

# НЕОБЫЧНЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

П. К. КАШКАРОВ

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

## UNUSUAL PROPERTIES OF POROUS SILICON

P. K. KASHKAROV

*Unusual properties of porous silicon layers grown on the substrate of single crystal Si in an electrochemical process are discussed. Special attention is paid to the five order magnitude increase in photoluminescence quantum effectiveness in this material in comparison with the substrate. The observed effect is caused both by a quantum confinement in silicon skeleton structures and a passivation of most defects on the surface of these structures. Attempts at construction of light emission devices based on porous silicon are considered.*

*Обсуждаются удивительные свойства слоев пористого кремния, сформированных на подложках из монокристалла Si в электрохимическом процессе. Особое внимание уделяется росту на пять порядков величины квантового выхода фотолюминесценции в таком материале по сравнению с исходной подложкой. Наблюдаемый эффект связан с проявлением квантового размерного ограничения в структурах кремниевого скелета и с пассивацией подавляющего числа дефектов на поверхности этих структур. Рассмотрены попытки создания светоизлучающих устройств видимого диапазона с использованием пористого кремния.*

[www.issep.rssi.ru](http://www.issep.rssi.ru)

## ВВЕДЕНИЕ

Химический элемент кремний Si второй после кислорода по распространенности на Земле. Его содержание в земной коре оценивается в 27,6 мас. %. Важнейшее достоинство кремния заключается в том, что во многих его разновидностях – монокристаллической, поликристаллической или аморфной – проявляются его полупроводниковые свойства. В настоящее время монокристаллический кремний (с-Si) представляет собой основной материал микроэлектронной технологии. На базе с-Si выпускаются разнообразные полупроводниковые приборы от дискретных диодов и транзисторов до сверхсложных интегральных схем и процессоров.

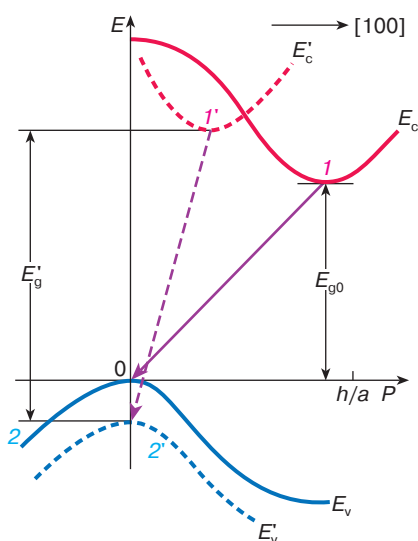
Кроме того, широко используется высокая фоточувствительность кремния (изменение электропроводности при освещении), что позволяет преобразовывать световую энергию в электрическую. Этот эффект находит применение в кремниевых фотоприемниках и солнечных батареях. Однако обратный процесс, то есть достаточно эффективное преобразование электрической энергии в видимый свет, в кремниевых устройствах осуществить пока не удастся. Последнее связано с особенностями электронных свойств кремния.

Поясним это на основе энергетической диаграммы, то есть зависимости энергии электрона в кристалле от его квазиимпульса [1]. Для с-Si указанная зависимость хорошо известна и представлена на рис. 1. В полупроводниках ветви разрешенных состояний – зона проводимости  $E_c(P)$  и валентная зона  $E_v(P)$  – разделены запрещенной зоной  $E_{g0}$  ( $E_{g0} \approx 1,1$  эВ). Излучение квантов света в бездефектном кристалле Si при комнатной температуре происходит при переходах электронов с одной ветви  $E_c(P)$  на уровни ветви  $E_v(P)$ . В невырожденном материале заполненными оказываются состояния у дна зоны проводимости  $E_c$  (точка 1), а вакантными – у потолка валентной зоны  $E_v$  (точка 2) – рис. 1.

При рассматриваемом переходе должны выполняться законы сохранения энергии и квазиимпульса:

$$E_{c1} - E_{v2} = E_{ph},$$

$$\vec{P}_{c1} - \vec{P}_{v2} = \vec{P}_{ph},$$



**Рис. 1.** Зависимости энергии электрона от квазиимпульса для монокристалла кремния  $E_c(P)$ ,  $E_v(P)$  и кремниевой квантовой нити  $E'_c(P)$ ,  $E'_v(P)$

где  $E_{ph}$  и  $\vec{P}_{ph}$  — энергия и квазиимпульс фотона, причем поскольку  $P_{ph} \ll P_{cl}$ , то можно считать  $P_{ph} \approx 0$ .

Кремний является непрямозонным полупроводником, то есть абсолютный минимум с-зоны смещен относительно абсолютного максимума в-зоны по горизонтальной оси. Следовательно, при переходе  $1 \rightarrow 2$  сохранение квазиимпульса невозможно и переход будет запрещенным. Реализовать такой процесс в непрямозонных полупроводниках можно лишь при участии третьей частицы — фонона, что снижает вероятность перехода на два порядка по сравнению со случаем прямозонных материалов (например, GaAs). В итоге квантовая эффективность  $\eta$  фотолюминесценции (ФЛ) — эмиссии света под действием оптического возбуждения — в с-Si при не очень высоких уровнях возбуждения составляет всего  $10^{-4}\%$ . Следовательно, излучается один фотон на миллион поглощенных в Si возбуждающих фотонов, причем ФЛ, как правило, наблюдают при низких температурах ( $T = 4\text{--}80\text{ K}$ ). Энергия излучаемых квантов близка к  $E_{g0}$  и приходится на ближний инфракрасный диапазон.

Электронные свойства кремния можно изменить посредством формирования на его основе наноструктур — пространственно разделенных кремниевых участков с минимальными размерами в несколько нанометров ( $1\text{ нм} = 10^{-9}\text{ м}$ ). В этом случае носители заряда (электроны и дырки) приобретают дополнительную энергию вследствие квантового размерного эффекта. Указанный эффект подробно описан в статьях [1–4], опубликованных в “Соросовском Образовательном Жур-

нале”, и, дабы избежать повторения, рекомендуем читателю познакомиться с этими прекрасными работами. Напомним лишь, что рассматриваемый эффект ведет к увеличению ширины запрещенной зоны наноструктуры ( $E'_g$ ) по сравнению с монокристаллом этого материала ( $E_{g0}$ ), в частности для квантовой ямы

$$E'_g = E_{g0} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_n d^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_p d^2},$$

где  $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}\text{ Дж} \cdot \text{с}$  — постоянная Планка,  $m_n$  и  $m_p$  — эффективные массы электрона и дырки соответственно,  $d$  — ширина ямы.

Важно отметить, что в кремнии при уменьшении размера наноструктуры абсолютный минимум зоны проводимости смещается влево, тем самым уменьшается разность квазиимпульсов в начальном  $1'$  и конечном  $2'$  состояниях (см. рис. 1). Кроме того, для наноструктур становится заметным проявление соотношения неопределенностей Гейзенберга

$$\Delta p_x \cdot \Delta x = \hbar$$

и закон сохранения квазиимпульса уже не является строгим. Эти причины существенно повышают вероятность оптических переходов и обуславливают смещение спектра ФЛ в видимую область.

Обычно технология создания наноструктур в виде так называемых квантовых ям, нитей и точек (тонких слоев, проволоки, мельчайших кристаллов, внедренных в другое вещество) довольно сложна. Кроме того, полученные результаты пока не позволяют говорить о практическом использовании подобных кремниевых структур в светоизлучающих полупроводниковых устройствах. Однако еще в 1956 году А. Улиром (А. Uhlir) был получен так называемый пористый кремний. Этот материал представлял собой монокристалл с-Si, в котором в результате электрохимического травления образовалось огромное количество мельчайших пор. Плотность пор в некоторых образцах была столь большой, что происходило их перекрытие, и непротравленные участки кремния имели вид кораллоподобной системы нитей переменного сечения (рис. 2). Минимальные размеры сечения кремниевых нитей и их изолированных участков (кластеров) в пористом слое составляют, по данным электронной микроскопии, единицы нанометров. Пористый кремний обычно формируется как слой на поверхности пластины с-Si, что очень важно для использования в микроэлектронике.

В конце 1990 года в науке о полупроводниках произошла настоящая сенсация. Доктор Л. Кэнхэм (L. Canham) из Великобритании сообщил о наблюдении эффективной красно-оранжевой ФЛ из пористого кремния при комнатной температуре; величина  $\eta$  составляла

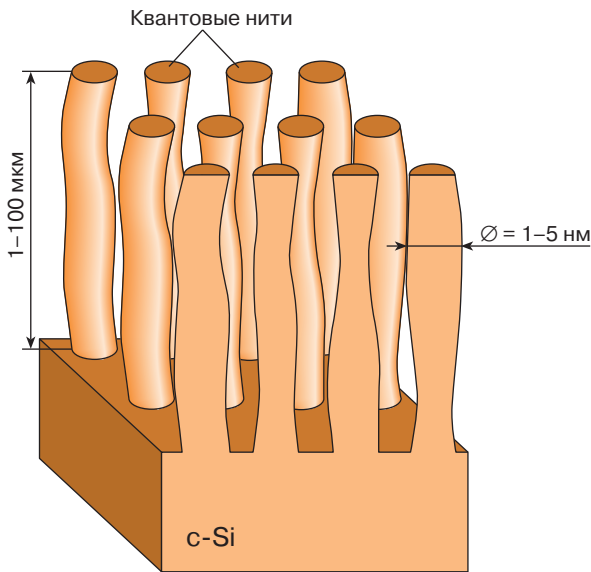


Рис. 2. Квантовые нити пористого кремния

1–10%. Практически одновременно о сходных результатах информировала группа исследователей из Франции. Авторы этих работ прямо связывали наблюдаемую люминесценцию с квантовым размерным эффектом в наноструктурах пористого слоя. Результаты заинтересовали специалистов, и вскоре было получено сообщение о наблюдении электролюминесценции (ЭЛ) в данном материале. При ЭЛ излучение света происходит в результате прохождения электрического тока в полупроводнике, приводящего к возбуждению электронов и дырок с последующей их рекомбинацией. Количество публикаций по проблеме люминесцирующего пористого кремния стало лавинообразно расти и в настоящее время приближается к тысяче статей в ведущих научных журналах. Главным стимулом интенсивного изучения свойств пористого кремния стала перспектива его практического использования для создания кремниевых светоизлучающих устройств. Последнее позволило бы совершить качественный скачок в развитии полупроводниковой технологии.

Рассмотрим подробнее метод получения пористого кремния, его основные свойства, а также предполагаемые механизмы люминесценции и перспективы практического использования данного материала.

### ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И ЕГО ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

В основе стандартного способа формирования пористого кремния лежит процесс электрохимического травления пластин c-Si в растворе на основе плавиковой кислоты HF. При положительном потенциале на крем-

ниевом электроде (аноде) протекают многоступенчатые реакции растворения и восстановления кремния. Вторым электродом (катодом) обычно служит платиновая пластина. При подходящем выборе плотности электрического тока на поверхности c-Si происходит формирование пористого слоя. Относительно деталей механизма порообразования в литературе до сих пор нет единого мнения. Обсуждение предлагаемых моделей этого процесса можно найти в [5].

Установлено, что толщина пленки пористого кремния практически линейно зависит от времени травления и может меняться от долей до сотен микрометров. Структура пористого слоя определяется плотностью тока, концентрацией HF в электролите и характером легирования кремниевой подложки. Так, например, для кремния с электронным типом проводимости (*n*-Si) или сильно легированного дырочного кремния (*p*<sup>+</sup>-Si) поры имеют вид перпендикулярных поверхности каналов диаметром в десятки нанометров с более мелкими боковыми ответвлениями. Для образцов слабо легированного дырочного кремния (*p*-Si) или при освещении *n*-Si формируется структура в виде губки или коралла (см. рис. 2). Размеры пор и непротравленных участков при этом очень малы и составляют всего несколько нанометров.

Многочисленными экспериментами установлено, что в пористом кремнии в основном сохраняется порядок расположения атомов, унаследованный от кремниевой подложки. Непосредственно после получения поверхность кремниевого скелета образцов пористого кремния покрыта адсорбированным в различных формах водородом. Выдержка на воздухе, особенно сопровождающаяся освещением, приводит к значительному окислению материала.

С электрической точки зрения материал с пористостью более 50% полностью обеднен носителями заряда и характеризуется удельным сопротивлением более  $10^7$  Ом · см при значении этого параметра у подложки 1–10 Ом · см. Убедительное объяснение такой трансформации полупроводника практически в диэлектрик в литературе к настоящему времени отсутствует. Выдвигаются различные гипотезы, в том числе о селективном вымывании легирующих примесей при электрохимическом процессе или о проявлении квантоворазмерного эффекта в увеличении энергии ионизации примесных центров.

Теплопроводность высокопористого кремния на порядок ниже, чем у монокристалла Si. Это необходимо учитывать в опытах с использованием высокоэнергетического воздействия, например мощных лазерных или электронных пучков. Возникающий при этом сильный нагрев образца может существенно повлиять на его свойства.

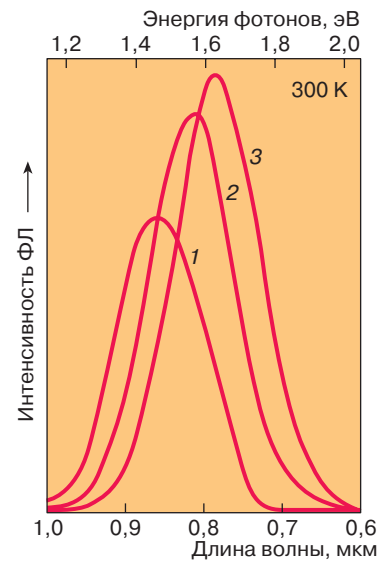
Оптические свойства пористого кремния также существенно отличаются от таковых для объемного материала. В частности, край спектра поглощения пористого слоя, отделенного от подложки, в зависимости от пористости смещен в сторону больших  $h\nu$  относительно  $E_{g0}$  на 100–500 мэВ. Этот результат авторы объясняют с позиций квантоворазмерного эффекта. Так как образцы пористого кремния достаточно неоднородны по сечению квантовых нитей и кластеров, то измеряемый спектр поглощения является усредненным по размеру составляющих кремниевый скелет наноструктур.

### ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Наиболее удивительным свойством пористого кремния является его способность люминесцировать в видимой области спектра. Весьма подробно в литературе изучен случай фотолюминесценции. Для возбуждения ФЛ использовались как непрерывные, так и импульсные лазеры сине-зеленого, фиолетового и ультрафиолетового диапазонов, причем, за исключением специальных экспериментов, энергия квантов излучения лазеров превышала величину  $E_g^*$ . Рассмотрим наиболее существенные и надежные результаты по исследованию ФЛ в пористом кремнии, подтвержденные учеными из различных исследовательских групп. При этом для определенности ограничимся свойствами свежеполученных слоев, поверхность которых, как отмечалось, покрыта водородом.

Уже в первых опытах выяснилось, что эффективно люминесцируют образцы пористого кремния, в которых пористость превышает 50%. Определенные представления об электронных процессах, обуславливающих явление люминесценции, можно получить из анализа зависимости интенсивности ФЛ  $I$  от длины волны этого излучения  $\lambda$ , то есть из спектра ФЛ  $I(\lambda)$ . Такие спектры приведены на рис. 3. Как правило, спектр  $I(\lambda)$  представляет собой широкую ( $\Delta\lambda \sim 100\text{--}200$  нм) бесструктурную полосу, положение максимума которой  $\lambda_{\text{max}}$  может смещаться от 750 нм (красный свет) до 450 нм (голубой) при изменении режимов электрохимической обработки. Отметим, что данные электронной микроскопии и комбинационного рассеяния света свидетельствуют о наличии корреляции между голубым сдвигом спектра ФЛ и уменьшением сечения наноструктур пористого кремния.

Параметры ФЛ пористого слоя оказались весьма чувствительными к термовакуумным обработкам и изменению свойств среды, в которой находится образец. Так, интенсивность ФЛ падает более чем на порядок, если свежевыращенный образец прогревается в вакууме при 400°C. При этом данные ИК-спектроскопии свидетельствуют об уходе атомов водорода с поверхности пористого кремния, а методом электронного па-



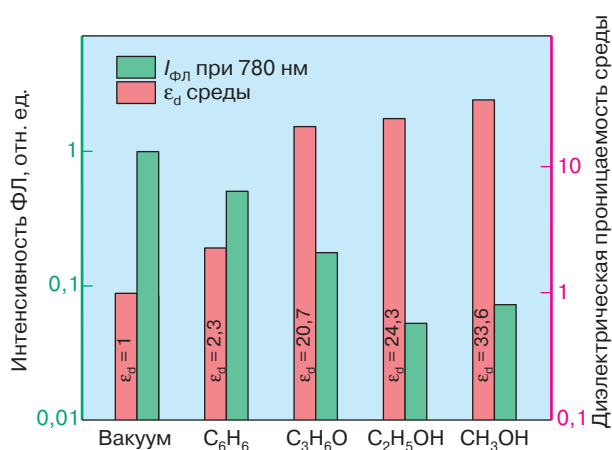
**Рис. 3.** Спектры ФЛ пористого кремния после получения и последующего химического травления в плавиковой кислоте. Время обработки (в часах) 1 (1), 2 (2), 6 (3), при этом пористость возрастает от 70 (кривая 1) до 80% (кривая 3)

рамагнитного резонанса регистрируется появление в пористом кремнии большого числа дефектов, представляющих оборванные связи кремния на поверхности наноструктур.

К заметному (5–10 раз) гашению ФЛ приводит также заполнение пор жидкостями с высоким значением статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_d$  (этанол, метанол и др.). Это хорошо видно из диаграммы на рис. 4.

На основе приведенных экспериментальных данных можно построить количественную модель, позволяющую объяснить высокую эффективность ФЛ в свежевыращенном пористого кремния и влияние различных воздействий на ее параметры [6]. Предполагается, что излучение формируется в наноструктурах (нитях и кластерах) кремния, электронный спектр которых модифицирован за счет квантоворазмерного эффекта. В пользу этого свидетельствует смещение края поглощения и спектра ФЛ в видимую область, а также голубой сдвиг  $\lambda_{\text{max}}$  при уменьшении размеров наноструктур (см. рис. 3). В пористом кремнии имеется определенное распределение нитей и кластеров по сечению, так что полоса ФЛ образуется из вкладов кристаллитов различных размеров. Для объяснения наблюдаемой ширины указанной полосы достаточно допустить отклонение сечений наноструктур от среднего значения в пределах 20%.





**Рис. 4.** Интенсивность ФЛ образца пористого кремния, поры которого заполнены диэлектрическими жидкостями (зеленые столбики), значения  $\epsilon_d$  для этих жидкостей (красные столбики)

Фотовозбужденные носители заряда могут аннигилировать не только с испусканием фотона, но и безызлучательно. При этом выделяющаяся энергия идет на нагрев наноструктуры. Антикорреляция интенсивности ФЛ и концентрации дефектов типа оборванных связей (эксперименты по термовакуумной обработке) указывает на то, что именно эти дефекты являются наиболее вероятными центрами гашения ФЛ в пористом кремнии. Непосредственно после формирования число этих поверхностных дефектов незначительно ( $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$ ). Очевидно, адсорбированный на оборванных связях водород нейтрализует их как центры безызлучательной рекомбинации. Указанная нейтрализация помимо квантового размерного эффекта является основной причиной столь эффективной ФЛ в пористом кремнии.

Проанализируем подробнее, как именно происходит процесс излучения света из пористого кремния. При малой концентрации дефектов в объемном кристалле возможны два механизма: прямая излучательная рекомбинация свободного электрона и дырки или аннигиляция экситона – системы электрона и дырки, связанных кулоновским взаимодействием. Вероятность последнего процесса на порядок выше вероятности зона-зонной рекомбинации. Однако в массивных образцах кремния энергия связи носителей в экситоне  $E_{\text{exc}} = 14 \text{ мэВ}$  и при комнатной температуре ввиду эффективной термической диссоциации весьма малая часть электронно-дырочных пар оказывается связанной. Это наряду с непрямой структурой энергетических зон кремния и объясняет малое значение квантового выхода ФЛ в c-Si.

Если размеры кремниевой нити или кластера составляют десятки и единицы нанометров, энергия свя-

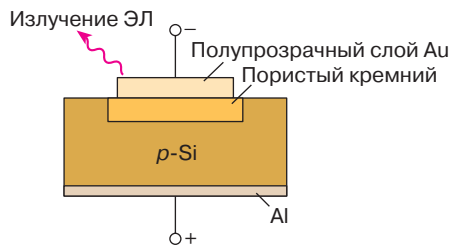
зи  $E_{\text{exc}}$  начинает существенно зависеть от соотношения диэлектрических проницаемостей кремния  $\epsilon_{\text{Si}}$  и окружающей среды  $\epsilon_d$ . На энергию связи экситона оказывает влияние поляризация нити или кластера, что формально можно учесть с помощью так называемых сил изображения (вспомним известную задачу из школьного курса о силе притяжения точечного заряда над проводящей плоскостью). При выполнении условия  $\epsilon_{\text{Si}} \gg \epsilon_d$  (наноструктура в вакууме или воздухе) величина  $E_{\text{exc}}$  может возрасти до 100–200 мэВ и экситонная люминесценция наблюдается при комнатной температуре. Если реализуется соотношение  $\epsilon_d > \epsilon_{\text{Si}}$ , энергия связи в экситоне упадет ниже объемного значения. Именно этим эффектом и объясняется резкое гашение ФЛ при помещении пористого кремния в жидкости с высоким значением  $\epsilon_d$  (см. рис. 4).

Таким образом, в пористом кремнии уже при комнатной температуре фотовозбужденные носители заряда образуют две динамически связанные подсистемы: свободных электронов и дырок и экситонов. Количественно [6] рекомбинационные процессы в этом случае можно описать, предполагая, что свободные носители рекомбинируют безызлучательно на поверхностных дефектах. Эффективность этого канала может быть изменена при термовакуумных обработках. Излучение света происходит при аннигиляции экситона. На величину энергии связи последнего существенно влияют диэлектрические свойства среды, окружающей кремниевую наноструктуру.

### ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ УСТРОЙСТВА

Электролюминесценция в пористом кремнии изучена в меньшей степени, чем фотолюминесценция. В то же время именно с электролюминесценцией связаны наиболее заманчивые перспективы практического использования пористого кремния как материала для создания светоизлучающих устройств (светодиодов, плоских цветных дисплеев). Предполагается, что светодиоды из пористого кремния будут значительно дешевле, чем производимые сейчас на базе полупроводниковых соединений. Электролюминесцентный излучатель из пористого кремния может быть доведен до микронных размеров и совмещен с другими полупроводниковыми элементами на одном кремниевом кристалле. Это позволит осуществлять быстродействующую оптическую обработку информации, то есть сделать следующий шаг в развитии информационных и компьютерных технологий. Однако на пути реализации подобных задач встают проблемы. Укажем на некоторые из них.

Для получения электролюминесценции необходимы прежде всего хорошие электрические контакты, обеспечивающие ввод (инъекцию) носителей заряда в



**Рис. 5.** Схематическое устройство светоизлучающего прибора на основе пористого кремния с полупрозрачным металлическим электродом

пористый кремний. В качестве одного из таких контактов обычно используют полупрозрачные слои металлов, например золота, или прозрачные проводящие оксиды металлов и полимеры. Возможен также жидкий электролитический контакт. Вторым электродом выступает кремниевая подложка, на которой сформирован пористый слой (рис. 5). При пропускании электрического тока между контактами энергия инжектируемых носителей заряда в результате их излучательной рекомбинации в слое пористого кремния переходит в свет. Количественной характеристикой этого процесса служит квантовая эффективность  $\eta_e$ . Величина  $\eta_e$  определяет отношение числа испущенных фотонов к числу электронов, проходящих через возбуждаемую структуру. В твердофазных электролюминесцирующих структурах  $\eta_e = 10^{-4} - 10^{-2} \%$ . Заметно большие значения  $\eta_e = 0,3\%$  получены в системах с жидким контактом, однако их практическое использование сложнее, чем твердотельных элементов.

Полученные в настоящее время значения  $\eta_e$  для ЭЛ в пористом кремнии значительно меньше, чем величина  $\eta$  для ФЛ, составляющая, как уже отмечалось, единицы процентов. Меньшие значения для ЭЛ связаны со сложностью ввода возбужденных носителей в пористую структуру. Поэтому оптимизация электрических характеристик контактов в электролюминесцентных устройствах на основе пористого кремния имеет первостепенное значение. Другой проблемой в использовании ЭЛ пористого кремния является нестабильность его излучательных характеристик.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы познакомились с некоторыми уникальными физическими свойствами пористого кремния. Очевидно, дальнейшее изучение электронных и атомных процессов в этом материале представляет несомненный интерес как с чисто научной, так и с прикладной точек зре-

ния. Это обусловлено возможностью создавать слои с различными размерами наноструктур, легко изменять состав внешнего слоя кремниевого скелета, тем самым модифицируя характер указанных процессов. При исследовании этого материала весьма эффективным оказалось применение целого арсенала современных физических методов: фото- и катодолюминесценции, электронного парамагнитного резонанса, рамановского рассеяния света, электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и многих других. Результаты, полученные этими методами, позволяют построить детальную картину электроники квантовых нитей и точек и использовать разработанные модели для создания элементов наноэлектроники [4], которая, очевидно, будет определять развитие информационных систем XXI века.

По-видимому, найдет практическое применение и такое свойство пористого кремния, как чувствительность его электронных свойств к окружающей среде. Появляется принципиальная возможность создания сенсоров на различные молекулы, причем для считывания данных удобно использовать люминесцентное излучение. Указанные приборы могут быть использованы в экологии, медицине и т.д.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Демиковский В.Я. Квантовые ямы, нити, точки: Что это такое? // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 5. С. 80–86.
2. Шик А.Я. Квантовые нити // Там же. С. 87–92.
3. Белявский В.И. Экситоны в низкоразмерных системах // Там же. С. 93–99.
4. Борисенко В.Е. Наноэлектроника – основа информационных систем XXI века // Там же. С. 100–104.
5. Smith A.L., Collins S.D. // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 71, № 8. P. R1–R22.
6. Кашкаров П.К., Каменев Б.В., Константинова Е.Д. и др. // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168, № 5. С. 577–582.

Рецензент статьи А.С. Сигов

\* \* \*

Павел Константинович Кашкаров, доктор физико-математических наук, зам. декана физического факультета МГУ, зав. кафедрой общей физики и молекулярной электроники физического факультета. Область научных интересов – дефектообразование в полупроводниках при ионном и лазерном воздействиях, электронные процессы в наноструктурах. Автор и соавтор более 150 научных публикаций.