации относительно максимума лазерного импульса t_d , мкс: 0 (2), 5 (3), 10 (4), 15 (5), 20 (6), 25 (7), 30 (8), 35 (9), 40 (10), 45 (11) мкс [2]

Авторы [2] объясняют наблюдаемую динамику изменения времяразрешенных спектров ФЛ в микросекундном диапазоне квантово-размерным эффектом в системе нанокристаллитов разных размеров, а также влиянием локализованных состояний в запрещенной зоне ПК. Особенности ФЛ ПК, согласно [2], могут быть объяснены с точки зрения захвата носителей заряда на локализованные состояния в запрещенной зоне ПК, а также заглуплением пакета носителей заряда в «хвостах» разрешенных зон. В результате заглупле-

ния пакета носителей заряда, захваченных на локализованные состояния, с течением времени происходит постепенное уменьшение энергии квантов излучения ФЛ и, следовательно, разрешенные во времени спектры сдвигаются в длинноволновую область. При этом характерное время спада ФЛ возрастает. Именно такую картину иллюстрирует рис. 2.1.

Причиной возникновения локализованных состояний авторы [2] считают неупорядоченность структуры и наличие связей Si–O на поверхности кристаллитов.

Отмечается также, что поведение разрешенных во времени спектров ФЛ в ПК аналогично наблюдаемому в аморфных материалах. Таким образом, для интерпретации экспериментальных данных по ПК можно использовать представления, применяемые к неупорядоченным полупроводникам.

Как известно, освещение кремниевой подложки при анодном электрохимическом окислении оказывает существенное влияние на свойства ПК [6], [28], [30]. Авторы [6] отмечают, что рост освещенности кремниевой подложки р-типа ($\rho = 1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) в ходе анодного электрохимического окисления приводит к повышению пористости слоев ПК (табл. 2.1). Образец с наибольшей пористостью (№ 5) получается при наиболее интенсивном освещении в широком спектральном диапазоне (ртутная лампа без фильтра). Причем спектральный состав излучения существенно не влияет на пористость: образец № 2, изготовленный при освещении с помощью лампы накаливания, дающей преимущественно длинноволновое излучение ($\lambda \approx 1 \text{ мкм}$), и образец и № 3, изготовленный при освещении коротковолновым светом ртутной лампы с фильтром УФС-6 ($\lambda = 0,3\div 0,4 \text{ мкм}$), не имеют значительных отличий.

Т а б л и ц а 2.1

Зависимость пористости ПК от режима освещения подложки при изготовлении [6]

№ образца	Режим освещения подложки	Освещенность, лк	Пористость, %
1	Естественное освещение	15	67
2	Вольфрамовая лампа накаливания	70	73
3	Ртутная лампа с фильтром УФС-6	70	70
5	Ртутная лампа без фильтра	120	80

Режим освещения кремниевой подложки при анодном электрохимическом окислении оказывает существенное влияние на фотолюминесценцию ПК. На рис. 2.2,а показаны спектры ФЛ свежеприготовленных образцов ПК [6]. Видно, что наибольшую интенсивность и наиболее коротковолновое положение максимума фотолюминесценции имеет образец № 5, обладающий наибольшей пористостью и изготовленный при наиболее интенсивном освещении в широком спектральном диапазоне.

Длительное хранение образцов на воздухе приводит к изменению их спектров ФЛ (рис. 2.2,б). Интенсивность и положение максимума фотолюминесценции образца № 1 почти не изменились. В остальных образцах произошло падение интенсивности при небольшом коротковолновом сдвиге максимума. Наиболее заметное (в 5 раз) ослабление интенсивности фотолюминесценции по сравнению со свежеприготовленным произошло в образце № 5.

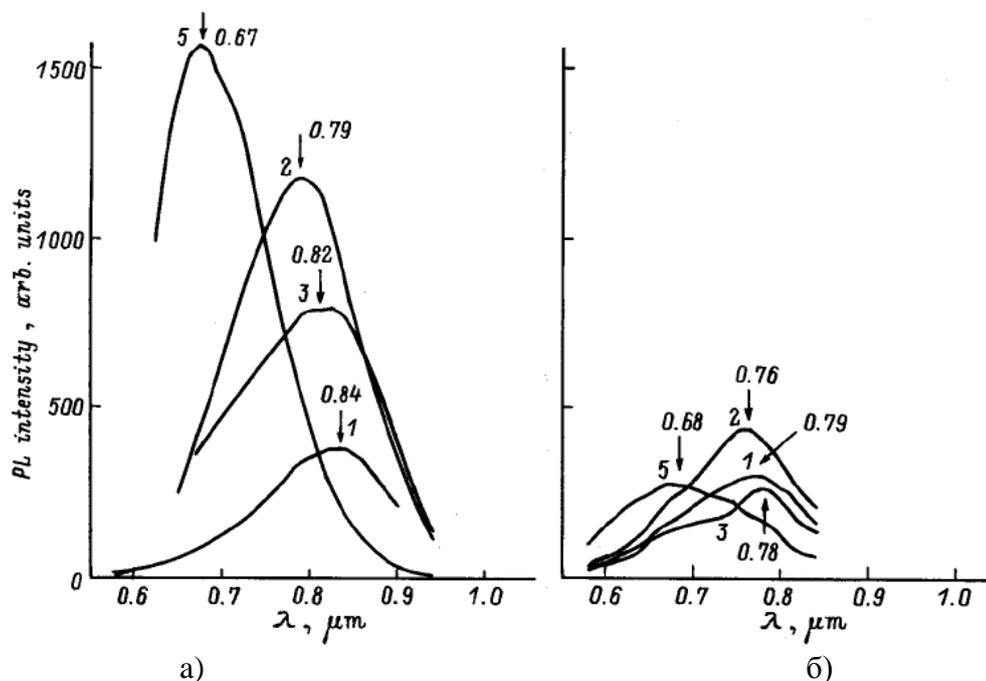


Рис. 2.2. Спектры ФЛ образцов ПК, изготовленных при разных условиях освещения, на следующий день после изготовления (а) и через три месяца хранения на воздухе (б) [6]

На основании приведенных экспериментальных данных авторы [6] утверждают, что освещение при анодировании приводит к повышению интенсивности ФЛ и сдвигу ее максимума в коротковолновую область спектра. Хранение ПК на воздухе существенно снижает интенсивность ФЛ (деградация). Анодное электрохимическое травление кремния при освещении обеспечивает получение ПК с более мелкими кристаллитами и хорошо пассивированной поверхностью. Это приводит к малой скорости безызлучательной рекомбинации на поверхности кристаллитов, что и объясняет усиление ФЛ в рамках квантово-размерной модели.

В [49] отмечается, что характер ФЛ ПК зависит от длины волны возбуждающего света. Для возбуждения ФЛ использовались два источника излучения – азотный лазер ($\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ нм}$) и ксеноновая лампа ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ нм}$). После изготовления образцы ПК были разделены на две группы, одна из которых выдерживалась на воздухе, другая – в вакууме. Спектры ФЛ измерялись сразу после изготовления, через 7 дней и через 10 дней. Как видно из рис. 2.3, максимум полосы ФЛ лежит в пределах 650–720 нм и его положение различно для возбуждения светом лампы и лазера.

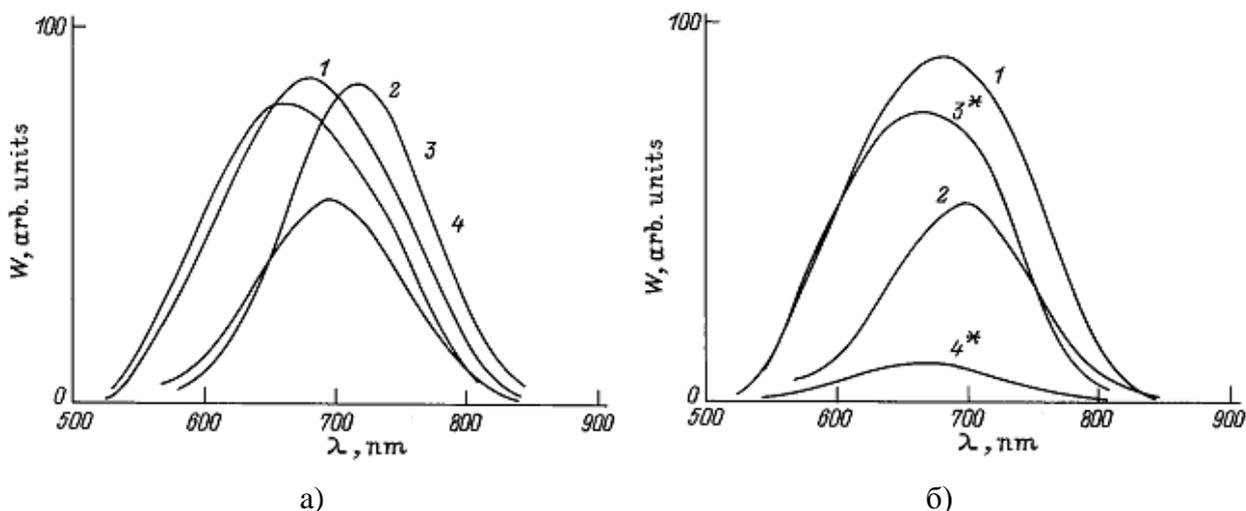


Рис. 2.3. Спектры ФЛ образцов ПК после выдерживания на воздухе (а) и в вакууме (б), полученные при возбуждении светом ксеноновой лампы (2, 4, 4*) и азотного лазера (1, 3, 3*) и измеренные сразу после изготовления (1, 2), через 7 дней (3, 4) и через 10 дней (3*, 4*) [49]

Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) состоят из двух компонент – видимой, представляющей собой структурный максимум в области 400–550 нм, положение которого может несколько меняться от образца к образцу, и ультрафиолетовой (УФ), представленной участком нарастания интенсивности в области 400–350 нм (рис. 2.4). Положение максимума полосы ФЛ зависит от длины волны возбуждающего света. При смещении последней в коротковолновую сторону максимум полосы ФЛ также смещается в коротковолновую сторону, что согласуется с данными рис. 2.3.

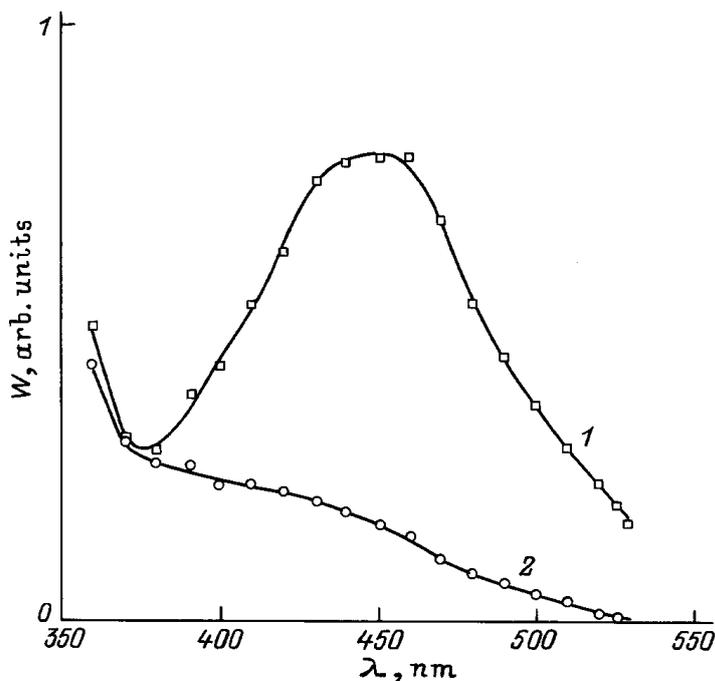


Рис. 2.4. Спектры возбуждения фотолюминесценции образца ПК сразу после изготовления (1) и через 7 дней (2) [49]

В [49] отмечается, что интенсивность ФЛ при возбуждении УФ- и видимым излучением зависит от режима изготовления ПК. Так, при плотности тока травления 200 мА/см^2 возбуждение ФЛ в видимом диапазоне отсутствует.

В процессе старения ПК происходит трансформация СВЛ. Интенсивность ФЛ ПК при длинноволновом возбуждении ($\lambda_{\text{ext}} > 490 \text{ нм}$) уменьшается, а при уменьшении длины волны изменяется немонотонно: уменьшение сменяется ростом (рис. 2.5, кривая 3) [49].

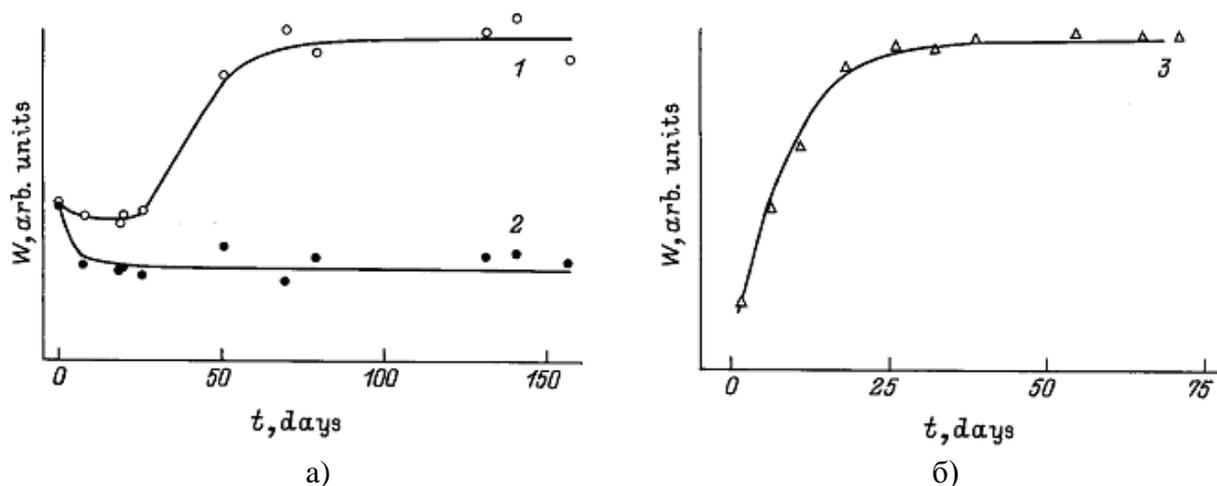


Рис. 2.5. Зависимость интенсивности ФЛ при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{ext}} = 490 \text{ нм}$ (1) и $\lambda_{\text{ext}} = 337 \text{ нм}$ (2, 3) от времени старения на воздухе образцов, изготовленных при плотностях токов травления: а – 50 , б – 200 мА/см^2 [49]

На рис. 2.6 приведены зависимости относительного изменения интенсивности ФЛ $(W_n - W_0)/W_0$ от длины волны возбуждающего света на разных этапах процесса старения. Видно, что амплитуда спада интенсивности ФЛ с ростом длины волны возбуждающего света сначала возрастает, а затем (при $\lambda_{\text{ext}} > 490 \text{ нм}$) перестает изменяться. Это лучше всего проявляется на начальном этапе старения, когда доминирует процесс уменьшения интенсивности ФЛ. Амплитуда увеличения интенсивности ФЛ возрастает при сдвиге λ_{ext} в коротковолновую сторону. При $\lambda_{\text{ext}} = 337 \text{ нм}$ уменьшение интенсивности ФЛ, как правило, незначительно. В образце, изготовленном при плотности тока травления 200 мА/см^2 , видимая полоса СВЛ отсутствует и наблюдается только рост интенсивности ФЛ (см. рис. 2.5).

В процессе уменьшения интенсивности ФЛ при возбуждении в видимом диапазоне происходит смещение максимума полосы ФЛ в коротковолновую сторону (см. рис. 2.3). При этом полоса ФЛ, возбуждаемая УФ-светом, сужается за счет уменьшения интенсивности длинноволнового крыла. В процессе роста интенсивности ФЛ положение полосы при возбуждении в УФ-диапазоне незначительно смещается в длинноволновую сторону, так что со временем положения максимумов полос ФЛ при видимом и ультрафиолетовом возбуждении становятся близкими [49].

При выдерживании образцов в вакууме наблюдается только уменьшение интенсивности ФЛ, а рост отсутствует (см. рис. 2.3,б). Если после вы-

держивания образца в вакууме поместить его снова на воздух, то интенсивность ФЛ при возбуждении светом с $\lambda_{\text{ext}} > 490$ нм практически не изменяется, а при возбуждении УФ-светом возрастает со временем. Этот эффект авторы [49] объясняют окислением ПК. Изменение же интенсивности ФЛ при выдерживании свежеприготовленных образцов на воздухе и в вакууме, а также отсутствие роста интенсивности ФЛ при выдерживании образцов на воздухе после пребывания их в вакууме они связывают с процессом десорбции.

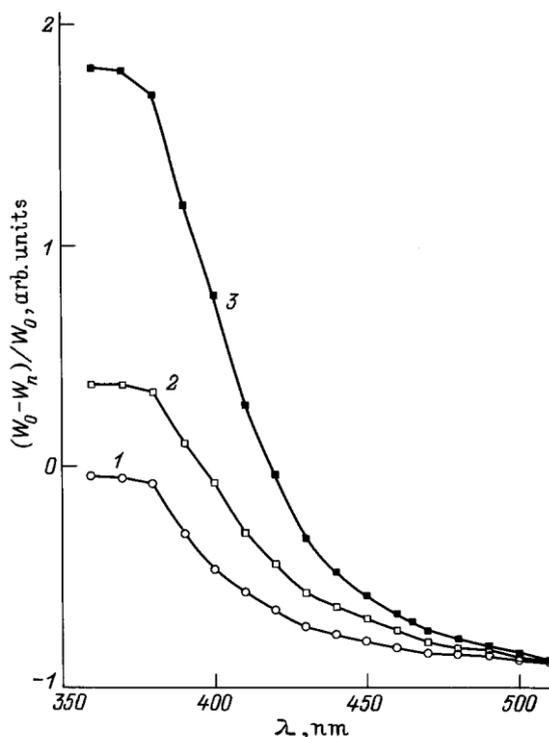


Рис. 2.6. Зависимость относительного изменения интенсивности ФЛ от длины волны возбуждающего света на разных этапах процесса старения: 7 (1), 40 (2) и 60 (3) дней [49]

Десорбция приводит к уменьшению интенсивности или исчезновению видимой полосы СВЛ, которая затем не восстанавливается со временем. В то же время интенсивность ФЛ при УФ-возбуждении слабо изменяется при десорбции и затем возрастает на воздухе. Изменение интенсивности ФЛ со временем при возбуждении в видимом и УФ-диапазонах означает, что ее уменьшение нельзя объяснить только ростом концентрации оборванных связей кремния. Этот процесс, по мнению авторов [49], связан с исчезновением центров поглощения, обуславливающих видимую полосу СВЛ. Отсутствие восстановления видимого возбуждения после десорбции позволяет предположить, что объект, с которым связана видимая полоса СВЛ, является продуктом реакции электрохимического травления. Объектом, ответственным за УФ-возбуждение ФЛ ПК, по данным [49], является окисел.

Таким образом, при старении ПК одновременно протекают два процесса, влияющих на интенсивность ФЛ, — десорбция и окисление.

В [66] описаны исследования влияния окисления образцов ПК на воздухе при комнатной температуре после их травления в сильно разбавленной плавиковой кислотой на спектры ФЛ и СВЛ. Образцы изготавливались методом анодного электрохимического травления. Для исключения влияния кремнийводородных соединений на спектры ФЛ слой поверхностного анодного окисла стравливали в водном растворе HF. Таким образом, единственным фактором, определяющим эволюцию спектров ФЛ и фотовозбуждения, являлся процесс образования оксида на поверхности кремниевых кристаллитов.

В зависимости от исходной пористости слои ПК имели разные доли оксида. Этим авторы объясняют разное время травления, требуемое для появления изменений в спектрах ФЛ (рис. 2.7).

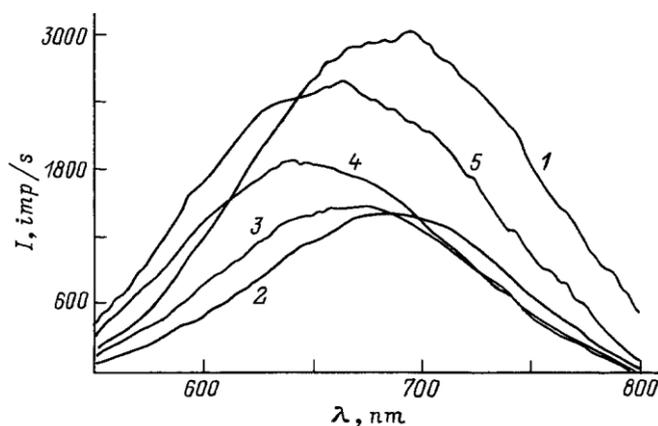


Рис. 2.7. Изменение спектров ФЛ образцов ПК: исходный (1) и после травления при окислении на воздухе в течение 0,3 (2), 1,3 (3), 19 (4), 336 (5) ч [66]

После травления в течение 20 с образцов с наименьшими размерами кремниевого остова и наибольшей долей оксида их спектры ФЛ практически не изменялись (см. кривые 1 и 2 на рис. 2.7). Заметные изменения наблюдались для образца, представленного на рис. 2.7 кривой 3. Его спектр сузился и оказался смещенным в коротковолновую часть спектра. Это смещение продолжалось еще в течение 19 ч после травления, хотя ширина спектра начала расти уже через 1 ч после травления. Затем спектр ФЛ расширился и стал возвращаться назад в красную область спектра, однако и через 14 суток первоначального положения он не достиг и отстоял от него на 18 нм.

Смещение спектра ФЛ в коротковолновую область образца № 2 было замечено после травления в течение 3 мин. Дальнейшая эволюция была полностью аналогична изменениям спектра ФЛ образца № 3.

Коротковолновый сдвиг спектра ФЛ образца № 1 проявился только после восьмикратного трехминутного травления. Эволюция спектра была такой же, как и для образцов № 2 и № 3. На всех образцах после первоначального сужения спектров происходило их уширение, причем в основном за счет длинноволновой области. В образце № 1 ширина спектра превысила его значение в контрольном образце на 17 нм, но в результате окисления на воздухе

он в течение суток уширился до первоначального значения и возвратился в исходное положение, которое занимал до травления.

Эти особенности эволюции спектров ФЛ авторы [66] связывают с эффектом размерного квантования носителей в кремниевых кристаллитах пленок ПК. После травливания оксидной оболочки на поверхности кристаллитов в ПК по мере окисления на воздухе происходит уменьшение размеров кристаллитов, при этом спектр ФЛ сдвигается в коротковолновую область. Толщина поверхностного слоя ПК зависит от времени травления. Поэтому последующие операции травления ПК приводят к сдвигу спектров ФЛ в длинноволновую область и гашению ФЛ. При этом также наблюдается уширение спектров ФЛ, которое объясняется влиянием аморфной фазы на поверхности слоя ПК [66].

Исследование спектров ФЛ ПК при разных длинах волн возбуждения (λ_{ext}) показало, что положение максимума в спектре ФЛ для исходного образца до и после травления в водном растворе HF не зависит от λ_{ext} (рис. 2.8,а). Спектры ФЛ для образца, подвергнутого анодному электрохимическому травлению после травления в водном растворе HF, имели другой вид (рис. 2.8,б), здесь наблюдается монотонная зависимость максимума спектра ФЛ от λ_{ext} . Поверхность такого ПК содержит связи Si-H_x и не является стабильной системой [66].

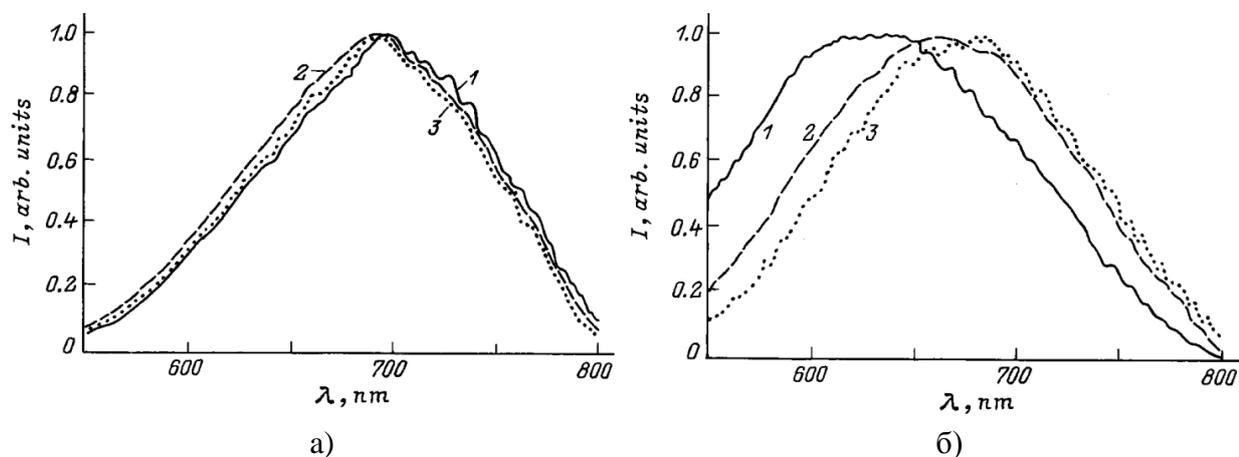


Рис. 2.8. Спектры ФЛ образцов ПК при разных длинах волн возбуждения – 250 (1); 350 (2) и 450 (3) нм: а) до и после травления в водном растворе HF; б) после анодного электрохимического окисления, произведенного после травления в водном растворе HF [66]

Таким образом, экспериментальные данные [66] говорят в пользу квантово-размерного механизма люминесценции в ПК. Кислородная пассивация поверхности ПК за счет замены связей Si-H_x связями Si-O приводит к стабилизации фотолюминесценции.

Характер ФЛ ПК зависит от его морфологии. В [53] описаны особенности ФЛ нано- и мезопористого кремния. Слои ПК изготавливали методом анодного электрохимического окисления. Нанопористый кремний формировался на подложках с удельным сопротивлением 10 Ом·см, его пористость

составляла 70 %. Для такого ПК характерные сечения пор и кремниевых кристаллитов составляют 2–3 нм. Энергия размерного квантования достигает единиц электрон-вольт, и носители заряда локализованы в кремниевых нанокристаллитах. Обмен носителями заряда между нанокристаллитами затруднен. Слои мезопористого кремния получали на сильнолегированных подложках с удельным сопротивлением 0,015 Ом·см, его пористость составляла 45 %. Для такого ПК поры имеют сечение порядка 10 нм, а кремниевые кристаллиты 5–10 нм. При этом квантово-размерный эффект незначителен и носители заряда могут относительно свободно перетекать из одного кластера в другой.

Характерные спектры ФЛ кристаллического, мезопористого и нанопористого кремния при возбуждении излучением лазера на парах меди представлены на рис. 2.9 [53].

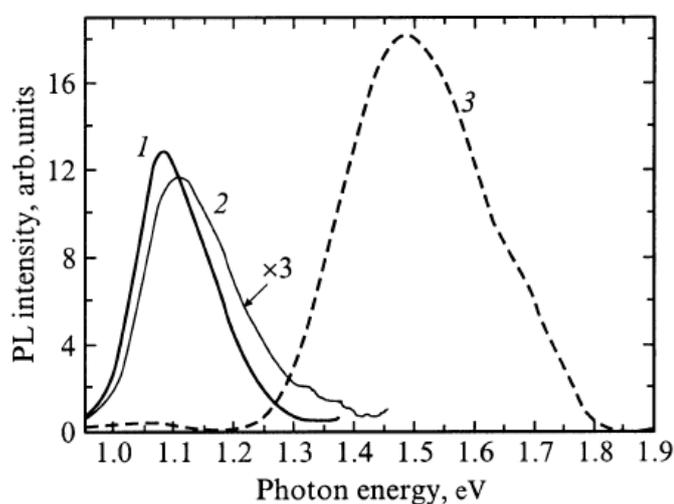


Рис. 2.9. Спектры ФЛ кристаллического (1), мезопористого (2) и нанопористого (3) кремния [53]

Спектр ФЛ кристаллического кремния имеет максимум при энергии квантов $h\nu_{max} = 1,07$ эВ. Подобный спектр авторы [53] объясняют межзонной излучательной рекомбинацией. Максимум спектра ФЛ мезопористого кремния сдвинут в область высоких энергий на 0,04 эВ. Для нанопористого кремния сдвиг в область высоких энергий составляет ~0,4 эВ. Сдвиги максимума спектра ФЛ мезо- и нанопористого кремния в область высоких энергий относительно положения максимума спектра ФЛ кристаллического кремния (см. рис. 2.9) авторы объясняют в рамках модели квантово-размерного эффекта в кремниевых нанокристаллитах.

Более низкая интенсивность ФЛ мезопористого кремния по сравнению с его кристаллической подложкой объясняется более высоким темпом безызлучательной рекомбинации в мезопористом кремнии, обусловленным дефектами на его развитой поверхности и относительно свободным доступом свободных носителей к этим дефектам. В нанопористом кремнии благодаря локализации носителей заряда в кремниевых нанокристаллитах доступ носите-

лей заряда к дефектам ограничен. Поэтому здесь снижается вероятность безызлучательной рекомбинации и интенсивность ФЛ выше по сравнению с кристаллической подложкой [53].

В мезопористом кремнии наблюдается квадратичная зависимость интенсивности ФЛ при изменении интенсивности возбуждающего излучения от 1 до 10 Вт/см² (рис. 2.10,а). Такую ситуацию авторы [53] объясняют уменьшением концентрации равновесных дырок вследствие их захвата дефектами, представляющими собой оборванные связи кремния на поверхности кремниевых кристаллитов. В результате такого захвата уменьшается концентрация равновесных дырок и возрастает вероятность безызлучательной рекомбинации.

В то же время в [53] отмечается, что интенсивность ФЛ кристаллической кремниевой подложки, на которой выращен слой мезопористого кремния, растет линейно с увеличением интенсивности лазерного излучения (см. рис. 2.10,а).

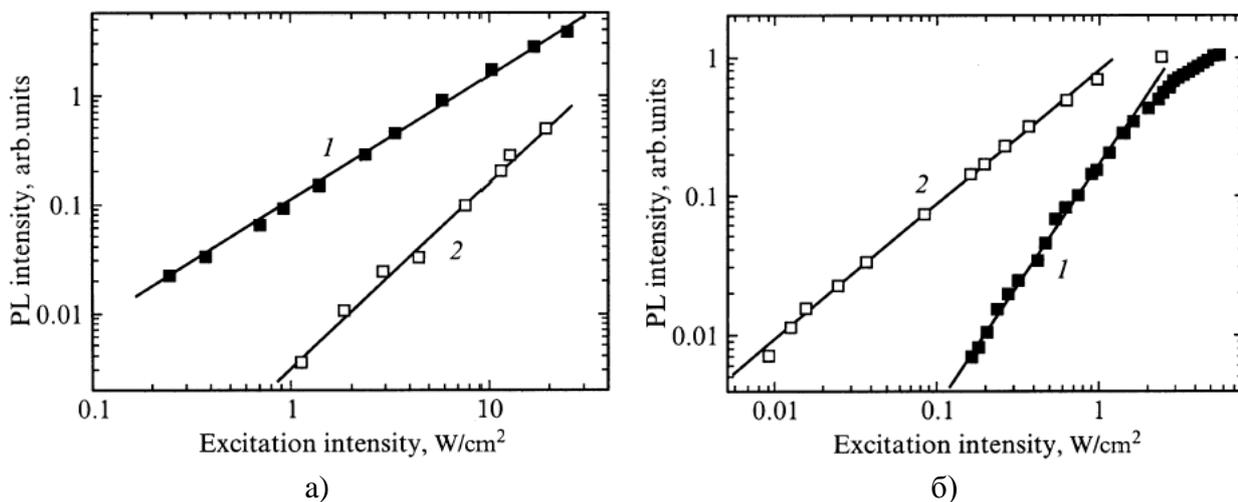


Рис. 2.10. Зависимость интенсивности ФЛ от интенсивности лазерного возбуждения: а) для кристаллического (1) и мезопористого (2) кремния; б) для кристаллического (1) и нанопористого (2) кремния [53]

Интенсивность ФЛ нанопористого кремния при увеличении интенсивности возбуждения растет линейно (рис. 2.10,б). В [53] это объясняется локализацией фотовозбужденных пар носителей заряда в изолированных друг от друга нанокластерах. Кристаллический кремний, на котором был выращен nanoPS, имеет квадратичную зависимость интенсивности ФЛ от уровня возбуждения.

На основе анализа представленных экспериментальных данных авторы [53] делают вывод о том, что при переходе от объемного полупроводника к системе отдельных нанокристаллитов существенно меняются факторы, определяющие рекомбинационные процессы. Во-первых, растет роль поверхности и связанных с ней состояний дефектов. Во-вторых, носители заряда оказываются локализованными в ограниченной области пространства и не

имеют возможности свободно взаимодействовать друг с другом. В результате зависимость ФЛ нанокристаллических и пористых полупроводников от интенсивности накачки отличается от случая объемных материалов.

В [61] приводятся результаты изучения влияния кристаллографической ориентации кремниевой подложки и режимов процесса анодного электрохимического травления на интенсивность ФЛ ПК. Были исследованы зависимости интенсивности ФЛ ПК от времени травления и плотности тока между анодом и катодом. Отмечается, что при ориентации кремниевой подложки (111) интенсивность ФЛ возрастает при увеличении времени травления до 40 мин (рис. 2.11,а). Дальнейшее увеличение времени травления приводит к уменьшению интенсивности ФЛ, вызванному разрушением поверхности ПК и уменьшением удельного количества люминесцирующих кластеров, хотя их средние размеры могут уменьшаться. При ориентации подложки (100) ФЛ достигает максимальной интенсивности раньше, а затем резко убывает (см. рис. 2.11,а). Похожий эффект наблюдается и при изменении плотности тока (рис. 2.11,б).

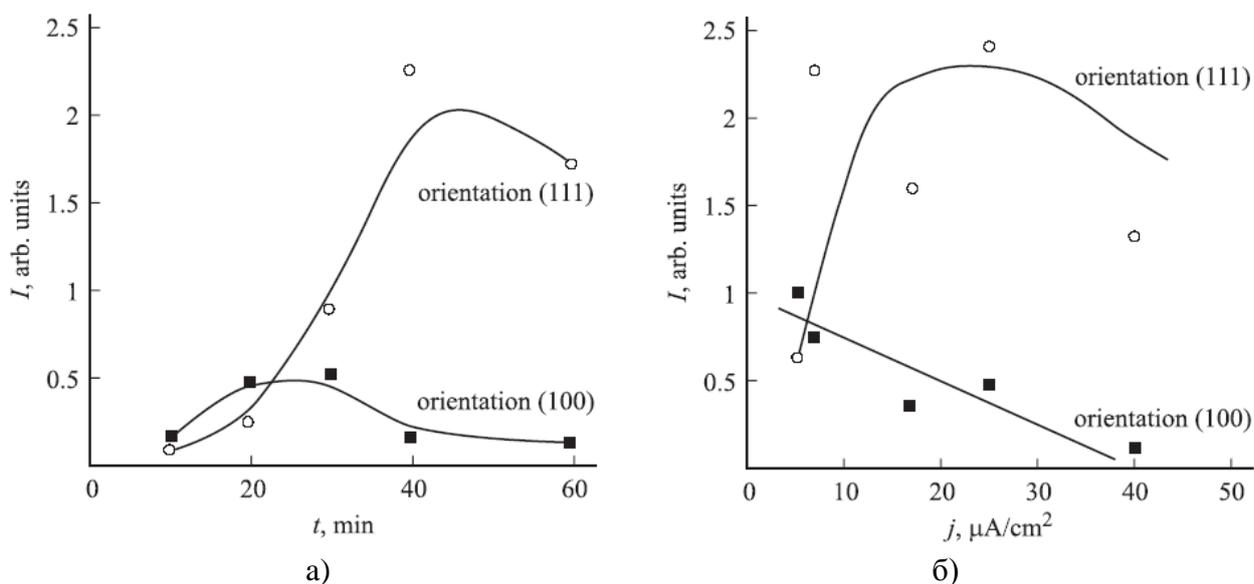


Рис. 2.11. Зависимость интенсивности ФЛ ПК, изготовленного на подложке р-типа, с кристаллической ориентацией (100) и (111): а) при плотности тока $7 \text{ mA}/\text{cm}^2$ и разным времени травления; б) при времени травления 40 мин и разных плотностях тока [61]

Отмечается, что жидкостное травление кремния реагентами, содержащими плавиковую кислоту, является анизотропным. Скорость травления зависит от кристаллографического направления. Она минимальна в направлении [111], так как в перпендикулярной ему плоскости (111) максимальна плотность атомов. Плоскость (100) характеризуется значительно меньшей плотностью атомов, и скорость травления в направлении [100] в 10–15 раз выше [61].

Процесс образования ПК на подложках кристаллического кремния с ориентацией (111) в [61] описывается следующим образом. Рост пор вглубь кремниевой подложки в направлении [111], перпендикулярном поверхности подложки, происходит с наименьшей скоростью. При этом значительная

часть энергии процесса травления уходит на растравливание образовавшихся кремниевых кристаллитов, что приводит к их дроблению и увеличению количества кластеров меньшего размера. Поэтому интенсивность ФЛ образцов ПК, полученных на подложках с ориентацией (111), возрастает как при увеличении времени травления, так и при увеличении плотности анодного тока.

При формировании ПК на подложках с кристаллографической ориентацией (100) фронт травления кристаллического кремния продвигается вглубь подложки значительно быстрее, поскольку направлению [100], перпендикулярному поверхности подложки, соответствует максимальная скорость травления. При этом процесс растравливания кремниевых кристаллитов затруднен тем, что он происходит в направлениях, характеризующихся меньшей скоростью реакции. Одновременно с ростом пор продолжается рекристаллизация вторичного кремния из раствора на всей поверхности ПК, в том числе и на внутренней поверхности пор. Высокое удельное сопротивление кластеров кремния наряду с квантово-размерными эффектами в тонких стенках пор приводит к повышенной устойчивости стенок пор к растворению и локализации электрохимического процесса на дне пор. Вследствие этого образуются глубокие поры с малым диаметром, диффузионные процессы в которых замедляются. Следовательно, процессы оттока продуктов реакции из образующихся пор и поступления в них свежего раствора затруднены. В результате травитель истощается, перенасыщается кремнием, что приводит к преобладанию процесса рекристаллизации кремния из раствора над растравливанием и углублением пор. Дальнейшее увеличение продолжительности травления и плотности анодного тока приводит к увеличению среднего диаметра кластеров кремния, что, в свою очередь, приводит к уменьшению интенсивности ФЛ и сдвигу максимума ФЛ в длинноволновую область [61].

Таким образом, авторы [61] утверждают, что интенсивность ФЛ ПК, изготовленного на пластинах с ориентацией (100), меньше, чем в случае подложек с ориентацией (111).

Как уже отмечалось, пленки ПК, выращенные на поверхности монокристаллической кремниевой подложки, имеют сложную структуру. При этом эффективной фотолюминесценцией обладают только достаточно тонкие приповерхностные слои ПК [30].

Исследованию изменения характера ФЛ по толщине слоя ПК посвящена работа [24]. Авторы отмечают, что полоса видимой ФЛ ПК представляет собой суперпозицию излучений, возникающих в результате рекомбинации электронно-дырочных пар, образующих экситоны. Эти пары возбуждаются в нанокристаллитах различных размеров, поэтому полоса ФЛ широкая, и ее максимум может находиться при различных длинах волн видимого спектра.

Слои ПК авторы [24] изготавливали на подложке р-типа ($\rho = 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) методом анодного электрохимического окисления. ФЛ возбуждалась светом аргонового лазера. На рис. 2.12 представлены спектры ФЛ исходной составленной структуры, а также после послойного стравливания пористого кремния в течение 5, 20, 30 и 60 с. При стравливании в течение 240 с ФЛ исчезала.

Травление проводилось в растворе HF : H₂O (1 : 1). Из рис. 2.12 видно, что при постепенном травлении ПК интенсивность ФЛ существенно уменьшается, максимум полосы ФЛ вначале смещается в коротковолновую область спектра, а затем в длинноволновую. Положение максимума полосы ФЛ для кривых 1–5 соответствует энергии квантов 1,68; 1,75; 1,83; 1,80; 1,72 эВ, при этом ширина полосы ФЛ на середине ее максимального значения практически не изменялась, оставаясь равной $0,31 \pm 0,01$ эВ.

Авторы [24] связывают уменьшение интенсивности ФЛ при послойном травлении с постепенным удалением люминесцирующих нанокристаллитов ПК. Сдвиг максимума полосы ФЛ в коротковолновую область спектра при травлении в течение 5 и 20 с объясняется сменой оксидного покрытия нанокристаллитов водородным покрытием Si–H_x. Такое покрытие в нанокристаллитах увеличивает энергию излучаемых квантов света из-за ликвидации связей Si–O, которые захватывают электроны экситонов (при уменьшении нанокристаллов – электроны и дырки экситонов), уменьшая этим энергию излучаемых квантов.

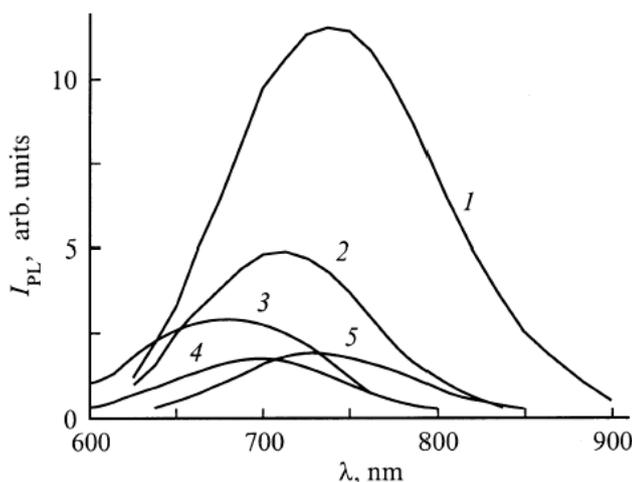


Рис. 2.12. Спектры ФЛ ПК: 1 – исходная состаренная структура; 2–5 – та же структура после травливания слоя ПК в течение соответственно 5, 20, 30, 60 с [24]

Сдвиг максимума полосы ФЛ в длинноволновую область после 30 и 60 с травления объясняется уменьшением количества нанокристаллитов в слое ПК, излучение которых обеспечивает наибольший вклад в коротковолновую часть полосы ФЛ [24].

В [28] и [30] подтверждается, что травливаемая в первую очередь внешняя часть слоя ПК имеет большую пористость, т.е. содержит более мелкие нанокристаллиты по сравнению с нанокристаллитами, расположенными ближе к границе раздела ПК/p-Si.

В [55] отмечается, что люминесцентные свойства ПК существенно изменяются для областей пленки, расположенных на различных расстояниях от ее внешней поверхности. Интенсивность ФЛ уменьшается на 2 порядка при переходе от приповерхностной области пленки к областям на границе раздела с кристаллическим кремнием.

При возбуждении с помощью аргонового лазера ($\lambda = 488$ нм) интенсивность ФЛ не зависит от локализации зондирующего лазерного пятна на поверхности поперечного скола образцов. При использовании для возбуждения гелий-неонового лазера ($\lambda = 633$ нм) интенсивность ФЛ, регистрируемая стандартным образом в направлении нормали к базовой плоскости образца, была значительно ниже, чем при возбуждении аргоновым лазером с той же мощностью луча. Таким образом, наблюдается снижение эффективности возбуждения ФЛ для излучения с меньшей энергией квантов. На основании экспериментальных данных делается вывод о том, что центры ФЛ, расположенные на внешней поверхности пленки ПК и в ее внутренней части, имеют различные спектры возбуждения и разные эффективности излучательной рекомбинации. При увеличении энергии квантов или интенсивности возбуждающего света ФЛ возрастает вследствие увеличения числа фотовозбужденных центров и, возможно, вследствие роста квантовой эффективности излучательной рекомбинации [55].

В [21] приведены данные детального исследования ФЛ ПК в видимом диапазоне длин волн и в ближней инфракрасной области. Авторы отмечают следующие особенности спектров ФЛ ПК. Спектры ФЛ свежеприготовленных слоев ПК при температуре 77 К содержат одну полосу в инфракрасной области спектра (ИК-полоса) с шириной на половине высоты $\sim 0,14$ эВ (рис. 2.13).

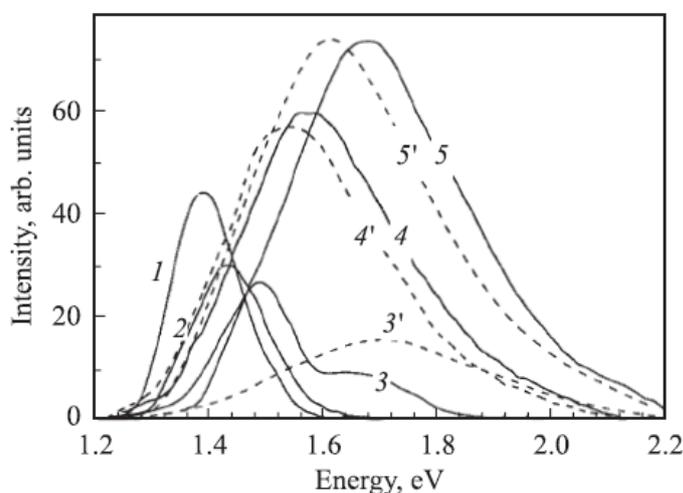


Рис. 2.13. Трансформация спектра ФЛ ПК в процессе старения при температурах 77 К (1–5) и 300 К (3'–5') при времени старения: 0 дней (1); 3 дня (2); 14 дней (3,3'); 3 месяца (4,4'); 1 год (5,5') [21]

Хранение образцов на воздухе в течение 2 недель приводит к уменьшению интенсивности ФЛ, постепенному уширению полосы (до $\sim 0,17$ эВ) и смещению ее максимума в высокоэнергетическую область. Одновременно появляется коротковолновая красная полоса люминесценции (К-полоса) с максимумом при 1,69 эВ и шириной $\sim 0,2$ эВ. Через 3 месяца интенсивность ФЛ существенно возрастает, причем ее спектр снова содержит только одну

полосу (см. кривую 4 на рис. 2.13). Однако ширина данной полосы существенно превышает ширину исходной ИК-полосы, а ее максимум смещен в высокоэнергетическую сторону до 1,55 эВ. При более длительном старении (1 год) полоса смещается в высокоэнергетическую область до 1,69 эВ и продолжает возрастать по интенсивности (см. кривую 5 на рис. 2.13).

При температуре 300 К в свежеприготовленных образцах ФЛ не регистрируется, но она появляется в процессе старения и постепенно возрастает по интенсивности. Наблюдается одна полоса, которая сначала смещается в низкоэнергетическую сторону, а затем в высокоэнергетическую (см. кривые 3'–5' на рис. 2.13).

По мнению авторов [21], появление в спектре ФЛ дополнительной полосы является доказательством присутствия в ПК двух каналов излучательной рекомбинации, один из которых возникает в процессе старения.

Аналогичная ситуация наблюдалась авторами [48] в образцах ПК, изготовленных методом химического окрашивающего травления. В работе показано, что наблюдаемая полоса ФЛ не является элементарной и не может быть объяснена исключительно процессом излучательной рекомбинации в кремниевых кристаллитах. Спектр ФЛ образцов ПК состоит по крайней мере из двух компонент – низкоэнергетической и высокоэнергетической. Такой вывод исследователи делают на основе анализа температурной зависимости положения максимума полосы ФЛ, которая содержит три участка с разными наклонами (рис. 2.14). В области низких температур максимум полосы ФЛ смещается при изменении температуры, в области высоких температур его энергия от температуры не зависит. Высокоэнергетическая компонента спектра ФЛ доминирует при низких температурах, а низкоэнергетическая – при высоких. Участок резкого смещения максимума в области промежуточных температур объясняется уменьшением вклада в полосу ФЛ высокоэнергетической компоненты в результате ее преимущественного температурного гашения.

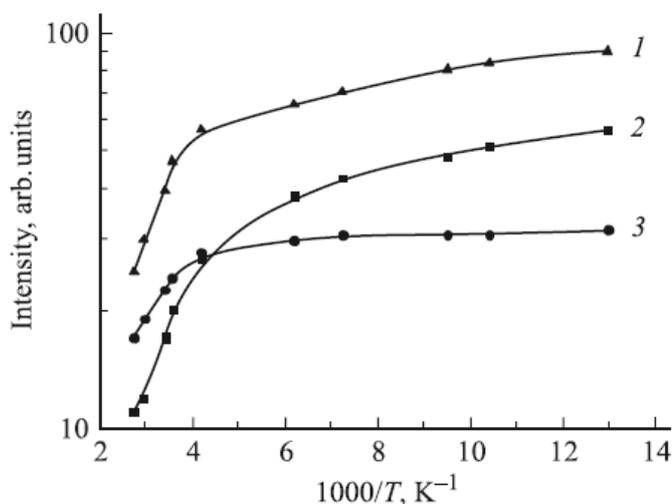


Рис. 2.14. Температурные зависимости интенсивности ФЛ в максимуме полосы (1), в высокоэнергетической (2) и низкоэнергетической (3) областях [48]

В [21] отмечается, что спектры ФЛ зависят от энергии фотонов возбуждения E_{exc} . Для свежеприготовленного образца при температуре 77 К максимум ФЛ при изменении значения E_{exc} от 3,68 до 2,48 эВ смещается от 1,38 до 1,37 эВ. После старения это смещение становится более заметным: через

7 дней при таком же изменении E_{exc} ИК-полоса смещается с 1,44 до 1,38 эВ. Анализ спектров ФЛ, измеренных при возбуждении излучением с разными E_{exc} , позволяет получить информацию о распределении центров свечения, обуславливающих К-полосу. При низкоэнергетическом возбуждении в спектре ФЛ всегда доминирует ИК-полоса. Вклад К-полосы регистрируется только при высокоэнергетическом возбуждении, что соответствует поверхностно-поглощаемому свету. Таким образом, К-полоса преимущественно локализована в приповерхностной области пористого слоя, толщина которой существенно меньше глубины поглощения излучения с $E_{exc} = 2,48$ эВ. В то же время ИК-полоса присутствует во всем ПК.

По мнению авторов [21], присутствие ИК-полосы в спектре ФЛ ПК обусловлено рекомбинацией экситонов в кремниевых кристаллитах и объясняется увеличением ширины запрещенной зоны при уменьшении их размеров в результате окисления. Увеличение ширины полосы спектра ФЛ объясняется уменьшением размеров кремниевых кристаллитов. Также отмечается, что дисперсия кристаллитов по энергиям возрастает с уменьшением их среднего размера.

Немонотонная зависимость интенсивности ИК-полосы от времени старения в [21] объясняется протеканием нескольких процессов. Начальное уменьшение интенсивности объясняется десорбцией водорода или комплексов SiH_x и образованием оборванных связей кремния, которые являются центрами безызлучательной рекомбинации. Последующий рост интенсивности ИК-полосы обусловлен пассивацией кислородом оборванных связей кремния, образовавшихся при десорбции водорода. В то же время при длительном старении ПК интенсивность ИК-полосы превышает ее исходное значение. Поэтому авторы [21] считают, что пассивация оборванных связей не является единственной причиной роста интенсивности ФЛ. Другими возможными его причинами являются увеличение вероятности оптических переходов при уменьшении размеров кремниевых кристаллитов и увеличение высоты потенциального барьера кристаллитов в результате их окисления.

Присутствие К-полосы в спектре ФЛ ПК авторы [21] связывают с окислением кремниевых кристаллитов: К-полоса отсутствует в свежеприготовленных образцах и появляется в процессе их старения; с ростом времени старения ее интенсивность возрастает сильнее по сравнению с ИК-полосой, а энергия максимума не зависит от температуры и размеров кристаллитов; обуславливающие ее центры свечения локализованы преимущественно в тонкой приповерхностной области ПК.

Наблюдаемый характер локализации центров излучательной рекомбинации, обуславливающих К-полосу, авторы [21] объясняют тем, что при ста-

рении вследствие затрудненного доступа кислорода в глубину ПК преимущественно окисляется его поверхность. В пользу этого свидетельствует и более слабое изменение размеров кристаллитов при старении в глубине слоя.

Согласно [21], центры излучательной рекомбинации К-полосы обусловлены дефектами состава окисла (в глубине и на поверхности) или адсорбцией примесей из атмосферы.

Таким образом, существенный вклад в спектр ФЛ ПК помимо рекомбинации в кристаллитах дает канал рекомбинации, связанный с присутствием окисла на их поверхности. Старение приводит не только к появлению полосы, связанной с окислом, но и к увеличению интенсивности полосы, обусловленной кристаллитами [21].

С целью выяснения механизмов ФЛ в ПК исследовалась зависимость интенсивности интегрального излучения в спектральном диапазоне 1,2–0,6 мкм от интенсивности возбуждения [69]. Отмечено, что в квазистационарном режиме ФЛ характеризуется степенной зависимостью $I_{rad} \sim I^{2/3}$. Квантовый выход излучения β связан с интенсивностью возбуждения I следующим образом: $\beta = I_{rad} / I$. Как видно из рис. 2.15, квантовый выход излучения β падает с ростом интенсивности возбуждения. Из этого следует, что концентрация неравновесных носителей заряда контролируется не излучательным, а более сильно зависящим от концентрации нелинейным безызлучательным процессом. Экспериментальная зависимость, приведенная на рис. 2.15, свидетельствует о наличии бимолекулярного излучательного процесса на фоне преобладающей межзонной оже-рекомбинации. Вероятно, наблюдается рекомбинация через экситонные состояния, пространственно ограниченные в слое наночастиц, в то же время не исключаются и межзонные переходы.

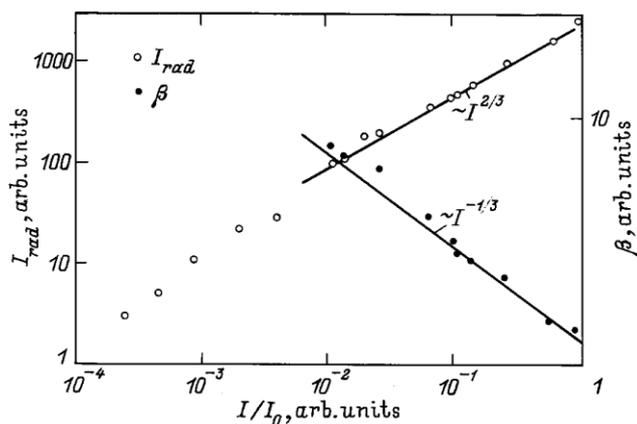


Рис. 2.15. Зависимость интегральной интенсивности I_{rad} и квантового выхода β ФЛ от интенсивности возбуждения I [69]

На характер фотолюминесценции существенное влияние оказывают способы и технологические режимы изготовления слоев пористого кремния. Авторы [31] сравнили спектры ФЛ образцов ПК, изготовленных традиционным методом анодного электрохимического окисления с внешним источником тока и методом анодного электрохимического окисления с внутренним

источником тока. В обоих случаях использовался электролит, состоящий из этанола и плавиковой кислоты. При анодировании с внутренним источником тока в состав электролита добавляли окислитель – перекись водорода.

На рис. 2.16 показаны спектры ФЛ образцов, изготовленных методом анодирования с внутренним и внешним источником тока. Оба образца изготавливались при протекании одинакового количества электричества между анодом и катодом. Из рисунка видно, что спектр ФЛ образца, изготовленного методом анодирования с внутренним источником тока, характеризуется более узкой полосой (полуширина 140 нм) по сравнению со спектром ФЛ второго образца (полуширина 190 нм), причем его максимум сдвинут на 30 нм в сторону коротких волн. Сужение спектра ФЛ произошло со стороны больших длин волн. В соответствии с квантово-размерной моделью ПК это означает уменьшение относительного количества более крупных кристаллитов [31].

Различие в спектрах ФЛ, по мнению авторов [31], обусловлено присутствием в электролите окислителя – перекиси водорода, окисляющей и растворяющей часть образующихся кристаллитов ПК. В пользу этого свидетельствует меньшая толщина слоев ПК при одинаковом количестве прошедшего электричества. При этом растворению в первую очередь подвергаются более крупные кристаллиты. С увеличением ширины запрещенной зоны кристаллита прочнее становятся межатомные связи в нем и увеличивается его химическая и коррозионная устойчивость. Кроме того, в результате квантово-размерного расширения запрещенной зоны кристаллитов их электрическое сопротивление возрастает с уменьшением размеров. В результате ток короткого замыкания электролитической ячейки перераспределяется, уменьшая растворение наиболее мелких кремниевых кристаллитов [31].

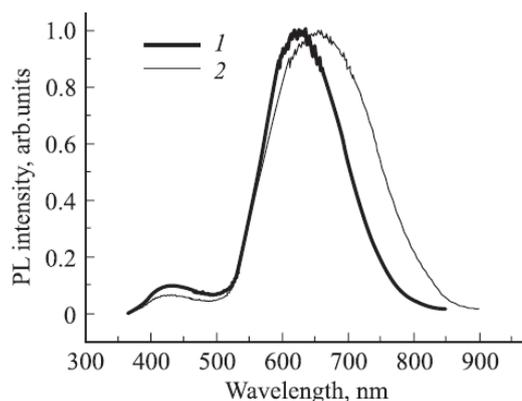


Рис. 2.16. Спектры ФЛ при прохождении одинакового количества электричества образцов ПК, изготовленных с внутренним (1) и внешним (2) источником тока [31]

Процессы термической деградации ФЛ ПК, изготовленного методом анодного электрохимического окисления на подложках n- и p-типов, исследовали авторы [71]. Образцы ПК подвергались термическому отжигу в кварцевых ампулах в среде гелия. После каждого этапа отжига измерялся спектр

ФЛ. Относительное изменение интенсивности ФЛ оценивалось по изменениям интенсивности в максимуме и площади под кривой спектра.

Зависимости относительного изменения интенсивности (I / I_0) ФЛ типовых образцов ПК, полученных при одинаковых условиях травления подложек *p*- и *n*-типов, от температуры отжига представлены на рис. 2.17 [71]. Фотолюминесценция практически полностью исчезла при температуре 400 °С. Для образцов *p*-типа ФЛ уменьшалась быстрее, чем для образцов *n*-типа. Процесс деградации ФЛ не был одностадийным. Можно выделить начальную стадию, при которой происходят резкие изменения ФЛ, промежуточную стадию, на которой изменение ФЛ примерно описывается функцией вида $I / I_0 = a - b \cdot T$, и стадию замедленного гашения ФЛ при температурах выше 250–300 °С. Длина волны для максимума ФЛ практически не изменялась с температурой отжига. После выдержки образцов с полностью погашенной ФЛ при комнатной температуре на воздухе в течение нескольких недель происходило восстановление их ФЛ до уровня 45–50 % от первоначального. Повторный отжиг образцов приводил к исчезновению ФЛ.

Основным препятствием для применения ПК в оптоэлектронике являются нестабильность его люминесцентных свойств и деградация люминесценции как в процессе старения на воздухе, так и при термическом воздействии. Эти факторы связываются главным образом с образованием на поверхности нанокристаллитов центров безызлучательной рекомбинации. При длительном хранении ПК на воздухе идет процесс кислородной пассивации, в результате которой кремниевый кристаллит окружается аморфным окисным слоем [71].

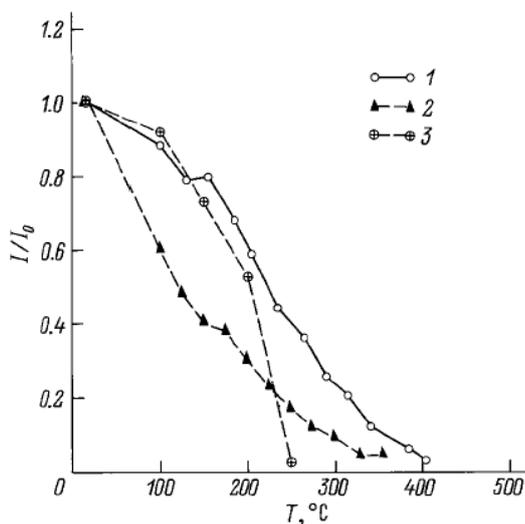


Рис. 2.17. Относительное изменение интенсивности ФЛ (I / I_0) при изохронных термических отжигах образцов ПК *n*-типа (1) и *p*-типа (2), а также образца, обработанного в HCl+Zn (3) [71]

Авторы [71] производили пассивацию центров безызлучательной рекомбинации при протекании реакции между Zn и HCl вблизи поверхности ПК. Образцы ПК сразу после изготовления выдерживались в соляной кисло-

те с цинком в течение 30 мин. Начальная интенсивность ФЛ обработанных образцов ПК была примерно в 2 раза больше, чем у контрольных образцов. В то же время спектры ФЛ образцов ПК, обработанных в HCl и ZnCl₂, практически совпадали со спектрами необработанных образцов. Уменьшение ФЛ при изохронном отжиге образцов ПК, обработанных в HCl + Zn, происходило быстрее. Кроме того, после проведения отжигов при температурах выше 250 °С ФЛ практически отсутствовала (см. кривую 3 на рис. 2.17), т.е., в отличие от необработанных образцов, не наблюдалось замедленного уменьшения ФЛ при температурах выше 250 °С.

Таким образом, адсорбция химических веществ на поверхности ПК существенно влияет на его ФЛ. Наблюдаемые изменения ФЛ ПК при его обработке авторы [71] объясняют пассивацией каналов безызлучательной рекомбинации.

Деградация ФЛ ПК отмечается при длительном хранении ПК на воздухе. Исследовалась ФЛ ПК, изготовленного методом электрохимического анодного травления при добавлении HCl в стандартный электролит на основе этанола и плавиковой кислоты [9].

На рис. 2.18 показаны спектры ФЛ образцов ПК, изготовленных в электролите с различным содержанием соляной кислоты и без нее. Для образцов № 2–5 на 100 мл раствора электролита HF : H₂O : C₂H₅OH (1 : 1 : 1) добавляли HCl в количестве 2, 10, 20 и 38 мл соответственно. Как видно из рисунка, положение максимума и интенсивность ФЛ для образцов № 4 и № 5 в течение всего времени (12 месяцев) не изменились. Максимум ФЛ располагался при энергиях 1,85–1,9 эВ. Таким образом, фотолюминесценция слоев ПК, изготовленных с добавлением в раствор электролита соляной кислоты, почти на два порядка превосходит сигнал ФЛ от образцов, изготовленных на тех же подложках, без добавления HCl. Кроме того, ФЛ образцов, изготовленных с добавлением HCl, не деградирует с течением времени.

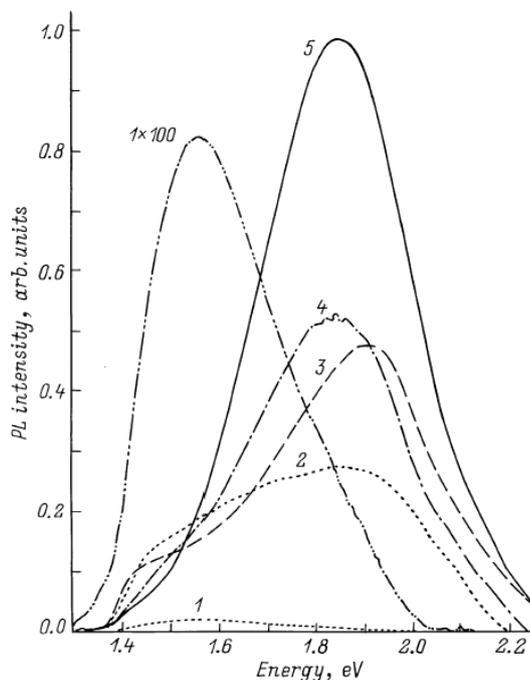


Рис. 2.18. Спектры ФЛ образцов ПК, изготовленных без добавления HCl (1) и при разном содержании HCl: 2 (2), 10 (3), 20 (4) и 38 (5) мл [9]

Авторы [9] исследовали деградацию ФЛ образцов ПК, изготовленных с добавлением HCl, под воздействием излучения аргонового лазера с мощностью 0,5–100 мВт. Интенсивность и вид спектра ФЛ образца № 5 не изменялись в процессе непрерывного лазерного облучения в течение 1 часа. Для образца № 4 пик интенсивности ФЛ экспоненциально уменьшался со временем, причем скорость снижения интенсивности ФЛ увеличивалась с ростом мощности лазерного излучения.

Зависимость интенсивности сигнала ФЛ образца № 4 от мощности лазерного излучения, измеренная при разных температурах, показана на рис. 2.19,а. Для образцов № 2 и № 3 получились подобные результаты. Динамика деградации спектров ФЛ образца № 4 под действием лазерного излучения в течение 60 мин показана на рис. 2.19,б [9].

Деградацию ФЛ под действием лазерного излучения авторы [9] связывают с термическими процессами в ПК. Если слой ПК представляет собой достаточно упорядоченную структуру, ориентированную в одном направлении, то его теплопроводность будет выше, чем в слое с хаотической структурой, в которой кремниевые нанокристаллиты окружены областями, состоящими из окисла кремния.

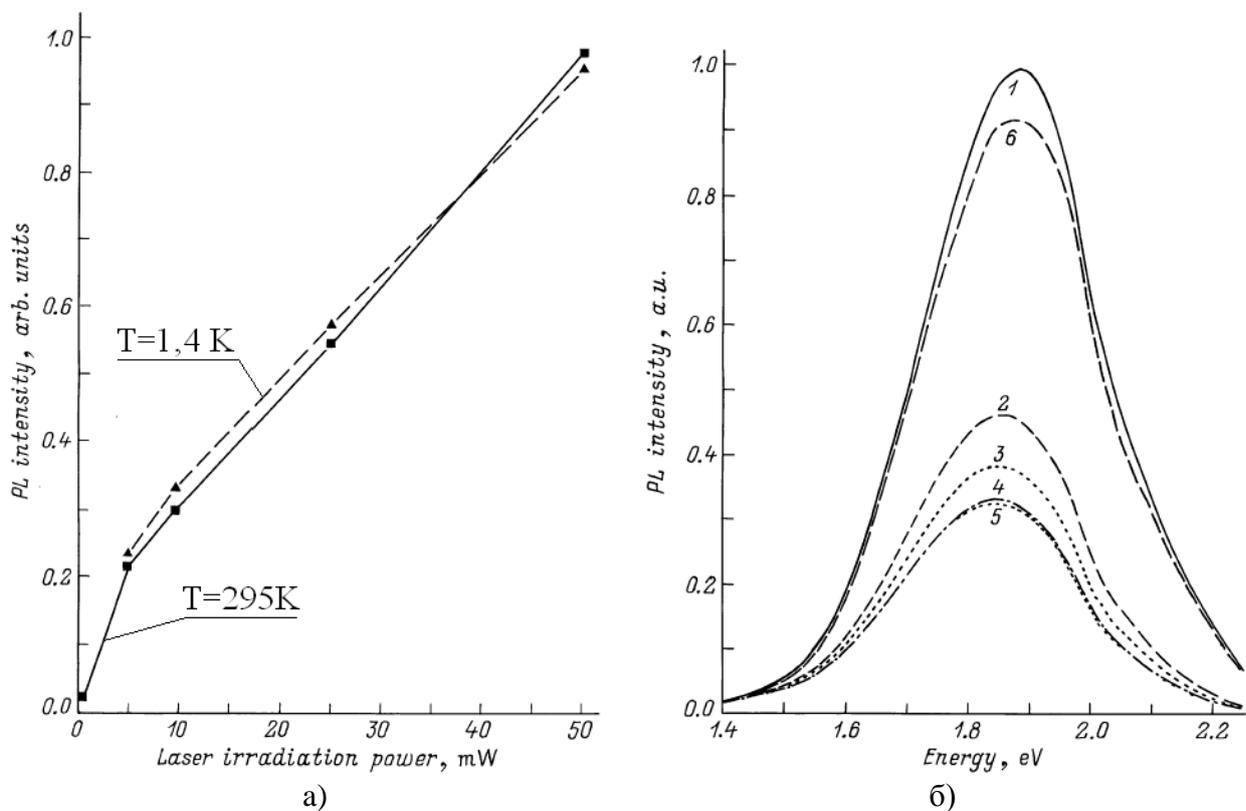


Рис. 2.19. Зависимости интенсивности ФЛ образца, изготовленного при добавлении в электролит 20 мл HCl, от мощности лазерного излучения:

а – при разных температурах измерения спектров ФЛ; б – при различном времени облучения образца Ar-лазером: 0 (1), 15 (2), 25 (3), 45 (4) и 60 (5) мин [9]

Высокую устойчивость к деградации ФЛ образцов № 4 и № 5 под воздействием лазерного облучения авторы [9] объясняют высокой температурной устойчивостью связей типа $\text{SiH}(\text{O}_3)$, $\text{SiH}(\text{SiO}_2)$ и $\text{SiH}(\text{O}_2)$ на поверхности кремниевых нанокристаллитов по сравнению со связями $\text{SiH}_2(\text{SiO})$ и $\text{SiH}(\text{Si}_2\text{O})$.

Для управления люминесцентными свойствами в матрицу ПК можно вводить различные примеси. Так, в [60] предлагается внедрять в ПК углеродсодержащие вещества – фуллерены, ультрадисперсный алмаз (УДА), углеводы. Спектры ФЛ образцов исследовались сразу после приготовления ПК, после нанесения углеродсодержащих растворов и высушивания, а также после высокотемпературного отжига (рис. 2.20).

Основная полоса ФЛ располагалась в красно-оранжевой области спектра и характеризовалась медленной (микросекунды) кинетикой нарастания и спада. Быстрая (наносекундная) коротковолновая полоса ФЛ была очень слабой. После введения в ПК углеродсодержащих соединений (молекул фуллерена, глюкозы, сахарозы) увеличивается интенсивность быстрой полосы. Это объясняется тем, что в процессе введения углерода в ПК, особенно в растворах, содержащих воду, происходит частичное окисление ПК с образованием кислородных связей, изменяющих характер ФЛ [60].

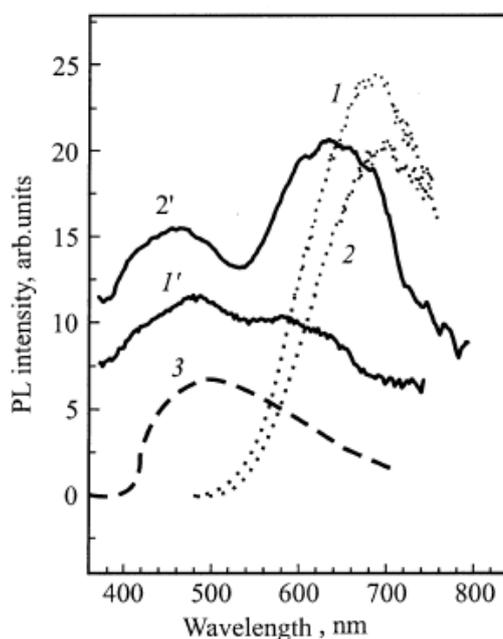


Рис. 2.20. Спектры ФЛ образцов ПК до (1, 2) и после (1', 2') нанесения пленки ультрадисперсного алмаза и спектр ФЛ пленки УДА на полированной поверхности кремния (3) [60]

Кривая 3 на рис. 2.20 представляет собой спектр ФЛ слоя УДА, нанесенного на полированную поверхность кремния. Кривые 1' и 2' на рис. 2.20 характеризуют спектры ФЛ образцов ПК после нанесения УДА. Пленка

УДА, нанесенная на полированную поверхность кремния, характеризуется широкой полосой ФЛ с максимумом в области 500 нм и малым излучательным временем. Спектры ФЛ образцов ПК с УДА выглядят как наложение спектра ФЛ УДА на спектр ПК. Из анализа время-разрешенных спектров ФЛ следует, что коротковолновая часть спектра связана со свечением осажденного УДА, а длинноволновая – это свечение нанокристаллитов, расположенных под пленкой УДА. Главной особенностью спектров ФЛ ПК с примесью УДА является сдвиг длинноволнового максимума (т.е. максимума, принадлежащего собственно ПК) в более коротковолновую область (см. кривые 1' и 2' на рис. 2.20). Другой их особенностью является увеличение интенсивности ФЛ слоя ПК, содержащего УДА, при уменьшении толщины. Эту зависимость авторы [60] объясняют тем, что излучает только поверхность, а не весь объем пленки ПК. Сдвиг длинноволнового максимума ФЛ объясняется уменьшением размеров нанокристаллитов ПК.

После проведения отжига при температуре 1000 °С независимо от метода внедрения углерода в спектрах ФЛ можно выделить две широкие полосы с максимумами в областях 400–410 нм и 500–520 нм с наложенной на них более тонкой структурой (рис. 2.21) [60]. Интенсивность полос ФЛ для разных образцов различна, отличается также и относительная интенсивность основных пиков. Образцы с преобладающей длинноволновой полосой ФЛ получены путем обработки ПК раствором, содержащим молекулы фуллере-на. Интенсивность коротковолновой полосы увеличивается с увеличением времени пребывания ПК в углеродсодержащих водных растворах.

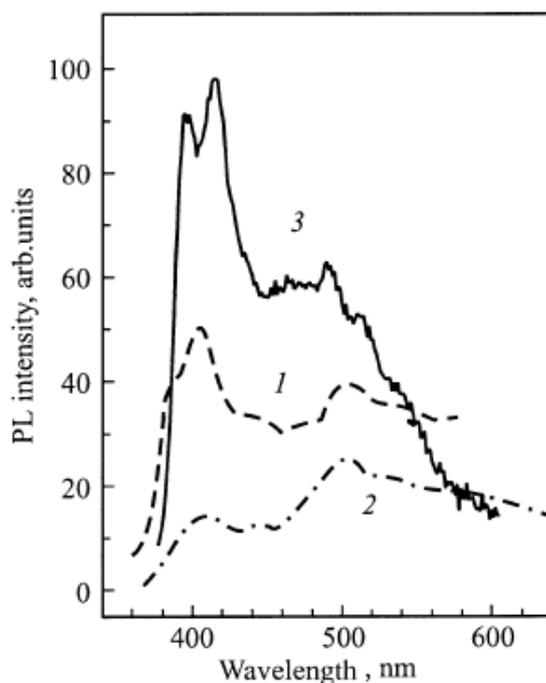


Рис. 2.21. Спектры ФЛ образцов ПК после отжига: 1 – мезопористый кремний с внедренным УДА; 2 – нанопористый кремний с внедренным фуллереном; 3 – нанопористый кремний, пропитанный сахарозой [60]

По мнению авторов [60], природа коротковолновой полосы обусловлена большим количеством кислорода в образцах, подвергающихся жидкостной обработке. Отжиг приводит к частичному окисдированию ПК. Вторая, более длинноволновая, полоса ФЛ у отожженных образцов объясняется образованием карбида кремния. Отмечается, что ширина запрещенной зоны SiC составляет 2,36 эВ (при температуре 4,2 К), что несколько меньше полученных значений 2,4–2,5 эВ при комнатной температуре. Подобный коротковолновый сдвиг авторы [60] объясняют проявлением эффекта размерного квантования при достаточно малых размерах образующихся кристаллитов SiC. Также не исключается, что рассматриваемая полоса ФЛ обусловлена образованием аморфного карбида кремния.

В [70] приведены результаты исследования влияния на ФЛ ПК примеси железа. Образцы изготавливались по технологии анодного электрохимического окисления в электролите на основе плавиковой кислоты и этанола. Соли железа – FeCl_3 или $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ – добавлялись в состав электролита. Полученные спектры ФЛ в зависимости от концентрации добавленной в электролит соли железа представлены на рис. 2.22, из которого видно, что с ростом концентрации FeCl_3 в интервале 15–45 мМ (кривые 2–4) интенсивность ФЛ растет по сравнению с контрольным образцом (кривая 1). Максимум ФЛ сдвигается в коротковолновую область. Дальнейшее увеличение концентрации выше 45 мМ (кривая 5) приводит к уменьшению интенсивности ФЛ.

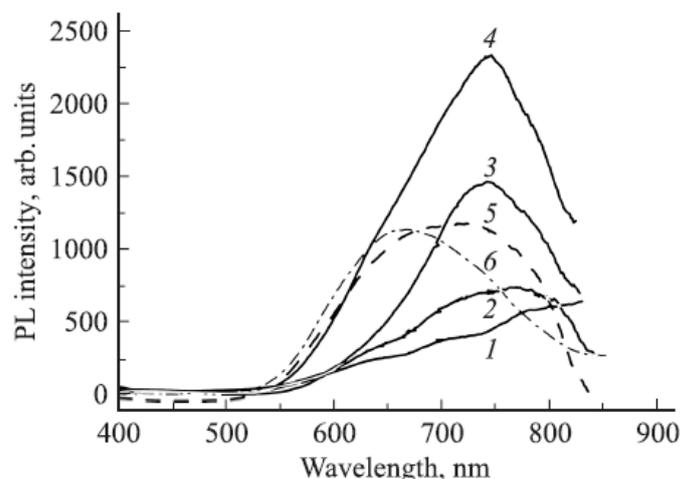


Рис. 2.22. Спектры ФЛ образцов ПК, изготовленных в электролите без добавления солей железа (1) и содержащем FeCl_3 с концентрацией 15 (2), 35 (3), 45 (4), 55 (5) мМ или 10 мМ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (6) [70]

Наблюдаемый рост интенсивности ФЛ авторы [70] объясняют следующим образом. Ионы Fe^{3+} являются по отношению к кремнию сильным окислителем, и их присутствие в электролите приводит к добавлению к электрохимическому травлению химического, что способствует увеличению скорости процесса. Кремниевые кристаллиты становятся более мелкими, повышается локализация в них экситонов и, как следствие, усиливается из-

лучательная рекомбинация. Сдвиг максимума ФЛ в коротковолновую область с ростом концентрации FeCl_3 обусловлен уменьшением среднего размера кремниевых кристаллитов.

В то же время на свойства образующегося ПК могут влиять помимо ионов Fe^{3+} ионы Cl^- [70]. Так, например, в [9] сообщается о стабилизации спектров ФЛ ПК, выращенного с добавлением HCl в состав электролита. Присутствие в электролите ионов хлора способствует снижению концентрации центров безызлучательной рекомбинации в ПК за счет образования кремний-кислородных соединений.

В целях исключения влияния ионов хлора измерялся спектр ФЛ на образце ПК, изготовленном с добавлением в состав электролита $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (см. кривую 6 на рис. 2.22) [70]. Интенсивность ФЛ этого образца оказалась не хуже интенсивности ФЛ близкого по концентрации Fe^{3+} образца, полученного с использованием FeCl_3 . Наблюдаемое при этом усиление ФЛ по сравнению с контрольным образцом (без примеси железа) позволило авторам [70] предположить, что именно железо способствует увеличению интенсивности ФЛ.

На рис. 2.23 представлены результаты исследования долговременной стабильности ФЛ образцов ПК, изготовленных в электролите с добавкой железа и без добавки. Отмечается рост интенсивности ФЛ в результате хранения ПК, который в [70] объясняется окислением кремниевых нанокристаллитов на воздухе, приводящим к уменьшению количества уровней безызлучательной поверхностной рекомбинации при пассивации кислородом оборванных связей атомов кремния.

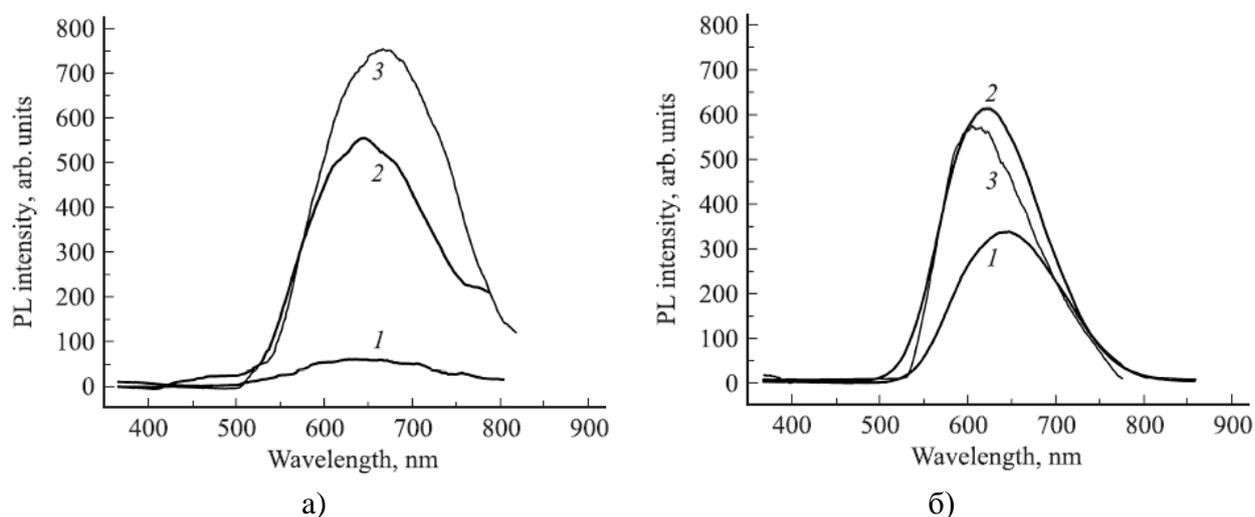


Рис. 2.23. Спектры ФЛ образцов ПК, изготовленных в стандартном электролите, содержащем FeCl_3 с концентрацией 0,2 (1), 10 (2) и 20 (3) мМ, измеренные сразу после изготовления (в 2005 году) (а) и после 4 лет хранения на воздухе при комнатной температуре (2009 год) (б) [70]

Образцы ПК, пассивированные железом, сохраняют свои люминесцентные свойства значительно лучше. Это объясняется присутствием на поверхности ПК оксидов железа, препятствующих окислению нанокристаллитов при длительном

хранении. Таким образом, присутствие солей железа в растворе электролита контролирует процесс роста слоев ПК, формируя на его поверхности устойчивые соединения железа, стабилизирующие его фотолюминесценцию [70].

В [26] представлены результаты исследования влияния на ФЛ ПК примеси золота в его матрице. Слои ПК изготавливали методом окрашивающего химического травления. Легирование примесью золота производилось из водного раствора либо AuCl_3 , либо AuCl_3 с добавкой HF (1 %). Исследование кинетики ФЛ показало, что спад ее интенсивности на исходных и легированных золотом образцах происходит уже в первые сотни наносекунд после возбуждения (рис. 2.24,а). Затем затухание ФЛ идет по экспоненциальному закону, последовательно с двумя постоянными времени $\tau_1 \approx 35$ мкс и $\tau_2 \approx 120$ мкс.

На рис. 2.24,б приведены спектры ФЛ образцов ПК с примесью золота и без нее [26]. При легировании золотом из водного раствора AuCl_3 спектры ФЛ изменялись слабо. Также практически не изменялись и значения времени релаксации τ_1 и τ_2 . Авторы [26] объясняют слабое влияние примеси золота при легировании из водного раствора тем, что слой ПК, изготовленный методом окрашивающего травления, может быть покрыт аморфным SiO_2 , который препятствует проникновению и осаждению в ПК ионов Au^{+3} . В то же время добавление HF к водному раствору AuCl_3 приводит к растворению слоя SiO_2 , при этом примесь золота оказывает большее влияние на ФЛ.

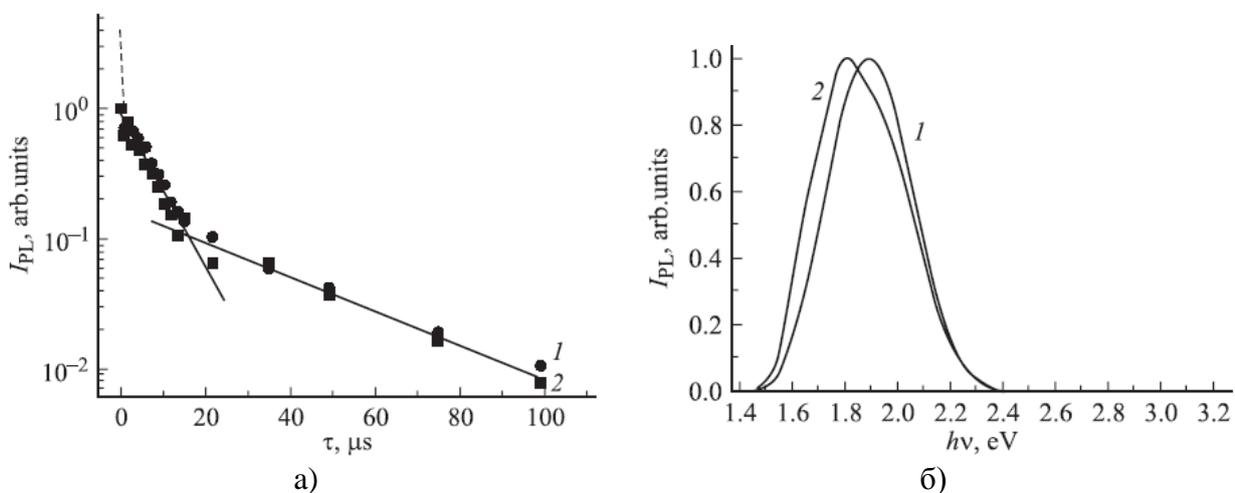


Рис. 2.24. Временное изменение (а) и спектры (б) ФЛ образцов ПК до (1) и после (2) введения примеси золота из водного раствора AuCl_3 с добавкой плавиковой кислоты (1 %) [26]

Как видно из рис. 2.24,а, примесь золота несколько уменьшает времена τ_1 и τ_2 . Максимум спектральной зависимости ФЛ после легирования смещается с 1,9 до 1,8 эВ (см. рис. 2.24,б).

Спад ФЛ с постоянной времени τ_2 авторы [26] объясняют процессами рекомбинации неравновесных носителей заряда (дырок). Эти дырки захватываются в ловушки, образуемые окислом, покрывающим кремниевые нанокристаллиты. Обратный выброс части захваченных дырок из ловушек

приводит к их рекомбинации с оставшимися электронами, не удаленными из кремниевых нанокристаллитов, что проявляется в затухании ФЛ со временем τ_2 , которое определяется временем транспорта дырок. Сдвиг в область меньших энергий максимума спектральной зависимости ФЛ (см. рис. 2.24,б) объясняется стравливанием более мелких кремниевых нанокристаллитов при легировании ПК золотом из водного раствора AuCl_3 с добавкой HF (1 %).

Большой интерес вызывает изучение люминесцентных свойств ПК, легированного эрбием. Как отмечается в [20], основная полоса люминесценции эрбия с $\lambda = 1532$ нм соответствует минимуму потерь кварцевой волоконной оптики. Для введения эрбия в ПК авторы [20] использовали метод катодного электрохимического осаждения эрбийсодержащего материала с последующим термическим окислением.

Спектры ФЛ ПК, легированного эрбием, измеренные при разных температурах, показаны на рис. 2.25 [20]. Из рисунка видно, что при $T = 4,2$ К наблюдаются интенсивный максимум излучения на $\lambda = 1540$ нм и дополнительный максимум на $\lambda = 1545$ нм. Авторы [20] связывают эти максимумы с переходами между первым возбужденным и основным уровнями ионов эрбия. При температурах 77 и 300 К в спектрах ФЛ также отмечаются два максимума (см. рис. 2.25), но с меньшей интенсивностью, чем при $T = 4,2$ К. Основным максимумом, наблюдаемым на $\lambda = 1540$ нм, смещается в сторону $\lambda = 1532$ нм при увеличении температуры измерения от 77 до 300 К. Одновременно при увеличении температуры от 4,2 до 300 К наблюдается уширение основного максимума спектра ФЛ.

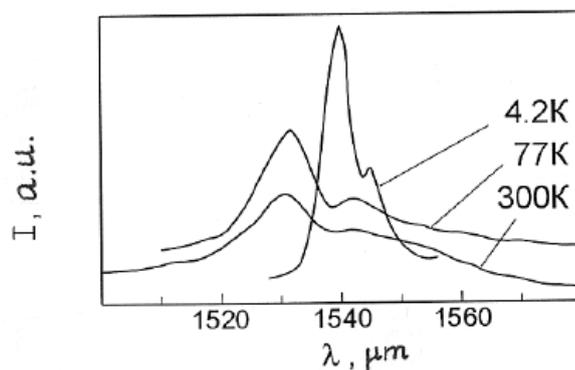


Рис. 2.25. Спектр ФЛ ПК, легированного эрбием [20]

В [20] также приводятся результаты исследования спектров фотовозбуждения центра, излучающего на $\lambda = 1532$ нм. Полученный спектр (рис. 2.26) имеет хорошо выраженную линейчатую структуру, что, по мнению авторов, свидетельствует о прямом оптическом возбуждении ионов Er^{3+} в окисленном ПК. Как видно из рис. 2.26, при возбуждении ионов Er светом с длиной волны 381 и 523 нм интенсивность ФЛ наиболее высока, т.е. такое излучение оптимально для возбуждения ФЛ с длиной волны 1532 нм в оптических усилителях на базе окисленного ПК [20].

Введение эрбия и отжиг при температуре 700 °С в несколько раз увеличивают интенсивность красной полосы ФЛ ПК [33].

Важным для современной оптоэлектроники материалом является форстерит с примесью четырехвалентного хрома $Mg_2SiO_4 : Cr$. Для этого материала практически удалось реализовать рекордно высокую (38 %) квантовую эффективность ФЛ в спектральной области 1,3 мкм, соответствующей наиболее высокой прозрачности систем кварцевой волоконной оптики. Исследования ФЛ фазы $Mg_2SiO_4 : Cr$ в слоях ПК представлены в [32]. Отмечается, что для синтеза оксидов с замещающим кремний четырехвалентным хромом ПК привлекателен простой технологией пропитки пор водными растворами солей с последующим окислительным отжигом. Кроме того, наноразмерная структура ПК способствует резкому ускорению формирования оксидов при температурах, много меньших температуры роста монокристаллов форстерита.

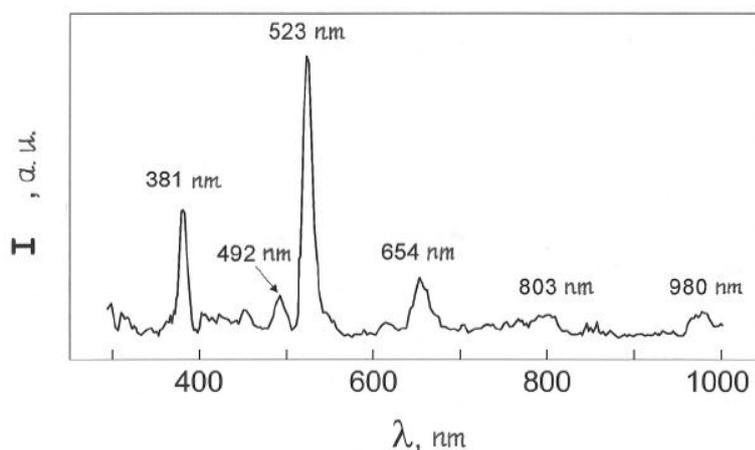


Рис. 2.26. Спектр фотовозбуждения ПК, легированного эрбием [20]

Спектры ФЛ возбуждались аргоновым лазером с длиной волны 514,5 нм и мощностью излучения 250 мВт и измерялись при комнатной температуре (рис. 2.27). На спектрах образцов ПК, изготовленных на подложке КЭС (кремний электронный, легированный сурьмой) с удельным сопротивлением 0,01 с введением примеси магния и хрома (см. кривые 1 и 2 на рис. 2.27,а), появился максимум 8700 см^{-1} (1,15 мкм). После проведения отжига при $T=700 \text{ °C}$ (см. кривую 3 на рис. 2.27,а) интенсивность ФЛ возросла в 2 раза, появилась длинноволновая компонента спектра. Для образцов ПК, изготовленных на пластинах КЭС 0,01 без введения магния и хрома (или только с хромом) (см. кривые 2 и 4 на рис. 2.27,а), заметной фотолюминесценции не обнаружено, что означает отсутствие замещения кремния хромом в SiO_2 при $T=700 \text{ °C}$. В то же время у образцов ПК, изготовленных на пластинах КДБ (кремний дырочный, легированный бромом) с удельным сопротивлением 0,005, наблюдалась широкополосная ФЛ с максимумом 8400 см^{-1} (1,2 мкм) независимо от присутствия примесей магния и хрома или от тем-

пературы отжига (рис. 2.27,б). Авторы [32] считают, что это свечение имеет дислокационную природу.

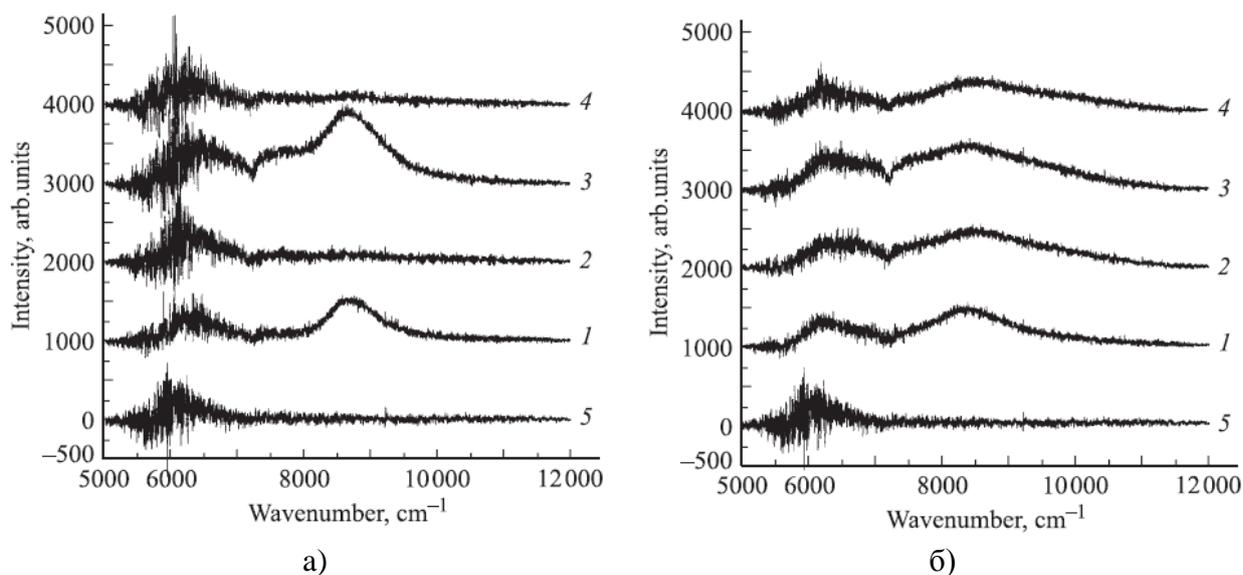


Рис. 2.27. Спектры ФЛ ПК, содержащего фазу форстерита, изготовленного на пластинах КЭС 0,01 (а) и КДБ 0,005 (б), при разных режимах термообработки [32]

В [64] рассматривается влияние облучения ПК ионами Ag^+ с энергией 300 кэВ и различными дозами на спектры ФЛ. С увеличением дозы облучения вид спектров ФЛ изменяется незначительно (рис. 2.28,а), в то же время интенсивность излучения плавно уменьшается (рис. 2.28,б). Однако даже при дозе $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, превосходящей используемые в ионно-лучевой полупроводниковой технологии, в спектрах ФЛ ПК еще наблюдается довольно интенсивная полоса излучения.

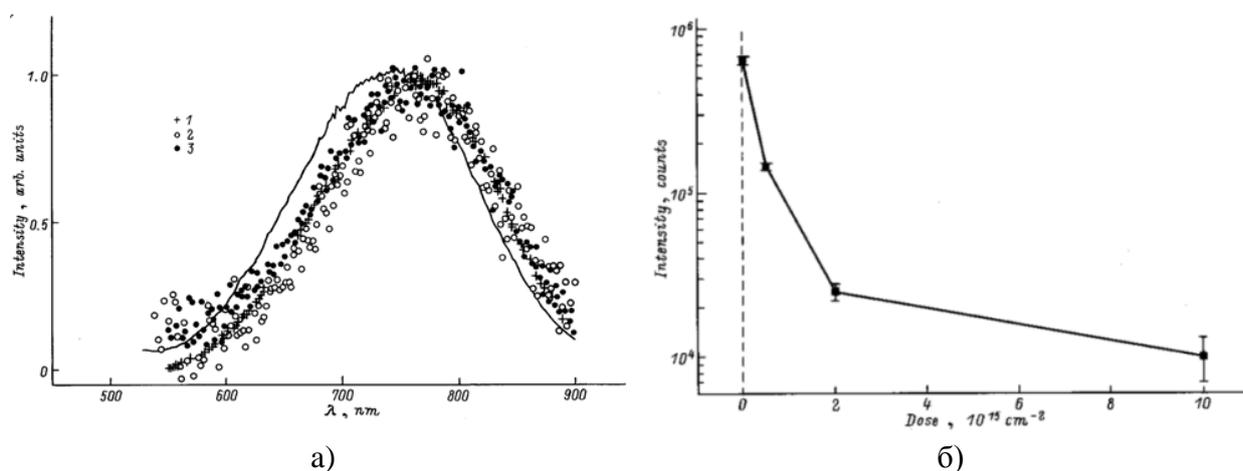


Рис. 2.28. Результаты экспериментального исследования ФЛ ПК, подвергнутого облучению ионами Ag^+ : а) спектры фотолюминесценции исходного ПК (сплошная линия) и облученного ионами Ag^+ с дозами $5 \cdot 10^{14}$ (1), $2 \cdot 10^{15}$ (2) и $1 \cdot 10^{16}$ (3) см^{-2} ; б) зависимость интенсивности фотолюминесценции от дозы облучения [64]

Представленные данные свидетельствуют о более высокой радиационной стойкости пористого кремния по сравнению с монокристаллическим. Авторы [64] считают причиной повышенной радиационной стойкости ПК его чрезвычайно развитую поверхность, которая может выступать как область эффективного стока и последующей аннигиляции радиационных дефектов. Кроме того, при взаимодействии высокоэнергетичных ионов с элементами пористой структуры возможна передача энергии не только отдельным атомам, но и кластерам или частям кремниевых нанокристаллитов. Подобный механизм приема энергии возможен ввиду изменения фононного спектра в нанометровых кремниевых структурах. Энергия, получаемая группами атомов, в наноструктурах ПК меньше энергии, принимаемой отдельными атомами, что уменьшает разрушающее воздействие ионного пучка.

Таким образом, излучающие оптоэлектронные структуры из ПК будут иметь высокую радиационную стойкость.

Глава 3

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

В зависимости от выбранного способа изготовления, состава электролита и наличия в нем примесей, характеристик кремниевой подложки и прочих условий пористость слоев ПК может существенно различаться. Как уже было показано, пористость оказывает значительное влияние на структурные и оптические свойства ПК.

В настоящее время убедительно доказано, что в окрестностях пор образуются области, обедненные носителями заряда. В [37] предложен вариант систематизации электрофизических свойств ПК в зависимости от характера распределения обедненных областей, в соответствии с которым можно выделить четыре группы ПК:

1) ПК со слабо выраженными или отсутствующими обедненными областями. Такой ПК имеет пористость 8–27 % и изготавливается на сильно легированных сурьмой кремниевых подложках. Его удельное сопротивление превышает удельное сопротивление подложки в 1,2–1,7 раза ;

2) ПК с крупными (диаметром ~1 мкм) и далеко отстоящими друг от друга (3–10 мкм) порами. При этом обедненные области вокруг пор не перекрываются. Пористость ПК составляет 5–10 %. Его получают на кремниевых подложках, легированных фосфором, с удельным сопротивлением 4,5 Ом·см. Удельное сопротивление превышает удельное сопротивление исходного кремния в 1,6–15 раз. Проводимость определяется переносом носителей заряда по низкоомным необедненным участкам кремниевой матрицы;

3) ПК с сильно развитой сетью мелких пор и относительно невысоким (40–50 %) показателем пористости. Обедненные области соседних пор за счет малого расстояния между стенками пор перекрываются, и весь оставшийся монокристаллический остов состоит из областей с различной степенью обеднения, в предельном случае – из кремния с собственной проводимостью. Удельное сопротивление составляет ~ 10^6 Ом·см. Проводимость определяется дрейфом носителей заряда по высокоомной кремниевой матрице и может сопровождаться кулоновским отталкиванием от заряженных стенок пор. Проводимость имеет активационный характер с различной энергией активации – 0,65–0,75 эВ в интервале температур 300–500 К. При определении типа проводимости методом термоэдс часто проявляется эффективный электронный тип проводимости, характерный для собственных полупроводников с более высокой по сравнению с дырками подвижностью электронов;

4) ПК с высокой (более 50 %) пористостью. Представляет собой совокупность кремниевых нанокристаллитов различных размеров, находящихся в пористой матрице сложного химического состава. При размерах кристаллитов менее 4 нм начинают возникать квантово-размерные эффекты, приводящие к квантованию энергетического спектра носителей, увеличению ширины

запрещенной зоны до 1,8–2,9 эВ и к уменьшению диэлектрической проницаемости. Носители заряда локализованы, что приводит к аномально высокому – 10^{11} Ом·см – удельному сопротивлению. Проводимость в области комнатных температур имеет активационный характер, причем энергия активации возрастает по мере увеличения пористости с 40 до 80 % соответственно от 0,30 до 1,01 эВ.

Как отмечается в [37], такая систематизация является упрощенной. Она не учитывает особенностей трехкомпонентной структуры ПК (кремний + поры + продукты электрохимических реакций), зависимости проводимости ПК от присутствия ионов на поверхности пор, наличия ловушек в материале и некоторые другие факторы.

С целью изучения механизма переноса носителей заряда авторы [68] исследовали темновую проводимость и фотопроводимость ПК. Слои ПК изготавливались методом анодного электрохимического травления монокристаллических пластин р-типа ($\rho = 1,5$ мОм·см) с ориентацией поверхности (110). Изготовленные образцы имели пористость 60 %. Для исключения влияния подложки на результаты измерений пленку ПК толщиной 50 мкм отделяли посредством резкого увеличения плотности тока до 500 мА/см² в течение нескольких секунд. Согласно [68], изготовленный таким образом ПК состоит из нанокристаллитов кремния размером порядка 10 нм, вытянутых вдоль кристаллографической оси $[1\bar{1}0]$.

Для измерения проводимости на поверхность ПК напылялись алюминиевые контакты в двух различных конфигурациях: параллельно кристаллографической оси $[1\bar{1}0]$ и перпендикулярно ей (параллельно оси $[001]$) (рис. 3.1) [68]. Расстояние между контактами составляло 0,1мм. Для стабилизации электрических характеристик ПК проводился отжиг образцов в вакууме ($p = 10^{-3}$ Па) при температуре 135 °С в течение 1 ч. Затем измерялись темновая проводимость и фотопроводимость.

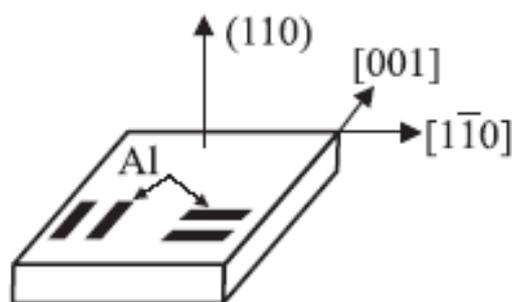


Рис. 3.1. Конфигурации контактов на поверхности ПК для измерения проводимости [68]

Проведенные измерения показали, что при комнатной температуре темновая проводимость ПК экспоненциально зависит от $U^{1/2}$ (где U – приложенное напряжение). Такая зависимость характерна для механизма Пула – Френкеля. Эффект Пула – Френкеля заключается в возрастании вероятности

тепловой ионизации кулоновских центров в твердых телах под влиянием внешнего электрического поля. По мнению авторов [68], в исследованных образцах под действием электрического поля возможны увеличение тепловой ионизации атомов примеси, а также уменьшение флуктуации потенциальных барьеров на границах нанокристаллитов. Последний фактор может привести к увеличению тепловой эмиссии носителей заряда через потенциальные барьеры на границах нанокристаллитов.

Продольная проводимость ПК, измеряемая вдоль направления $[1\bar{1}0]$, существенно выше, чем поперечная, измеряемая вдоль направления $[001]$. Результаты измерения проводимости при комнатной температуре показаны на рис. 3.2 [68].

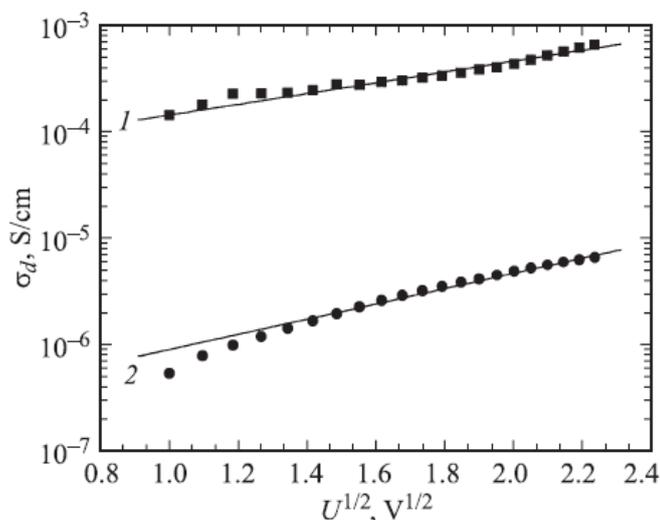


Рис. 3.2. Зависимость продольной (1) и поперечной (2) проводимости ПК от квадратного корня приложенного постоянного напряжения [68]

Температурные зависимости продольной и поперечной темновой проводимости ПК, приведенные на рис. 3.3,а, во всей области исследованных температур имеют активационный характер и описываются уравнением:

$$\sigma_d(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (3.1)$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель;

k – постоянная Больцмана;

E_A – энергия активации проводимости;

T – абсолютная температура.

Значение E_A , по данным [68], для продольной проводимости составляет 0,06 эВ, что значительно ниже энергии активации поперечной проводимости, которая равна 0,22 эВ. Значение предэкспоненциального множителя для продольной проводимости $0,006 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ почти на порядок ниже, чем для поперечной проводимости ($0,05 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). В [68] отмечается, что наблюдаемое увеличение значения σ_0 с ростом энергии активации харак-

терно для аморфных полупроводников, в частности, для гидрогенизированного кремния.

Энергия активации температурной зависимости проводимости исследованных образцов ПК определяется положением уровня Ферми относительно потолка валентной зоны и высотой потенциальных барьеров на границах нанокристаллитов, определяющих активационную зависимость подвижности носителей заряда. Поскольку вследствие существенной анизотропии формы кремниевых нанокристаллитов длина перколяционного пути (состоящего из нанокристаллитов) в направлении $[1\bar{1}0]$ меньше, чем в направлении $[001]$, средняя высота потенциальных барьеров в направлении $[1\bar{1}0]$ также будет меньше, чем в направлении $[001]$. В результате продольная проводимость ПК выше, а ее энергия активации меньше по сравнению с поперечной проводимостью [68].

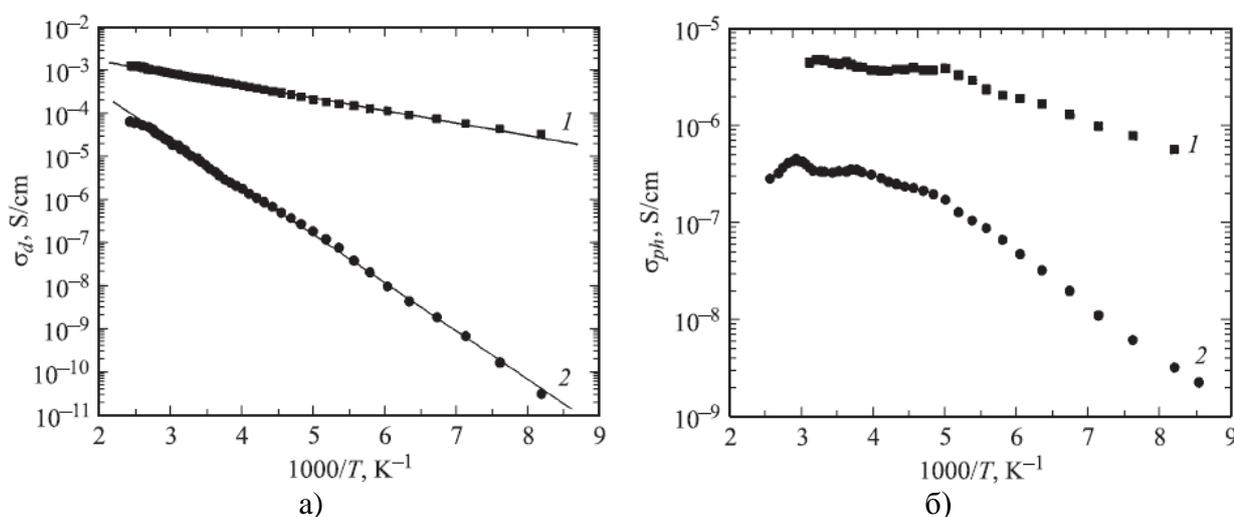


Рис. 3.3. Температурная зависимость продольной (1) и поперечной (2) темновой (а) и фото- (б) проводимости ПК [68]

Измерение фотопроводимости осуществлялось при освещении образца монохроматическим светом с энергией кванта 1,4 эВ и интенсивностью $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в диапазоне температур 120–410 К. На рис. 3.3,б показана температурная зависимость продольной и поперечной фотопроводимости ПК.

Как видно из рис. 3.3,б, во всей области исследованных температур продольная фотопроводимость, измеряемая вдоль направления $[1\bar{1}0]$, была выше, чем поперечная, измеряемая вдоль направления $[001]$. При этом относительное различие между значениями продольной и поперечной фотопроводимости, также как и между продольной и поперечной темновой проводимостью, уменьшается с повышением температуры. Поскольку при освещении образца увеличивается концентрация свободных носителей заряда и вследствие этого за счет экранирования уменьшается высота потенциальных барьеров на границах нанокристаллитов, разница между продольной и поперечной фотопроводимостью меньше, чем между продольной и поперечной проводимостью, что и наблюдается в эксперименте.

В [67] представлены результаты исследования анизотропии проводимости образцов ПК, аналогичных описанным в [68] (см. рис. 3.1), методом спектроскопии импеданса. Частотные зависимости электропроводимости измерялись с помощью анализатора импеданса HP 4192A в интервале частот от 5 Гц до 10 МГц. Измерения проводились в интервале температур 170–370 К.

На рис. 3.4 приведены вольт-амперные характеристики (ВАХ), измеренные при комнатной температуре и при двух значениях частоты переменного сигнала, для случаев переноса носителей заряда вдоль кристаллографических направлений $[001]$ и $[1\bar{1}0]$ [67]. ВАХ симметричны относительно полярности приложенного напряжения. Из рисунка видно, что при малых частотах переменного сигнала ВАХ не линейны, а с ростом частоты становятся линейными. Анализ полученных ВАХ показал, что при частоте 5 Гц наблюдается более слабая, чем в эффекте Пула – Френкеля, зависимость электропроводности от приложенного напряжения.

Нелинейность ВАХ авторы [67] связывают с наличием в структуре потенциальных барьеров, а линейность при высоких частотах объясняют уменьшением с ростом частоты роли потенциальных барьеров в процессах переноса носителей заряда. В случае переноса вдоль оси $[001]$ нелинейность ВАХ на низких частотах выражена более ярко, чем для переноса вдоль оси $[1\bar{1}0]$. По мнению авторов [67], это свидетельствует о том, что влияние потенциальных барьеров на перенос носителей заряда вдоль оси $[001]$ сильнее, чем вдоль оси $[1\bar{1}0]$.

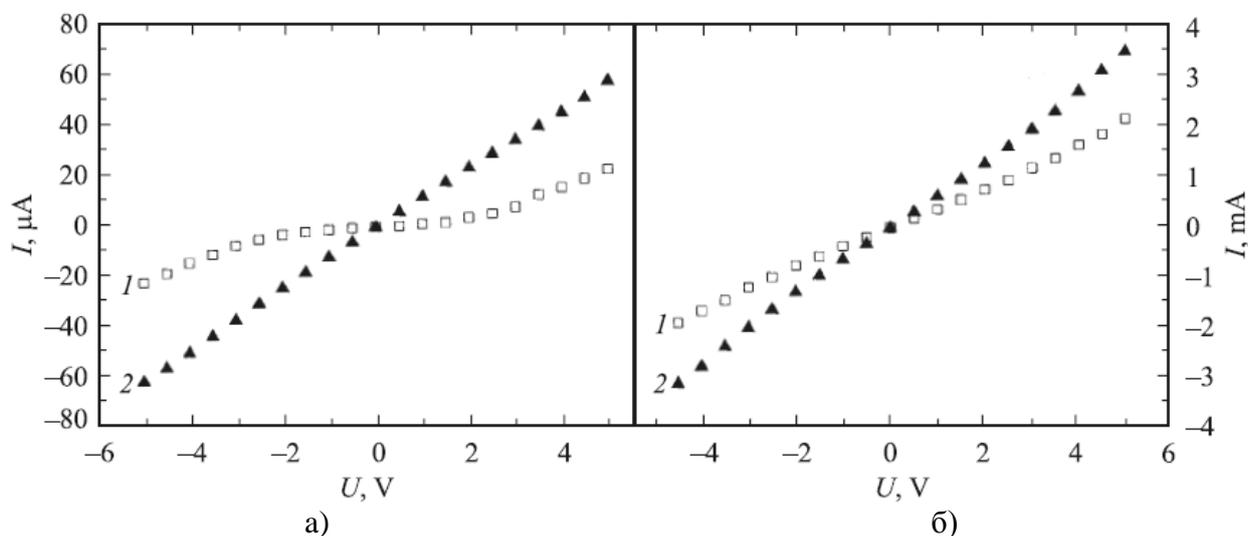


Рис. 3.4. Вольт-амперные характеристики для переноса заряда вдоль кристаллографических направлений $[001]$ (а) и $[1\bar{1}0]$ (б), измеренные на частоте переменного сигнала 5 Гц (1) и 10 МГц (2) [67]

Частотные зависимости удельной электропроводности, измеренные при разных температурах, для кристаллографических направлений $[001]$ и $[1\bar{1}0]$ представлены на рис. 3.5. В случае переноса носителей заряда вдоль

кристаллографической оси $[1\bar{1}0]$ (см. рис. 3.5,б) на частотной зависимости электропроводности наблюдаются два участка. На первом участке, при частотах $f < 10^3$ кГц, проводимость практически не зависит от частоты во всем интервале исследованных температур. При больших частотах (второй участок) проводимость растет с частотой. В случае переноса носителей вдоль кристаллографической оси $[001]$ частотная зависимость проводимости имеет другой вид (рис. 3.5, а). Рост проводимости с частотой начинается при существенно меньших значениях f , чем для оси $[1\bar{1}0]$.

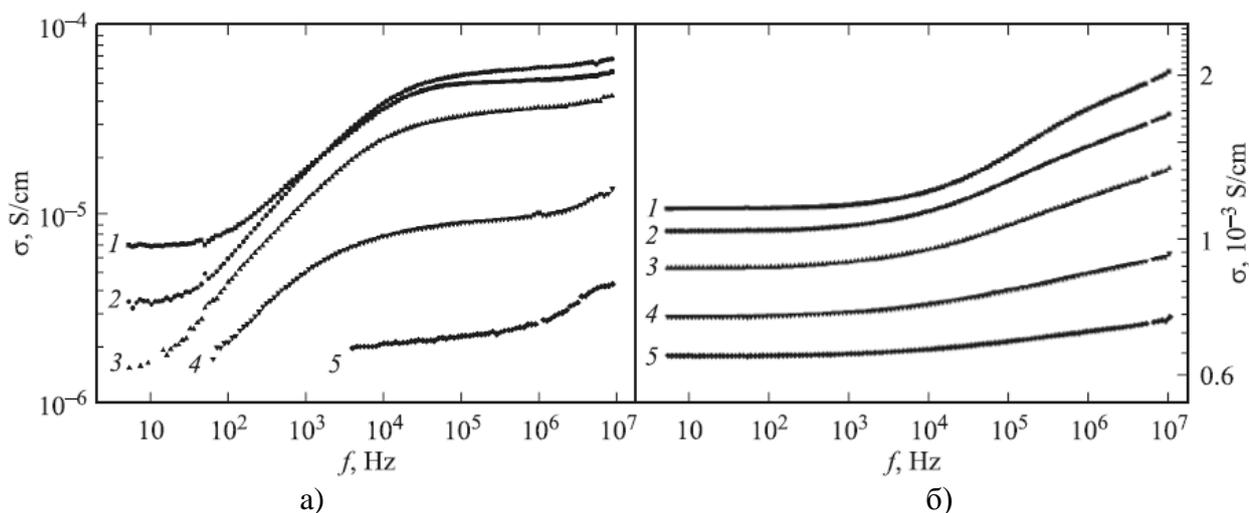


Рис. 3.5. Частотные зависимости удельной электропроводности для кристаллографических направлений $[001]$ (а) и $[1\bar{1}0]$ (б) при температурах 370 (1); 330 (2); 270 (3); 210 (4) и 170 (5) К [67]

Исследуемый ПК является мезопористым со средним размером нанокристаллитов порядка 10–100 нм, поэтому наблюдаемый квантово-размерный эффект незначителен и можно считать, что энергетическая зонная диаграмма для кремниевого кристаллита такая же, как и для объемного кремния. При этом перенос носителей заряда (дырок) может происходить по делокализованным состояниям валентной зоны [67].

На рис. 3.6 показаны частотные зависимости анизотропии проводимости, определяемой как отношение проводимости σ_1 (вдоль направления $[1\bar{1}0]$) к проводимости σ_2 (вдоль оси $[001]$), для различных температур [67].

Во всем исследованном интервале частот и температур выполняется соотношение $\sigma_1/\sigma_2 \gg 1$. В то же время значение σ_1/σ_2 максимально в области низких частот и температур. Как показано на вставке к рис. 3.6, σ_1/σ_2 сильно растет при $T < 270$ К. Напротив, при $T > 270$ К анизотропия электропроводности практически перестает зависеть от температуры. По мнению авторов [67], это свидетельствует о различных механизмах транспорта носителей заряда на переменном сигнале для указанных температурных интервалов. В случае низких частот основное влияние на перенос носителей заряда оказывают потенциальные барьеры кремниевых кристаллитов. Поэтому анизо-

тропия проводимости может быть объяснена различной высотой потенциальных барьеров в кристаллографических направлениях $[1\bar{1}0]$ и $[001]$. Значительная анизотропия проводимости сохраняется на частотах вплоть до 10 МГц и при повышенных температурах. Основной причиной анизотропии транспорта носителей заряда, считают авторы [67], является анизотропия кремниевых кристаллитов, составляющих исследуемые образцы ПК.

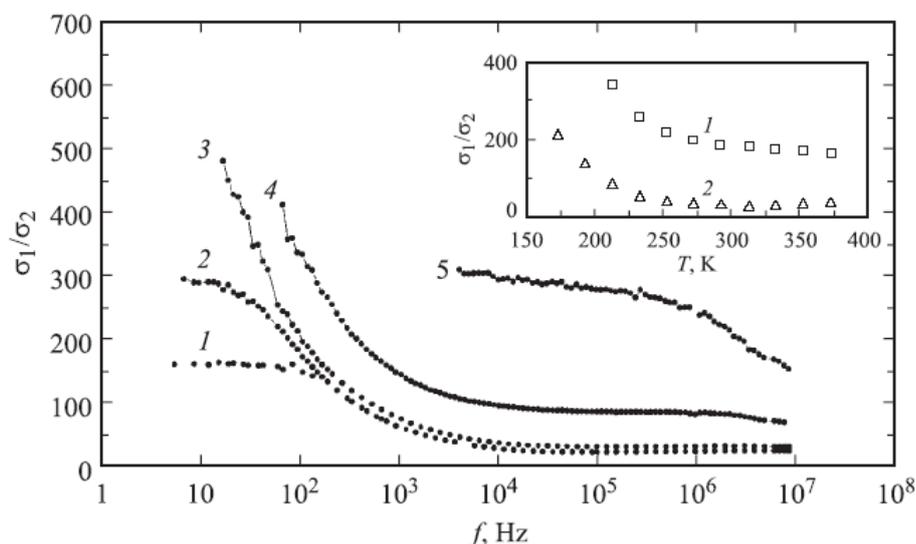


Рис. 3.6. Частотные зависимости анизотропии проводимости при различных температурах: 370 (1); 330 (2); 270 (3); 210 (4) и 170 (5) К. На вставке показаны температурные зависимости для частот: 100 Гц (1) и 1 МГц (2) [67]

В [39] исследовалась температурная зависимость проводимости мезопористого ПК на постоянном токе в диапазоне температур 110–400 К. Исследуемые слои ПК были изготовлены методом анодного электрохимического травления кремниевых пластин р-типа ($\rho = 0,03 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) с ориентацией (111). Для изготовления ПК применялась электролитическая ячейка Унно – Имаи [41]. Пористость образцов ПК составила 18–30 %.

Для изучения электрических параметров ПК автор [39] применил многослойную структуру Al/ПК/Si/Al с переносом носителей заряда перпендикулярно поверхностям раздела. Поверхностная аморфизированная пленка, возникающая на ПК при анодировании, удалялась методом плазмохимического травления. Пленки алюминия наносились методом термовакuumного напыления. Изучение температурных зависимостей удельного сопротивления ПК, $\rho(T)$, в интервале 110–400 К показало, что при понижении температуры наблюдается увеличение значения ρ . Значение удельного сопротивления при температуре 125 К для большинства образцов находилось в интервале 10^7 – $10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

На рис. 3.7 приведены типичные температурные зависимости удельного сопротивления для низкотемпературного участка 110–200 К и для температур выше 200 К [39].

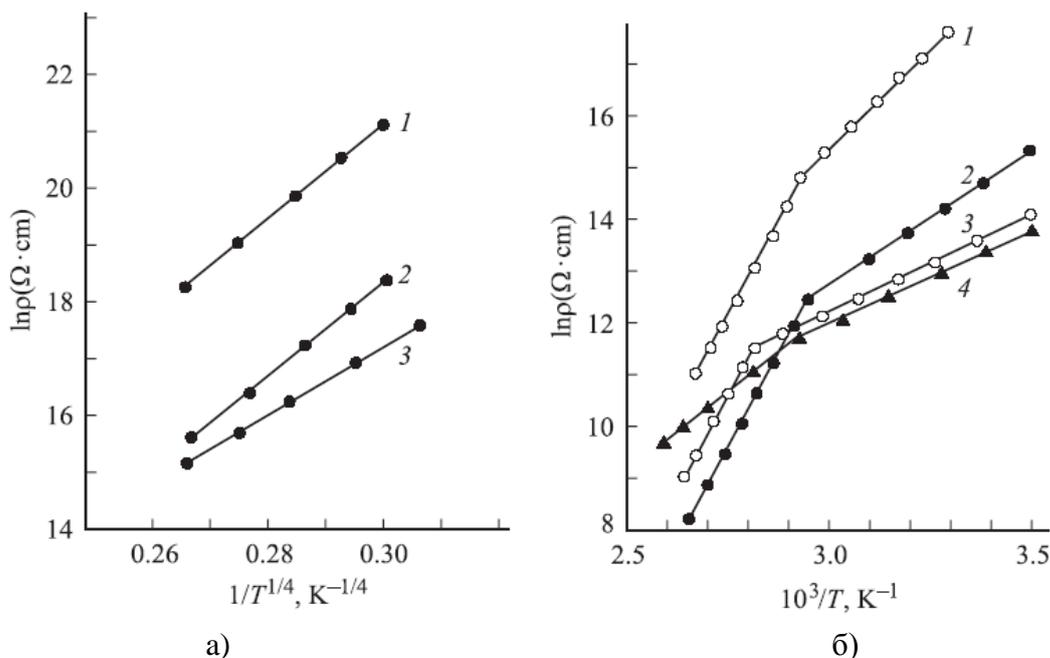


Рис. 3.7. Температурные зависимости для $T = 110 \div 200$ К (а) и $T > 200$ К (б) удельного сопротивления образцов ПК с различной пористостью: а) 26 (1), 22 (2) и 18 (3) %; б) 30 (1), 25 (2), 18 (3) и 20 (4) % [39]

Из рис. 3.7,а следует, что удельное сопротивление ПК возрастает при увеличении пористости.

Полученные в [39] температурные зависимости удельного сопротивления подчиняются выражению

$$\rho(T) \propto \exp \left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^\beta \right] \quad (3.2)$$

для трехмерной прыжковой проводимости вблизи уровня Ферми с переменной длиной прыжка ($\beta = 0,25$).

Температурная зависимость удельного сопротивления ПК при температурах выше 200 К имеет два активационных участка (см. рис. 3.7, б). Участок с энергией активации 0,2–0,8 эВ при температурах выше 345–360 К заменяется участком с энергией активации в диапазоне 0,6–1,2 эВ.

Полученные в [39] экспериментальные результаты для мезопористого кремния с малой пористостью хорошо объясняются в рамках модели неоднородных полупроводников для случая мелкомасштабного рельефа зон. Согласно модели Мотта–Дэвиса, в неупорядоченных полупроводниках могут реализоваться несколько механизмов проводимости, роль которых различна в разных температурных интервалах. Наблюдаемая зависимость проводимости от температуры определяется законом Мотта с переменной длиной прыжка при низких температурах и несколькими активационными участками с возрастающими энергиями активации при более высоких температурах. С точки зрения процессов порообразования в ПК автор [39] объясняет механизм транспорта носителей следующим образом. В мезопористом кремнии

с малой пористостью, полученном на p^+-Si , вокруг каждой поры формируются обедненные области, перекрывающие друг друга. Вследствие случайного характера процесса зарождения пор в кремниевой матрице возникают области с различной степенью обеднения. Кроме этого, мелкомасштабные флуктуации связаны с неравномерным распределением примеси и случайным распределением зарядов, захваченных стенками пор.

Механизм переноса носителей заряда в нанопористом ПК с высокой степенью пористости представлен в [59]. Исследуемые образцы были изготовлены методом анодного электрохимического травления кремниевых пластин КДБ-10 (p -тип, $\rho = 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) в 30 %-м водном растворе плавиковой кислоты. Пленку ПК отделяли от подложки, с целью исключения возникновения барьера Шоттки контакты к ПК создавали с помощью суспензии графита с удельным сопротивлением $0,15 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Для электрических измерений (ВАХ) образцы монтировались в светонепроницаемой камере. Удельное сопротивление ПК при уменьшении температуры экспоненциально возрастает. ВАХ слабо различаются при различных направлениях тока через ПК во всем диапазоне измеренных температур (от 300 до 255 К). При изменении направления развертки напряжения на ВАХ наблюдается гистерезис. При токах порядка $0,5 \text{ нА}$ начинается насыщение температурной зависимости тока, что в [59] связывается с увеличением роли токов утечки при уменьшении температуры. В [59] также отмечается, что проводимость нанопористого ПК имеет активационный характер с энергией активации $0,77 \text{ эВ}$.

Экспоненциальное возрастание электрического сопротивления при понижении температуры авторы [59] объясняют значительным уменьшением концентрации носителей заряда. Причиной этого они считают захват носителей на ловушки, образованные модуляцией валентной зоны нанокристаллитов кремния вследствие размерного эффекта. Наблюдаемые значения энергии активации рассматриваются ими как энергетическая характеристика глубины ловушек.

В [42] описаны механизмы переноса носителей заряда в барьерных структурах $Al/ПК/Si-p/Al$. Пленка ПК выращивалась на поверхности кремниевой подложки p -типа ($\rho = 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) методом окрашивающего химического травления. Исследовались структуры $Al/ПК/Si-p/Al$ с тонким (1 мкм) и толстым (более 1 мкм) слоем ПК. При тонком низкоомном слое ПК внешнее напряжение прикладывалось непосредственно к гетеропереходу $ПК/Si-p$. В случае толстого высокоомного слоя ПК внешнее напряжение прикладывается к слою ПК.

В структурах $Al/ПК/Si-p/Al$ с тонким низкоомным слоем ПК ВАХ, измеренная в темноте (рис. 3.8, а) имеет выпрямляющий характер. Прямое включение структуры $Al/ПК/Si-p/Al$ соответствует положительному напряжению, приложенному к $Si-p$. На обратной ветви ВАХ всегда наблюдается четко выраженное насыщение. Анализ прямой ветви обнаруживает сопротивление слоя ПК в несколько килоом и коэффициент неидеальности при небольших смещениях $n = 2 \div 3$. При освещении структуры $Al/ПК/Si-p/Al$

ВАХ имеет фотодиодный характер. С увеличением обратного смещения фототок нарастает очень медленно. Напряжение холостого хода составляет 0,25–0,3 В, его знак соответствует обедняющему изгибу зон Si-p.

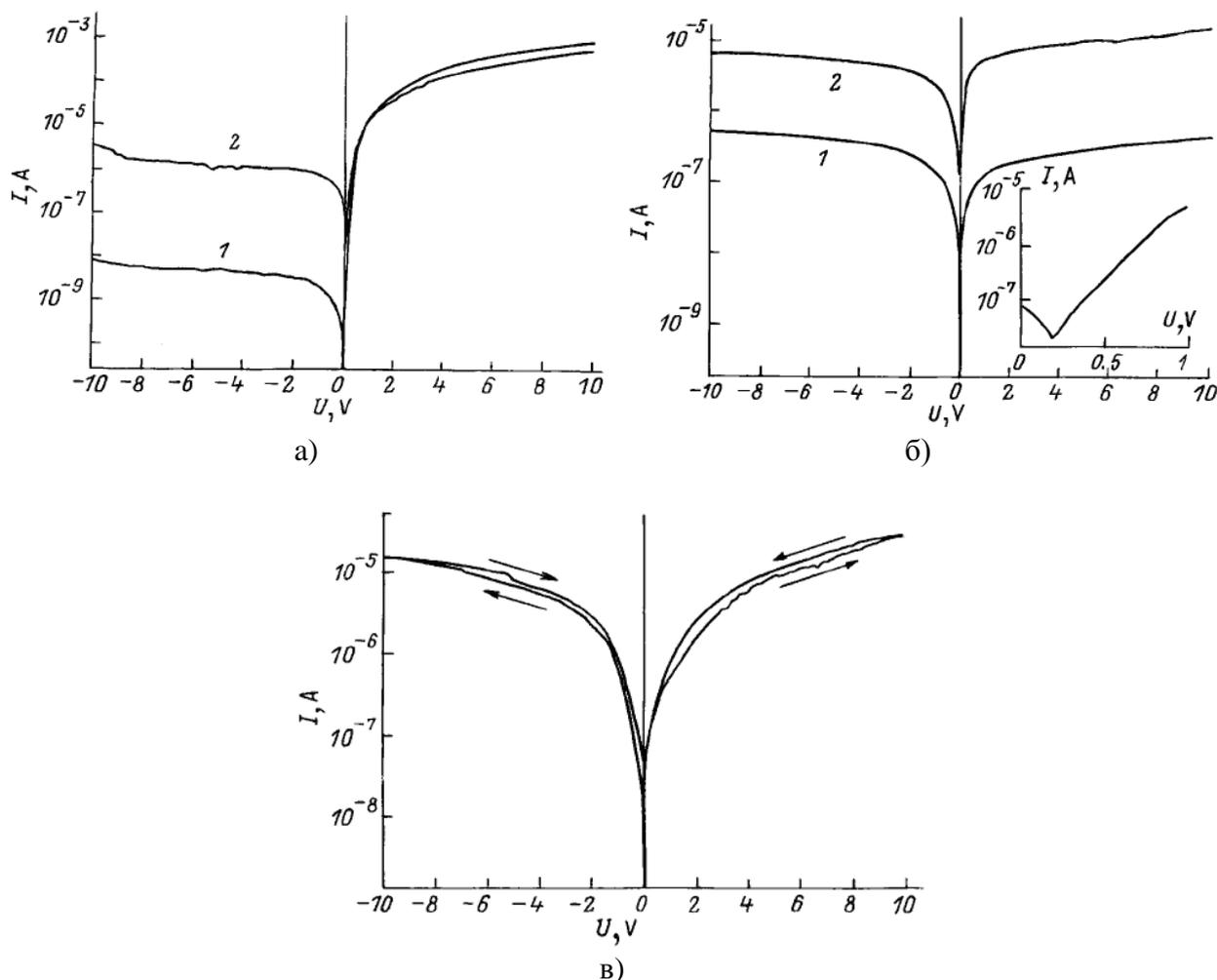


Рис. 3.8. Статические (а, б) и динамические (в) вольт-амперные характеристики структур Al/ПК/Si-p/Al с тонким (а) и толстым (б, в) слоем ПК: 1 – в темноте; 2 – при освещении (на вставке – увеличенный фрагмент ВАХ) [42]

На прямых ветвях динамических ВАХ присутствуют петли гистерезиса (рис. 3.8,в), что указывает на проявление медленных ловушек для дырок. На обратных ветвях ВАХ гистерезис не наблюдается.

В структурах Al/ПК/Si-p/Al с толстым высокоомным слоем ПК ВАХ, измеренная в темноте, симметрична и нелинейна (рис. 3.8,б). На некоторых участках ВАХ, измеренной при освещении, обнаруживаются провалы, свидетельствующие о проявлении встроенного электрического поля (см. вставку на рис. 3.8,б). Петли гистерезиса, указывающие на захват дырок медленными ловушками, обнаруживаются на прямой и обратной ветвях динамических ВАХ (рис. 3.8,в).

Авторы [42] анализируют измеренные ВАХ без учета влияния барьера Шоттки Al/ПК. Предварительные измерения ВАХ исследуемых структур

с различными пленками металлов (Al, Cu, In, Au), нанесенными как на толстые, так и тонкие слои ПК, не обнаружили зависимости параметров барьера Шоттки М/ПК от типа металла. В [42] это связывается с закреплением уровня Ферми вследствие высокой плотности поверхностных электронных состояний, а также отмечается, что контактно-инжекционные явления в ПК, их связь с условиями получения структур М/ПК еще недостаточно хорошо исследованы.

Приведенные в [42] результаты исследования структуры Al/ПК/Si-p/Al с тонким слоем ПК объясняются энергетической зонной диаграммой изотипного гетероперехода между широкозонным ПК (2–3 эВ) и монокристаллическим кремнием (1,1 эВ) с близкими концентрациями носителей и с учетом состояний на границе раздела (рис. 3.9). Гетеропереход представлен в виде двух барьеров Шоттки, включенных навстречу друг другу. Для такой модели характерны насыщения ВАХ в обоих направлениях. В прямом направлении участок насыщения может быть выражен нечетко вследствие проявления «мягкого» пробоя барьера со стороны широкозонного полупроводника.

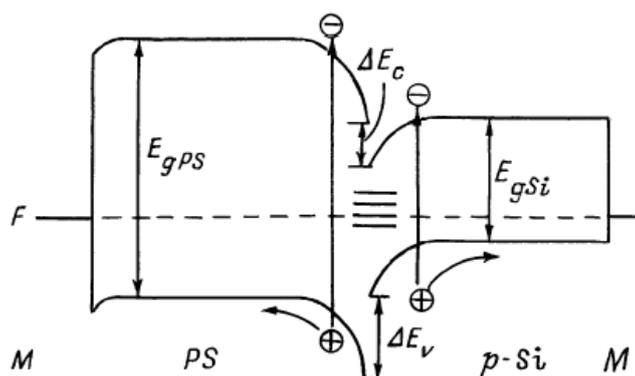


Рис. 3.9. Энергетическая зонная диаграмма гетероперехода ПК/Si-p [42]

В [35] описаны исследования электролюминесцентной барьерной структуры Al(Au)/ПК/Si-p/Al. Контакт к ПК выполнялся либо из алюминия, либо из золота. Пленка ПК изготавливалась на кремниевой подложке p-типа с $\rho = 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ (как и в [42]) методом анодного электрохимического травления с внутренним источником тока. Толщина слоев ПК составляла 1 мкм.

Вольт-амперные характеристики структур Al(Au)/ПК/Si-p/Al (рис. 3.10) имеют выпрямляющий характер. На прямой ветви ВАХ наблюдаются два участка кривых (см. рис. 3.10, вставка).

Первый участок ВАХ соответствует зависимости

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qU}{nkT}\right), \quad (3.3)$$

где I_0 – ток насыщения;

q – заряд электрона;

U – напряжение;
 n – показатель неидеальности;
 k – постоянная Больцмана;
 T – абсолютная температура.

По данным [35], этот участок характеризуется величиной $n \geq 4$, что соответствует термоэмиссионному механизму протекания тока с участием поверхностных состояний.

Второй участок ВАХ начинается при напряжениях 5–10 В и соответствует туннельному механизму протекания тока. Причем, как отмечается в [35], прямые, построенные в координатах Фаулера–Нордгейма $\ln(I/U^2) - 1/U$ и Абелеса $\ln(I/U) - 1/U$, близки. В последнем случае линейность свидетельствует о механизме прямого туннелирования носителей заряда между кремниевыми нанокристаллитами в слое ПК.

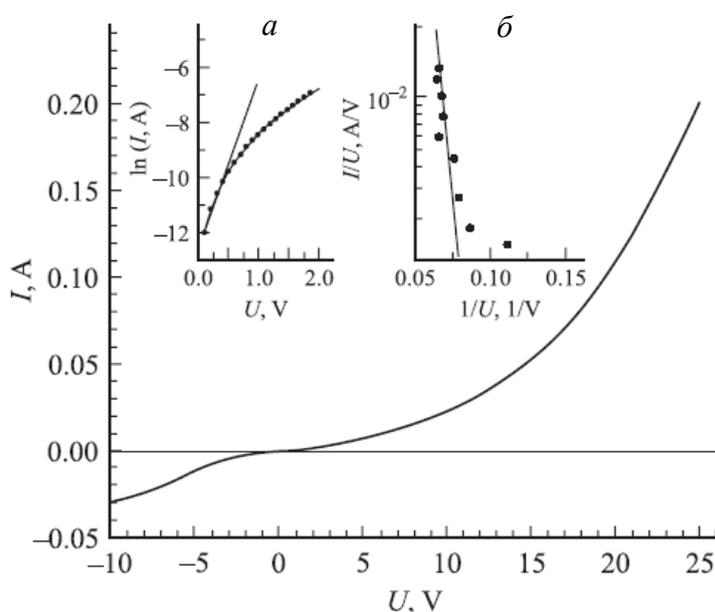


Рис. 3.10. Вольт-амперные характеристики структуры Al(Au)/ПК/Si-p/Al. На вставках: первый (а) и второй (б) участки прямой ветви ВАХ [35]

На динамических ВАХ (рис. 3.11) при прямом смещении наблюдается небольшой гистерезис, отсутствующий при обратном смещении. Это указывает на слабое влияние медленных ловушек по сравнению с наблюдавшимся на похожих структурах в [42]. Уменьшение захвата носителей заряда на ловушки связано не только с их небольшой плотностью, но и с механизмом туннелирования носителей в ПК [35]. Согласно выводам авторов [35], в исследуемых структурах имеют место перенос носителей заряда через барьеры SiO_x между кремниевыми нанокристаллитами за счет электрического поля, а также вытягивание носителей из ловушек SiO_x на поверхности нанокристаллитов.

В прямом направлении при токах в несколько миллиампер и напряжениях более 5–10 В в структурах Al(Au)/ПК/Si-p/Al наблюдается электролю-

минесценция (красное свечение), которую авторы [35] объясняют инжекцией дырок из p-Si в ПК и электронов из металла в ПК и их излучательной рекомбинацией в кремниевых нанокристаллитах.

На рис. 3.12 показана вольт-фарадная характеристика (ВФХ) структуры Al(Au)/ПК/Si-p/Al, измеренная на частоте 1 МГц [35]. Знак напряжения на оси абсцисс соответствует знаку потенциала на контакте металл / ПК. Заметны характерные участки высокочастотной ВФХ МДП структуры: горизонтальный участок аккумуляции дырок в области пространственного заряда (ОПЗ) p-Si на границе с ПК при отрицательных смещениях на ПК более 1 В; первый участок обеднения ОПЗ p-Si с резким спадом емкости и второй участок глубокого обеднения с пологим спадом, свидетельствующий о режиме обеднения.

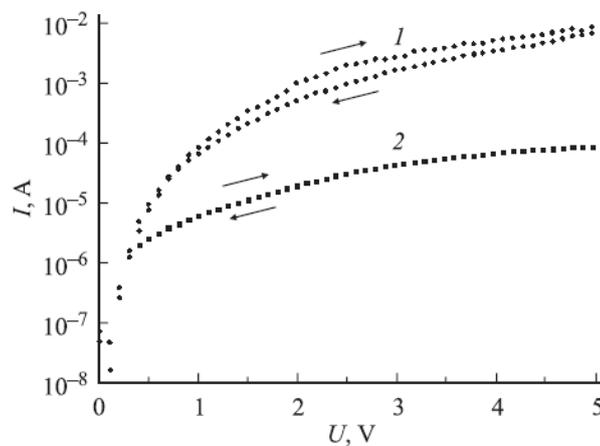


Рис. 3.11. Динамические вольт-амперные характеристики структуры Al(Au)/ПК/Si-p/Al [35]

Вследствие протекания сквозного тока неосновные носители заряда (электроны) не накапливаются в ОПЗ p-Si и вместо образования инверсного слоя ОПЗ расширяется в p-Si [35].

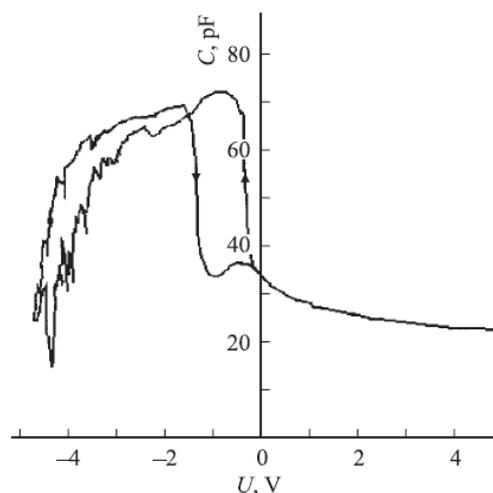


Рис. 3.12. Вольт-фарадная характеристика структуры Al(Au)/ПК/Si-p/Al на частоте 1 МГц [35]

Напряжение плоских зон имеет отрицательный знак и небольшое значение. С учетом разности работ выхода Al и p-Si авторы [35] показали, что эффективный встроенный заряд – отрицательный, а значения его плотности лежат в диапазоне $(0,5-6,2) \cdot 10^{-9}$ Кл/см². Соответствующая плотность состояний составляет $(0,3-3,9) \cdot 10^{10}$ см⁻². Эффективный заряд включает заряд электронных состояний гетерограницы ПК/p-Si, фиксированный заряд в ПК, заряд кремниевых нанокристаллитов и ловушек неравновесных носителей заряда в ПК. На ВФХ наблюдается гистерезис, вызванный накоплением положительного заряда $\Delta Q \approx 1,1 \cdot 10^8$ Кл/см². Уменьшение скорости развертки постоянного напряжения от 100 до 10 мВ/с не приводит к заметному увеличению заряда.

Авторы [35] предполагают, что при инжекции дырок в ПК имеют место ионизация кремниевых нанокристаллитов и захват дырок на дефекты (в основном на нейтральные оборванные связи кремния) в ПК. Максимум, наблюдаемый на ВФХ в процессе уменьшения обратного смещения в области обеднения, указывает на проявление поверхностных состояний гетерограницы ПК/p-Si.

Также в [35] отмечается, что с увеличением отрицательного смещения в области аккумуляции заряда емкость ПК снижается, возникают ее резкие колебания, амплитуда которых возрастает с уменьшением частоты измерительного сигнала, причем при обратном направлении изменения напряжения смещения емкость выше, чем при прямом. Это объясняется тем, что с ростом инжекции дырок увеличивается поле встроенного заряда, направленное противоположно приложенному напряжению. Статистические флуктуации потенциала на гетерогранице ПК/p-Si и дисперсия характеристического времени перезарядки дефектов ПК определяют характер релаксации емкости.

С уменьшением частоты измерительного сигнала наблюдается увеличение максимальной емкости с последующим ее резким ростом при частотах $f \leq 200$ Гц [35]. Максимальная емкость структуры определяется емкостью ПК.

На основе анализа полученной ВФХ авторы [35] делают вывод, что эквивалентная электрическая схема исследуемой структуры при высоких частотах подобна аналогичной схеме для МДП-структуры и включает последовательно соединенные емкости ОПЗ p-Si и ПК. Эффективная общая емкость при таком смещении определяется меньшей емкостью. При отрицательных напряжениях смещения больше 1 В эффективная емкость структуры в режиме аккумуляции дырок в ОПЗ p-Si определяется емкостью ПК. При малых отрицательных и положительных смещениях она определяется емкостью ОПЗ и плотностью электронных состояний гетерограницы ПК/p-Si. Таким образом, исследования ВФХ [35] подтвердили режим аккумуляции дырок в ОПЗ p-Si при положительном смещении на p-Si более 1 В, а следовательно, инжекцию дырок из p-Si в ПК, а также малую плотность граничных электронных состояний.

На рис. 3.13 представлена зонная энергетическая диаграмма структуры, исследованной в [35], при прямом смещении. При достаточно высоких поло-

жительных напряжениях на p-Si электроны и дырки инжектируются в ПК из металлического контакта и p-Si соответственно. Перенос носителей заряда между кремниевыми нанокристаллитами в ПК обеспечивается прямым туннелированием через барьеры SiO_x между дискретными уровнями потенциальных ям [35].

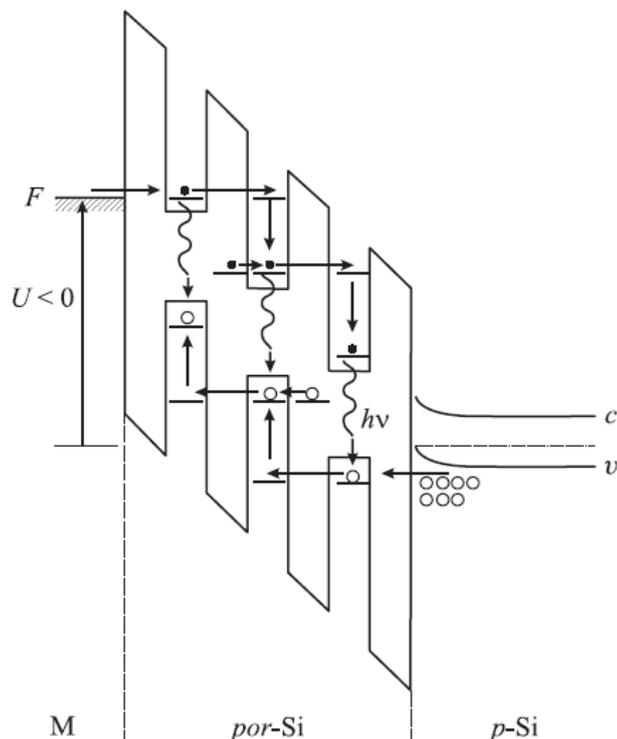


Рис. 3.13. Зонная диаграмма структуры Al(Au)/ПК/Si-p/Al, смещенной в прямом направлении [38]

С увеличением напряжения смещения электроны (дырки) с большей энергией могут быть инжектированы в нанокристаллиты меньших размеров, что приводит к сдвигу спектра электролюминесценции в высокоэнергетическую область. Наличие потенциальных ям в энергетической зонной диаграмме ПК частично предотвращает попадание носителей заряда из металлического контакта и p-Si в валентную зону и зону проводимости SiO_x , откуда они могут захватываться на локальные центры SiO_x и затем туннелировать в потенциальные ямы кремниевых нанокристаллитов. В потенциальных ямах нанокристаллитов происходит излучательная рекомбинация электронов и дырок [35].

Сравнивая результаты, полученные авторами [35] и [42] в результате исследования схожих структур на основе ПК и p-Si, можно сделать вывод, что метод электрохимического травления в режиме внутреннего источника тока обеспечивает:

- формирование ПК с квантово-размерными кремниевыми нанокристаллитами, в которых наблюдается эффективная излучательная рекомбинация;

- снижение плотности состояний на гетерогранице ПК/p-Si;
- уменьшение концентрации ловушек неравновесных носителей заряда в барьерных слоях SiO_x , способствующее инжекции дырок из p-Si в ПК и ослабляющие безызлучательную рекомбинацию.

Результаты исследования механизма токопрохождения в барьерной структуре Pd/ПК/Si-p/Al, представленные в [58], несколько отличаются от приведенных в [35] и [42].

Слои ПК получали методом анодного электрохимического травления кремниевых пластин p-типа ($\rho = 1\text{--}10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$). Толщина слоя ПК составляла 50 мкм. Палладий осаждался на ПК методом вакуумного термического напыления [58].

На рис. 3.14 представлены прямые ветви ВАХ структуры Pd/ПК/Si-p/Al, измеренные при температурах 78, 100 и 300 К [58]. При температурах 100 и 300 К ВАХ могут быть описаны выражением (3.3), причем при $T = 100 \text{ К}$ $n = 20$, а при $T = 300 \text{ К}$ $n = 10$. При $T = 78 \text{ К}$ в области относительно невысокого уровня инжекции $I \sim V^2$, а затем, с дальнейшим повышением напряжения, ток после крутого роста снова выходит на зависимость, близкую к $I \sim V^2$ [58]. Анализируя ВАХ при $T = 78 \text{ К}$, авторы [58] заключают, что имеет место механизм токопереноса, ограниченного объемным зарядом. Резкий рост тока объясняется заполнением уровней глубоких ловушек. Последующая квадратичная зависимость соответствует безловушечной области ВАХ.

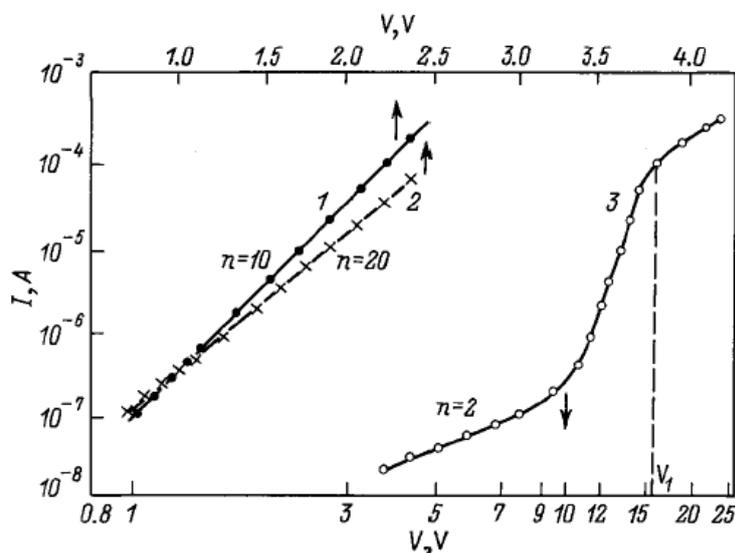


Рис. 3.14. Вольт-амперные характеристики структуры Pd/ПК/Si-p/Al при температурах 300 (1); 100 (2) и 78 (3) К [58]

По критическому напряжению $V_1 = 17 \text{ В}$, соответствующему переходу между обсуждаемыми областями ВАХ на рис. 3.14, авторы [58] оценили концентрацию глубоких ловушек по формуле:

$$N_t = \frac{CV_1}{qwS}, \quad (3.4)$$

где C – барьерная емкость структуры при напряжении (V_1);

q – заряд электрона;

w – толщина ОПЗ;

S – площадь барьерного контакта.

Концентрация ловушек составила $N_t = 1,3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Повышение температуры приводит к росту концентрации равновесных дырок в гетероструктурной области ПК/Si-p и соответственно к уменьшению сопротивления этой области. С другой стороны, может происходить температурное снижение высоты барьера на гетерогранице ПК/Si-p. Эти эффекты приводят к увеличению коэффициента инжекции дырок I_p / I . В итоге возрастает диффузионная компонента тока из-за увеличения градиентов dp/dx , dn/dx . Если токоперенос в барьерной структуре обусловлен дрейфовым механизмом, то повышение температуры приводит к постепенной смене его на диффузионный [58].

Как отмечается в [58], при $T = 300 \text{ К}$ велик коэффициент инжекции дырок I_p / I через барьер Pd/ПК в ПК и мал коэффициент инжекции электронов $I_n / I < 1$. При этом имеет место захват неосновных носителей тока на ловушки, причем сечения захвата электронов и дырок существенно различаются. Следовательно, при $T = 300 \text{ К}$ через структуру идет в основном дырочный ток. При понижении температуры до 100 К сохраняется преобладание диффузионного токопереноса, но так как из-за температурного сдвига уровня Ферми увеличивается число активных центров захвата электронов, то при одних и тех же значениях приложенного напряжения сила тока становится меньше. Эта разница особенно заметна при более высоких смещениях, когда вследствие инжекции электронов увеличивается темп рекомбинации.

В [40] представлены результаты исследования влияния кратковременной термообработки на процессы токопереноса в барьерных структурах Al/ПК/Si-p/Al и Al/ПК/Si-n/Al. Слои ПК были изготовлены на поверхности кремниевых пластин методом анодного электрохимического окисления. Для структур Al/ПК/Si-p/Al использовался монокристаллический кремний типа КДБ-0,03 ориентации (111). Слои ПК, изготовленные на этих подложках, имели пористость 16 – 40 % и состояли из развитой сети мелких пор. Для структур Al/ПК/Si-n/Al использовались подложки КЭФ-4,5 ориентации (100) с пористостью слоев ПК 5–10 %. Поры имели цилиндрическую форму, направление осей цилиндров соответствовало направлению электрического поля при анодной обработке. Аморфная пленка с поверхности ПК не удалялась. На поверхность ПК и обратную сторону кремниевой пластины методом вакуумного напыления наносилась алюминиевая пленка толщиной 0,5–0,8 мкм, которая вжигалась при температуре $300 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 мин.

На рис 3.15 показаны ВАХ структур Al/ПК/Si-p/Al в исходном состоянии и после проведения кратковременного отжига в инертной среде в течение 6–7 мин при температурах 450, 500 и 550 $^\circ\text{C}$ [40]. Прямому смещению соответствовала подача положительного потенциала на кремниевую подложку.

Как видно из рис. 3.15, при комнатной температуре в исходном состоянии ВАХ (кривая 7) характеризуется небольшим выпрямлением. Образцы обладают относительно высоким сопротивлением, токи на прямой и обратной ветвях на исследуемых структурах составляют 15 – 600 мкА при напряжении 3 В. Отжиг при температуре 450 °С привел к увеличению прямого и уменьшению обратного токов в структуре. ВАХ структуры приобрела ярко выраженный диодный вид (кривая 2), коэффициент выпрямления при напряжении 1 В составил 10–60. После отжига при температурах 500 и 550 °С (кривые 3, 6) структуры Al/ПК/Si-p/Al перешли в низкоомное состояние, ВАХ стали линейными и симметричными (вставка на рис. 3.15). При этом проводимость ПК возросла на несколько порядков.

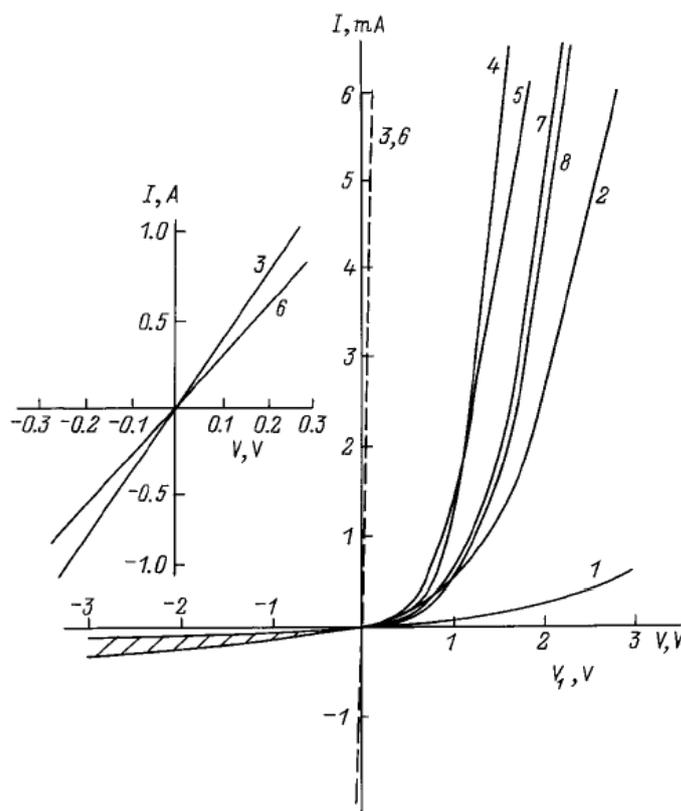


Рис. 3.15. Вольт-амперные характеристики структур Al/ПК/Si-p/Al при разных температурах отжига [40]

В [40] отмечается, что для слоев ПК, закрытых сверху пленкой алюминия, после проведения отжига происходит релаксация проводимости. Из рис. 3.15 (кривые 4, 7 и 5, 8) видно, что в течение нескольких дней после отжига наблюдались динамические изменения ВАХ и структура Al/ПК/Si-p/Al стремилась вернуться к высокоомному состоянию с восстановлением диодного характера ВАХ. В то же время эффект релаксации полностью отсутствует в открытых слоях ПК.

Исследования на структурах с ПК без пленки металла на поверхности показали, что низкоомное состояние ПК сохраняется даже после одного года хранения в нормальных условиях [40].

Наблюдаемое явление релаксации проводимости в закрытых слоях ПК объясняются следующим образом. При высоких температурах отжига наблюдается интенсивная десорбция водорода из ПК, причем десорбция может происходить не только со стенок пор и из поверхностного слоя, но и из кристаллической матрицы. Поэтому в случае открытых слоев ПК при проведении отжига водород не только разрывает связь с примесным атомом, но и покидает пределы материала. В этом случае повторная пассивация примесных атомов водородом либо отсутствует, либо уменьшается. В закрытых слоях ПК водород остается в объеме структуры и с течением времени за счет диффузионных процессов вновь нейтрализует электрически активные примесные атомы, приводя к релаксации проводимости [40].

Определение типа проводимости после отжига при температурах выше 450 °С показало, что ПК изменяет тип проводимости с электронного на дырочный. В [40] это связывают с увеличением концентрации дырок за счет перехода атомов бора из пассивированного состояния в электрически активное. При малой пористости в исследуемых образцах изменения ширины запрещенной зоны ПК по сравнению с кремнием не происходит, поэтому границу ПК/Si можно рассматривать как невыпрямляющий $p-p^+$ -переход, и тогда экспериментальные ВАХ определяются работой барьера на границе Al/ПК [40].

После отжига ВАХ структур Al/ПК/Si-n/Al приобретают типично диодный характер. В результате отжига при температурах 500 и 550 °С линейные ВАХ структур Al/ПК/Si-n/Al не переходят в низкоомное состояние. Проводимость слоя ПК после отжига при температурах выше 500 °С и последующего хранения практически не изменяется [40]. Авторы объясняют это тем, что проводимость осуществляется по матрице кремниевых кристаллитов в слое ПК без заметного участия обедненных областей вокруг каждой поры, а также слабой пассивацией водородом донорных примесных атомов.

При освещении гетероструктуры ПК/Si со стороны ПК возникает фотоэдс, вызванная фотовольтаическим эффектом.

В [5] сообщается о наблюдении фотовольтаического эффекта в структуре ПК/Si-p. Пленка ПК была изготовлена методом анодного электрохимического травления на поверхности кремниевой пластины p-типа ($\rho = 2$ Ом·см) с ориентацией (100). При освещении гетероструктуры ПК/Si-p со стороны ПК фиксировалась фотоэдс с отрицательным знаком на слое ПК и положительным – на Si-p. Отмечается также, что значение фотоэдс не зависит от расстояния между освещенным участком ПК и омическим контактом и фотовольтаический эффект обусловлен разделением фотогенерированных носителей заряда в электрическом поле на гетерогранице ПК/Si-p.

На рис. 3.16 показана типичная спектральная зависимость квантовой эффективности фотопреобразования η структуры ПК/Si-p, представляющая собой отношение фототока короткого замыкания к числу фотонов, падающих вдоль нормали к поверхности ПК [5]. Длинноволновая граница спектра совпадает с краем собственного поглощения кремния. Коротковолновая граница,

по мнению авторов [5], обусловлена собственным поглощением в слое ПК. Для более тонких слоев ПК коротковолновая граница сдвинута в сторону больших энергий фотонов (~ 3 эВ для толщин ~ 1 мкм).

Аналогичный спектр fotocувствительности структуры ПК/Si приведен в [57].

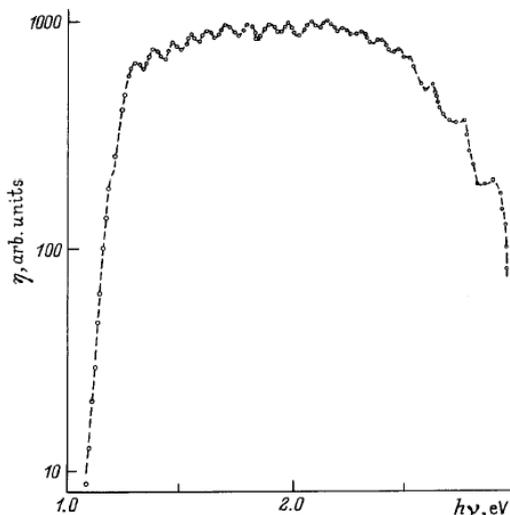


Рис. 3.16. Спектральная зависимость квантовой эффективности фотопреобразования структуры ПК/Si-p [5]

Более детальное исследование спектральной зависимости fotocувствительности гетероструктуры ПК/Si-p описано в [42]. Слои ПК изготавливались методом окрашивающего химического травления. Измерения проводились на структурах Al/ПК/Si-p/Al с тонким полупрозрачным Al-контактом к слою ПК. Отмечается, что вид спектров fotocувствительности структур с тонкими (менее 1 мкм) и толстыми (более 1 мкм) слоями ПК различается (рис. 3.17,а).

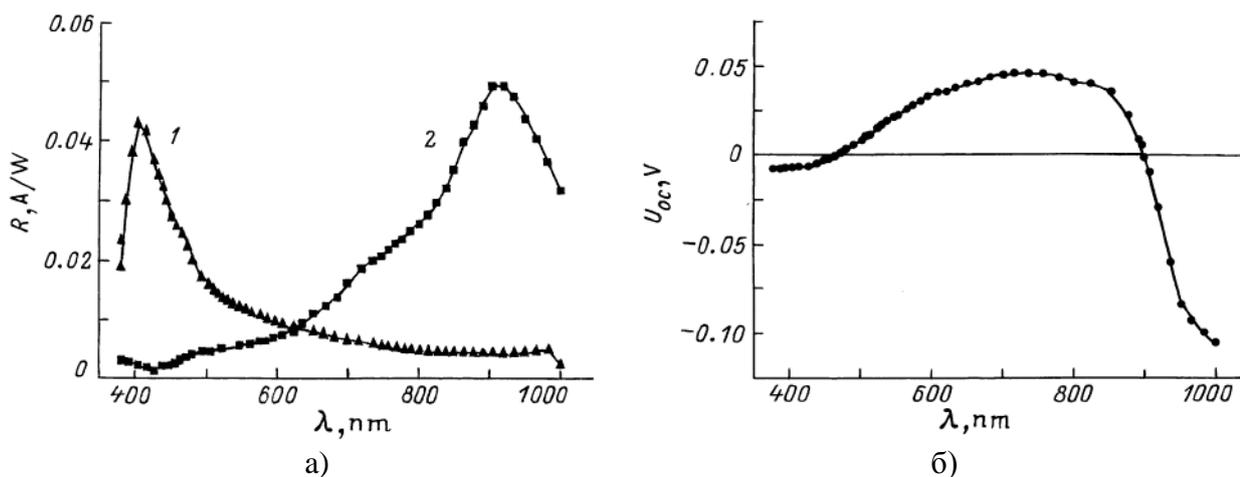


Рис. 3.17. Спектральные зависимости fotocувствительности структур Al/ПК/Si-p/Al с толстыми (1) и тонкими (2) слоями ПК в режиме измерения фототока (а) и в режиме холостого хода (б) [42]

Спектральная зависимость фоточувствительности структуры Al/ПК/Si-p/Al с тонким слоем ПК имеет максимум при $\lambda = 900$ нм (кривая 2 на рис. 3.17, а) и подобна спектральной чувствительности Si-фотодиодов, что свидетельствует о преимущественном поглощении излучения в p-Si. Спектральная зависимость фоточувствительности структуры с толстым слоем ПК (кривая 1 на рис. 3.17,а) характеризуется максимумом в коротковолновой области спектра при $\lambda = 400\div 500$ нм. На спектрах фоточувствительности, измеренных в режиме холостого хода (рис. 3.17, б), наблюдается смена знака фотоотклика в коротковолновой и длинноволновой областях спектра [42].

Приведенные в [42] результаты исследования спектров фоточувствительности структуры Al/ПК/Si-p/Al с тонким слоем ПК могут быть объяснены энергетической зонной диаграммой изотипного гетероперехода между широкозонным ПК (2–3 эВ) и Si-p (1,1 эВ) (см. рис. 3.9). Такая диаграмма объясняет смену знака фотоотклика в режиме холостого хода (рис. 3.17,б).

При энергии кванта падающего излучения больше ширины запрещенной зоны Si-p, но меньше ширины запрещенной зоны ПК излучение поглощается в Si-p и знак фотоотклика определяется зарядом дырок, движущихся согласно обедняющему изгибу зоны от границы раздела к омическому контакту (положительный фотоотклик). С увеличением энергии кванта излучения до значений, соответствующих энергии ширины запрещенной зоны ПК, происходит фотогенерация дырок в ПК. Отрицательный фотоотклик в коротковолновой области, связанный с движением этих дырок от границы гетероперехода ПК/Si-p в глубину ПК, согласуется с противоположным знаком барьера со стороны ПК. Отрицательный фотоотклик в длинноволновой области спектра может быть связан с фотовозбуждением носителей из поверхностных электронных состояний, обусловленных ловушками границы раздела, либо с оптическими переходами из валентной зоны ПК в зону проводимости Si-p [42].

Авторы [42] считают, что фоточувствительность структур с толстым слоем ПК определяется фотопроводимостью последнего. Так как в фотопроводимости участвуют носители, дрейфующие под действием электрического поля, то для ее увеличения следует снижать потенциальные барьеры, ограничивающие токоперенос в ПК, и для увеличения коэффициента собирания носителей заряда следует использовать тонкие слои ПК.

Для выяснения роли глубоких ловушек в механизмах переноса носителей заряда перспективно исследование релаксации фотоэдс и фототока барьерной структуры ПК / Si.

Исследование фотовольтаических явлений в структурах ПК/Si-p методом релаксации фотоэдс при возбуждении прямоугольными импульсами лазерного излучения описано в [62]. Структуры ПК/Si-p были сформированы анодным электрохимическим травлением кремниевых пластин p-типа ($\rho = 10$ Ом·см) с ориентацией (100). Толщина слоев ПК составляла порядка 5 мкм. Одна часть образцов исследовалась непосредственно после приготовления. Другая часть выдерживалась на воздухе (окислялась) в течение нескольких месяцев.

Сигналы релаксации напряжения измерялись при включении структуры ПК/Si-p по схеме конденсатора, одной из обкладок которого служил исследуемый образец, а другой – полупрозрачный металлический электрод, отделенный от поверхности ПК пластинкой слюды толщиной 10 мкм. Для возбуждения фотоэда использовались полупроводниковый лазер с $h\nu_1 = 1,4$ эВ и лазеры на красителе ($h\nu_2 = 2,0$ эВ; $h\nu_3 = 2,8$ эВ; $h\nu_4 = 3,7$ эВ) с накачкой излучением азотного лазера.

Сигнал релаксации фотоэда свежеприготовленных структур ПК/Si-p показан на рис. 3.18. Поскольку ПК практически прозрачен для света с энергиями $h\nu_1$ и $h\nu_2$, то авторы [62] предполагают, что фотоэдс формируется в Si-p на границе раздела ПК/Si-p.

В [62] отмечается важная особенность кинетики фотоэда свежеприготовленных структур ПК/Si-p – наличие долговременных «хвостов» и резкое уменьшение амплитуды при освещении с энергиями квантов $h\nu_3$ и, особенно, $h\nu_4$ (см. рис. 3.18).

Хвосты зависимостей $U_{PV}(t)$, согласно выводам [62], обусловлены процессами перезарядки ловушек в слое ПК.

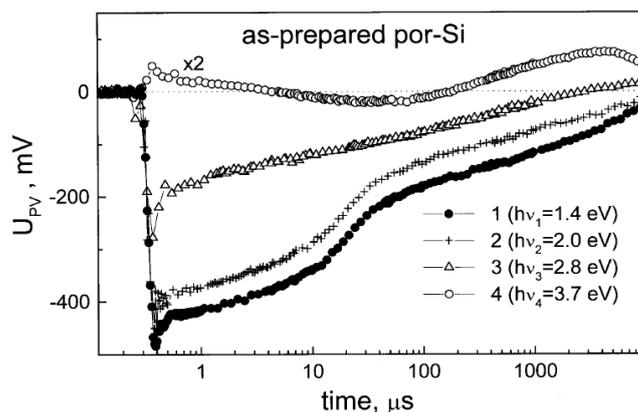


Рис. 3.18. Сигналы релаксации фотоэда свежеприготовленных структур ПК/Si-p [62]

Поскольку ПК не прозрачен для квантов с энергиями $h\nu_4$, амплитуда фотоэда при таких энергиях наименьшая. На основе приведенных данных авторы [62] делают вывод, что в свежеприготовленных слоях ПК встроенного электрического поля не существует. Однако электрические поля могут индуцироваться при освещении. Положительным зарядом можно объяснить хвосты в зависимости $U_{PV}(t)$ для $t > 100$ мкс (кривая 4 на рис. 3.18).

Для окисленных структур ПК/Si-p сигнал релаксации фотоэда показан на рис. 3.19 [62], из которого видно, что существуют различия в кинетике фотоэда для окисленных и свежеприготовленных образцов.

При возбуждении квантами излучения с энергиями в диапазоне $h\nu_1-h\nu_3$ сигнал релаксации фотоэда имеет неэкспоненциальную форму. Авторы [62] объясняют это сильным захватом положительного заряда в слое ПК. Немонотонная особенность релаксации фотоэда, наблюдаемая спустя 2 мкс после

освещения квантами с энергиями $h\nu_1$ и $h\nu_2$ (см. рис. 3.19), по данным [62] обусловлена захватом и быстрым выбросом положительного заряда. Значительная амплитуда фотоэдс имела место при облучении ПК сильно поглощаемым светом с $h\nu_4$. Форма и амплитуда сигнала релаксации фотоэдс после освещения ультрафиолетовым светом объясняется как результат перепоглощения ФЛ ПК подложкой Si-p.

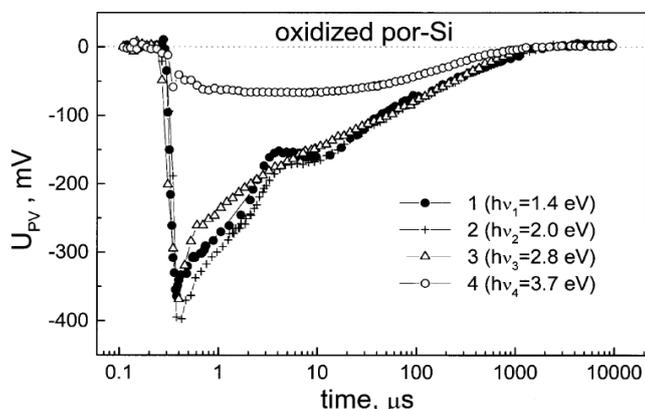


Рис. 3.19. Сигнал релаксации фотоэдс окисленных структур ПК/Si-p [62]

На основе полученных экспериментальных результатов авторы [62] предложили следующую схему фотовольтаических процессов в структурах ПК/Si-p (рис. 3.20):

- 1) разделение неравновесных носителей в ОПЗ подложки Si-p на границе раздела с ПК;
- 2) захват положительного заряда на поверхности кремниевых нанокристаллитов.

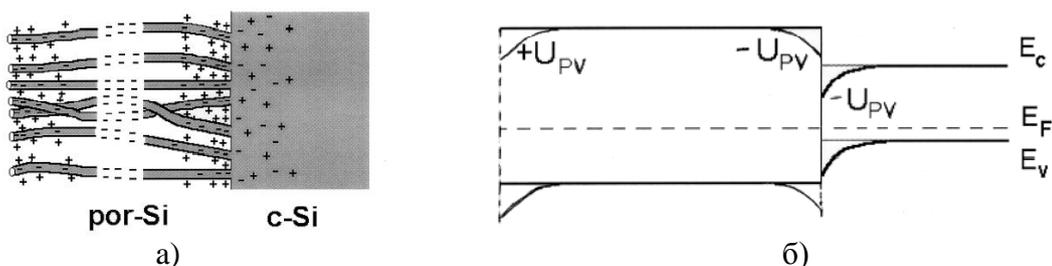


Рис. 3.20. Схематическое изображение структуры ПК/Si-p (а) и ее энергетическая диаграмма (б) до (жирные линии) и после (тонкие линии) освещения [62]

Процесс 1 приводит к распрямлению зон на границе раздела ПК/Si-p. Фотоэдс при облучении слабопоглощаемым светом с $h\nu = 1 \div 2$ эВ была всегда отрицательной. Вклад в процесс 2 вносят как быстрые, так и медленные состояния: первые определяют неэкспоненциальные особенности кинетики $U_{PV}(t)$, а зарядка вторых порождает фотоэдс с большим временем релаксации – более 1 с [62].

Причиной формирования быстрых и медленных компонент фотоэдс авторы [62] считают так называемый эффект «оптического легирования» ПК,

который возникает в результате разделения зарядов в кремниевых нанокристаллитах. При этом на их поверхности образуется положительный (оптически индуцированный) заряд. В нанокристаллитах, характерные размеры которых значительно меньше дебаевской длины экранирования, заряженные поверхностные дефекты играют роль заряженных примесей и изменяют положения краев зон относительно уровня Ферми (см. рис. 3.20).

По мнению авторов [62], положительные и отрицательные значения фотоэдс в исследуемых образцах обусловлены захватом только положительного заряда в различных областях слоя ПК. Когда свет поглощается только в кремниевой подложке, то происходят распрямление зон в Si-p и диффузия неравновесных носителей заряда из Si-p в ПК. Концентрация заряженных глубоких центров снижается от границы с подложкой вглубь ПК на толщинах порядка длины диффузии носителей заряда. Это приводит к изгибу зон в ПК и формированию отрицательной компоненты фотоэдс (см. рис. 3.20).

Когда свет сильно поглощается в ПК ($h\nu = 3-4$ эВ), эффект оптического легирования максимален вблизи поверхности образца и спадает по направлению к подложке. Это обуславливает выход зависимостей $U_{PV}(t)$ в область положительных значений для свежеприготовленных образцов при облучении с $h\nu_4 = 3,7$ эВ (см. рис. 3.18). Для окисленных структур наряду с возникновением положительной фотоэдс идет процесс формирования сигнала вследствие перепоглощения фотолюминесценции слоя ПК подложкой. В результате конкуренции этих двух процессов релаксация фотоэдс при облучении квантами с энергией $h\nu_4$ имеет неэкспоненциальный характер (см. рис. 3.19) [62].

В [25] рассмотрен механизм фотовольтаических явлений в структуре ПК/Si-p, исследованной методом температурных зависимостей импульсной фотоэдс. Структуры для исследования изготавливались методом окрашивающего химического травления кремниевой пластины p-типа ($\rho = 10$ Ом·см) с ориентацией поверхности (100). Толщина слоев ПК была менее 1 мкм. Структуры ПК/Si-p рассматривались сразу после изготовления и после старения на воздухе в течение полугода.

Для измерения фотоэдс V_{ph} использовался тот же метод, что и в [62]. Сигнал фотоэдс регистрировался на запоминающем осциллографе при освещении импульсом света длительностью 10 мкс лампы-вспышки ИСШ-100. Измерения проводились при понижении температуры от 300 до 100 К. Зависимость $V_{ph}(T)$ измерялась при воздействии на структуры ПК/Si-p импульсами белого и красного света. В последнем случае использовался светофильтр КС-19, пропускающий свет с длинами волн 700–2700 нм, что исключает его поглощение в слое ПК.

В большинстве случаев значение фотоэдс, получаемое с помощью первого импульса света, отличалось от значений V_{ph} , получаемых на втором и любом последующем импульсе, которые следовали с частотой 1 Гц. Это объясняется захватом во время первого импульса неравновесных дырок или электронов на поверхностные ловушки, которые уже заполнялись при пер-

вом импульсе [25]. Так как время сохранения захваченного заряда в ловушках при низких температурах значительно возрастает, для корректного измерения образец после каждого измерения отогревался до температуры, при которой ловушки освобождались от захваченных носителей заряда, и затем вновь охлаждался в темноте до температуры нового измерения первого и второго значений V_{ph} .

Высокая интенсивность освещения позволяет спрямить энергетические зоны ПК и Si-p. Поэтому при освещении красным светом $V_{ph} = -\varphi_s$, где φ_s – граничный потенциал поверхности Si-p. При анализе полученных экспериментальных данных установлено, что вклад фотоэдс Дембера в значение V_{ph} несуществен из-за выравнивания коэффициентов диффузии электронов и дырок вследствие взаимного рассеяния носителей при большой их концентрации [25].

На рис. 3.21 приведены зависимости $V_{ph}(T)$, полученные на контрольном образце Si-p с обычной поверхностью (кривые 1, 1') и на свежеизготовленной структуре ПК/Si-p при освещении белым (кривые 2, 2') и красным (кривые 3, 3') светом [25].

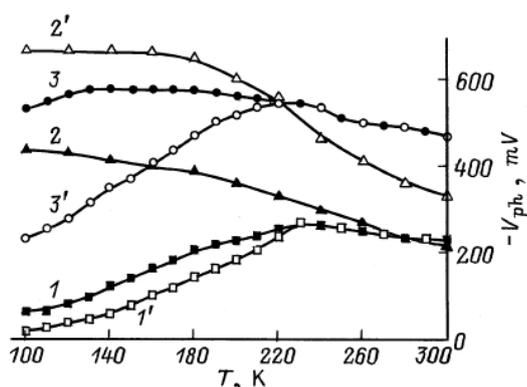


Рис. 3.21. Температурные зависимости фотоэдса поверхности Si-p (1) и свежеприготовленных структур ПК/Si-p (1'). Они же при освещении белым (2, 2') и красным (3, 3') светом [25]

Кривые 1, 2, 3 получены при освещении первым импульсом света, кривые 1', 2', 3' – при освещении вторым или любым последующим импульсом света. Для поверхности Si-p значения V_{ph} , полученные в белом и красном свете, совпадали. В этом случае при любой температуре выполняется условие $-V_{ph} = \varphi_s$ и энергетические зоны Si-p изгибаются вниз. Небольшой рост значения φ_s при понижении температуры от 300 до 230 К (кривая 1 на рис. 3.21) в [25] связывается с заполнением поверхностных электронных состояний дырками при перемещении уровня Ферми в Si-p к валентной зоне, а уменьшение φ_s при $T < 230$ К объясняется перестройкой системы электронных состояний, обусловленной обратимыми структурными изменениями на границе полупроводник – оксидная пленка при изменении температуры. Различие кривых 1 и 1' при $T < 220$ К связывается с захватом неравновесных электро-

нов на поверхностные ловушки во время освещения первым импульсом. Этот процесс объясняет «фотопамять» потенциала φ_s .

Выводы авторов [25] подтверждаются данными, приведенными в [62], где эффект «фотопамяти» назван эффектом «оптического легирования».

Как видно из рис. 3.21, для свежеизготовленной структуры ПК / Si-p зависимости $V_{ph}(T)$, полученные в белом и красном свете, существенно различаются. В белом свете возникает не только отрицательная фотоэдс за счет спрямления энергетических зон Si-p, как это происходит в красном свете, но и положительная V_{ph} за счет поглощения излучения нанокристаллитами в слое ПК.

В [25] ПК рассматривается как двухфазная система, содержащая квантово-размерные кремниевые нанокристаллиты в матрице SiO_x . При этом считается, что граница ПК/Si-p содержит участки ПК/Si-p и $\text{SiO}_x/\text{Si-p}$. При поглощении света в ПК происходит также захват неравновесных дырок на ловушки, которые локализованы на поверхности раздела между нанокристаллитами и SiO_x во время действия первого импульса света. Это дает большие значения V_{ph} при последующих импульсах света (см. кривые 2 и 2' на рис. 3.21). Время сохранения этой фотопамяти, формируемой дырками при комнатной температуре, заметно больше времени сохранения фотопамяти при температуре 230 К, связанной с захватом электронов на граничные ловушки более узкозонного Si-p при освещении красным светом (см. кривые 3 и 3' на рис. 3.21). Все эти факты свидетельствуют о том, что более широкозонный ПК по сравнению с Si-p ведет себя как полупроводник n-типа, для которого характерен изгиб энергетических зон вблизи поверхности вверх. Кроме того, в [25] отмечается, что происходит захват дырок (неосновных носителей) на ловушки, находящиеся на гетерогранице ПК/Si-p. Подобную ситуацию также отмечают авторы [62].

Температурные зависимости фотоэдс V_{ph} для структур ПК/Si-p, выдержанных в течение полугода в естественных условиях, показаны на рис. 3.22 [25], из которого видно, что различие между кривыми, измеренными на первом импульсе белого и красного света, не столь существенно, как это было на свежеизготовленной структуре (см. рис. 3.21), причем фотопамять при освещении белым светом при температуре 220 К меняет знак (кривая 1). Этим объясняется менее интенсивный захват дырок в состаренной структуре. При $T > 220$ К преобладает захват дырок на поверхностях кремниевых нанокристаллитов, а при $T < 220$ К – захват электронов на границе раздела $\text{SiO}_x / \text{Si-p}$, который, как видно из полученных при красном свете кривых 2 и 2', начинается уже при $T = 240$ К.

В [25] отмечается еще одна особенность состаренной структуры ПК/Si-p – появление после воздействия цугом импульсов белого света фотопамяти, связанной с зарядкой электронами ловушек оксида кремния, толщина которого увеличивается при старении слоев ПК. Если насыщение ловушек на поверхности нанокристаллитов дырками и ловушек на границе ПК/Si-p элек-

тронами происходит во время действия первого импульса света, то для насыщения ловушек оксида SiO_x необходимо около 120 импульсов белого света. При комнатной температуре значение V_{ph} изменялось от 120 до 34 мВ, а время сохранения фотопамяти превышало 10^5 с. Количество захватываемых электронов на ловушки оксида, как показала оценка, проведенная на основе расчетов при измерениях фотоэдс в красном свете, превышает $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

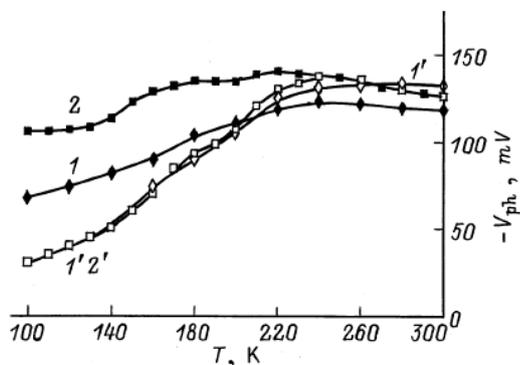


Рис. 3.22. Температурные зависимости фотоэдс состаренных структур ПК / Si-p при первом (1, 2) и последующих (1', 2') импульсах белого (1, 1') и красного (2, 2') света [25]

По результатам исследования температурных зависимостей фотоэдс определена плотность поверхностных электронных состояний на границе ПК/Si-p [25]. На свежеизготовленной структуре в энергетическом промежутке 0,14–0,17 эВ выше середины запрещенной зоны E_i Si-p она составляет $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$, а на состаренной структуре в энергетическом промежутке 0,14–0,22 эВ ниже E_i — $4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$. На поверхности Si-p в интервале 0,08–0,13 эВ ниже E_i плотность состояний равна $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$. Таким образом, плотность поверхностных электронных состояний возрастает при создании слоя ПК на поверхности Si-p и уменьшается при старении структуры ПК/Si-p.

Для изучения механизмов токопереноса в слоях ПК достаточно часто применяют метод исследования переходного фототока в структурах ПК/Si, основанный на измерении времени пролета через слои ПК носителей заряда, инжектированных коротким прямоугольным импульсом света. Особенности этого метода применительно к структурам типа «пористый полупроводник/кристаллический полупроводник» достаточно подробно описаны в [43]. Метод применяется для изучения аморфных и пористых полупроводников, поскольку эти материалы обладают высоким сопротивлением и дрейфовая подвижность носителей заряда в них имеет низкие значения.

Процесс измерений выглядит следующим образом. Инжекция неравновесных носителей заряда в образец осуществляется с помощью коротких импульсов света прямоугольной формы. Обычно используют излучение азотного или аргонового лазера. Измерения проводятся на одиночных импульсах. Постоянная времени измерительной цепи должна быть значительно меньше времени пролета ($RC \ll t_T$). Временная зависимость переходного фототока

$I(t)$ фиксируется с помощью осциллографа. Форма кривых $I(t)$ зависит от характера переноса носителей заряда. В условиях нормального (гауссова) переноса на зависимости $I(t)$ имеется участок слабого изменения тока во времени t – «квазиплато», за которым следует быстрый спад тока. По излому тока при переходе от первого участка ко второму определяется время пролета t_T [43].

В условиях дисперсионного переноса, характерного для аморфных полупроводников, зависимость $I(t)$ представляет собой непрерывный спад тока во времени, который описывается разными степенными функциями до и после времени пролета:

$$I(t) \propto t^{-(1-\alpha_i)} \text{ при } t < t_T \text{ и } I(t) \propto t^{-(1+\alpha_f)} \text{ при } t > t_T, \quad (3.5)$$

где α_i и α_f – дисперсионные параметры.

В этом случае время пролета определяется по излому, появляющемуся на кривых $I(t)$ при их перестройке в двойном логарифмическом масштабе. Следствием неравновесности процесса дисперсионного переноса является наличие зависимости дрейфовой подвижности от времени, из которой следует зависимость этой величины от толщины образцов (L) и напряженности электрического поля (F):

$$\mu \propto \left(\frac{F}{L}\right)^{(1/\alpha)-1}, \quad (3.6)$$

где α – параметр, характеризующий степень дисперсионности процесса переноса ($0 < \alpha < 1$). Чем выше значение α , тем меньше степень дисперсионности и тем ближе характер переноса к гауссову [43].

Значение дрейфовой подвижности носителей заряда в методе измерения времени пролета определяется по формуле [43]:

$$\mu = \frac{L}{t_T F}, \quad (3.7)$$

где t_T – время пролета носителей заряда через исследуемый слой полупроводника;

L – толщина этого слоя.

В [43] отмечается, что характерной особенностью переходных фототоков, наблюдаемых в структурах ПК/кристаллический кремний, является наличие максимума на кривых $I(t)$ в некоторый момент времени t_m (рис. 3.23). Время t_m изменяется обратно пропорционально напряжению на образце. Аналогично ведет себя время пролета t_T . Форма кривых $I(t)$, полученных на структурах ПК / Si, по виду близка к характерной для переходного тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ).

Таким образом, авторы [43] считают, что для объяснения экспериментальных данных, полученных на структурах ПК/Si, могут использоваться представления о переносе носителей заряда в двухслойной структуре, состоящей из материалов с низкой и высокой подвижностью носителей заряда. При этом ПК – слой с низкой подвижностью, а слоем с высокой подвижно-

стью является тонкий, относительно высокоомный слой монокристаллического кремния вблизи границы с ПК, на который падает часть приложенного к структуре напряжения.

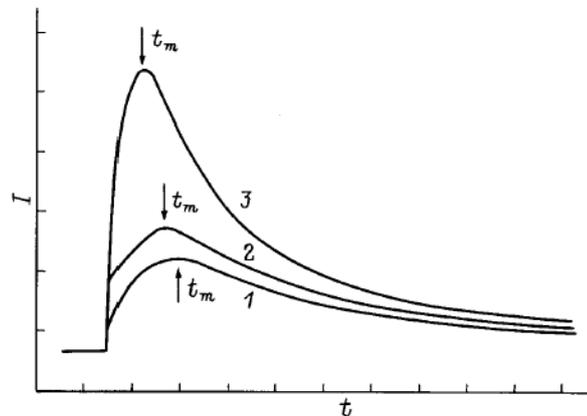


Рис. 3.23. Осциллограммы переходного тока, соответствующие дрейфу дырок в структуре ПК/Si при напряжении на образце 15 (1), 20 (2) и 30 (3) В [43]

Для структур ПК / Si возможны два варианта переноса носителей:

- 1) носители заряда не попадают в кристаллический кремний из-за барьера на границе ПК / Si;
- 2) кристаллический кремний играет роль низкоомного контакта, при этом характеристики переноса, полученные для структуры, не должны отличаться от установленных для слоя ПК [43].

Наличие максимума на кривых $I(t)$ для структуры ПК/Si (см. рис. 3.23) при $t = t_m$ свидетельствует о том, что носители заряда проходят из ПК в кристаллический кремний, т.е. процесс переноса в образце можно рассматривать так же, как в двухслойной структуре. В то же время имеются данные ([2], [3]), указывающие на то, что в некоторых образцах носители заряда не проходят из пористого слоя в кристалл. В этом случае кривые $I(t)$ представляют собой непрерывный спад тока во времени, характерный для дисперсионного переноса, что свидетельствует о наличии барьера для дырок на границе между ПК и кремнием [43].

В [44] представлены результаты исследования переходного фототока в образцах ПК/Si-n. Слои ПК изготавливались на кремниевой подложке n-типа ($\rho = 4,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) методом анодного электрохимического травления. Толщина слоя ПК составляла 8 мкм. Инжекция неравновесных носителей заряда в образец производилась импульсом света длительностью порядка 8 нс от азотного лазера ЛГИ-21 с длиной волны 0,337 мкм. Измерения проводились в режиме сильной инжекции, при котором наблюдался переходный фототок, ограниченный пространственным зарядом (ТОПЗ). Для измерения кривых $I(t)$ к образцам прикладывались импульсы напряжения длительностью порядка 1 мс с временем задержки $\sim 100 \text{ мкс}$ между моментами подачи импульса напряжения и импульса фотоинжекции. На рис. 3.24 приведены осциллограммы импульсов фототока, наблюдаемые при дрейфе дырок.

Как отмечается в [44], вид полученных осциллограмм переходного тока $I(t)$ типичен для ТОПЗ. Зависимости $I(t)$ характеризуются начальным I_0 и максимальным I_m токами, значения которых возрастают с напряжением по закону, близкому к квадратичному: $I \sim V^2$. Такая зависимость характерна для механизма ТОПЗ. Также для ТОПЗ характерна независимость тока I от интенсивности инжектирующего излучения.

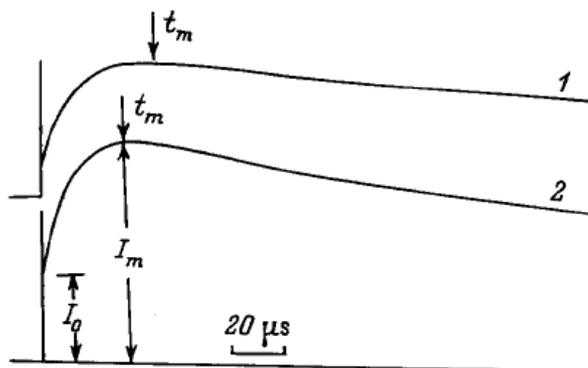


Рис. 3.24. Осциллограммы переходного фототока в структуре ПК / Si-n [44]

Определялось значение дрейфовой подвижности дырок μ_h по формуле (3.7) и время пролета t_T из соотношения

$$t_m = 0,8t_T, \quad (3.8)$$

где t_m – время максимума кривой $I(t)$ на рис. 3.24. Для дрейфовой подвижности дырок было получено значение $\mu_h = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [44].

В отличие от механизма переноса дырок при дрейфе электронов, наблюдались импульсы тока, форма которых свидетельствует о непрерывном спаде тока во времени. Независимость сигнала от интенсивности инжектирующего излучения и квадратичная зависимость его значения от напряжения свидетельствуют о наличии ограничения тока пространственным зарядом. Значение дрейфовой подвижности электронов, найденное из времени пролета, равно $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [44].

Таким образом, в результате проведенных исследований в слоях ПК, изготовленных на поверхности кристаллического Si-n, установлены близкие значения дрейфовых подвижностей дырок и электронов: $\mu_h = \mu_e \approx 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [44].

В [3] описаны исследования переходного фототока в структуре ПК/Si-p, изготовленной аналогично, но на Si-n с $\rho = 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Измерения в обеих работах проводились в одинаковых условиях, по одной методике.

Исследования, описанные в [3], показали, что зависимости $I(t)$ как дырочного, так и электронного фототока представляют собой длительный бесструктурный спад тока (рис. 3.25). Отмечается, что значение фототока имело квадратичную зависимость от приложенного к образцу напряжения U и не зависело от интенсивности инжектирующего излучения. Это свидетельствует о наличии механизма ТОПЗ. В то же время вид кривых фототока не соответ-

ствуется идеальному ТОПЗ, для которого характерно наличие максимума на зависимости $I(t)$. Как отмечается в [3] и [43], подобный вид кривых может наблюдаться при аномальном дисперсионном переносе носителей, имеющем место в условиях неустановившегося термодинамического равновесия между свободными и захваченными на локализованные состояния носителями заряда. В этом случае в образце дрейфует сильно размытый в пространстве пакет носителей заряда, который характеризуется подвижностью, зависящей от времени и, следовательно, от значений L и U .

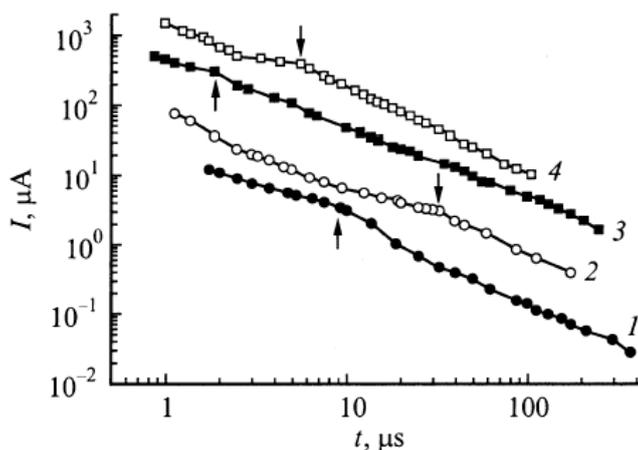


Рис. 3.25. Зависимость электронного (1, 3) и дырочного (2, 4) фототоков от времени при температуре 292 (1, 2) и 335 (3, 4) К [3]

Время t_T определялось из кривых $I(t)$, построенных в двойном логарифмическом масштабе (см. рис. 3.25), по моменту времени, соответствующему изменению характера спада тока от квазистационарного к более резкому (отмечено стрелками на рис. 3.25).

Значения дрейфовой подвижности для электронов и дырок, определенные по формуле (3.7), при комнатной температуре и $F = 4 \cdot 10^4$ В/см составили $\mu_e \sim 2 \cdot 10^{-3}$ см²/В·с и $\mu_h \sim 6 \cdot 10^{-4}$ см²/В·с соответственно [3]. Существенное различие в значениях дрейфовой подвижности электронов и дырок, наблюдаемое на одинаковых структурах ПК/Si-n авторами [3] и [44], может быть объяснено тем, что в первом случае образцы длительное время выдерживались на воздухе и вероятной причиной снижения подвижности электронов может быть окисление ПК на воздухе.

В [3] показана температурная зависимость дрейфовой подвижности электронов и дырок в диапазоне температур 292–352 К при $F = 4 \cdot 10^4$ В/см (рис. 3.26). Установлено, что эта зависимость имеет активационный характер. Энергия активации для μ_e составила $\Delta E_e = (0,38 \pm 0,05)$ эВ, а для μ_h $\Delta E_h = (0,41 \pm 0,05)$ эВ.

В [1] показан переходной фототок в структурах ПК/Si-p. Пленка ПК толщиной 10 мкм изготавливалась анодным электрохимическим травлением на пластине Si-p с удельным сопротивлением 2–7 Ом·см. Полученная осциллограмма импульсов дырочного фототока $I(t)$ имеет максимум

и является типичной для механизма ТОПЗ (аналогично рис. 3.23, 3.24). Дрейф электронов практически не наблюдался из-за малого значения сигнала $I(t)$.

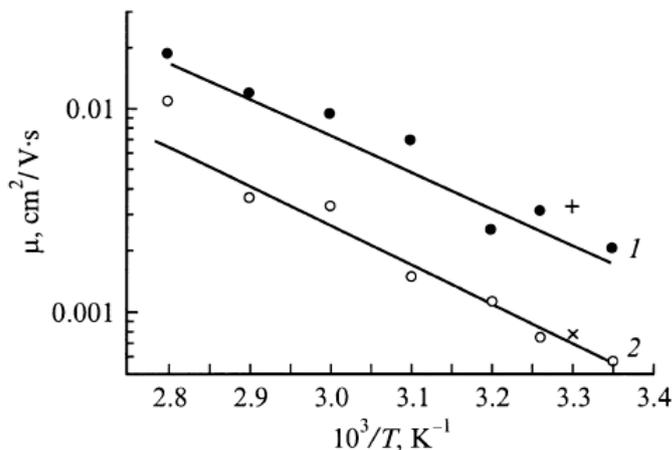


Рис. 3.26. Зависимость подвижности электронов (1) и дырок (2) в ПК от температуры [3]

Дрейфовая подвижность дырок, полученная путем расчета по формуле (3.7), составила $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $T = 290 \text{ К}$ и $F = 10^4 \text{ В/см}$. В интервале электрических полей $10^3 - 10^4 \text{ В/см}$ значение μ_h не зависело от напряженности электрического поля.

Проводилось также исследование зависимости дрейфовой подвижности от температуры в интервале $T = 190 \div 360 \text{ К}$. Исследования показали, что зависимость $\mu_h(T)$ имеет активационный характер с $E_a = 0.14 \text{ эВ}$ [1].

Исследования переходного фототока структур ПК/Si-p показали, что наблюдаемый при дрейфе электронов и дырок сигнал $I(t)$ представляет собой непрерывный бесструктурный спад тока во времени [2]. Как уже отмечалось, такая ситуация наблюдается при аномальном дисперсионном переносе носителей в ПК в режиме ТОПЗ. Исследованные образцы были похожи на структуры, рассмотренные в [1]. Значения дрейфовой подвижности электронов и дырок составили $\mu_e \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и $\mu_h \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ соответственно. Для расчета авторы [2] использовали формулы (3.7) и (3.8). Температурная зависимость дрейфовой подвижности электронов и дырок имела активационный характер с энергией активации $(0,35 \pm 0,05) \text{ эВ}$, одинаковой для μ_e и μ_h .

Управлять электрофизическими характеристиками ПК можно с помощью его легирования различными примесями. В [26] и [56] сообщается о результатах исследования ПК, легированного золотом. Электрофизические характеристики такого ПК исследовались методом температурной зависимости импульсной фотоэдс гетероструктуры ПК/Si-p.

Легирование ПК примесью золота проводилось из раствора соли AuCl_3 в воде или в 1 %-м водном растворе HF. Концентрация легирующей примеси в растворах составляла $2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$.

В [26] отмечается, что при легировании ПК примесью золота независимо от применяемого способа увеличивается плотность поверхностных энергетических состояний вблизи середины запрещенной зоны кремния до $\sim 1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$. В то же время плотность состояний вблизи середины запрещенной зоны кремния для структуры ПК/Si-p с нелегированным слоем ПК составляла $\sim 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$. По мнению авторов, это свидетельствует о проникновении ионов золота через ПК к границе раздела ПК/Si-p.

На рис. 3.27 приведены зависимости концентрации неравновесных электронов, захваченных на поверхностные ловушки, от температуры $N_s(T)$ [26]. Из рисунка видно, что легирование золотом из водного раствора несколько увеличивает концентрацию более глубоких ловушек, а из 1 %-го раствора плавиковой кислоты – уменьшает концентрацию мелких ловушек. Концентрация глубоких ловушек существенно уменьшается при обработке исходной структуры в растворе HF (1 %).

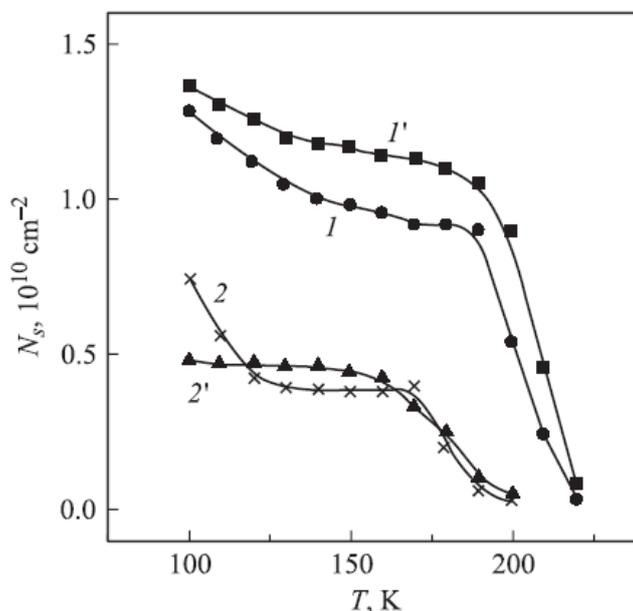


Рис. 3.27. Температурная зависимость концентрации электронов, захваченных на поверхностные ловушки ПК: 1 – нелегированного; 1' – легированного из водного раствора; 2 – обработанного в 1 %-й плавиковой кислоте; 2' – легированного из 1 %-го раствора HF [26]

После легирования заметно увеличиваются положительная фотоэдс вблизи комнатной температуры и отрицательная фотоэдс при $T \leq 200 \text{ К}$. Увеличение положительной фотоэдс в [26] связывается с дополнительным окислением кремниевых нанокристаллитов, а увеличение отрицательной фотоэдс объясняется ростом концентрации ловушек в ПК, захватывающих неравновесные дырки.

Авторы [56] производили легирование слоев ПК из водного раствора AuCl_3 с концентрациями 10^{-4} и 10^{-3} М . В результате исследований температурных зависимостей импульсной фотоэдс структуры ПК/Si-p установлено,

что легирование ПК при указанных концентрациях AuCl_3 приводит к исчезновению эффекта «фотопамяти», связанного с захватом неравновесных электронов ловушками на границе Si-p и в слое ПК.

В [4] сообщается о диффузионном легировании бором и фосфором слоев макropористого ПК. Отмечается, что за счет легирования происходят снижение удельного сопротивления ПК и уменьшение времени жизни неравновесных носителей заряда. Кроме того, использование технологии диффузионного легирования ПК позволяет формировать n^+ - n структуры и p - n переходы.

Большой интерес представляет исследование влияния различных газовых сред на изменение электрофизических характеристик ПК. В настоящее время установлено, что в результате адсорбции на поверхности ПК различных химических веществ изменяются ВАХ, ВФХ и импульсные переходные характеристики гетероструктур ПК / Si.

Авторы [14] изучали влияние адсорбции полярных молекул на электрофизические характеристики диодных структур Pd/ПК/Si-p/Al, создававшихся путем осаждения в вакууме палладиевого электрода на слой ПК (так называемого каталитического электрода) и алюминиевого омического контакта на подложку p^+ -Si. Влияние газовой среды (сероводорода, ацетона, четыреххлористого углерода) на образцы исследовалось в камере, газовую среду в которой можно было обратимо изменять. Газом-разбавителем для сероводорода служил азот. В зависимости от состава газовой среды измеряли ВАХ диодных структур и переходные характеристики тока.

Проведенные исследования показали, что полярные и неполярные молекулы газов вызывают различные изменения электрофизических свойств структуры Pd/ПК/Si-p/Al. Адсорбция полярных молекул (сероводорода, ацетона) изменяет не только ток при заданном напряжении и напряжение холостого хода, но и параметры зависимости тока от напряжения. Адсорбция неполярных молекул (азота, четыреххлористого углерода) на указанные характеристики влияет меньше. Так, например, введение в азот сероводорода до концентрации 200 ppm приводит к росту обратного тока в структуре Pd/ПК/Si-p/Al при напряжении вблизи пробоя более чем на 2–3 порядка. При такой же концентрации четыреххлористого углерода ток изменяется менее чем в 1,2 раза [14].

Вольт-амперные характеристики исследуемых образцов описываются зависимостью (3.3). При адсорбции сероводорода или ацетона показатель неидеальности n уменьшается в 2–5 раз. Авторы [14] объясняют снижение показателя n при адсорбции ростом диффузионной длины инжектированных электронов в диодной структуре за счет захвата дырок на ловушки и уменьшения темпа рекомбинации.

На рис. 3.28 приведена зависимость напряжения холостого хода V_{oc} от концентрации сероводорода [14]. Резкое (в 3 раза) изменение значения V_{oc} наблюдается при росте концентрации сероводорода до 1 ppm, затем V_{oc} падает. Таким образом, полярные молекулы сероводорода и ацетона наводят

дополнительный положительный заряд на ПКО, что приводит к росту V_{oc} по сравнению с исходным состоянием. Также в [14] отмечается, что при приложении внешнего напряжения $V > 10$ В к структуре Pd/ПК/Si-p/Al в момент воздействия высокой ($\sim 10^4$ ppm) концентрации сероводорода возникает нестабильность тока. После прекращения воздействия газа исходные значения тока восстанавливаются через 2–3 мин. Наблюдаемые колебания тока, по мнению авторов, связаны с перезарядкой поверхностных и объемных ловушек ПК в сильных электрических полях при адсорбции полярных молекул.

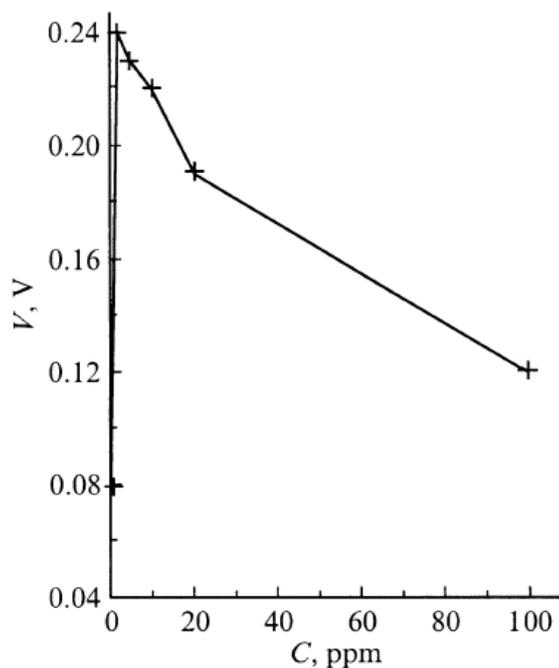


Рис. 3.28. Зависимость напряжения холостого хода в структуре Pd/ПК/Si-p/Al от концентрации сероводорода [14]

Также изучалась кинетика изменения тока $I(t)$ в структуре Pd/ПК/Si-p/Al при адсорбции полярных молекул. При каждом фиксированном значении V измерялась зависимость тока от времени $I(t)$. По полученным при различных напряжениях $I(t)$ строились ВАХ, соответствующие заданным значениям t . Кинетика спада обратного тока при $V > V_{oc}$ характеризуется степенной зависимостью $I(t) = I_0 t^{-\beta}$ в интервале 1–45 с с последующим медленным насыщением тока. Показатель β определяется приложенным напряжением [14].

Установлено, что адсорбированные полярные молекулы, например молекулы ацетона, существенно влияют на временные зависимости тока. В результате адсорбции у структур Pd/ПК/Si-p/Al, в которых механизм переноса носителей соответствует модели ТОПЗ, изменяются значения и положение минимумов I от V на начальном этапе при $t < 15$ с и появляются дополнительные минимумы тока (рис. 3.29). Показатель степени β возрастает в 5–10 раз. В структурах Pd/ПК/Si-p/Al с барьером Шоттки наблюдается менее резкое изменение тока и значение β возрастает всего в 1,2–1,3 раза [14].

Обнаруженные минимумы тока во временных зависимостях ВАХ объясняются распределением плотностей состояний ловушек в запрещенной зоне и изменением положения уровня Ферми в зависимости от приложенного напряжения. При адсорбции полярных молекул изменяется плотность состояний ловушек, что приводит к появлению новых минимумов тока. Энергетическое положение ловушек, определенное по времени захвата инжектированных носителей заряда, составило 0,62 и 0,67 эВ [14].

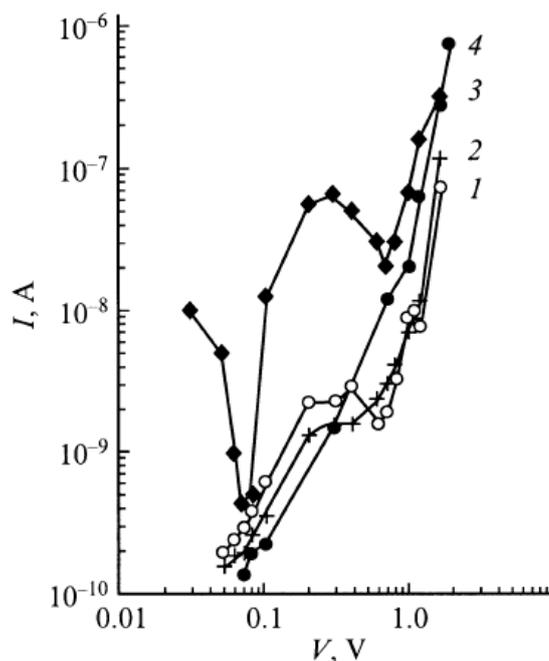


Рис. 3.29. Вольт-амперные характеристики структуры Pd/ПК/Si-p/Al в интервалы времени 60 (1, 3) и 5 (2,4) с на воздухе (1, 2) и в ацетоне (3, 4) [14]

Вольт-амперные характеристики структур Pd/ПК/Si-p/Al в области ТОПЗ в исходном состоянии и при воздействии ацетона позволили оценить сдвиг уровня Ферми E_F в стационарном режиме за счет изменения заполнения ловушек, который рассчитывался по формуле

$$\Delta E_F = kT \cdot \ln \left(\frac{I_2 V_1}{I_1 V_2} \right), \quad (3.9)$$

где I_1 , V_1 и I_2 , V_2 – значения тока и напряжения в зависимости $I(V)$.

Установлено, что адсорбция полярных молекул вызывает сдвиг уровня Ферми на 0,03–0,05 эВ [14].

Наблюдаемый сдвиг ΔE_F при адсорбции ацетона авторы [14] связывают с изменением концентрации свободных носителей заряда за счет захвата ловушками, расположенными как на поверхности, так и в объеме ПК.

Исследование тока структур во временном цикле воздух – газ – воздух показало, что при концентрациях сероводорода меньше 100 ppm исходное значение тока восстанавливается на воздухе через 80–100 с. При больших

(свыше 10^4 ppm) концентрациях наблюдается остаточный ток, который возвращается к исходному значению через десятки часов [14].

Наибольшей чувствительностью к адсорбции полярных молекул сероводорода и ацетона обладают структуры с ВАХ, характерными для барьера Шоттки. Изменение тока при концентрации сероводорода свыше 10 ppm составляет $\sim 10^3$ раз (рис. 3.30). В диапазоне концентраций $C = 1 \div 10$ ppm зависимость $I(C)$ имеет вид $I \sim C^\alpha$, где $\alpha \approx 2,4$. При $C > 10$ ppm наблюдается насыщение тока. Зависимость $I(C)$ может быть использована для определения малых концентраций сероводорода [14].

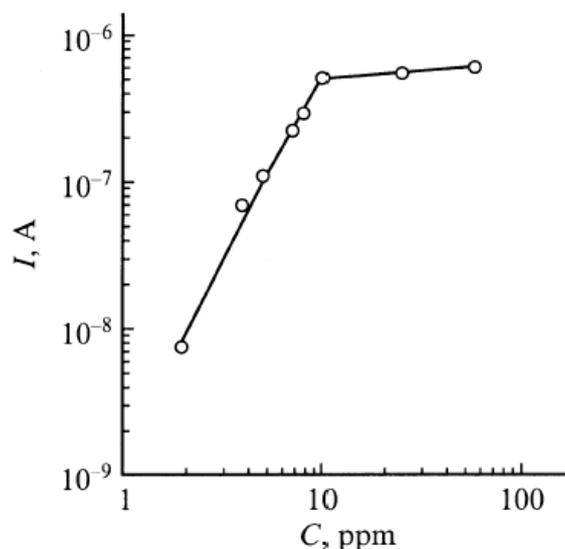


Рис. 3.30. Зависимость тока от концентрации сероводорода для структур Pd/ПК/Si-p/Al с барьером Шоттки [14]

На основе полученных данных авторы [14] делают вывод, что адсорбция полярных молекул изменяет плотность поверхностных состояний в системе адсорбат – адсорбент и их распределение по энергиям.

Основные положения [14], объясняющие влияние адсорбции на электрофизические характеристики ПК, подтверждаются результатами исследований, описанными в [15], [16], [17]. В [15] и [16] отмечается, что нестабильности тока, фототока и напряжения холостого хода, наблюдаемые в гетероструктурах на основе ПК при воздействии газовых сред, связаны с наличием в ПК многозарядных ловушек акцепторного и донорного типов.

Глава 4

ПРИМЕНЕНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

4.1. Светоизлучающие диоды на основе пористого кремния

Особый интерес к исследованию свойств пористого кремния возник после обнаружения достаточно эффективной фотолюминесценции в видимом диапазоне спектра при комнатной температуре. С точки зрения практического применения более важно явление электролюминесценции ПК, когда излучение возникает под действием протекающего через структуру тока. В случае создания светоизлучающих диодов на основе ПК с эффективностью $\sim 10\%$ появится возможность их интеграции с другими кремниевыми структурами на одном кристалле. Это достижение может быть использовано для создания оптических межсоединений внутри интегральных схем, что существенно расширит частотный диапазон последних. Кроме того, светоизлучающие диоды на основе ПК будут отличаться низкой стоимостью, в связи с тем что при их изготовлении будут применяться традиционные методы кремниевой технологии, которая в настоящее время достаточно хорошо освоена.

В [22] сообщается о наблюдении ЭЛ в структуре Pt/ПК/Si-n/Al. Слои ПК изготавливались на поверхности кремниевой пластины марки КЭФ-20 методом анодного электрохимического окисления в стандартном электролите, содержащем плавиковую кислоту. Отмечается, что на всех изготовленных образцах наблюдалась достаточно интенсивная ФЛ. В то же время корреляция между фото- и электролюминесцентными свойствами структур отсутствует.

На излучающие свойства структур Pt/ПК/Si-n/Al влияет не только технология приготовления ПК, но и методы его последующей обработки [22].

Спектры ЭЛ структур Pt/ПК/Si-n/Al, измеренные на образцах с разной геометрией Pt-контакта, показаны на рис. 4.1 [22]. Структура с Pt-контактом в виде точки начинает светиться при напряжении $V \approx 20$ В и токе $I \approx 20$ мА и дает голубовато-белое свечение (см. рис. 4.1,б,в). Свечение наблюдается только при обратном смещении, когда к Pt-электроду приложен отрицательный потенциал. Структура с Pt-контактом в виде гребенки начинает светиться при $V \approx 60$ В и $I \approx 30$ мА (см. рис. 4.1,а). При этом хорошо заметны яркие вспышки красного свечения, которые начинают доминировать по мере увеличения потенциала. В [22] отмечается, что красное свечение значительно более интенсивное.

Авторы [22] связывают голубовато-белое свечение с поверхностными уровнями на внешней границе ПК, красное свечение объясняют квантово-размерными эффектами в ПК. Таким образом, отмечается два типа ЭЛ-свечения ПК: стабильное, но слабое голубовато-белое и нестабильное, но эффективное красное.

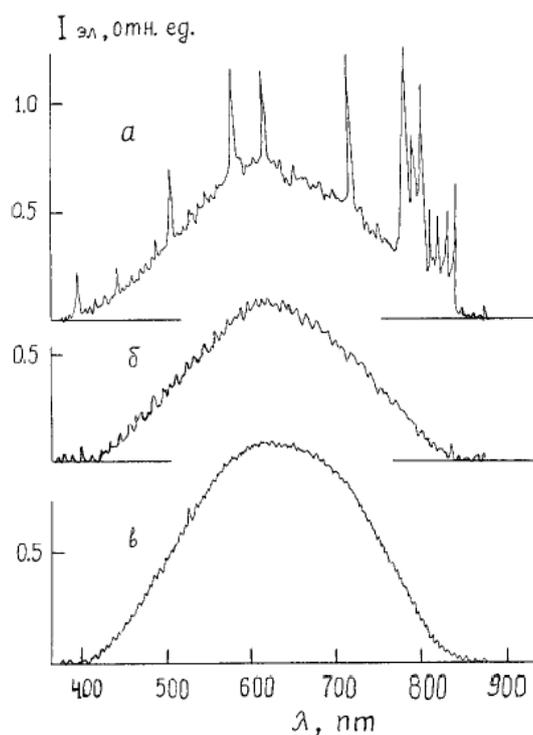


Рис. 4.1. Спектры электролюминесценции структур Pt/ПК/Si-n/Al с разной геометрией Pt-контакта: а – в виде гребенки; б, в – в виде точки [22]

В [10] описано исследование ЭЛ структуры ПК / Si-n с химически осажденным металлическим контактом. Слои ПК изготавливались на поверхности кремния *n*-типа с удельным сопротивлением 2–4 Ом·см методом анодного электрохимического окисления. Контакт к ПК изготавливался методом химического осаждения серебра в результате реакции замещения поверхностных атомов кремния атомами серебра. Такой метод осаждения примечателен тем, что атомы металла ложатся на открытую, свободную от оксидов поверхность кремния. Кроме того, метод химического осаждения, согласно [10], отличается избирательностью. Можно подобрать такие режимы, при которых металл будет осаждаться только на поверхность объемного кремния, не осаждаясь на кремниевые нанокристаллиты.

В [10] использовалось возбуждение ЭЛ импульсами тока частотой 330 Гц и скважностью 2. Структуры с химически осажденным контактом характеризуются значительно более интенсивной ЭЛ, возникающей при меньших токах, чем в структурах с напыленным контактом. Электролюминесценция наблюдалась как при прямом, так и при обратном смещении; при этом спектры существенно различались.

При прямом смещении (рис. 4.2,а) наблюдается излучение преимущественно в длинноволновой области спектра, а при обратном – широкий спектр с максимумом, соответствующим ФЛ ПК (рис. 4.2,б) [10].

При прямом смещении форма спектра ЭЛ зависит от амплитуды импульса тока, протекающего через структуру (см. кривые 1 и 2 на рис. 4.2,а).

Наблюдаемое различие спектров ЭЛ авторы [10] объясняют следующим образом. При прямом смещении ток идет по металлическому слою,

шунтирующему кремниевые микрокристаллиты, непосредственно через контакт кремниевой подложки с металлом. При малых смещениях наблюдается спектр, вызванный инжекцией электронов в металл (свечение с энергией меньше высоты барьера Шоттки). При увеличении прямого тока начинается также туннелирование дырок в кремний и межзонная рекомбинация в кремнии. Коэффициент инжекции дырок из металла достаточно велик благодаря неоднородности контакта и высоким локальным плотностям тока. Вследствие высокоомности нанокристаллитов через них проходит лишь малая доля общего тока, дающая малоинтенсивную коротковолновую составляющую спектра электролюминесценции, затухающую в районе 2 эВ.

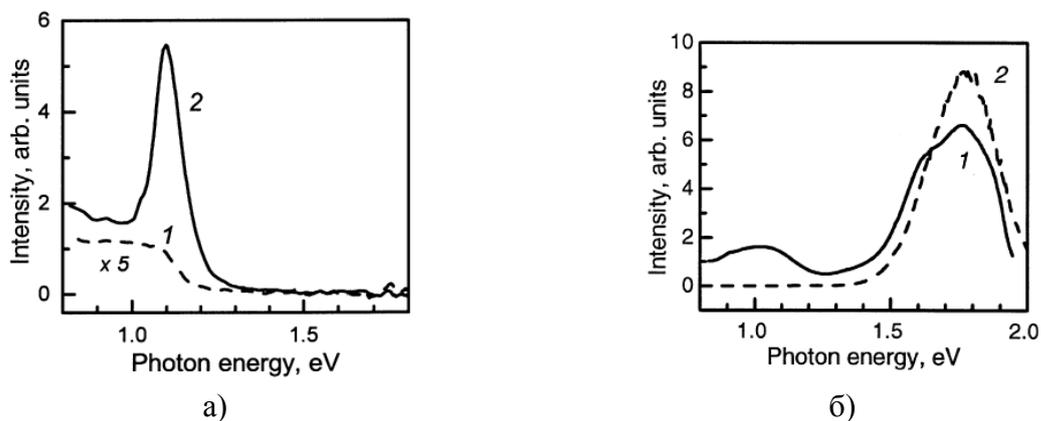


Рис. 4.2. Спектры ЭЛ структур ПК/Si-n с химически осажденным металлом:
 а) при прямом смещении с амплитудой токового импульса 0,2 (1) и 1 (2) А;
 б) при обратном смещении и токе 70 мА (1) (2 – спектр фотолюминесценции) [10]

При обратном смещении через барьер Шоттки идет небольшой ток утечки. Увеличение обратного смещения приводит к двойной инжекции носителей в квантово-размерные кремниевые кристаллиты через оксидные барьеры аналогично двойной инжекции в кристалл люминофора с двумя диэлектрическими барьерами. Дырки инжектируются из полупроводника благодаря инверсии зон на гетеропереходе, а электроны – из металлического контакта. Тонкие оксидные барьеры образуют «карманы» для электронов и дырок, обеспечивая медленную составляющую ЭЛ. Спектр ЭЛ определяется совокупностью изолированных кристаллитов, не покрытых химически осажденным металлом, и совпадает со спектром фотолюминесценции ПК (см. рис. 4.2,б).

Авторы [35] ЭЛ (красное свечение) наблюдали на торцах структуры Al/ПК/Si-p/Al при прямом смещении, при токах в несколько миллиампер и напряжениях 5–10 В. С ростом приложенного напряжения энергия излучения увеличивалась, цвет становился желто-оранжевым. При обратном смещении ЭЛ не возникала. Зависимость интегральной интенсивности ЭЛ I_{EL} от прямого тока была квадратичной (рис. 4.3), что указывает на биполярный характер излучательной рекомбинации.

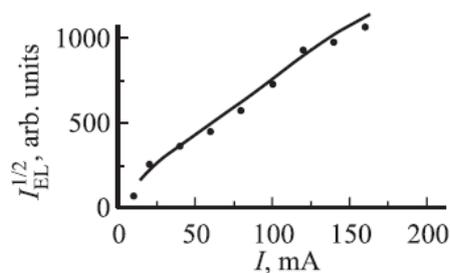


Рис. 4.3. Зависимость интенсивности ЭЛ от тока в прямом направлении [35]

По мнению авторов [35], в структуре происходят инжекция дырок из Si-p в ПК, электронов из металла в ПК и их излучательная рекомбинация в потенциальных ямах кремниевых нанокристаллитов. Таким образом, механизм ЭЛ ПК – инжекционный с непосредственной излучательной рекомбинацией носителей заряда в кремниевых нанокристаллитах.

В [56] представлены исследования ЭЛ структур Au/ПК/Si-p/Al, в которых слой ПК легировался золотом из водного раствора $AuCl_3$ с концентрацией 10^{-3} М. На основе исследования ВАХ изготовленных структур авторы делают вывод о том, что проводимость в ПК, легированном золотом, осуществляется по смеси островков золота и кремниевых кристаллитов. Электролюминесценция возникала при напряжении 40 В независимо от его полярности. Интенсивность ЭЛ была больше, когда к Si-p прикладывалось положительное напряжение. Авторы [56] считают, что ЭЛ обусловлена свечением островковых пленок золота, так как интенсивность свечения пропорциональна введенной в пленку ПК мощности. В то же время на нелегированных структурах ПК/Si-p/Al, имеющих только кремниевые нанокристаллиты, ЭЛ не наблюдалась.

Для исследования ЭЛ структуры Al/ПК/Si-n при обратном смещении барьера Шоттки, образующегося на контакте металла и ПК, светоизлучающие диодные структуры формировались на кремниевых подложках *n*-типа с удельным сопротивлением 0,01 Ом·см методом анодного электрохимического окисления [13]. На поверхность слоя ПК осаждали пленку алюминия, после чего при помощи операций фотолитографии и сквозного электрохимического анодирования алюминия формировали металлические электроды площадью 0,3 мм² (рис. 4.4,а). Полученный наклон зависимости интенсивности ЭЛ I_{EL} от плотности тока J при обратном смещении барьера Шоттки изменяется с ростом J (рис. 4.4,б).

Для объяснения нелинейной зависимости интенсивности ЭЛ от плотности тока проводилось моделирование переноса носителей заряда и их излучательной рекомбинации в исследуемой структуре с учетом нескольких основных механизмов генерации – рекомбинации носителей заряда, действующих в режиме лавинного пробоя [13].

При моделировании электрических и излучательных характеристик структуры Al/ПК/Si-n учитывался эффект лавинного умножения носителей на границе раздела ПК/Si-n. Значение полного тока, протекающего через

структуру, в основном определяется потоком электронов из ПК в подложку. При этом зависимость тока от внешнего смещения характеризуется двумя областями: при внешнем смещении $V < 0,8$ В электронный ток определяется диффузией электронов, а при $V > 0,8$ В преобладает дрейфовый ток, протекающий которого вплоть до внешнего смещения 0,8 В ограничено потенциальными барьерами, возникающими на границах раздела ПК/Si-n. Ток дырок в ОПЗ на границе раздела ПК/Si-n при внешнем смещении $V < 3$ В определяется дрейфом и диффузией дырок из подложки, а выше этого значения – лавинным умножением электронов, концентрация которых значительно выше концентрации дырок вблизи границы ПК/Si-n [13].

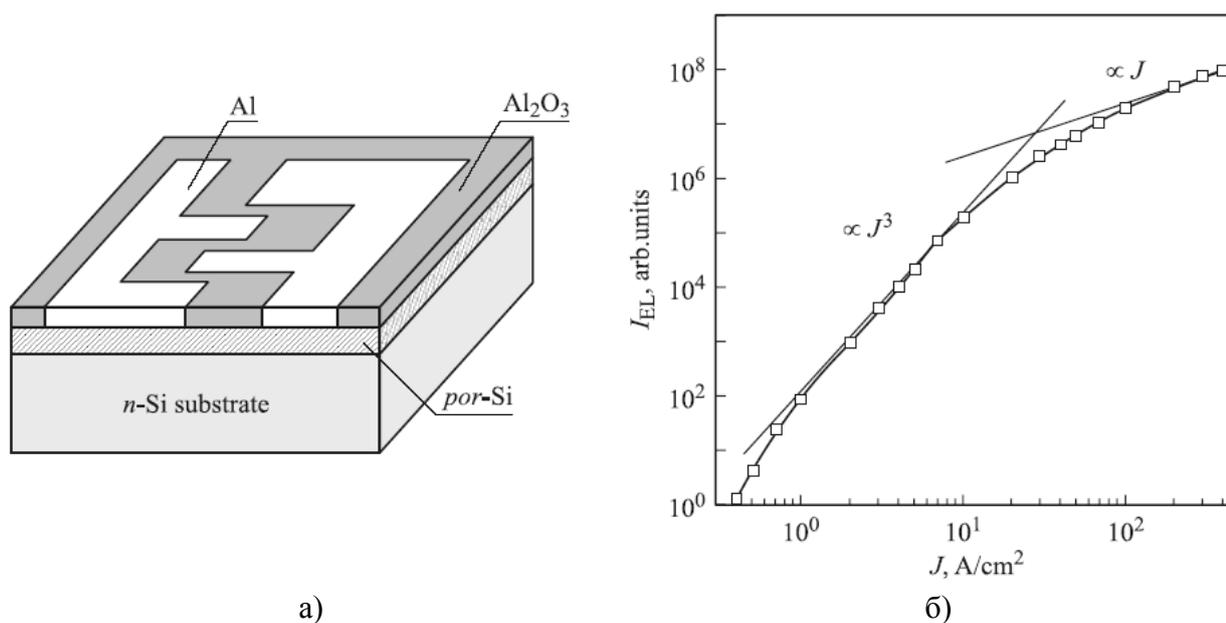


Рис. 4.4. Структура светоизлучающего диода на пористом кремнии (а) и зависимость интенсивности электролюминесценции от плотности тока через структуру (б) [13]

Результаты моделирования интенсивности ЭЛ в зависимости от плотности тока через структуру пористого кремния для различных концентраций нанокристаллитов в ПК представлены на рис. 4.5, а [13]. В области плотности тока 1 A/cm^2 , соответствующей внешнему смещению 3–4 В, наблюдается резкий рост дырочного тока за счет разогрева основных носителей заряда – электронов, вовлекаемых в процесс лавинного умножения. При этом также генерируются и неосновные носители заряда – дырки. Поэтому зависимость I_{EL} от тока становится сверхлинейной.

При внешнем смещении более 10 В зависимость I_{EL} от тока становится линейной, так как дырочный ток достигает значения электронного (см. рис. 4.5, а). Дальнейший рост внешнего смещения ведет к переходу зависимости I_{EL} в режим насыщения за счет снижения вклада излучательной рекомбинации в результате увеличения интенсивности оже-процессов при увеличении инжекции носителей заряда в нанокристаллиты [13].

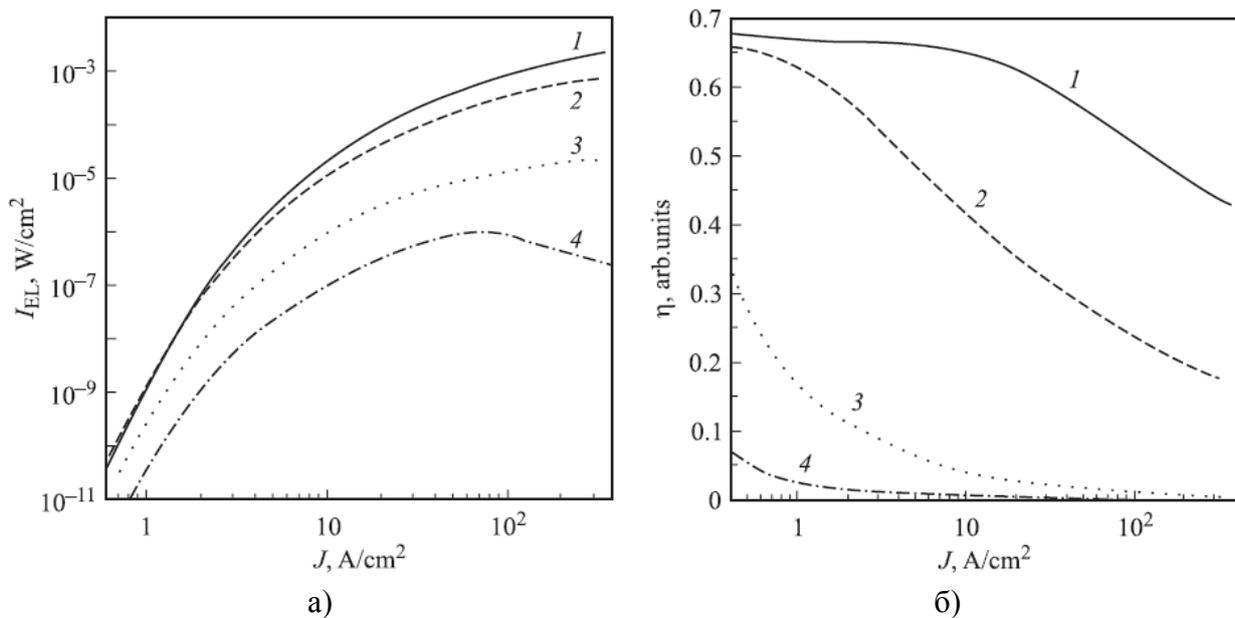


Рис. 4.5. Зависимости интенсивности ЭЛ от плотности тока через структуру Al/ПК/Si-n (а) и эффективности излучательной рекомбинации в ПК от плотности тока (б) при концентрации нанокристаллитов в слое ПК 10^{18} (1), 10^{16} (2), 10^{14} (3) и 10^{13} (4) см⁻³ [13]

В [13] также отмечается, что эффективность излучательной рекомбинации уменьшается с ростом протекающего через структуру тока за счет увеличения вклада безызлучательной оже-рекомбинации при увеличении концентрации нанокристаллитов.

Из результатов моделирования зависимости эффективности излучательной рекомбинации η от плотности тока для различных концентраций нанокристаллитов в ПК следует, что рост количества нанокристаллитов в ПК увеличивает эффективность излучательной рекомбинации в результате снижения вероятности попадания третьего носителя в нанокристаллиты, уже содержащие электронно-дырочную пару.

Снижение температуры также уменьшает вероятность оже-рекомбинации за счет снижения эффективной плотности состояний электронов и дырок. Кроме того, вклад безызлучательной оже-рекомбинации в нанокристаллитах кремния большого размера (более 2нм) с широкой запрещенной зоной будет снижаться при уменьшении температуры в результате снижения темпа активационного захвата носителей заряда [13].

В [52] рассматривается оптоэлектронная пара, состоящая из лавинного светодиода на основе ПК и фотодиода (рис. 4.6). При этом фотодиод и светодиод оптически соединены между собой волноводом из оксида алюминия с сердцевинкой, легированной оксидом титана. Лавинный светодиод сформирован на основе контактов Шоттки между слоем ПК и алюминиевыми электродами.

Если один из диодов, показанных на рис. 4.6, имеет обратное смещение, превышающее напряжение лавинного пробоя 5 В, то этот диод излучает свет. Второй диод при обратном смещении менее 5 В обладает светочув-

ствительными свойствами и способен принимать световой сигнал первого диода. Исследования светового отклика и внешней квантовой эффективности светодиодов проводились как в стационарном режиме, так и в импульсном на частоте от 10 Гц до 1кГц при различной скважности импульсов входного сигнала [52].

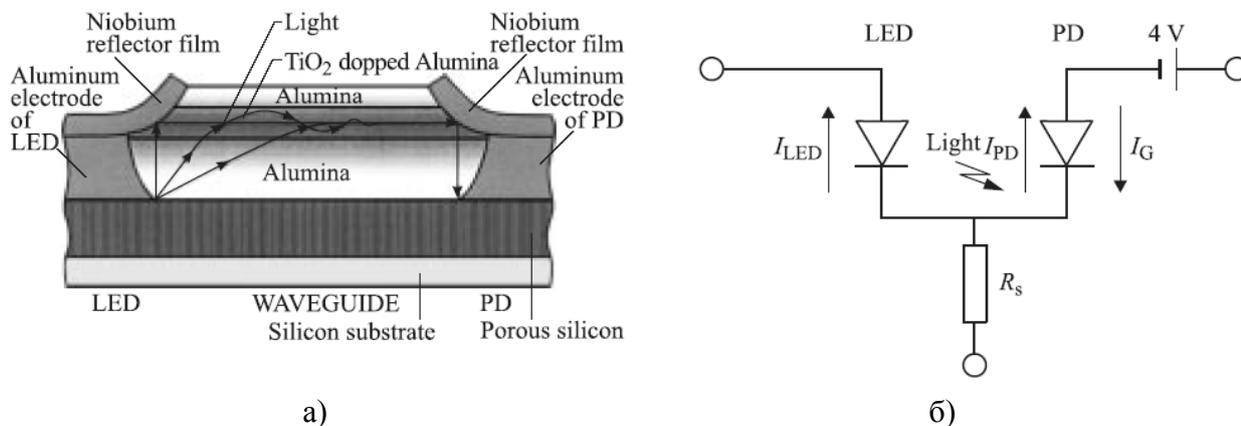


Рис. 4.6. Поперечное сечение кремниевой интегральной оптоэлектронной ячейки (стрелками показано распространение света по волноводу) (а) и эквивалентная схема интегральной оптоэлектронной пары (б) [52]

В рассматриваемой оптопаре не обеспечивается полная гальваническая развязка, так как электрическая изоляция обратных смещенных диодов Шоттки не является совершенной и оба диода расположены на одной и той же кремниевой подложке. Однако направление тока гальванической связи противоположно току светочувствительного диода, т.е. можно определенно утверждать, что ток фотодетектора в обратном направлении вызван световым сигналом светодиода. Кроме того, сигнал фотодетектора регистрировался в миллисекундном временном диапазоне, соответствующем длительности исследуемых импульсов. Это позволило отделить выходной сигнал от паразитных емкостных токов, длительность которых составляла единицы микросекунд [52].

На рис. 4.7 представлены зависимости выходного тока через фотодетектор от входного тока светодиода при разных режимах смещения светодиода. Эта зависимость близка к квадратичной с переходом в линейную при больших значениях входных токов [52]. Отношение тока фотодиода к току светодиода авторами рассматривается как минимальное значение внешней квантовой эффективности светодиода. На рис. 4.7 (кривая 1) показана зависимость внешней квантовой эффективности исследуемых светодиодов от входного тока при различных режимах работы светодиодов.

Как следует из рис. 4.7, максимальная квантовая эффективность 1,4 % наблюдается при скважности импульсов 100. Именно в этом случае светодиоды способны работать при максимальной амплитуде входных токов. Однако увеличение квантовой эффективности с ростом рабочего тока ограничено. Причем выход на участок насыщения связан с термическим разогревом диода.

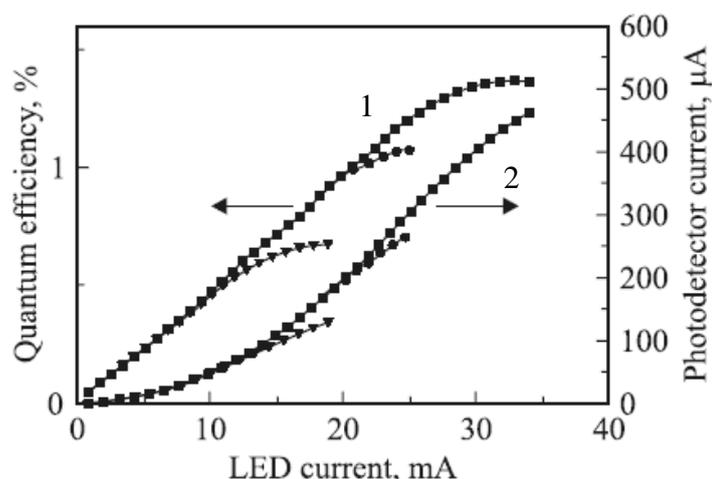


Рис. 4.7. Зависимость внешней квантовой эффективности исследуемых светодиодов (1) и выходного тока фотодетектора (2) от амплитуды входных токов при различных режимах питания [52]

Увеличение эффективности лавинных светодиодов с ростом тока авторы [52] объясняют более эффективным процессом ударной ионизации при более высоких напряжениях, как это схематично показано на зонной диаграмме (рис. 4.8, а). В то же время увеличение тока в светодиодах приводит к росту температуры, что, в свою очередь, сокращает длину свободного пробега электронов из-за соударений с решеткой и рассеянием на фононах (рис. 4.8, б). Рассеяние энергии на фононах наряду с безызлучательными процессами оже-рекомбинации уменьшает эффективность электролюминесценции.

В качестве механизма излучения света в [52] называется межзонная рекомбинация электронно-дырочных пар в кремниевых нанокристаллитах. Аналогичная модель выдвигается также в [22], [35] и других работах.

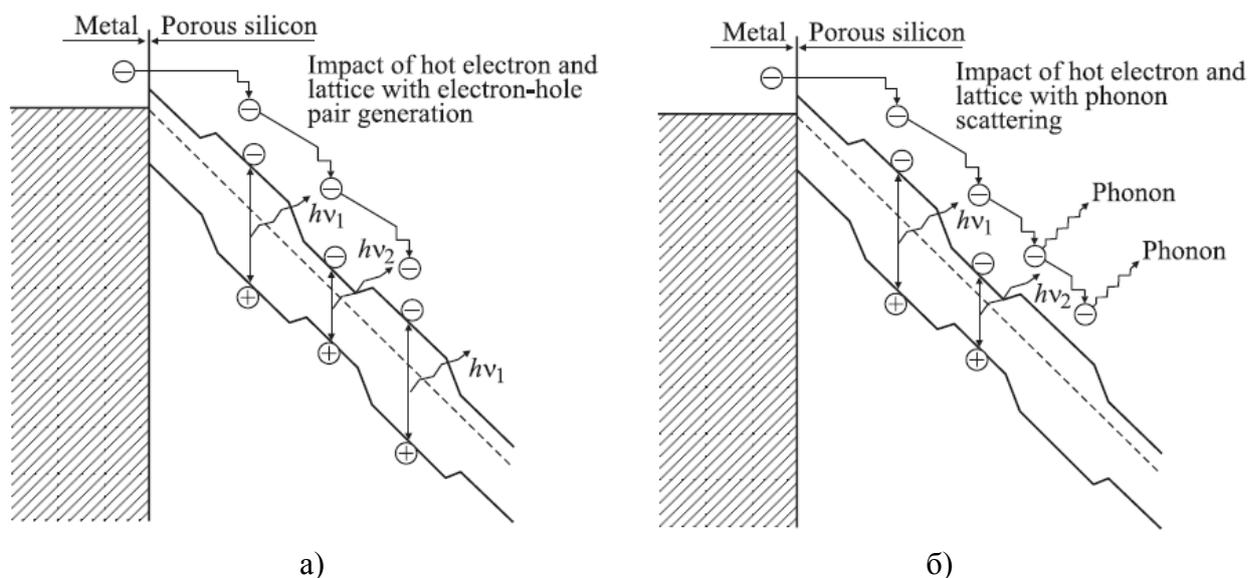


Рис. 4.8. Зонные диаграммы обратно смещенного контакта металл/ПК при различных рабочих температурах, T_1 (а) < T_2 (б) [52]

Увеличение внешней квантовой эффективности лавинных светодиодов было достигнуто за счет улучшения теплоотвода в исследуемых структурах [52]. Уменьшение площади алюминиевого электрода позволило достичь квантовой эффективности 0,7 % на постоянном токе. Использование импульсного режима работы также позволило улучшить теплоотвод и достичь внешней квантовой эффективности 1,4 %.

Авторы [52] считают, что лавинные светодиоды на основе ПК могут рассматриваться как перспективные элементы для создания на их основе внутренних оптических межсоединений интегральных микросхем.

Таким образом, барьерные структуры ПК/Si могут быть использованы для создания светоизлучающих диодов. Наблюдаемая в этих структурах электролюминесценция определяется инжекцией носителей заряда в ПК и их излучательной рекомбинацией в кремниевых нанокристаллитах [56]. Для получения более эффективной ЭЛ в качестве подложки для роста слоя ПК следует использовать высокоомный кремний n-типа [56]. В настоящее время эффективность ЭЛ изготавливаемых на основе ПК структур составляет менее 10 %, что недостаточно для их практического применения. В то же время улучшение характеристик ЭЛ структур на основе ПК является актуальной задачей, так как позволит использовать преимущества кремниевой технологии при производстве светоизлучающих структур.

4.2. Фотоэлектрические преобразователи для солнечной энергетики

Другой важной областью применения пористого кремния является солнечная энергетика. В настоящее время для изготовления фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) солнечной энергии применяются различные полупроводниковые материалы, в том числе кремний. Так как солнечные батареи должны занимать достаточно большие площади, стоимость кремния, применяемого в качестве подложек для ФЭП, должна быть довольно низкой.

В солнечной энергетике широко применяется так называемый кремний «солнечного качества». Такой кремний имеет p-тип проводимости, удельное сопротивление ≈ 1 Ом·см, время жизни неосновных неравновесных носителей заряда не менее нескольких десятков микросекунд. Для того чтобы ФЭП на основе кремния были конкурентоспособны, требуется снижать себестоимость их изготовления и увеличивать их эффективность.

Одним из направлений повышения эффективности кремниевых ФЭП является использование слоев ПК. Анализ многочисленных публикаций позволил выделить следующие основные направления использования ПК при изготовлении ФЭП:

- антиотражающее покрытие;
- буферный слой для выращивания активных эпитаксиальных слоев;
- внутренний отражающий слой;
- активный слой.

Особенности применения ПК в качестве антиотражающего покрытия ФЭП достаточно подробно описаны в [83]. Структура такого ФЭП представлена на рис. 4.9.

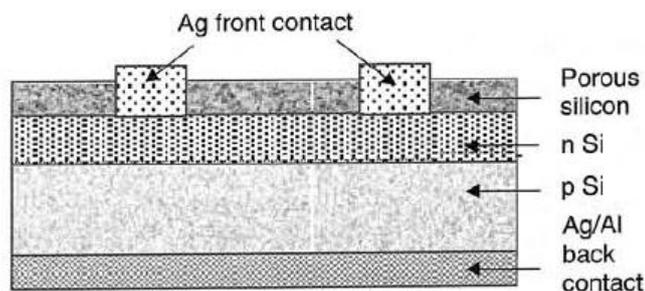


Рис. 4.9. Структура ФЭП с антиотражающим слоем ПК [83]

В [83] предложена следующая технология изготовления ФЭП. Сначала на кремниевой подложке n-типа ($\rho = 1,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) с помощью диффузии фосфора формируется n^+ -слой. После травли фосфорсодержащего стекла, образующегося при диффузии, на поверхности n^+ -слоя методом анодного электрохимического травления формируется ПК. При этом используется электролит на основе плавиковой кислоты и этанола. Затем формируется Ag/Al контакт к обратной стороне ФЭП и Ag-контакт к фронтальной поверхности.

В [76] отмечается, что формирование антиотражающего слоя ПК можно производить после формирования серебряного контакта к диффузионному n^+ -слою. При этом верхний токосъемный контакт к n^+ -слою в виде сетки формируется вжиганием серебряносодержащей пасты. После чего методом анодного электрохимического окисления n^+ -слоя формируется пленка ПК. При этом токосъемная Ag-сетка не защищается от воздействия электролита.

Как отмечается в [76, 79, 82, 83], применение слоя ПК приводит к существенному снижению коэффициента отражения поверхности ФЭП (рис. 4.10).

Коэффициент отражения существенно снижается в области длин волн ниже 400 нм (см. рис. 4.10). Его минимум наблюдается в диапазоне 400–60 нм, оптимальном для преобразователя солнечной энергии. Если ФЭП изготавливается на предварительно текстурированной поверхности кремниевой подложки, коэффициент отражения в диапазоне длин волн 400–1000 нм снижается еще на 2 % по сравнению с кремниевым ФЭП без слоя ПК [83].

Текстурирование поверхности Si-подложки производится за счет ее травления в водном растворе NaOH [82]. При этом отражательные свойства поверхности подложки ухудшаются.

Снижение коэффициента отражения поверхности с помощью антиотражающего слоя ПК приводит к заметному увеличению эффективности ФЭП [76, 79, 82, 83]. Это достаточно наглядно отражает табл. 4.1, составленная по данным [83], где приведены результаты измерения основных параметров ФЭП, характеризующих его эффективность: ток короткого замыкания ($I_{кз}$), напряжение холостого хода ($U_{хх}$), коэффициент заполнения ВАХ (FF), КПД (η).

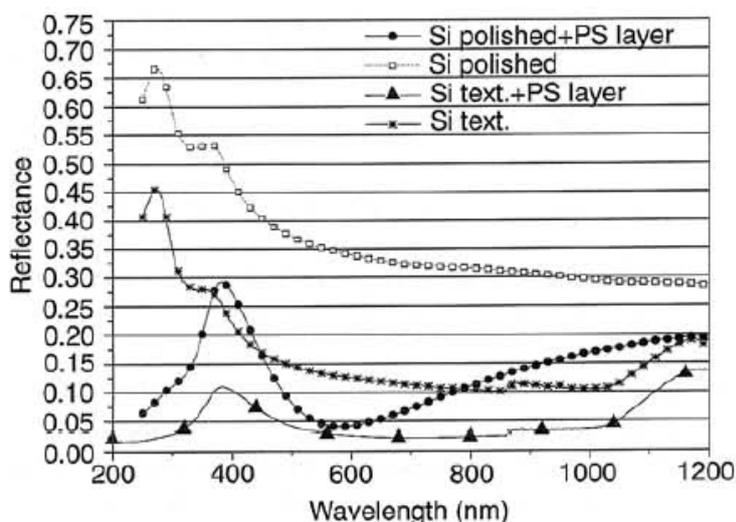


Рис. 4.10. Спектральная зависимость коэффициента отражения поверхности ФЭП с полированным и текстурированным покрытием и со слоем ПК [83]

Из табл. 4.1 видно, что применение слоя ПК в сочетании с текстурированной Si-подложкой приводит к существенному росту КПД ФЭП за счет увеличения значений $I_{кз}$ и $U_{хх}$. В [83] также отмечается, что эффективность ФЭП увеличивает применение антиотражающего слоя ПК независимо от обработки подложки. К такому же выводу пришли авторы [76, 79, 82].

В [84] отмечается, что к дополнительному улучшению характеристик ПК приводит тонкий слой SiO_x , сформированный на поверхности ПК. Присутствие этого слоя улучшает антиотражательные свойства поверхности ФЭП. Кроме того, слой SiO_x , сформированный на поверхности ПК, способствует пассивации ПК. Присутствие ПК увеличивает скорость поверхностной рекомбинации неосновных носителей заряда, что приводит к снижению значения $U_{хх}$ по сравнению со стандартным кремниевым ФЭП без слоя ПК. Согласно [84], наличие дополнительной пленки SiO_x на поверхности ПК приводит к росту $U_{хх}$.

Т а б л и ц а 4.1

Параметры ФЭП с разной технологией изготовления (по данным [83])

Технология изготовления ФЭП	Параметры ФЭП			
	$I_{кз}$, мА	$U_{хх}$, мВ	FF, отн. ед.	η , %
Полированная кремниевая подложка, слой ПК отсутствует	430,1	597,8	0,74	7,58
Полированная кремниевая подложка со слоем ПК	521,9	606,4	0,75	9,48
Текстурированная кремниевая подложка, слой ПК отсутствует	581,6	592,2	0,70	9,63
Текстурированная кремниевая подложка со слоем ПК	638,4	594,9	0,74	11,23

Другим направлением применения ПК при изготовлении ФЭП является создание буферных слоев между подложкой и активным эпитаксиальным слоем. С точки зрения снижения стоимости ФЭП актуально применение кремниевых подложек с высоким уровнем содержания легирующих примесей и достаточно низким качеством. В частности, в качестве таких подложек может использоваться макрокристаллический или даже металлургический кремний [78].

В [78] предлагается при изготовлении ФЭП на таких подложках использовать буферный слой ПК. Структура подобного ФЭП представлена на рис. 4.11. Слой ПК толщиной ~ 1 мкм выращивается на поверхности Si-подложки традиционным электрохимическим методом. Затем производится отжиг полученной структуры, после чего на ее поверхности методом газовой эпитаксии выращивается активный слой кремния р-типа проводимости. Затем с помощью термической диффузии фосфора на поверхности эпитаксиального слоя формируется n^+ -слой. Далее к фронтальному n^+ -слою формируются Ag-контакты и наносится антиотражающее покрытие на основе SiN_x .

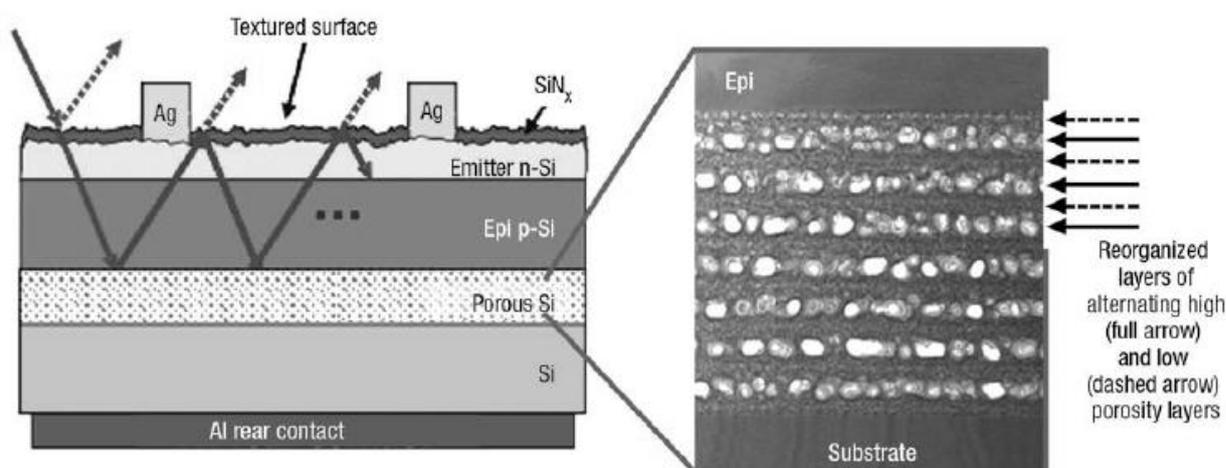


Рис. 4.11. Структура ФЭП с буферным слоем ПК [78]

Слой ПК отжигался в течение 30 мин при температуре 1130 °C в водородной среде [78].

В [81] отмечается, что отжиг приводит к реорганизации пористой структуры. Поры приобретают сферическую форму с диаметром от 50 нм до 1 мкм в зависимости от пористости и морфологии исходного слоя ПК (до отжига). В результате отжига уменьшается свободная энергия поверхности пористой структуры. Такой ПК авторы [81] называют квазимонокристаллическим кремнием (QMS). Согласно [81], слой QMS – идеальная поверхность для эпитаксии кремния.

Буферный слой ПК в структуре ФЭП, показанной на рис. 4.11, может играть роль эффективного отражателя, работающего на основе эффекта Брегга при нормальном падении лучей на плоскость отражателя или эффекта

полного внутреннего отражения для лучей, падающих на отражатель под критическим углом [78]. В результате излучение, отраженное от слоя ПК, возвращается в активный эпитаксиальный слой Si-p (см. рис. 4.11). Буферный слой ПК в качестве отражателя наиболее эффективен для длинноволнового излучения. По данным [78], он позволил увеличить эффективность ФЭП до 13,9 % и плотность тока короткого замыкания до 29,6 мА/см².

Применение тонкой пленки ПК в качестве активного слоя ФЭП описано в [73]. В качестве подложки для изготовления ФЭП авторы использовали кремний n-типа. Слой ПК толщиной 100 нм изготавливали методом анодного электрохимического травления. Затем на поверхность ПК наносили прозрачный проводящий слой SnO₂, к которому затем формировался металлический токосъемный контакт. Результаты сравнения электрофизических характеристик структур без слоя ПК (Si-n/SnO₂/M) и ФЭП со слоем ПК (Si-n/ПК/SnO₂/M) представлены в табл. 4.2.

Т а б л и ц а 4.2

Сравнение характеристик ФЭП с промежуточным слоем ПК и без него (по данным [73])

Структура ФЭП	Параметры ФЭП			
	J _{кз} , мА/см ²	U _{хх} , мВ	FF, отн. ед.	η, %
Si-n/SnO ₂ /M	29	550	0,57	9,12
Si-n/ПК/SnO ₂ /M	31,5	580	0,67	12,10

Как видно из табл. 4.2, применение промежуточного тонкого слоя ПК между подложкой Si-n и прозрачным проводящим слоем SnO₂ способствует росту эффективности ФЭП. При этом повышаются значения напряжения холостого хода, плотности тока короткого замыкания и фактора заполнения ВАХ. Вместе с тем отмечается, что оптимальная толщина слоя ПК не должна превышать 100 нм: при этом последовательное сопротивление структуры ФЭП остается достаточно низким и эффективность в целом не ухудшается [73].

Еще один вариант использования слоя ПК в структуре ФЭП на основе кремния описан в [81] и показан на рис. 4.12. Достаточно толстый (до 50 мкм) слой ПК выращивается на кремниевой p⁺-подложке. Затем проводится отжиг в течение 30 мин при температуре 1130 °С в водороде. При этом на обратной стороне подложки формируется так называемый квазимонокристаллический кремний (слой Annealed PS QMS).

На противоположной поверхности подложки выращивается эпитаксиальный слой кремния p-типа. Далее методом термической диффузии в нем формируется эмиттерный n⁺-слой, к которому подводятся металлические контакты. На поверхность n⁺-эмиттера наносится антиотражающий слой SiN_x.

Важной проблемой для структуры ФЭП, изображенной на рис. 4.12, является повышенное последовательное сопротивление, создаваемое толстым слоем отожженного ПК [81]. В то же время проведенные авторами из-

мерения сопротивления слоев ПК толщиной 20 мкм, выращенных на кремниевых p^+ -подложках, с концентрацией акцепторной примеси $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ показали, что удельное последовательное сопротивление ФЭП увеличилось на $2,24 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ по сравнению с исходной p^+ -пластиной. Слой ПК толщиной 50 мкм увеличивает последовательное удельное сопротивление на $0,77 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ по сравнению с исходной p^+ -пластиной.

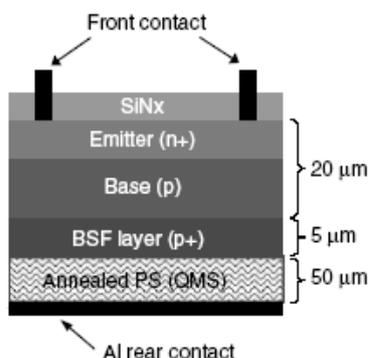


Рис. 4.12. Структура ФЭП со слоем ПК [81]

Таким образом, результаты, приведенные в [81], показывают, что введение толстого слоя ПК в структуру ФЭП не приводит к существенному росту последовательного сопротивления. Согласно [81], слой ПК, сформированный на обратной стороне подложки, имеет в 10 раз больший коэффициент поглощения для излучения в диапазоне энергий 1–2,5 эВ. Если с помощью рефлектора подводить часть солнечного излучения к задней части ФЭП, на которой находится слой ПК, то эффективность ФЭП возрастает. При этом толщина активного эпитаксиального слоя ФЭП может быть уменьшена.

В [80] представлен вариант структуры ФЭП с активным слоем ПК на обратной стороне и рефлектором (back reflector на рис. 4.13).

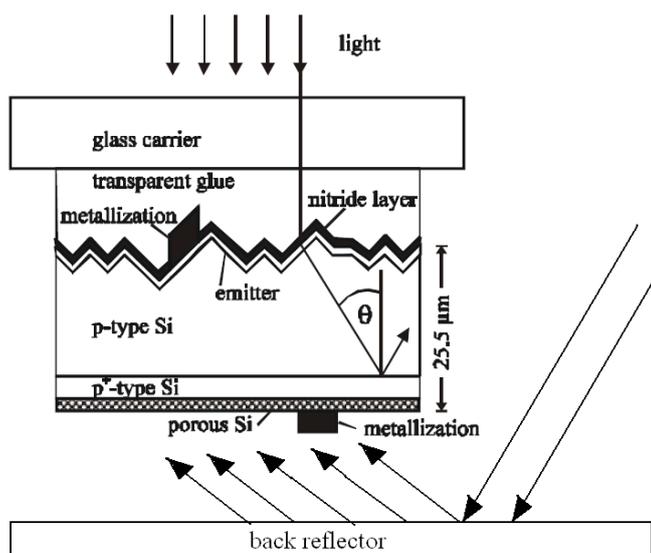


Рис. 4.13. Структура ФЭП с активным слоем ПК на обратной стороне и рефлектором [80]

4.3. Приборы СВЧ-диапазона

В [7] сообщается о применении структур, содержащих слои ПК, для регистрации электромагнитного сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения.

Слои ПК толщиной около 25 мкм изготавливались методом анодного электрохимического травления монокристаллических пластин кремния р-типа марки КДБ с удельным сопротивлением 0,4 Ом·см, ориентации (100) в электролите на основе этанола и плавиковой кислоты. Для получения омических контактов на тыльной поверхности пластин создавались сплошные, дополнительно легированные p^+ -слои путем диффузии бора из боросиликатного стекла при температуре 1100 °С в течение 1 ч. На поверхности слоя ПК методом вакуумного напыления формировались алюминиевые омические контакты в виде круглых площадок диаметром 100 мкм. Были изготовлены два вида образцов. В первом случае (образец А) диффузия бора была осуществлена только с одной стороны пластины и контактные площадки алюминия напылялись на дополнительно не легированную поверхность ПК. Во втором случае (образец В) диффузия бора была произведена на обеих сторонах пластины. СВЧ-измерения проводились в прямоугольном волноводном тракте сантиметрового диапазона на частоте 10 ГГц. Излучение поступало в виде импульсов длительностью 2 мкс, с частотой следования 40 Гц, мощность в импульсе составляла до 1 кВт [7].

Вольт-амперные характеристики образцов типа А были нелинейными и несимметричными относительно направления тока (рис. 4.14). Закрытое состояние реализовалось при положительном потенциале на контактной площадке к ПК, ВАХ образцов типа В были симметричными и практически идеально линейными [7].

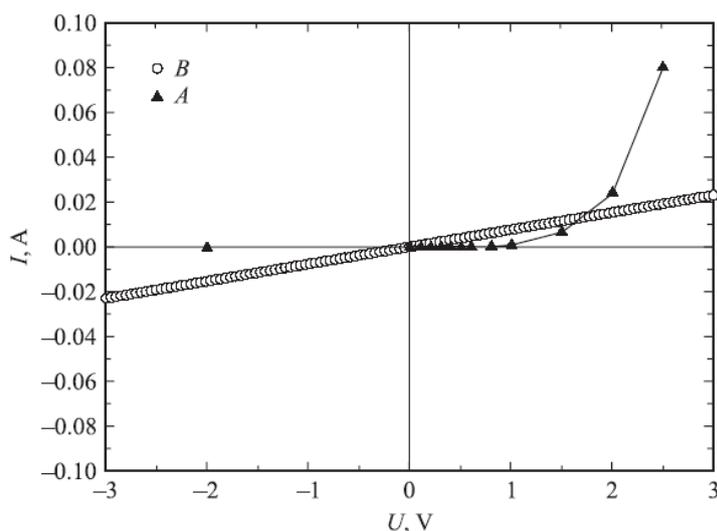


Рис. 4.14. Вольт-амперные характеристики образцов ПК-структур А и В [7]

СВЧ-измерения проводились без смещения, в режиме эдс. Результаты измерений эдс представлены на рис. 4.15. Помещенные в СВЧ-тракт образцы типа А выдавали сигнал при уровне мощности в импульсе поступающего на них излучения больше 10 Вт. Полярность импульса возникающей эдс соответствовала отрицательному полюсу на подложке и положительному на слое ПК. Фронт импульса имел две составляющие нарастания – основную быструю, повторяющую фронт возбуждающего импульса, и медленную – около 180 мкс. Чувствительность датчиков типа А была небольшой – на уровне 30 мВ/Вт [7].

Образцы типа В выдавали сигнал эдс при значительно меньшей мощности импульса СВЧ-излучения (см. рис. 4.15). Импульс эдс повторял форму импульса излучения и имел противоположную полярность по сравнению с образцами типа А. Полярность импульса соответствовала отрицательному полюсу эдс на контакте к ПК и положительному на подложке. Вольт-ваттная характеристика сигнала была близка к линейной, а вольт-ваттная чувствительность составляла 100 мВ/Вт. Вольт-ваттная чувствительность кремниевых детекторов на эффекте биградиентной эдс горячих электронов также составляла сотни мВ/Вт [7].

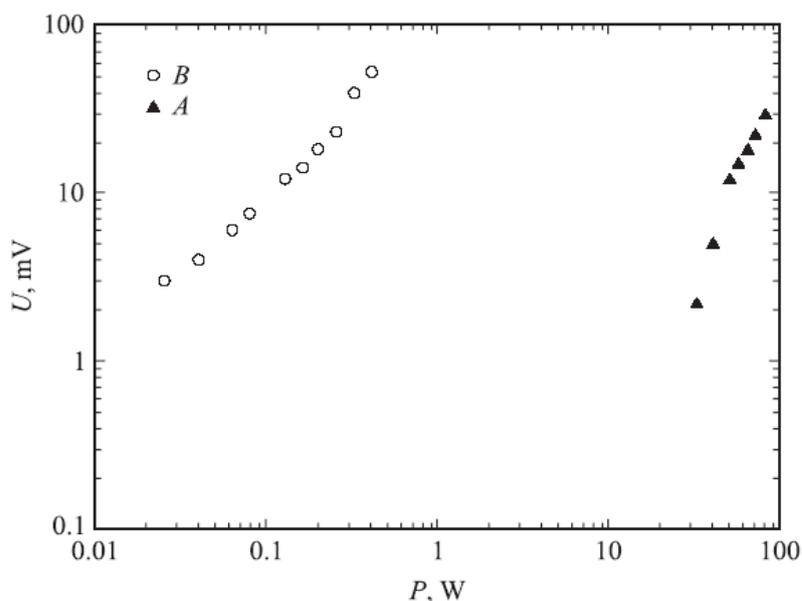


Рис. 4.15. Зависимость импульсной эдс в ПК-структурах А и В от подводимой мощности СВЧ-излучения [7]

На основании малой инерционности сигнала эдс образцов типа В авторы [7] заключают, что наблюдаемый сигнал обусловлен эффектом разогрева носителей заряда (дырок). Это может быть биградиентная эдс в асимметричной структуре на границе ПК и монокристаллической кремниевой подложки. При этом значение эдс и чувствительность детекторов должны быть обратно пропорциональны квадрату размера перемычки асимметричной полупроводниковой структуры. Используемая авторами [7] технология позволяет получать такие структуры на кремнии с меньшим размером перемычки по

сравнению с обычной фотолитографией. Это может объяснить наблюдаемое большое значение эдс и довольно высокую вольт-ваттную чувствительность структур. Кроме того, исследованные образцы – объемные и имеют преимущество перед копланарными эпитаксиальными структурами в виде более эффективной поглощающей способности для высокочастотного излучения.

Таким образом, в [7] показано, что структуры, содержащие слои ПК, могут быть применены в качестве детекторов СВЧ-излучения.

4.4. Химические датчики на основе пористого кремния

В настоящее время актуальна проблема создания компактных и недорогих химических датчиков. Исследователи и разработчики проявляют большой интерес к пористым материалам вследствие их большой удельной поверхности. В этом отношении пористый кремний очень перспективен, поскольку процессы его изготовления хорошо сочетаются с технологией производства кремниевых полупроводниковых приборов.

Установлено, что в результате адсорбции на поверхности пленки ПК различных химических веществ изменяются ВАХ и ВФХ приборов, импульсные переходные характеристики гетероструктур ПК/Si [14–17, 34, 74]. (Влияние адсорбции химических веществ на электрофизические характеристики ПК достаточно подробно описано в главе 3).

Таким образом, адсорбция химических соединений на поверхности ПК влияет на его электрофизические характеристики. Это позволяет использовать слои ПК, выращенные на кремниевых подложках, в качестве чувствительных элементов химических датчиков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе достаточно большого количества отечественных и зарубежных публикаций рассмотрены и проанализированы вопросы, связанные с технологией получения, структурными свойствами, люминесцентными и электрофизическими характеристиками пористого кремния.

Проведенный анализ позволяет отметить перспективность применения этого материала в производстве различных современных полупроводниковых приборов. Однако в практическом использовании пористого кремния имеются трудности, обусловленные нестабильностью его люминесцентных и электрофизических характеристик. В связи с этим значительное внимание в работе уделено рассмотрению процессов пассивации слоев пористого кремния с целью стабилизации их характеристик.

Таким образом, пористый кремний – перспективный полупроводниковый материал современной микро- и нанoeлектроники, требующий серьезного внимания исследователей и разработчиков.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аверкиев, Н.С. Дрейфовая подвижность носителей заряда в пористом кремнии [Текст] / Н.С. Аверкиев, Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, Н.Н. Смирнова // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35, вып. 5. – С. 609–611.
2. Аверкиев, Н.С. Переходный фототок и фотолюминесценция в пористом кремнии [Текст] / Н.С. Аверкиев, Л.П. Казакова, Ю.П. Пирятинский, Н.Н. Смирнова // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, вып. 10. – С. 1244–1247.
3. Аверкиев, Н.С. Перенос носителей заряда в пористом кремнии [Текст] / Н.С. Аверкиев, Л.П. Казакова, Н.Н. Смирнова // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, вып. 3. – С. 355–359.
4. Астрова, Е.В. Глубокое диффузионное легирование макропористого кремния [Текст] / Е.В. Астрова, Воронков В.Б., Грехов И.В. [и др.] // Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 25, вып. 23. – С. 72–79.
5. Астрова, Е.В. Фоточувствительность гетерограницы пористый кремний–кремний [Текст] / Е.В. Астрова, А.А. Лебедев, А.Д. Ременюк [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 2. – С. 159–161.
6. Астрова, Е.В. Структура и свойства пористого кремния, полученного фотоанодированием [Текст] / Е.В. Астрова, В.В. Ратников, Р.Ф. Витман [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 10. – С. 1261–1268.
7. Ашмонтас, С. Детекторы сверхвысокочастотного электромагнитного излучения из пористого кремния [Текст] / С. Ашмонтас, И. Градаускас, В. Загадский, [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32, вып. 14. – С. 8–14.
8. Батенков, В.А. Электрохимия полупроводников [Текст]. – Барнаул : Изд-во Алтайского ун-та, 1998. – 128 с.
9. Белогорохов, А.И. Оптические свойства слоев пористого кремния, полученных с использованием электролита $\text{HCl} : \text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [Текст] / А.И. Белогорохов, Л.И. Белогорохова // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33, вып. 2. – С. 198–204.
10. Беляков, Л.В. Фотоответ и электролюминесценция структур кремний(пористый кремний) – (химически осажденный металл) [Текст] / Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, вып. 11. – С. 1386–1390.
11. Беляков, Л.В. Исследование ИК фотодиодов на основе PbTe , полученных на буферном подслое пористого кремния [Текст] / Л.В. Беляков, И.Б. Захарова, Т.Н. Зубкова, С.Ф. Мусихин, С.А. Рыков // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 1. – С. 93–95.
12. Беляков, Л.В. Состав и пористость многокомпонентных структур: пористый кремний как трехкомпонентная система [Текст] / Л.В. Беляков, Т.Л. Макарова, В.И. Сахаров [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, вып. 9. – С. 1122–1124.

13. Берашевич, Ю.А. Электролюминесценция в пористом кремнии при обратном смещении барьера Шоттки [Текст] / Ю.А. Берашевич, С.К. Лазарук, В.Е. Борисенко // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, вып. 2. – С. 240–245.
14. Биленко, Д.И. Влияние адсорбции на электрофизические свойства структур на основе окисленного пористого кремния [Текст] / Д.И. Биленко, О.Я. Белобровая, Э.А. Жаркова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, вып. 4. – С. 490–495.
15. Биленко, Д.И. Влияние давления атмосферного воздуха на токоперенос в структурах с окисленным пористым кремнием [Текст] / Д.И. Биленко, О.Я. Белобровая, Э.А. Жаркова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, вып. 8. – С. 945–949.
16. Биленко, Д.И. Свойства структур на основе окисленного пористого кремния при воздействии освещения и газовых сред [Текст] / Д.И. Биленко, О.Я. Белобровая, Э.А. Жаркова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, вып. 7. – С. 834–838.
17. Болотов, В.В. Влияние адсорбции NO_2 на оптические и электрофизические свойства слоев пористого кремния [Текст] / В.В. Болотов, И.В. Пономарева, Ю.А. Стенькин, В.Е. Канн // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, вып. 8. – С. 981–983.
18. Болотов, В.В. Влияние галогенов на образование и свойства слоев пористого кремния [Текст] / В.В. Болотов, Ю.А. Стенькин, Н.А. Давлеткильдеев [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, вып. 1. – С. 100–103.
19. Болотов, В.В. Влияние этанола на оптические и электрофизические параметры пористого кремния [Текст] / В.В. Болотов, Ю.А. Стенькин, В.Е. Росликов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, вып. 7. – С. 957–960.
20. Бондаренко, В.П. Легированный эрбием окисленный пористый кремний для интегральных оптических волноводов [Текст] / В.П. Бондаренко, В.А. Яковцева, Л.Н. Долгий [и др.] // Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 25, вып. 17. – С. 69–73.
21. Буллах, Б.М. О влиянии процесса окисления на эффективность и спектр люминесценции пористого кремния [Текст] / Б.М. Буллах, Н.Е. Корсунская, Л.Ю. Хоменкова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, вып. 5. – С. 614–620.
22. Бучин, Э.Ю. Электролюминесценция и вольт-амперные характеристики структур на основе пористого кремния n-типа [Текст] / Э.Ю. Бучин, Н.А. Лаптев, А.В. Проказников [и др.] // Письма в ЖТФ. – 1997. – Т. 23, вып. 11. – С. 70–76.
23. Венгер, Е.Ф. Влияние водородной плазмы на спектр электроотражения и спектр электронных состояний пористого кремния [Текст] / Е.Ф. Венгер, Р.Ю. Голиней, Л.А. Матвеева, А.В. Васин // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, вып. 1. – С. 104–109.

24. Венгер, Е.Ф. Изменение свойств системы (пористый Si)/Si при постепенном стравливании слоя пористого Si [Текст] / Е.Ф. Венгер, Т.Я. Горбач, С.И. Кириллова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, вып. 3. – С. 349–354.

25. Венгер, Е.Ф. Исследование структур пористый кремний/кремний методом температурных зависимостей фотоэдс [Текст] / Е.Ф. Венгер, Э.Б. Каганович, С.И. Кириллова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33, вып. 11. – С. 1330–1333.

26. Венгер, Е.Ф. Влияние примеси золота на фотолюминесценцию и фотоэдс пористого кремния [Текст] / Е.Ф. Венгер, С.И. Кириллова, И.М. Кизяк [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38, вып. 1. – С. 117–123.

27. Гаврилов, С.А. Механизм кислородной пассивации пористого кремния в растворах HF : HCl : C₂H₅OH [Текст] / С.А. Гаврилов, А.И. Белогорохов, Л.И. Белогорохова // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, вып. 1. – С. 104–108.

28. Горячев, Д.Н. О механизме образования пористого кремния [Текст] / Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, вып. 9. – С. 1130–1134.

29. Горячев, Д.Н. Свободные люминесцирующие слои пористого кремния [Текст] / Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, вып. 12. – С. 1636–1639.

30. Горячев, Д.Н. Формирование толстых слоев пористого кремния при недостаточной концентрации неосновных носителей [Текст] / Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38, вып. 6. – С. 739–744.

31. Горячев, Д.Н. Электролитический способ приготовления пористого кремния с использованием внутреннего источника тока [Текст] / Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, вып. 4. – С. 494–498.

32. Демидов, Е.С. Свойства силиката магния с примесью хрома в пористом кремнии [Текст] / Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, Н.Е. Демидова [и др.] // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, вып. 1. – С. 136–138.

33. Демидов, Е.С. Свойства силиката эрбия с примесью хрома в пористом кремнии [Текст] / Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, Н.Е. Демидова [и др.] // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, вып. 3. – С. 508–511.

34. Демидович, В.М. Адсорбционно-управляемая «канальная» проводимость в окисленном пористом кремнии [Текст] / В.М. Демидович, Г.Б. Демидович, С.Н. Козлов, А.А. Петров // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24, вып. 2. – С. 27–31.

35. Евтух, А.А. Механизм токопрохождения в электролюминесцентных структурах пористый кремний/монокристаллический кремний [Текст] / А.А. Евтух, Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, Н.А. Семененко // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, вып. 2. – С. 180–184.

36. Жаркий, С.М. Исследование слоев пористого кремния лазерным ультразвуковым методом [Текст] / С.М. Жаркий, А.А. Карабутов, И.М. Пеливанов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, вып. 4. – С. 485–489.
37. Зимин, С.П. Классификация электрических свойств пористого кремния [Текст] // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, вып. 3. – С. 359–363.
38. Зимин, С.П. Пористый кремний – материал с новыми свойствами [Текст] // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8, №1. – С. 101–107.
39. Зимин, С.П. Прыжковая проводимость в мезопористом кремнии с малой пористостью, сформированном на p-Si(B) [Текст] // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, вып. 11. – С. 1385–1387.
40. Зимин, С.П. Релаксация проводимости в закрытом пористом кремнии после термообработки [Текст] / С.П. Зимин, А.Н. Брагин // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33, вып. 4. – С. 476–480.
41. Зимин, С.П. Формирование двухсторонней пористой структуры при электрохимическом травлении кремния методом Унно–Имаи [Текст] / С.П. Зимин, М.Н. Преображенский, Д.С. Зимин // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т.26, вып. 1. – С. 24–29.
42. Каганович, Э.Б. Фоточувствительные структуры на пористом кремнии [Текст] / Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, С.В. Свечников // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33, вып. 3. – С. 327–331.
43. Казакова, Л.П. Переходный фототок в структурах аморфный, пористый полупроводник–кристаллический полупроводник [Текст] / Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, вып. 2. – С. 187–191.
44. Казакова, Л.П. Переходный ток, ограниченный пространственным зарядом в пористом кремнии [Текст] / Л.П. Казакова, А.А. Лебедев, Э.А. Лебедев // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 5. – С. 609–610.
45. Кашкаров, П.К. Необычные свойства пористого кремния [Текст] // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7, №1. – С. 102–107.
46. Киселев, В.А. Изменение оптических свойств пористого термического отжига в вакууме [Текст] / В.А. Киселев, С.В. Полисадин, А.В. Постников // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 7.– С. 830–832.
47. Копылов, А.А. Инфракрасное поглощение в пористом кремнии, полученном в электролитах, содержащих этанол [Текст] / А.А. Копылов, А.Н. Холодилов // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 5. – С. 556–558.
48. Корсунская, Н.Е. Природа излучения пористого кремния, полученного химическим травлением [Текст] / Н.Е. Корсунская, Т.Р. Стара, Л.Ю. Хоменкова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, вып. 1. – С. 82–86.

49. Корсунская, Н.Е. Два источника возбуждения фотолюминесценции пористого кремния [Текст] / Н.Е. Корсунская, Т.В. Торчинская, Б.Р. Джумаев [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 8. – С. 908–911.
50. Кузнецов, С.Н. Возбуждение люминесценции пористого кремния при адсорбции молекул озона [Текст] / С.Н. Кузнецов, В.Б. Пикулев, А.А. Сарен [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35, вып. 5. – С. 604–608.
51. Лазарук, С.К. Использование процессов горения и взрыва наноструктурированного пористого кремния в микросистемных устройствах [Текст] / С.К. Лазарук, А.В. Долбик, В.А. Лабунов, В.Е. Борисенко // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, вып. 9. – С. 1130–1134.
52. Лазарук, С.К. Эффективность лавинных светодиодов на основе пористого кремния [Текст] / С.К. Лазарук, А.А. Лешок, В.А. Лабунов, В.Е. Борисенко // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, вып. 1. – С. 149–152.
53. Лисаченко, М.Г. Особенности рекомбинации неравновесных носителей заряда в образцах пористого кремния с различной морфологией наноструктур [Текст] / М.Г. Лисаченко, Е.А. Константинов, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, вып. 3. – С. 344–348.
54. Нечитайлов, А.А. Окислительно-гравиметрическая порометрия макропористого кремния [Текст] / А.А. Нечитайлов, Ю.А. Астрова, С.Ю. Кукушкина // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, вып. 10. – С. 1254–1258.
55. Образцов, А.Н. Поглощение света и фотолюминесценция пористого кремния [Текст] / А.Н. Образцов, В.А. Караванский, Х. Окуши, Х. Ватанабе // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, вып. 8. – С. 1001–1005.
56. Примаченко, В.Е. Электронные и излучательные свойства пористого кремния, легированного золотом [Текст] / В.Е. Примаченко, Я.Ф. Кононец, Б.М. Буллах [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, вып. 5. – С. 595–601.
57. Рудь, В.Ю. Фотоэлектрические свойства гетероконтакта пористого и монокристаллического кремния [Текст] / В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 2. – С. 245–248.
58. Слободчиков, С.В. О токопереносе в пористом p-Si и структурах Pd-(пористый Si) [Текст] / С.В. Слободчиков, Х.М. Салихов, Е.В. Руссу // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, вып. 9. – С. 1073–1075.
59. Сорокин, Л.М. Особенности вольт-амперных характеристик и температурные зависимости электропроводности слоев пористого кремния [Текст] / Л.М. Сорокин, В.И. Соколов, А.Е. Калмыков // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36, вып. 24. – С. 61–68.
60. Сресели, О.М. Приготовление и исследование карбидизированного пористого кремния [Текст] / О.М. Сресели, Д.Н. Горячев, В.Ю. Осипов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, вып. 5. – С. 604–610.

61. Тимохов, Д.Ф. Влияние кристаллографической ориентации кремния на формирование кремниевых нанокластеров в процессе анодного электрохимического травления [Текст] / Д.Ф. Тимохов, Ф.П. Тимохов // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, вып. 1. – С. 95–99.
62. Тимошенко, В.Ю. Исследование фотоэдс в структурах (пористый Si)/Si методом импульсного фотонапряжения [Текст] / В.Ю. Тимошенко, Е.А. Константинова, Т. Дитрих // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, вып. 5. – С. 613–619.
63. Тыныштыкбаев, К.Б. Морфология пористого кремния при длительном анодном травлении в электролите с внутренним источником тока [Текст] / К.Б. Тыныштыкбаев, Ю.А. Рябикин, С.Ж. Токмолдин [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36, вып. 11. – С. 104–110.
64. Ушаков, В.В. Радиационная стойкость пористого кремния [Текст] / В.В. Ушаков, В.А. Дравин, Н.Н. Мельник [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 9. – С. 1126–1129.
65. Федоренко, Л.Л. Релаксационные спектры фотолюминесценции пористого кремния, полученного химическим травлением лазерно-модифицированного кремния [Текст] / Л.Л. Федоренко, А.Д. Сардарлы, Э.Б. Каганович [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, № 1. – С. 6–10.
66. Филиппов, В.В. Спектры фотолюминесценции и фотовозбуждения пористого кремния, подвергнутого анодному окислению и травлению [Текст] / В.В. Филиппов, В.П. Бондаренко, П.П. Першукевич // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 9. – С. 1135–1141.
67. Форш, П.А. Динамическая электропроводность анизотропно наноструктурированного кремния [Текст] / П.А. Форш, Л.А. Осминкина, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, вып. 4. – С. 476–481.
68. Форш, П.А. Особенности электрического транспорта в анизотропно наноструктурированном кремнии [Текст] / П.А. Форш, Л.А. Осминкина, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38, вып. 5. – С. 626–629.
69. Шатковский, Е. Фотолюминесценция в пористом кремнии при интенсивном лазерном возбуждении [Текст] / Е. Шатковский, Я. Верцинский // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 5. – С. 593–596.
70. Шевченко, О.Ю. Оптические свойства нанопористого кремния, пассивированного железом [Текст] / О.Ю. Шевченко, Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, вып. 5. – С. 669–673.
71. Шелонин, Е.А. Влияние термических отжигов и химических воздействий на фотолюминесценцию пористого кремния [Текст] / Е.А. Шелонин, М.В. Найденова, А.М. Хорт [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, вып. 4. – С. 494–496.
72. Algun, G. An Investigation of Electrical Properties of Porous Silicon [Text] / G. Algun, M.C. Arikan // Tr. J. of Physics. – 1999. – № 23. – P. 789–797.

73. Badawy, W.A. Porous Silicon Modified Photovoltaic Junctions an Approach to High-Efficiency Solar Cells and Environmentally Safe Energy Conversion [Text] // ISESCO Science and Technology Vision. – 2007. – Vol. 3, № 3. – P. 43–48.

74. Baratto, C. Multiparametric Porous Silicon Sensors [Text] / C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Gaburro // Sensors. – 2002. – № 2. – P. 121–126.

75. Burstein, L. Surface photovoltage spectroscopy of porous silicon [Text] / L. Burstein, Y. Shapira, J. Partee // Physical Review B. – 1997. – Vol. 55, № 4. – P. 1930–1933.

76. Chaoui, R. Screen-printed solar cells with simultaneous formation of porous silicon selective emitter and antireflection coating [Text] / R. Chaoui, A. Messaoud // Desalination. – 2007. – № 209. – P. 118–121.

77. Chourou, M.L. Metal-assisted etching of p-type silicon under anodic polarization in HF solution with and without H₂O₂ [Text] / M.L. Chourou, K. Fukami, T. Sakka // Electrochimica Acta. – 2010. – № 55. – P. 903–912.

78. Degans, H. Plasma texturing and porous Si mirrors boost thin-film Si solar efficiency [Text] / H. Degans, I. Kuzma, G. Beaucarne, J. Poortmans // Photovoltaics International journal. – 2008. – August. – P. 83–85.

79. Dubey, R.S. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Porous Silicon Layer for Solar Cells Applications [Text] / R.S. Dubey, D.K. Gautam // Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials. – 2009. – Vol. 1. – P. 8–14.

80. Feldrapp, K. Thin-film (25,5 µm) solar cells from layer transfer using porous silicon with 32.7 mA/cm² short circuit current density [Text] / K. Feldrapp, R. Horbelt, R. Auer, R. Brendel // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2002. – № 9. – P. 217–221.

81. Kim, H.J. Progress in thin film free-standing monocrystalline silicon solar cells [Text] / H.J. Kim, V. Depauw, G. Agostinelli // Thin Solid Films. – 2006. – № 511. – P. 411–414.

82. Lipinski, M. Influence of porous silicon on parameters of silicon solar cells [Text] / M. Lipinski, P. Panek, E. Bielanska, J. Weglowska, H. Czternastek // Optoelectronics review. – 2000. – № 8(4). – P. 418–420.

83. Panes, P. Porous silicon layer as antireflection coating in solar cells [Text] / P. Panes, M. Lipinski, H. Czternastek // Optoelectronics review. – 2000. – № 8(1). – P. 57–59.

84. Remache, L. Design of porous silicon PECVD SiO_x antireflection coatings for silicon solar cells / L. Remache, A. Mahdjoub, E. Fourmond [Text] // International Conference on Renewable Energies and Power Quality. – Granada (Spain), 2010. – P. 312–317.

85. Zhao, Y. The effect of Al and B on the luminescent property of porous silicon [Text] / Y. Zhao, L. Zhiyong, L. Wang, J. Min, W. Shia, X. Lu // Applied Physics. – 2010. – № 10. – P. 930–933.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Глава 1. Технология изготовления пористого кремния и его структурные свойства.....	4
Глава 2. Фотолюминесценция пористого кремния.....	31
Глава 3. Электрофизические свойства пористого кремния.....	61
Глава 4. Применение пористого кремния.....	98
4.1. Светоизлучающие диоды на основе пористого кремния.....	98
4.2. Фотоэлектрические преобразователи для солнечной энергетики	106
4.3. Приборы СВЧ-диапазона	112
4.4. Химические датчики на основе пористого кремния	114
Заключение	115
Список использованной литературы.....	116

Научное издание

Трегулов Вадим Викторович

ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ:
ТЕХНОЛОГИЯ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Монография

Редактор *И.Б. Карпова*
Технический редактор *С.В. Воронова*

Подписано в печать 17.05.11. Поз. № 015. Бумага офсетная. Формат 60x84 ¹/₁₆.
Гарнитура Times New Roman. Печать трафаретная.
Усл. печ. л. 7,21. Уч.-изд. л. 9,3. Тираж 200 экз. Заказ №

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина»
390000, г. Рязань, ул. Свободы, 46

Редакционно-издательский центр РГУ имени С.А. Есенина
390023, г. Рязань, ул. Урицкого, 22