

УДК 621.315

## ВЛАСТИВОСТІ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ З ПОРУВАТИМ КРЕМНІЄМ

*C. L. Хрипко*

Класичний приватний університет  
вул. Жуковського, 70-б, 69002, Запоріжжя, Україна  
<http://www.zhu.edu.ua>

### Анотація

#### ВЛАСТИВОСТІ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ З ПОРУВАТИМ КРЕМНІЄМ

*C. L. Хрипко*

Досліджувались вольт-амперні та люмінесцентні характеристики світловипромінювальних структур Al/ $n^+$ -Si/ПК/моно-Si з тонкими та товстими шарами поруватого кремнію, одержаного за методикою електрохімічного травлення. Виявлено, що в таких структурах мають місце більш приємні умови для перенесення носіїв заряду в порівнянні з структурами Al/ПК/моно-Si.

**Ключові слова:** поруватий кремній, інжекція, електролюмінесценція, вольт-амперна характеристика

### Abstract

#### PROPERTIES OF POROUS SILICON LIGHT-EMITTING STRUCTURE

*S. L. Khrapko*

A study has been made of current-voltage and luminescence characteristics light-emitting Al/ $n^+$ -Si/porSi/mono-Si structures with thin and thick porous silicon layers obtained by electrochemical etching. It was established that these structures had greatly improve injection carriers with respect to Al/PS/mono-Si structures.

**Key words:** porous silicon, injection, electroluminescence, current-voltage characteristics

### Аннотация

#### СВОЙСТВА СВЕТОИЗЛУЧАЮЩЕЙ СТРУКТУРЫ С ПОРИСТЫМ КРЕМНИЕМ

*C. L. Хрипко*

Исследовались вольтамперные и люминесцентные характеристики светоизлучающих структур Al/ $n^+$ -Si/ПК/моно-Si с тонкими и толстыми слоями пористого кремния, полученного методом электрохимического травления. Установлено, что в таких структурах имеются более благоприятные условия для транспорта носителей заряда по сравнению с структурами Al/ПК/моно-Si.

**Ключевые слова:** пористый кремний, инжекция, электролюминесценция, вольтамперная характеристика

## Вступ

Поруватий кремній (ПК), після відкриття Кенхемом [1, 2] можливості випромінювання видимого світла при кімнатній температурі, став предметом численних досліджень внаслідок великого потенціалу у застосуванні в оптоелектроніці [3, 4]. Змінювання енергетичної зонної структури кремнію при зменшенні розмірів до нанометрового діапазону внаслідок дії квантово-розмірного ефекту веде до появи ефективної фотолюмінесценції та електролюмінесценції [5-7]. Продовжується вивчення властивостей приладових світловипромінюючих структур на основі наноструктурованого кремнію, в тому числі поруватого [8-10]. Незважаючи на значний об'єм досліджень з вивчення різних властивостей ПК, ще існують проблеми, які необхідно вирішити на шляху використання ПК, як люмінесцентного матеріалу у виробництві світловипромінювальних приладів. Максимальний отриманий зовнішній квантовий вихід фотолюмінесценції зразків ПК становить близько 10%. Проте ефективність електролюмінесценції на декілька порядків нижча [11], а для практичного застосування в оптоелектроніці цього замало. Важливою проблемою залишається стабільність світловипромінювальних діодів, яка обмежується стабільністю люмінесценції з ПК; механічними та термічними властивостями ПК; конструкцією приладу, яка повинна сприяти підвищенню коефіцієнту інжекції носіїв заряду. Метою роботи є дослідження вольт-амперних та люмінесцентних характеристик світловипромінювальної структури на ПК з  $n^+$ -емітерами.

**Мета роботи** полягає в дослідженні властивостей світловипромінювальної структури з різною товщиною поруватого кремнію.

## Методика експерименту

Для проведення досліджень були використані пластини монокристалічного кремнію, вирощеного за методом Чохральського,  $p$ -типу провідності, леговані бором з питомим опором  $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , діаметром 75 мм, товщиною 380 мкм, з кристалографічною орієнтацією поверхні (100). Хімічна обробка пластин виконувалась в перекисно-кислотній ( $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2: \text{H}_2\text{O}=1:1:5$ ) та перекисно-аміачній ( $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$ ) сумішах. Потім пластини від-

мивались в деіонізованій воді та сушились в центрифузі. Термічне оксидування кремнію відбувалось в атмосфері сухий-вологий-сухий кисень за допомогою дифузійної системи СД.ОМ-3/100-003 для отримання плівки  $\text{SiO}_2$  товщиною 0,6 мкм. Створення емітерних ділянок довжиною 1,1 см, завширшки 5,5 мкм, просторово розподілених на відстані 30 мкм відбувалось на лінії фотолітографії “Лада-125”. Іонна імплантация миш'яку здійснювалась в установці для іонної імплантациї УЛИ.П-200 з енергією 160 кеВ та дозою  $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Після іонної імплантациї відбувався термічний відпал при температурі  $1000^\circ\text{C}$  для створення  $p-n$  переходу на глибині від 0,4 до 30 км. Поверхневий опір  $n^+$ -шару становив 30 Ом/кв. Після хімічної обробки та сушіння тильна поверхня підлягала імплантациї бору з енергією 150 кеВ та дозою  $10^{15} \text{ см}^{-2}$  і наступному відпалу при температурі  $1000^\circ\text{C}$ . Металеве суцільне покриття на тильному боці пластин утворювалось за допомогою магнетронного напилення алюмінієвої плівки на системі розпилення “Оратория-2М” за тиском  $7 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$  з наступним відпалом при температурі  $550^\circ\text{C}$  протягом 15 хвилин. Підготовлені таким чином пластиини, розрізались на прямокутні зразки площею  $1,2 \times 1,2 \text{ см}^2$ , частина з яких (експериментальні зразки), розташувались в спеціальному тримачу на дні електролітичної ванни, де забезпечувався надійний захист металізації та притискового контакту від електроліту. Електролітичне анодування відбувалось у відсутності освітлення в спеціальному пристрої, схема якого приведена на (рис.1). В експериментах використовувались 20% фтористоводнева кислота, деіонізована вода та 96% етиловий спирт. Наявність спирту в складі електроліту в деякій мірі сприяє усуненню молекул водню, що утворюються на поверхні ПК під час анодування. Як катод було використано платиновий дріт діаметром 0,3 мм. Тривалість анодування становила від 20 хвилин, а густина струму від  $20 \text{ mA/cm}^2$ . Однорідність шару поруватого кремнію забезпечувалась відповідною формою та розташуванням електроду, а також інтенсивним перемішуванням електроліту. Після проведення анодування експериментальні та звичайні (без анодування) зразки промивались у спирті та підлягали вакуумуванню. Металеві контакти круглої форми діаметром 1,3 мм та товщиною 0,6 мкм утворювались на фронтальному боці крізь маску за допомогою

магнетронного напилення алюмінію та наступного відпалу. Контактні выводи до алюмінію з обох боків зразків приварювались на установці ультразвукової сварки УСЗ.П-01.

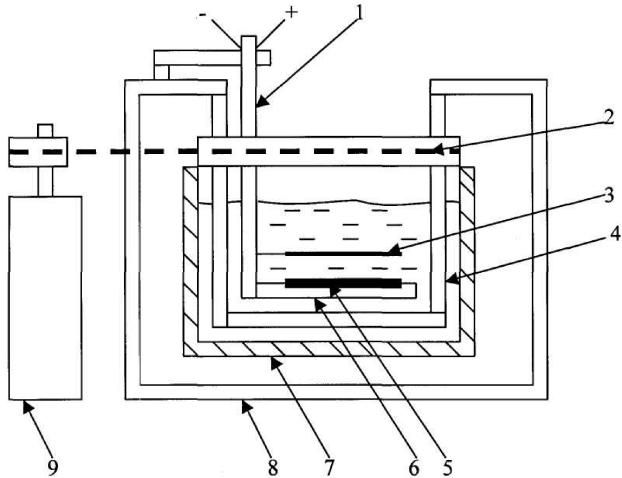


Рис. 1. Схема пристрою для електрохімічного травлення кремнію: 1-стержень, 2-пас, 3-Pt дріт, 4-оберточа електролітична ванна, 5-зразок кремнію, 6-утримувач, 7-термостат, 8-каркас, 9-електродвигун

Поруватість шарів ПК визначалась за виразом [12]:

$$\Pi = \frac{\rho_M - \rho_P}{\rho_M} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де  $\rho_M = 2,33 \text{ г}/\text{см}^3$  та  $\rho_P$  — щільність монокристалічного кремнію та ПК, відповідно;

$$\rho_P = \rho_M \left(1 - \frac{d_P}{d_C} \cdot \frac{m_1 - m_2}{m_1}\right), \quad (2)$$

де  $m_1$  та  $m_2$  — маса пластини до та після анондування, відповідно;  $d_P$  — товщина пластини;  $d_C$  — товщина шару ПК. Поруватість шарів поруватого кремнію становила 45-75%, а щільність 1,6-1,9 г/см<sup>3</sup>. Вимірювання зміни ваги пластин здійснювали на терезах ВЛА-200. Товщина шарів ПК вимірювалась за допомогою косого шліфу під кутом 5° і складала від 2 до 35 мкм. Структура поверхні досліджувалась за допомогою атомно-силового мікроскопу Nanoscope 3 у “tapping” моді (амплітудному й фазовому режимах) (рис.2). Методика базувалась на виявленні взаємодії між поверхнею зразка та тонкого вістря з діаметром близько 10 нм, виготовленого з вольфраму.

Розміри нанокристалітів кремнію за даними вимірювання спектрів комбінаційного розсіяння світла становили від 2,5-5 нм [13].

Статичні вольт-амперні характеристики ви-

мірювались в умовах відсутності освітлення за методикою, яка викладена в роботі [14].

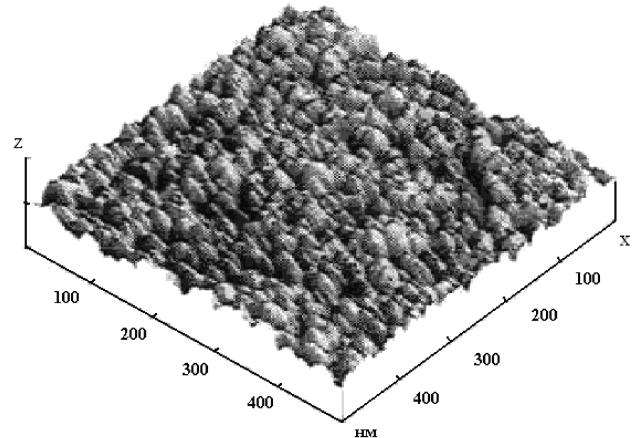


Рис. 2. Морфологія поверхні зразка поруватого P-кремнію, виготовленого в електроліті з 20 % HF ( $x = 100 \text{ нм}/\text{дел}$ ;  $z = 15 \text{ нм}/\text{дел}$ )

## Результати та обговорення

На рис.3 наведені вольт-амперні характеристики зразків з товщиною ПК 35 мкм. Позитивне зміщення було прикладено до тильного боку. Можна бачити, що вольт-амперна характеристика звичайних зразків (рис.3, 2) має майже симетричний вигляд та розташована на ділянці невеликих значень струмів ( $10^{-7} \text{ А} — 7 \cdot 10^{-6} \text{ А}$ ).

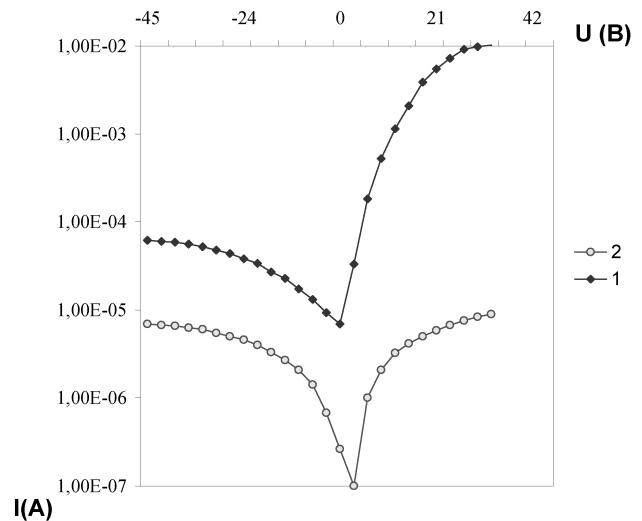


Рис. 3. Вольт-амперні характеристики експериментального (1) та звичайного (2) зразків

Експериментальні зразки мають вищий за величиною коефіцієнт інжекції. Головна доля струму інжектується крізь перехід  $n^+ — PK$  не-зважаючи на наявність значної площини контакту

метал–ПК. Форма вольт-амперних характеристик експериментальних зразків не залежить від товщини ПК. Величина струму збільшувалась у експериментальних зразках з меншою товщиною ПК, тому спектри люмінесценції вимірювали на зразках з товщиною ПК від 2 мкм до 4,5 мкм. Електролюмінісценція спостерігалась на звичайних та експериментальних зразках неозброєним оком у темряві. Значення поданих струмів при цьому для звичайних зразків буливищими принаймні у три рази. Спектри електролюмінісценції та фотолюмінісценції, що вимірювались на всіх експериментальних зразках, мали майже однакові форми та на них спостерігався короткохвильовий зсув піків електролюмінісценції (рис.4). Це може бути підтвердженням того, що випромінювання є наслідком рекомбінації носіїв у ПК.

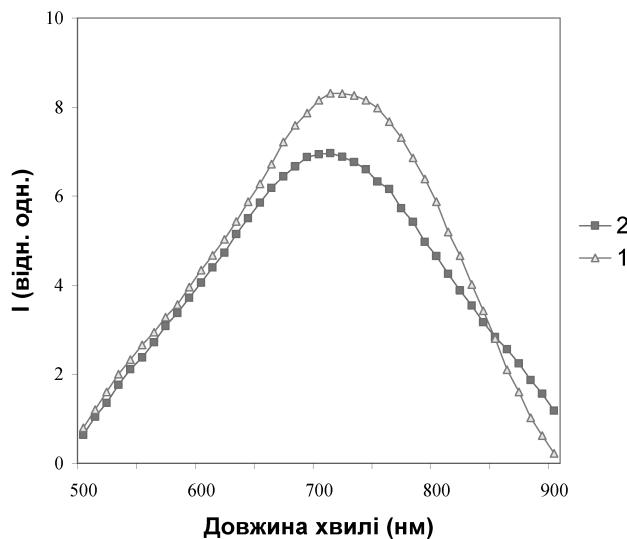


Рис. 4. Спектри електролюмінісценції (1) та фотолюмінісценції (2) світловипромінювальної експериментальної структури

Наявність смуг з  $n^+$ – шарами сприяє підвищенню зовнішньої квантової ефективності. Електролюмінісценція стає видною за густину струму, яка близька до  $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ . На звичайних зразках випромінювання має форму кругу. На експериментальних зразках випромінювання розповсюджується від всієї імплантованої ділянки, але значна кількість світлових плям розташована на периферії імплантованої ділянки. Для пояснення результатів скористуємося енергетичною зонною діаграмою для звичайної структури, яка наведена в роботі [14]. У попередніх роботах не було виявлено залежності параметрів бар'єру Шотткі метал–ПК від типу ме-

талу, що пов’язано з закріпленим рівнем Фермі внаслідок великої кількості поверхневих електронних станів. Це дозволяє нехтувати вигином зон ПК на межі метал–ПК, а також розглядати контакт Al–ПК як омічний. Електрони інжектуються з металу на центри захоплення у забороненої зоні ПК. Далі електрони одержують енергію для руху до станів у зоні провідності. Наслідком цього є симетричність ВАХ (рис.3, крива 2) та струм (близько  $0,65 \text{ A}$ ) при появі видної електролюмінісценції. В експериментальних зразках перехід  $n^+–\text{Si} – \text{ПК}$  працює як звичайний гетеропереход, тобто електрони інжектуються безпосередньо у зону провідності. Це можливо тому, що межа  $n^+–\text{Si} – \text{ПК}$  має меншу кількість дефектних центрів ніж межа Al–ПК. Збільшена ефективність інжекції (рис.3, крива 1) може бути пояснена кращими здатностями переносу станами у зоні провідності. Цією моделлю можна пояснити підвищення квантової ефективності на експериментальних зразках, припускаючи, що електрони інжектуються на ці стани, звідки вони випромінюють рекомбінують. Відносно стабільності та тривалості електролюмінісценції можна сказати наступне: виготовлені світловипромінювальні діоди працювали стабільно у нормальних умовах протягом трьох тижнів без суттєвої зміни стану в бік зменшення. Після накоплення статистичних даних автори планують їх опублікувати.

## Висновки

В роботі досліджені вольт-амперні та спектральні характеристики світловипромінювальних структур  $\text{Al}/n^+–\text{Si}/\text{ПК}/\text{моно}-\text{Si}$ , в яких на відміну від відомих звичайних структур метал–ПК отримані кращі електролюмінісценційні властивості. Запропоновано попереднє пояснення результатів досліджень через зменшення концентрації дефектних центрів.

## Література

1. Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // Appl. Phys. Lett. — 1990. — Vol.57. — №10. P.1046-1048.
2. Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J. The structural and luminescence properties of porous silicon // Appl. Phys. Lett. — 1997. — Vol.82. — №3. — P.909-965.

3. Bondarenko V.P., Yakovtseva V.A. Optoelectronic applications of porous silicon // In: Properties of porous silicon (ed by Canham L.). INSPEC, — London. — 1997. — P.356-363.
4. Лазарук С.К., Лешок А.А., Лабунов В.А., Борисенко В.Е. Эффективность лавинных светодиодов на основе пористого кремния // ФТП. — 2005. — Т.39. — №1. — С.149-152.
5. Makara V.A., Melnichenko M.M., Svezhentsova K.V., Khomenkova L.Y., Shmyryeva O.M. Structure and luminescence study of nanoporous silicon layers with high internal surface // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. — 2003. — V.6. — №4. — P.492-495.
6. Бондарев В.Н., Пихица П.В., Зеленин С.В. Флуктуационная теория фотолюминесценции пористого кремния // ФТТ. — 2004. — Т.46. — №3. — С.520-525.
7. Берашевич Ю.А., Лазарук С.К., Борисенко В.Е. Электролюминесценция в пористом кремни при обратном смещении барьера Шоттки // ФТП. — 2006. — Т.40. — №2. — С.240-245.
8. Zhang F.L., Hao H., Hou X.Y., Shi G., Huang D.M., Wang Xun Improvement of electroluminescence properties of light-emitting porous silicon // Semiconductor Science and Technology. — 1993. — V.8. — №11. — P.2015-2017.
9. Dumas P., Gu M., Syrykh C., Gimzewsky J.K., Makarenko I., Halimaoui A., Salvan F. Direct observation of individual nanometer-sized light-emitting structures on porous silicon surfaces // Europhys Letters. — 1993. — V.23. — №3. — P.197-202.
10. Meyer C., Lorenz H., Karrai K. Electroluminescence from a current-emitting nanostructured silicon device // Superlattices and Microstructures. — 2003. — V.33. — P.339-346.
11. Lalic N., Linnros J. Porous silicon diodes operated near the electroluminescence threshold // Thin Solid Films. — V.297. — №1-2. — P.277-280.
12. Хрипко С.Л. Властивості шарів поруватого кремнію та епітаксіальних шарів на його поверхні // Вісник Сумського державного університету. Серія: Фізика, математика, механіка. — 2007. — №1. — С.157-162.
13. Хрипко С.Л. Комбінаційне розсіювання світла в поруватому кремнії на пластинах р-типу // Ученые записки Национального Таврического университета им. В.И. Вернадского. Серия "Физика". Том 20(59). — 2007. — №1. — С.147-155.
14. Каганович Э.Б., Манойлов Э.Г., Свечников С. В. Фоточувствительные структуры на пористом кремнии // ФТП. — 1999. — Т.33. — №3. — С.327-331.