

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ»

УДК 621.382.2:535.376

ЖАГИРО ПАВЕЛ ВИКТОРОВИЧ

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И
ЛАВИННЫХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ СТРУКТУР НА ЕГО ОСНОВЕ

Специальность: 05.27.01 - твердотельная электроника,
радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника,
приборы на квантовых эффектах

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 2001

Работа выполнена в Учреждении образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель:	к.т.н. Лазарук Сергей Константинович Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», НИЛ 4.5
Официальные оппоненты	д.ф.-м.н., профессор Яблонский Геннадий Петрович Институт физики им. Б.И.Степанова НАН Беларуси, лаборатория оптики полупроводников
Опонирующая организация	к.т.н., доцент Смирнов Александр Георгиевич Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», НИЛ 4.7 НПО «Интеграл»

Защита состоится 29 ноября 2001 г. в 14 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.03 в Учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220027, г. Минск, ул. П.Бровки 6, I учебный корпус, ауд. 232, т. 2398989

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Автореферат разослан "25" октября 2001 г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации

С момента открытия процесса формирования пористого кремния в 1956 году, этот материал широко используется в технологии микроэлектронных приборов и датчиков. Новый импульс развитие исследований, связанных с пористым кремнием, получило после обнаружения у него эффективной фотолуминесценции в видимой области.

Результатом этих исследований явилось более тысячи научных работ экспериментального, теоретического и прикладного характера, изготовлены действующие образцы инжекционных и лавинных кремниевых светодиодов. Активно разрабатываются модельные представления, необходимые для лучшего понимания и расчета процессов изготовления и функционирования приборов на основе пористого кремния.

Однако разработанные модели не позволяют предсказывать с практически требуемой точностью размер и плотность пор на подложках p и p^+ -типа, а ведь именно на таких подложках происходит формирование наноразмерных пористых структур. Недостаточно ясны и физико-химические аспекты процесса формирования пористого кремния, не выявлены в полной мере технологические факторы, определяющие его морфологию.

Активно экспериментально исследуемые и обладающие целым рядом технических достоинств обратные смещенные (лавинные) светодиоды на пористом кремнии еще недостаточно теоретически изучены, вследствие чего их разработка ведется методом проб и ошибок.

Экспериментальные исследования светодиодов на пористом кремнии в большинстве случаев указывают лишь на факт свечения и фиксируют его спектр, оставляя невыясненными такие важные для интегральной оптоэлектроники параметры, как максимально достижимая яркость свечения и предельное быстродействие. Практически отсутствуют экспериментальные работы по исследованию принципиально важных для развития кремниевой оптоэлектроники приборов, реализующих оптическую связь с использованием только кремниевых излучателей и приемников.

Ввиду недостаточной изученности как физико-химических основ технологического процесса формирования наноразмерных пористых кремниевых структур, так и механизмов функционирования лавинных светодиодов, формируемых на таких структурах, задача их теоретического и экспериментального исследования является актуальной.

Связь работы с крупными научными программами, темами

Представленная работа связана с заданием 04.05.01 ГНТП «Информатика» «Разработать интегральные светоизлучающие диоды, оптические преобразователи и пассивные фильтры на нанокристаллическом кремнии, легированном эрбием» и НИР «Светоизлучающие диоды на основе кремния для оптических межсоединений», выполняемой совместно БГУИР и УП «Белмикросистемы» (договор № 977037) и финансируемой комиссией Европейского Сообщества по программе «ИНКОКОПЕРНИКУС».

Цель и задачи исследования

Целью настоящей диссертационной работы является выявление закономерностей формирования электролюминесцирующих слоев пористого кремния и разработка на их основе интегральной технологии изготовления лавинных светоизлучающих диодов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие основные задачи:

- построить физико-химическую модель формирования наноразмерных пористых структур анодированием кремния, позволяющую рассчитать плотность и размер пор
- разработать методику неразрушающего контроля плотности и толщины слоев пористого кремния по их оптическим характеристикам
- исследовать механизмы функционирования лавинных светодиодов на кремнии, определяющие их вольт-амперные характеристики, спектр и квантовую эффективность свечения.
- экспериментально исследовать лавинные светодиоды на пористом кремнии при предельно достижимых яркостях свечения экспериментально исследовать оптическую связь с использованием источников и приемников излучения на пористом кремнии

Объект и предмет исследования

Электролюминесцирующие слои пористого кремния.

Гипотеза

Отрицательное поверхностное натяжение кремния, связанное с хемосорбцией водорода при анодировании в растворах HF, является определяющим фактором стабилизации пористой структуры и направленного роста пор

Методология и методы проведенного исследования

Методология разработки технологии изготовления светоизлучающих диодов на пористом кремнии предусматривает следующую последовательность исследования:

- физико-химический анализ порообразования для выбора оптимальных режимов анодирования
- разработка методики контроля формируемых слоев пористого кремния
- теоретический анализ механизма электролюминесценции кремния, включая численное моделирование
- экспериментальное исследование кремниевых оптоэлектронных устройств и разработка моделей их функционирования

Таким образом, методология проводимого исследования охватывает как физико-химические основы технологического процесса, так и его конечную цель – функциональную оптимизацию изготавливаемого устройства.

Научная новизна и значимость полученных результатов

1. Выдвинута концепция отрицательного поверхностного натяжения у пористой кремниевой структуры. Показано, что отрицательное поверхностное натяжение связано с химическим связыванием водорода на поверхности, количественно оценена его величина. Данная концепция позволила объяснить стабильность пористой структуры и рост пор только в направлении дна поры.

2. Предложена схема одноступенчатой химической реакции образования кремнефтористой кислоты на фторированной поверхности кремния. С использованием предложенной схемы получено аналитическое выражение для радиуса пор, показано существование резкой зависимости параметров пористого кремния от условий конвективного переноса.

3. Получено аналитическое выражение для оптических свойств пористого кремния, учитывающее структуру пор. На его основе разработана методика определения плотности и толщины слоев пористого кремния по интерференционному цвету пленки.

4. Экспериментально обнаружено и теоретически исследовано обладающее сравнительно высокой эффективностью излучение видимого света микроостровковыми кремниевыми структурами.

5. Впервые исследованы лавинные светодиоды на пористом кремнии при плотностях тока до 8000 А/см^2 в импульсном режиме.

6. Впервые экспериментально исследована оптоэлектронная пара лавинный светодиод на пористом кремнии - оптический канал - фотодиод на пористом кремнии.

Практическая значимость полученных результатов

1. Получено аналитическое выражение для радиуса пор, показано существование резкой зависимости параметров пористого кремния от условий конвективного переноса, рассчитана критическая плотность тока, ниже которой имеет место резкое увеличение размеров пор и наблюдаемая экспериментально "обратная" зависимость - при уменьшении плотности тока пористость возрастает.

2. Разработана методика определения плотности и толщины слоев пористого кремния по интерференционному цвету пленки. Выявлен ступенчатый характер изменения цвета, что существенно важно при контрольных операциях.

3. Разработана методика определения эффективного уровня легирования слоев пористого кремния по результатам измерения их вольт-амперных характеристик.

4. Впервые экспериментально исследована оптоэлектронная пара лавинный светодиод на пористом кремнии - оптический канал - фотодиод на пористом кремнии. Получен устойчивый и воспроизводимый отклик, измерен коэффициент передачи системы светодиод-фотодиод.

Результаты исследований готовы к использованию при проведении научно-исследовательских, опытно-конструкторских работ и представляют несомненную ценность для Республики Беларусь, имеющей развитую микроэлектронную базу и технологический опыт использования пористого кремния. Результаты п.п. 2-3 использованы в УП «Белмикросистемь».

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Отрицательное поверхностное натяжение кремния, связанное с хемосорбцией водорода при анодировании в растворах HF, является определяющим фактором стабилизации пористой структуры и направленного роста пор
2. Условия массопереноса играют существенную роль в формировании наноразмерной структуры пористого кремния, приводя к почти пропорциональному изменению радиуса пор относительно эффективной толщины диффузионного слоя
3. Толщина (пористость) слоя пористого кремния может быть определена по его интерференционному цвету
4. Эффективность излучения света при лавинном пробое кремниевых структур существенно зависит от их микрогеометрии, увеличиваясь в ряду «плоскость, цилиндр, сфера»

Личный вклад соискателя

Соискатель являлся основным научным исполнителем представленной работы. Изложенные в диссертации теоретические выкладки, научные расчеты и измерения выполнены им самостоятельно. В разработке технологии и изготовлении экспериментальных устройств на пористом кремнии соискатель принимал активное участие.

Лазарук С.К. осуществлял общее руководство проводимым исследованием, являлся основным разработчиком технологического процесса и непосредственно его реализовывал. Совместно с группой профессора Ferrari проводились экспериментальные измерения, обсуждались и готовились к публикации результаты, как правило, представители этой группы представляли результаты на международных конференциях.

Апробация результатов диссертации

Результаты исследований, включенные в диссертацию, докладывались в 17 докладах на 12 международных научных конференциях: Materials Research Society Meeting (San-Francisco-1995, Boston-1996, Massachusetts-1997), Meeting of The Electrochemical Society (Chicago-1995, Montreal-1997, Paris-1997), European Materials Research Society Spring Meeting (Strasbourg-1996 Strasbourg-1998), INSEL '96 (Roma-1996), NANOMEETING-97 (Minsk-1997), Advanced metallization and interconnect systems (San Diego-1997), Innovative Light Emitting Materials (Firenze-1998)

Опубликованность результатов

По теме диссертации опубликовано 12 работ, из них:

- 8 статей в научно-технических журналах на 31 странице в соавторстве;
- 4 статьи в материалах международных конференций на 40 страницах в соавторстве;

кроме того, 17 тезисов докладов в сборниках тезисов международных научных конференций на 17 страницах в соавторстве.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения на 1 с., общей характеристики работы на 6 с., основной части из 6 глав на 80 с., заключения на одной странице и акта использования на одной странице. Общий объем диссертации составляет 99 с., включая 50 иллюстраций на 20 с., одну таблицу на 1 с. и библиографию из 122 наименований на 9 с.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы диссертационной работы и определена цель исследования. Сформулированы научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также основные положения, выносимые на защиту.

В главе 1 анализ практического использования технологии пористого кремния сделан на основе тенденций патентования в США за 1970-1998 гг. Использование указанного методического приема позволило выявить научные направления, ориентированные на реальное использование и коммерческое внедрение. Анализ патентования по годам, тематикам и заявителям позволил выявить основные особенности развития этого научного направления. В области, непосредственно связанной с объектом и предметом исследования – светоизлучающими лавинными кремниевыми диодами и технологией их изготовления, патентный анализ дополнен обзором научной литературы, определены научные задачи, требующие первоочередного решения.

В главе 2 на основе анализа известных данных по растворению кремния определена область технологических режимов, приводящих к образованию пористой структуры. Вывод об отрицательном поверхностном натяжении поверхности поры в процессе ее формирования делается на основе полученных различными научными группами данных о смене знака поверхностного натяжения в слоях пористого кремния (Sugiyama и Nittono, используя ИК-спектроскопию, показали, что растягивающие напряжения, существующие в свежеприготовленной пленке пористого кремния, связаны с Si-H связями поверхностных атомов кремния. После низкотемпературного отжига указанные связи разрушаются при неизменной морфологии пористой структуры, а направление изгиба пластины меняется на противоположное. Группой В.Беклемишева методом Рамановского рассеяния проводились измерения напряжений в решетке пористого кремния, отмеченное изменение знака напряжений в процессе старения образца, по всей видимости, также связано с дегидрогенизацией поверхности пор. Так как после низкотемпературного вакуумного отжига, величина поверхностного натяжения становится близкой к 0,7 Н/м (как у моно-Si), а морфологическая структура остается неизменной, была рассчитана величина поверхностного натяжения свежеприготовленного пористого кремния $= -0,104$ Н/м. Из соотношения объемной и поверхностной энергий, используя термодинамический подход, выявлены условия стабильности и роста пористой структуры – на цилиндрической стенке поры устанавливается равновесный потенциал, а на полусферическом дне, за счет отрицательного поверхностного натяжения, условия растворения облегчены и характеризуются приведенным на рис. 1 отклонением потенциала.

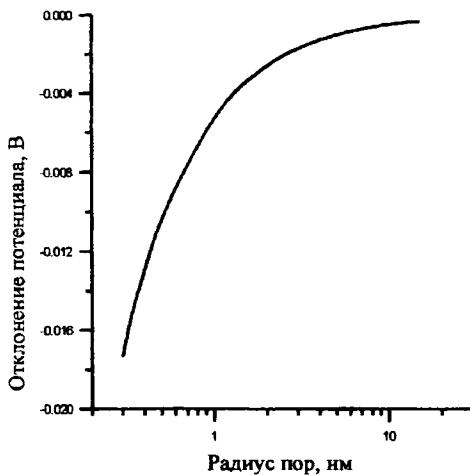


Рис.1. Отклонение потенциала от равновесного в зависимости от радиуса пор

В главе 3 основное внимание уделено кинетике процессов порообразования. В результате анализа известных экспериментальных данных выявлена эмпирическая зависимость пористости кремниевых структур от режима анодирования:

$$\chi = 81 + (13715 \text{ J}^{0.5} / C_{\text{HF}}^2 - 35) [1 + (0.006/R)^{0.5}] \quad (1)$$

где χ - пористость слоя (%),

R - удельное сопротивление подложки ($\text{Ом} \cdot \text{см}$),

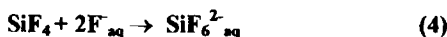
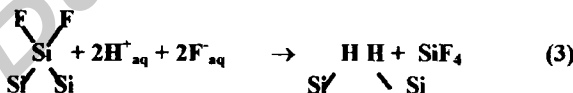
J - плотность тока (интегральная, а не в поре) ($\text{А}/\text{см}^2$),

C_{HF} - концентрация плавиковой кислоты (моль/литр).

Рассмотрены электрохимическая стадия фторирования кремния (2)



и следующие за ней химические реакции растворения кремния и образования кремнефтористой кислоты (3-4), предложенные Lehmann:



В этих реакциях должны принимать участие четыре сольватированных иона фтора и два - водорода. Помимо того, что конечным продуктом реакций является очень сильная (по силе соответствует серной) кремнефтористая кислота, наличие которой

приводит к переводу слабой фтористоводородной кислоты в недиссоциированную форму и резкому снижению концентрации ионов фтора, разрушение сольватных оболочек ионов фтора и водорода требует больших затрат энергии (116 и 265 ккал/г-ион соответственно). Т.е. реакции (3-4) происходят при низких концентрациях реагентов и характеризуются высокой энергией активации и, соответственно, кинетически маловероятны.

В качестве альтернативной химической стадии предлагается одностадийное образование кремнефтористой кислоты на фторированной поверхности кремния, по начальным и конечным продуктам совпадающее с (3-4) и иллюстрируемое рис.2.

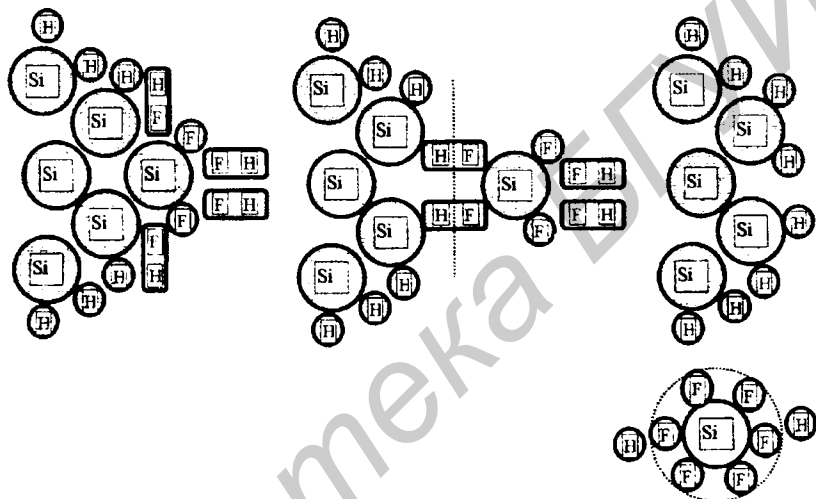


Рис.2. Образование кремнефтористой кислоты из фторированного поверхностного атома кремния

Используя схему реакций (рис.2) и решая систему уравнений, включающую уравнения диссоциации плавиковой и кремнефтористой кислот, электрохимического тока с учетом рассмотренного ранее отклонения потенциала (рис.1), уравнения стационарной диффузии, условия электронейтральности и соотношения (1), позволили получить аналитическое выражение для радиуса пор:

$$r = k \left[J + (J^2 + 1.06 \cdot 10^{-8} F^2 D^2 C_{HF} / \delta^2)^{1/2} \right] \left[1 + (169 J^{0.5} / C_{HF}^2 - 0.43) (1 + (0.006/R)^{0.5}) \right] \delta^2 / D^2 \quad (5)$$

где k - кинетический коэффициент, не зависящий ни от J , ни от C_{HF}

D - коэффициент диффузии

δ - эффективная толщина диффузионного слоя, см

F - число Фарадея.

На рис.3 приведены результаты расчетов:

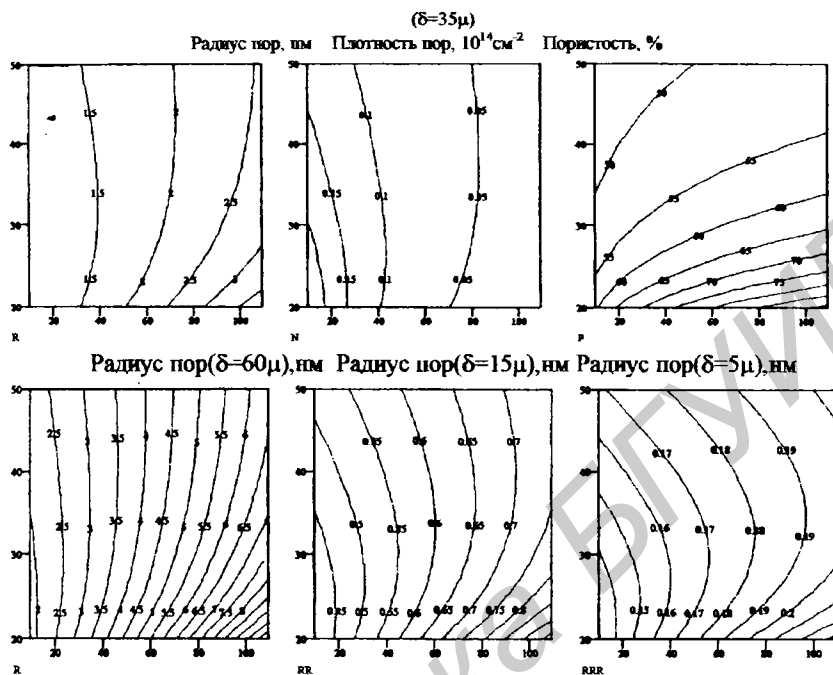


Рис.3. Зависимость основных параметров пористого кремния от плотности тока (на всех графиках отложена по оси абсцисс в мА/см^2) и концентрации шлавиковой кислоты (на всех графиках отложена по оси ординат в весовых процентах) для подложек легированных бором $25\text{ Ом}\cdot\text{см}$

Приведенные на рис.3 зависимости размеров пор при различных эффективных толщинах диффузионного слоя показывают существенное влияние конвективного перемешивания на морфологию пористого кремния, хотя в экспериментальных работах этому аспекту не уделяется должного внимания. В частности, ухудшение воспроизводимости морфологии пористого кремния при малых плотностях тока может быть связано с тем, что при снижении плотности тока уменьшается газовыделение водорода, и когда его транспорт начинает осуществляться диффузией растворенного газа, исчезает перемешивающий эффект пузырьков газа и резко увеличивается эффективная толщина диффузионного слоя. Как видно из рис.3, в этом случае резко увеличиваются размеры пор и должна наблюдаться "обратная" зависимость - при уменьшении плотности тока пористость возрастает. Теоретическая оценка такой граничной плотности тока дает величину 4.3 мА/см^2 , что по порядку величины соответствует экспериментальным значениям.

В главе 4 разработана методика неразрушающего экспресс-контроля толщины и плотности слоев пористого кремния по их интерференционным цветам. Получено аналитическое выражение для оптических свойств пористого кремния, учитывающее структуру пор и дающее лучшее согласие с экспериментальными результатами:

$$n_1 = n \frac{\sqrt{(2\chi + 2)(n_m)^2 + (n_m^4 + n^4)(1 - \chi)}}{(1 + \chi)n^2 + (1 - \chi)n_m^2} \quad (6)$$

где n , n_1 , n_m – соответственно показатели преломления кремния, пористого кремния и заполняющей среды (воздуха для сухих слоев и воды – для измерений в процессе анодирования).

Методика, учитывающая структуру пор и оптическое поглощение в слое, доведена до простых в использовании цветовых диаграмм и расчетных номограмм. Из рис. 4 видно, что при небольших толщинах пленки, оттенки цвета пористого кремния меняются от желтого до сине-пурпурного, а при увеличении толщины изменение оттенков происходит по линии зеленый-красный, причем насыщенность цвета монотонно уменьшается.

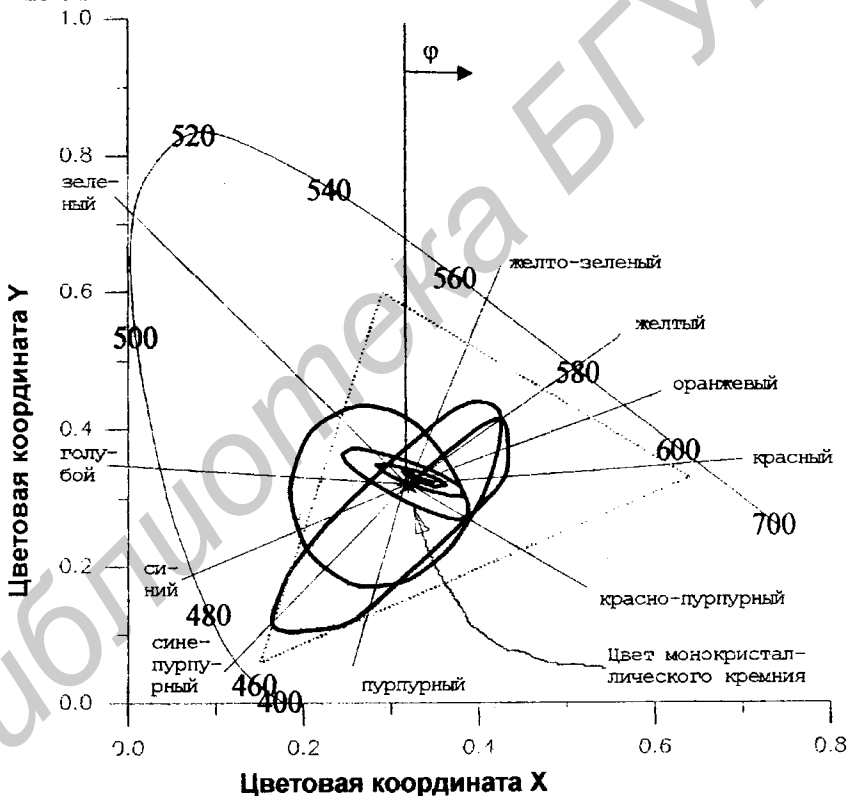


Рис.4. Спектральный локус; линий оттенков; цветовой треугольник ЭЛТ; цвета пленок пористого кремния при пористости 50% и толщине от 0 до 1 м.

На рис.5 изображена зависимость угла спирали от толщины слоя пористого кремния (отсчет угла ϕ производится так, как показано на рис.4).

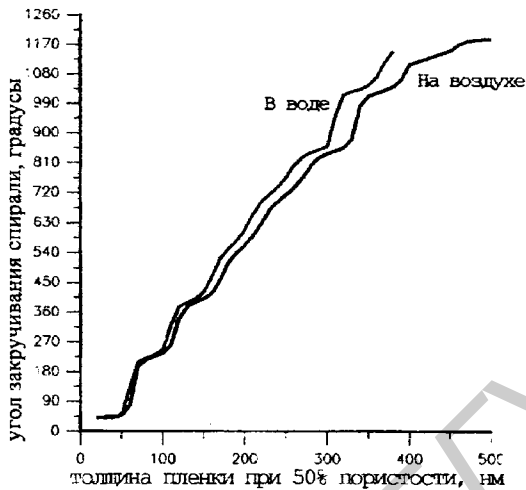


Рис.5. Изменение координаты цвета с толщиной пористого кремния

Эллиптический ход спирали приводит к появлению ступенек на кривой зависимости угла от толщины пленки. Соответственно имеются области (например, 335 нм при 50% пористости), когда даже незначительное изменение толщины-пористости приводит к резкому изменению цвета, и области, где даже значительные изменения не меняют окраску (например, 365 нм при 50% пористости). В среднем же, изменение толщины на 100 нм вызывает изменение угла на 300 градусов. Приведенные на рис.4.3 направления основных цветовых оттенков позволяют локализовать угол с точностью $\pm 20^\circ$, что соответствует точности измерения толщины приблизительно ± 7 нм при пористости 50%. При использовании специального пересчетного графика данная методика распространяется на измерение толщины слоев пористого кремния различной плотности.

Данная методика позволяет при известной толщине пленки (например измеренной при помощи шар-шлифа) определить пористость или при известной пористости (задаваемой режимом анодирования) определить толщину. Путем сравнения интерференционных цветов сухой и мокрой пленки можно определить и толщину и пористость.

В главе 5 исследовано экспериментально обнаруженное сравнительно высокоэффективное излучение видимого света в обратномещенных диодах Шотки на монокристаллическом кремнии при формировании их в виде микроостровковой структуры. Для объяснения наблюдаемого эффекта выдвинуто предположение о достижении на островках напряженностей поля, достаточных для образования газа горячих электронов, излучающего в видимой области. Рассмотренный механизм представляется наиболее вероятным и для лавинных светодиодов на пористом кремнии.

В результате теоретического исследования для различных микротопологий были рассчитаны:

- ◆ пространственное распределение электрического поля в условиях лавинного про-
боя
- ◆ зависимость эффективной температуры электронного газа от локальной напря-
женности электрического поля
- ◆ связь локальных параметров световой эмиссии с локальной температурой элек-
тронного газа
- ◆ результирующие спектр и квантовая эффективность излучения.
Результаты расчетов приведены на рисунках 6-7.

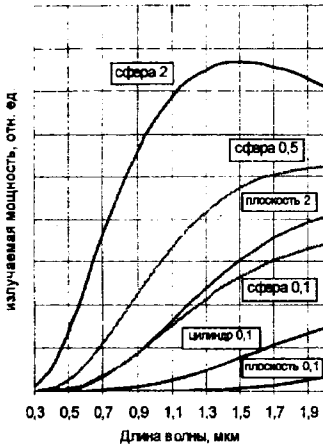


Рис. 6. Результирующие спектры структур с различной топологией и уровнями легирования ($\times 10^{17} \text{ см}^{-3}$)

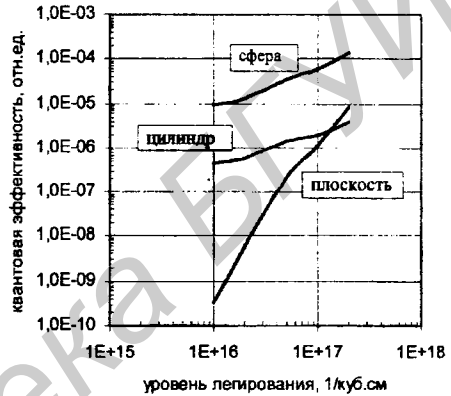


Рис. 7. Результирующие квантовые эффективности структур с различной топологией и уровнями легирования

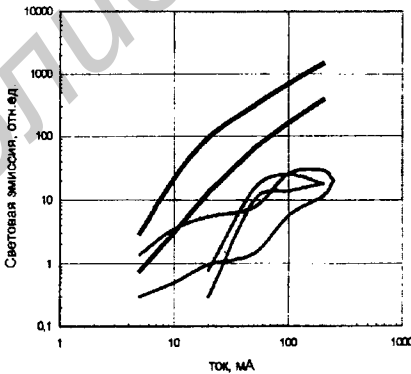


Рис. 8. Ампер-яркостные характеристики кремниевых светодиодов
 — π -Si 1 мкм - сплошной Al, — π -Si 0,5 мкм - сплошной Al
 — n-Si - островковое серебро, — n-Si - островковый Al

Излучение света структурами на монокристаллическом кремнии сопоставимо, хотя и заметно слабее. с излучением образцов на пористом кремнии (см. рис.8). При этом оно очень нестабильно - при высоких плотностях тока деградация наступает спустя всего несколько секунд. По-видимому, эффект деградации связан с малым числом и большим разбросом параметров светоизлучающих центров и их повреждением из-за сверхвысокой концентрации тока.

В главе 6 разработана технология изготовления и проведено исследование изготовленных приборов. При участии автора разрабатывались, изготавливались и исследовались следующие варианты кремниевых светоизлучающих структур:

- Al+Al₂O₃ /π-Si /n-Si
- Al+Al₂O₃ /π-Si /n⁺-Si
- Al+Al₂O₃ /π-Si /n-poli Si
- n⁻-Si
- Al+Al₂O₃ /π-Si /n-Si /сапфир
- Островки Ag /n-Si
- Островки Al+Al₂O₃ /n-Si

Наиболее стабильные результаты (более 1000 часов непрерывной работы при плотности тока 40 А/см² - без признаков деградации) были получены при использовании структур с контактными слоями (алюминий - его анодный оксид). При использовании такого контактного слоя пористый кремний защищен от воздействия кислорода и паров воды слоем либо алюминия, либо его анодного оксида. Наилучшие электролюминесцентные характеристики (внешняя энергетическая эффективность >0.01%, внешняя квантовая эффективность >0,15%, яркость свечения: в непрерывном режиме 10 Вт/см², в импульсном режиме - 200 Вт/см², быстроедействие - единицы наносекунд) получены в образцах с пористым кремнием, формируемым на подложках n - типа в переходном режиме анодирования. Топологический эскиз прибора представлен на рис.9, а основные технологические и контрольные операции, параметры техпроцессов и достигнутые функциональные характеристики - на рис.10).

Рабочей является обратная ветвь вольт-амперной характеристики светодиода. Характерной особенностью этой ветви является увеличенное в 2-3 раза напряжение пробоя по сравнению с диодом Шоттки на монокристаллическом кремнии, что приводит к целому ряду технологических проблем, в частности, пришлось использовать сплошной слой пористого кремния по всей пластине, чтобы избежать паразитного лавинного пробоя при контакте металлизации с кремнием подложки. Для объяснения наблюдаемых характеристик была предложена модель структуры, пористого кремния, полученного в переходном режиме, в виде кремниевых нитей, соединенных скелетом из оксида кремния. Боковые границы отдельных нитей электрически изолированы друг от друга, а сами нити вместе с контактной металлизацией и подложкой представляют собой независимые диоды. Рассмотрение указанной структуры, как макроскопического полупроводникового материала, показало, что плотность пространственного заряда в обедненном слое уменьшается в соответствии с уменьшением плотности пористого кремния, что должно привести к увеличению пробивного напряжения. Но в пористом материале диэлектрическая проницаемость также снижается, что ведет к уменьшению пробивного напряжения, и результирующее пробивное напряжение повышается всего на 5...15%. Если же часть кремниевых нитей, связанных скелетом оксида, оборвана и не может принимать участия в формировании пространственного заряда, пробивное напряжение резко возрастает, так как кремний имеет высокую диэлектрическую проницаемость ϵ_s . В этом случае эффективный уровень легирования, определяющий величину пробивного напряжения:

$$N_{эф} = Z \cdot N (1 - \chi) \epsilon_{Si} / (\epsilon_{Si} - \epsilon_{Si} \chi + \chi) \quad (7)$$

где N – уровень легирования подложки, Z – относительная доля сквозных нитей. Уже при $Z=0.3-0.4$ получается реалистичное пробивное напряжение.

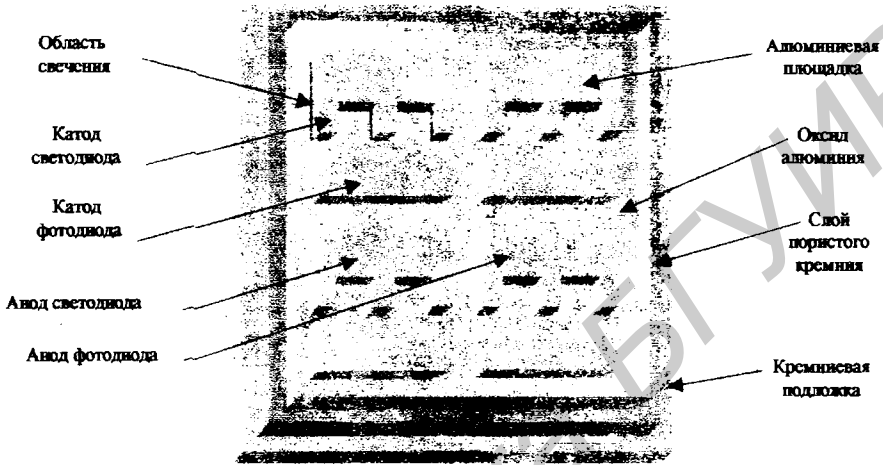


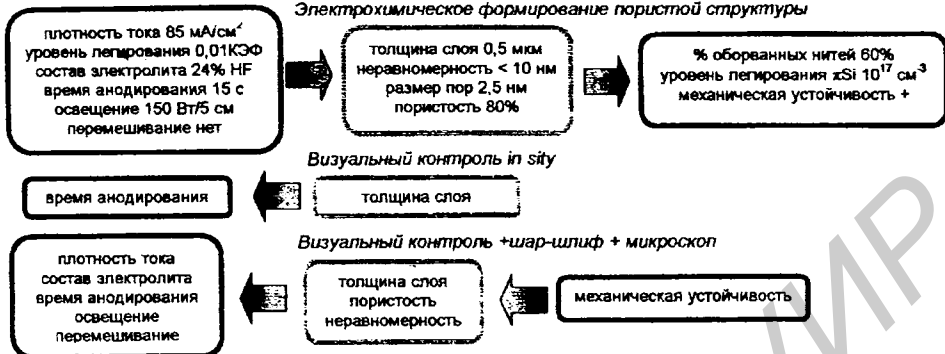
Рис.9. Топологический эскиз светоизлучающего лавинного диода на пористом кремнии и ячейки оптоэлектронной связи

Таким образом, даже при использовании сильно легированных подложек, когда в диодах на монокристаллическом кремнии происходит преимущественно туннельный пробой, при переходе к пористым структурам имеет место повышение пробивного напряжения и увеличение вклада лавинной компоненты тока.

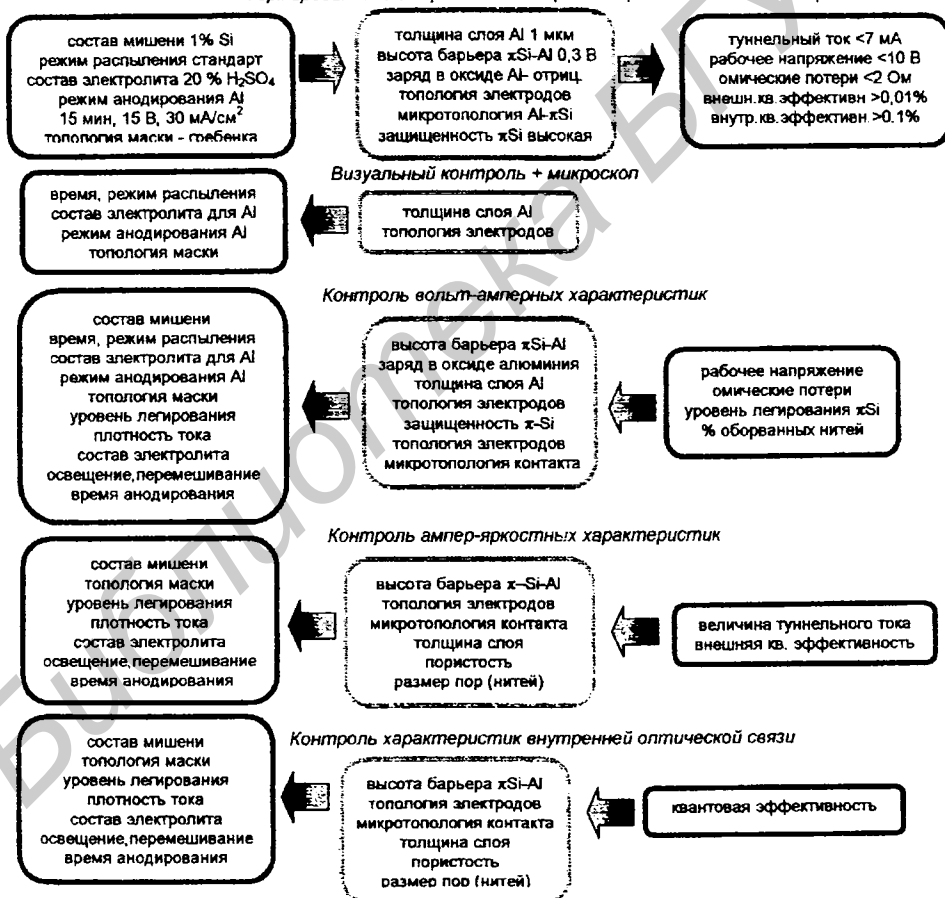
Приведенные соображения иллюстрируются рис. 11, где экстраполяция линейной части характеристики к нулевым значениям эмиссии дает оценку величины туннельной компоненты тока. Из рисунка видно, что в структурах, сформированных на одинаковых кремниевых подложках, удастся существенно снизить долю туннельной компоненты тока за счет оптимизации параметров пористого кремния.

Необратимый пробой лавинных приборов обычно происходит вследствие формирования токового шнура, чрезвычайно сильного локального нагрева и плавления канала в полупроводнике. Для изготовленных структур необратимый пробой наступает при токе около 0,7 А (300 А/см^2). Разумеется, что область больших плотностей тока в стационарном режиме является недоступной. Но запитывая образец не постоянным током, а достаточно короткими импульсами, разрушения образца можно избежать. Был проведен теоретический анализ развития пробоя в используемых структурах, на основании проведенных расчетов сконструирована и изготовлена специальная установка для импульсного (4 мкс импульсы при скважности 50000) сильноточного (до 20 А, 8000 А/см^2) возбуждения светодиодных структур и регистрации их параметров.

Электрохимическое формирование пористой структуры



Формирование электродов магнетронным распылением и анодированием



— технологические параметры, — регулируемые параметры, — функциональные характеристики

Рис. 10. Технология изготовления лавинных светодиодов на пористом кремнии

В результате выявлена примерная пропорциональность тока и яркости свечения в диапазоне токов до 4 А, затем стабилизация яркости (по-видимому, ток сжимается в пучок собственным магнитным полем и свечение скрывается под электродом), и дальнейший примерно пропорциональный рост яркости при токах более 8 А.

Исследования фотодетектора и оптоэлектронной пары проводились на тех же образцах, что использовались в качестве лавинных светодиодов. В качестве светодиода использовалась одна из алюминиевых площадок на пористом кремнии, а в качестве фотодетектора - соседняя, с входящими в зацепление гребенчатыми структурами. В качестве анодных контактов использовались удаленные площадки. В области токов превышающих 20 мА, передаточная характеристика имеет линейный характер (соответствует ампер-яркостным характеристикам, приведенным на рис. 11), а коэффициент передачи системы светодиод-фотодиод превышает 0,08%. Очевидно, что эту величину можно рассматривать как нижнюю оценку внутренней квантовой эффективности светодиода. Так как конструктивно устройство светодиода и фотодиода идентично, а конструкция симметрична, возможна передача сигнала в обоих направлениях.

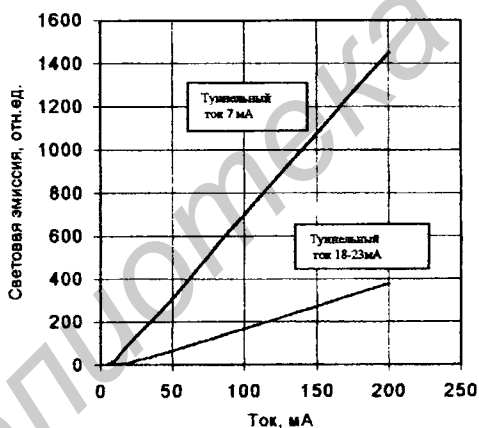


Рис. 11. Ампер-яркостные характеристики кремниевых светодиодов

— - π -Si 1 мкм - сплошной Al, — — - π -Si 0,5 мкм - сплошной Al

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Выдвинута концепция отрицательного поверхностного натяжения у пористой кремниевой структуры. Показано, что оно связано с химическим связыванием водорода на поверхности, количественно оценена его величина ($-0,104 \text{ Н/м}$). Данная концепция объясняет стабильность цилиндрической пористой структуры и рост пор только в направлении полусферического дна поры [10,11].
2. Предложена схема одноступенчатой химической реакции образования кремнефтористой кислоты на фторированной поверхности кремния. С использованием предложенной схемы получено аналитическое выражение для радиуса пор, показано существование резкой зависимости параметров пористого кремния от условий конвективного переноса (почти пропорциональному изменению радиуса пор от эффективной толщины диффузионного слоя), рассчитана критическая плотность тока, ниже которой имеет место резкое увеличение размеров пор и наблюдаемая экспериментально "обратная" зависимость пористости. [10,11].
3. Получено аналитическое выражение для оптических свойств пористого кремния, учитывающее пространственную структуру пор. На его основе разработана методика определения плотности и толщины слоев пористого кремния по интерференционному цвету пленки. Методика применима как для сухих образцов, так и для измерений непосредственно в процессе анодирования. Выявлен ступенчатый характер изменения цвета, что существенно важно при контрольных операциях [5].
4. Экспериментально обнаружено и теоретически исследовано обладающее сравнительно высокой эффективностью излучение видимого света микроостровковыми кремниевыми структурами. Для различных топологий микроостровковых кремниевых структур на ЭВМ рассчитаны условия развития лавинного пробоя, пространственное распределение температур "горячих электронов", итоговый спектр излучения и сравнительная квантовая эффективность. Эффективность излучения света при лавинном пробое кремниевых структур существенно зависит от их микротопологии, увеличиваясь в ряду «плоскость, цилиндр, сфера» в десятки тысяч раз [12].
5. Разработана технология изготовления и проведено экспериментальное и теоретическое исследование оптоэлектронных приборов на пористом кремнии. Достигнуты следующие параметры: внешняя энергетическая эффективность $>0,01\%$, внешняя квантовая эффективность $>0,15\%$, яркость свечения: в непрерывном режиме 10 Вт/см^2 , в импульсном режиме - 200 Вт/см^2 , быстродействие - единицы наносекунд, срок службы - более 1000 часов непрерывной работы при плотности тока 40 А/см^2 - без признаков деградации. Впервые экспериментально исследована оптоэлектронная пара лавинный светодиод на пористом кремнии - оптический канал - фотодиод на пористом кремнии. Получен устойчивый и воспроизводимый отклик, измерен коэффициент передачи системы светодиод-фотодиод, превышающий $0,08\%$ [1-4,6-9].

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

статьи в научно-технических журналах

- [1]. Lazarouk S., Bondarenko V., Jaguiro P., Lacquaniiti N., Maiello G., La Monica S., Masini G., Ferrari A. *Electrical characterization of visible emitting electroluminescent Schottky diodes based on n-type porous silicon and on highly doped n-type porous polysilicon* // Journal of non-Crystalline Solids. –1996 – Vol.198-200. – P.973-976
- [2]. Lazarouk S., Jaguiro P., Katsouba S., La Monica S., Maiello G., Masini G., Ferrari A. *Visible light from aluminum-porous silicon Schottky junctions* // Thin Solid Films. –1996. – Vol. 276. – P.168-170
- [3]. Lazarouk S., Jaguiro P., Katsouba S., Maiello G., La Monica S., Masini G., Ferrari A. *Stable electroluminescence from reverse biased n-type porous silicon-aluminum Schottky junction device* // Applied Physics Letters. – 1996. – Vol. 68. – P.1648-1650
- [4]. Lazarouk S., Jaguiro P., Katsouba S., Masini G., La Monica S., Maiello G., Ferrari A. *Stable electroluminescence from reverse biased n-type porous silicon-aluminum Schottky junction device* // Applied Physics Letters. –1996. – Vol. 68. – P.2108-2110
- [5]. Lazarouk S., Jaguiro P., Katsouba S., Maiello G., La Monica S., Masini G., Proverbio E., Ferrari A. *Visual determination of thickness and porosity of porous silicon layers* // Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 297. – P.97-101
- [6]. La Monica S., Balucani M., Lazarouk S., Maiello G., Masini G., Jaguiro P., Ferrari A. *Characterization of Porous Silicon Light Emitting Diodes in High Current Density Conditions* // Solid State Phenomena –1997.- Vol. 54. - P.21-26
- [7]. La Monica S., Maiello G., Ferrari A., Masini G., Lazarouk S., Jaguiro P., Katsouba S. *Progress in the field of integrated optoelectronics based on porous silicon* // Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 297. – P. 261-264
- [8]. Lazarouk S., Jaguiro P., Borisenko V. // *Integrated Optoelectronic Unit Based on Porous Silicon* // Phys. Stat. Sol. (a). –1998. – Vol. 165. -P.87-90

статьи в материалах конференций

- [9]. Lazarouk S., Bondarenko V., Jaguiro P., La Monica S., Maiello G., Masini G., Ferrari A. *Electroluminescence from Porous Silicon Formed on the Transparent Sapphire Substrates* // Proc. Electrochem. Soc. – 1996. – Vol. PV 95-25 (Advanced Luminescent Materials).- P.67-72
- [10]. Jaguiro P., La Monica S., Lazarouk S., Ferrari A., *Theoretical Model of Porous Silicon Formation* // Proc. Electrochem. Soc. – 1997. – Vol. PV 97-7 (Pits and Pores: Formation, Properties and Significance for Advanced Luminescent Materials).- P.358-368
- [11]. La Monica S., Jaguiro P., Ferrari A., *A thermodynamical explanation for pore stability in porous silicon* // Proc. Electrochem. Soc. – 1997. – Vol. PV 97-7 (Pits and Pores: Formation, Properties and Significance for Advanced Luminescent Materials).- P.140-149
- [12]. Jaguiro P., Ferrari A., Lazarouk S. *Reasons of High Efficiency Visual EL in Monocrystal Silicon* // Proc. Electrochem. Soc. – 1998. – Vol. PV 97-29 (Physics and Chemistry of Luminescent Materials VI).- P.194-205

РЕЗЮМЕ

Жаңыро Павел Викторович, Формирование и свойства пористого кремния и лавинных светоизлучающих структур на его основе.

Ключевые слова: пористый кремний, анодирование, лавинный пробой, электролюминесценция, квантовая эффективность.

Выявлены закономерности формирования и поведения электролюминесцирующих слоев пористого кремния, разработана технология изготовления, проведено экспериментальное и теоретическое исследование оптоэлектронных приборов на пористом кремнии.

Выдвинута концепция отрицательного поверхностного натяжения пористого кремния, количественно оценена его величина. Данная концепция объясняет стабильность цилиндрической пористой структуры и рост пор только в направлении полусферического дна поры. Получено аналитическое выражение для радиуса пор, показано существование резкой зависимости параметров пористого кремния от условий конвективного переноса.

Получено аналитическое выражение для оптических свойств пористого кремния, учитывающее структуру пор. На его основе разработана методика определения плотности и толщины слоев пористого кремния по интерференционному цвету пленки.

Экспериментально обнаружено и теоретически исследовано обладающее сравнительно высокой эффективностью излучение видимого света микроостровковыми кремниевыми структурами. Теоретически показано, что эффективность излучения света при лавинном пробое кремниевых структур существенно зависит от их микротопологии, увеличиваясь в ряду «плоскость, цилиндр, сфера» в десятки тысяч раз.

Достигнуты следующие параметры: внешняя квантовая эффективность $>0,15\%$, яркость свечения: $\sim 200 \text{ Вт/см}^2$, быстродействие - единицы наносекунд, срок службы - более 1000 часов непрерывной работы. Впервые экспериментально исследована оптоэлектронная пара лавинный светодиод на пористом кремнии - оптический канал - фотодиод на пористом кремнии.

РЭЗЬЮМЭ

Жагіра Павел Віктаравіч, Фарміраванне и уласцівасці сітаватага крэмнія і лавінных святловыпраменьваючых структур на яго выснове.

Ключавыя словы: сітаваты крэмній, анадзіраванне, лавінны прабой, электралномінесцэнцыя, квантавая эфектыўнасць.

Вьяўлены заканамернасці фарміравання і паводзін электралномінесціруючых слаёў сітаватага крэмнія, распрацавана тэхналогія вырабу, праведзена эксперыментальнае і тэарэтычнае даследаванне оптаэлектронных прыбораў на сітаватым крэмніі.

Выдзвінута канцэпцыя адмоўнага паверхневага нацяжэння сітаватага крэмнія, колькасна ацэнена яго велічыня. Дадзенная канцэпцыя тлумачыць стабільнасць цыліндрычнай сітаватай структуры і рост сітавін толькі ў напрамку паўсферычнага дна сітавіны. Атрыман аналітычны выраз для радыуса сітавін, паказана існаванне рэзкай залежнасці параметраў сітаватага крэмнія ад умоў канвектыўнага пераносу.

Атрыман аналітычны выраз для аптычных уласцівасцей сітаватага крэмнія, які ўлічвае структуру сітавін. На яго базе распрацавана методыка вызначэння шчыльнасці і таўшчыні слаёў сітаватага крэмнія па інтэрферэнцыйнаму колеру.

Эксперыментальна вьяўлена і тэарэтычна даследавана параўнальна высокая эфектыўнасць выпраменьвання бачнага святла мікраапраўковымі крэмніявымі структурамі. Тэарэтычна паказана, што эфектыўнасць выпраменьвання святла пры лавінным прабоі крэмніевых структур значна залежыць ад іх мікратапалогіі, павялічваюць у радзе «плоскасць, цыліндр, сфера» у дзесяткі тысяч разоў.

Дасягнуты наступныя параметры: знешняя квантавая эфектыўнасць $>0,15\%$, яркасць свячэння – 200 Вт/см^2 , хуткадзеянне – адзінкі наносекунд, тэрмін службы – больш 1000 гадзін няспыннай работы. Упершыню эксперыментальна даследавана оптаэлектронная пара лавінны святлодыёд на сітаватым крэмніі – аптычны канал – фотадыёд на сітаватым крэмніі.

SUMMARY

Jaguiro Pavel Victorovich, Formation and properties of porous silicon and avalanche-type light emitting structures based on it.

Keywords: porous silicon, anodizing, avalanche breakdown, electroluminescence, quantum efficiency.

The nature of formation and behaviour of porous silicon electroluminescent layers are investigated, the manufacture technology is designed, experimental and theoretical researches of optoelectronic devices on porous silicon are carried out. The concept of negative interfacial tension on porous silicon is proposed and its quantity is evaluated. The concept explains stability of cylindrical porous structure and propagation of pores only in a direction of a pore's hemispherical bottom. The analytical expression for pore radius is derived; the hard dependence of porous silicon parameters from convective transport conditions is elicited.

The analytical expression for an optical behavior of porous silicon with taking into account pore structure is obtained. On its basis the procedure of porous silicon porosity and thickness measurements by using interference colors is designed.

It is experimentally revealed and theoretically explored a rather high visible light radiation from microinsular silicon structures. Is theoretically derived, that the efficiency of a light emission at avalanche breakdown of silicon structures essentially depends on their microtopology, being incremented in a series " a plane, cylinder, sphere" in tens thousand time.

The following parameters are reached: external quantum efficiency $> 0,15 \%$, luminosity - 200 W/cm^2 , operating speed – few nanoseconds, endurance - more than 1000 hours of continuous operation. For the first time optoelectronic pair: the porous silicon light-emitting diode - optical channel - porous silicon photodiode is explored experimentally.

ЖАГИРО ПАВЕЛ ВИКТОРОВИЧ

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И
ЛАВИННЫХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ СТРУКТУР НА ЕГО ОСНОВЕ

Специальность 05.27.01 - твердотельная электроника,
радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника,
приборы на квантовых эффектах

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать	17.10.2001.	Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная	Печать ризографическая.	Усл.печ.л. 1,4.
Уч.-изд. л. 1,2.	Тираж 90 экз.	Заказ 504.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Учреждение образования

«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Лицензия ЛП №156 от 05.02.2001.

Лицензия ЛВ №509 от 03.08.2001.

220013, Минск, П. Бровка, 6.