



МНОГОСЛОЙНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА БАЗЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

Н. В. Латухина, Д. А. Лизункова, *daria.lizunkova@yandex.ru*, Г. А. Рогожина, И. М. Жильцов, М. В. Степихова, В. И. Чепурнов,
¹Самарский университет, Каф. радиофизики, полупроводниковой микро- и нанoeлектроники, Самара
²Институту физики микроструктур РАН, Нижний Новгород

Проведена экспериментальная оценка возможности использовать структуры на основе пористого кремния для фотопреобразователей и светодиодов. Исследованы спектральные характеристики фоточувствительности структур с верхним слоем из пористого кремния и пористого карбида кремния (гетероструктуры nSiC / p-porSi), а также спектры фотолюминесценции структур с пористым кремнием, легированным эрбием (структуры porSi : Er).

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к пористому кремнию как материалу оптоэлектроники связан в первую очередь с большой площадью его поверхности и наличием наноразмерных кристаллов в его порах. Эти особенности делают его перспективным материалом для использования как в фоточувствительных [1-4], так и в люминесцентных структурах [5-6]. Однако широкое применение пористого кремния в электронных устройствах сдерживается из-за сложности в управлении свойствами получаемого пористого слоя, особенно в возможности получить низкоомный материал. Чтобы сделать процесс создания пористого кремния хорошо воспроизводимым, в качестве исходной используют поверхность с заранее заданными центрами порообразования. Например, на текстурированной поверхности монокристаллического кремния, представляющей собой поверхность, заполненную правильными четырехгранными пирамидами, порообразование происходит главным образом в местах соприкосновения оснований пирамид. При этом, если использовать структуры с уже сформированным p-n-переходом,

MULTILAYER NANOSTRUCTURES BASED ON POROUS SILICON FOR OPTOELECTRONICS

N. V. Latukhina, D. A. Lizunkova, *daria.lizunkova@yandex.ru*, G. A. Rogozhina, I. M. Zhiltsov, M. V. Stepykhova, V. I. Chepurnov
¹Samara University, Department of Radiophysics, Semiconductor Micro- and Nanoelectronics, Samara
²Institute for Physics of Microstructures RAS, Nizhny Novgorod

Experimental evaluation of the ability to use structures based on porous silicon for solar cells and LEDs is performed. Spectral characteristics of photosensitivity of the structures with an upper layer of porous silicon and porous silicon carbide (nSiC / p-porSi heterostructures) are studied, as well as photoluminescence spectra of structures with porous silicon doped with erbium (porSi : Er structures).

1. INTRODUCTION

The interest in porous silicon as an optoelectronic material is primarily due to its large surface area and the availability of nanoscale crystals in its pores. These features make it a promising material for use both in photosensitive [1-4] and in luminescent structures [5-6]. However, the extensive use of porous silicon in the electronic devices is constrained by the difficulty in controlling the properties of the resulting porous layer, especially in the possibility of obtaining a low-resistance material. To make the process of creating porous silicon well reproducible, the surface is used as the initial surface with predetermined pore formation centers. For example, on the textured surface of single-crystal silicon, which is a surface filled with regular tetrahedral pyramids, the pore formation occurs mainly at the points of contact of the pyramids' bases. At the same time, if we use structures with an already formed p-n junction, the original type and level of doping are preserved at the pyramid tops and in their scope, thus, the resulting structure is an array of micro diodes on a common single-crystal substrate separated from each other by high-resistance regions of porous silicon. Such structures are more stable,

на вершинах пирамид и в их объеме сохраняется исходный тип и уровень легирования, так что образовавшаяся структура представляет собой матрицу микро-диодов на общей монокристаллической подложке, отделенных друг от друга высокоомными областями пористого кремния. Такие структуры являются более стабильными, имеют хорошие электрические свойства и могут быть использованы в различных приложениях как фоточувствительные или люминесцентные материалы [7-8].

В настоящее время наибольшей эффективности преобразования энергии солнечного света в электрическую энергию в кремниевых солнечных элементах (СЭ) (25.6% – для лабораторных образцов, 22% – промышленно выпускаемых) удалось добиться на основе гетероструктуры a-Si:H/c-Si. В такой структуре слой аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H) разных типов проводимости играет роль "широкозонного окна", так как ширина запрещенной зоны a-Si:H приблизительно составляет 1,7-1,9 эВ. Это превышает значение ширины запрещенной зоны для монокристаллического кремния (1,12 эВ) и расширяет спектр фоточувствительности СЭ в коротковолновую область солнечного спектра [9]. В данной работе в качестве "широкозонного окна" в фоточувствительных структурах использовался слой нанокристаллического пористого кремния и карбида кремния на текстурированной поверхности. Поскольку сама процедура создания микро рельефа приводит к увеличению скорости поверхностной рекомбинации, для снижения отрицательного эффекта можно использовать диэлектрическое покрытие из фторида редкоземельного элемента (РЗЭ), которое обладает просветляющими и пассивирующими свойствами на поверхности кремния [10-12]. Было показано, что структуры с пористым слоем, образованным на текстурированной поверхности, обладают заметно более высокими фотоэлектрическими характеристиками, чем структуры без пористого слоя, а использование покрытий из фторидов редкоземельных элементов позволяет уменьшить скорость поверхностной рекомбинации.

На базе окисленного нанокристаллического пористого кремния с внедренными в поры ионами РЗЭ возможно создание эффективных люминесцентных структур, интегрированных в кремниевую оптоэлектронику, что позволит повысить быстродействие, плотность записи информации, помехозащищенность и другие параметры электронных схем на кремние-

they have good electrical properties and can be used in various applications as photosensitive or luminescent materials [7-8].

At present, the greatest efficiency in converting the solar energy into electrical energy in silicon solar cells (SC) (25.6% for laboratory samples, 22% for industrial samples) was achieved based on a-Si:H/c-Si heterostructure. In these structures, a layer of amorphous hydrogenated silicon (a-Si:H) of different types of conductivity serves as a "wide-band gap window", since the width of the a-Si:H bandgap is approximately 1.7-1.9 eV. It exceeds the bandgap of the single crystal silicon (1.12 eV), and extends the range of the SC photosensitivity to shorter wavelengths of the solar spectrum [9]. In this paper, a layer of nanocrystalline porous silicon and silicon carbide on the textured surface was used as a "wide-band gap" of photosensitive structures. Because the procedure of creating micro-relief leads to an increase in the surface recombination rate, then dielectric coating of the rare earth element fluoride (REE), which has antireflection and passivation properties on silicon surface, can be used to reduce the negative effect [10-12]. It has been shown that the structures with a porous layer formed on a textured surface exhibit markedly higher photovoltaic characteristics than the structures without a porous layer, and the use of coatings from rare earth element fluorides can reduce the rate of surface recombination.

Based on oxidized nanocrystalline porous silicon ions implanted into the pores of the rare earth elements (REE), effective luminescent structures

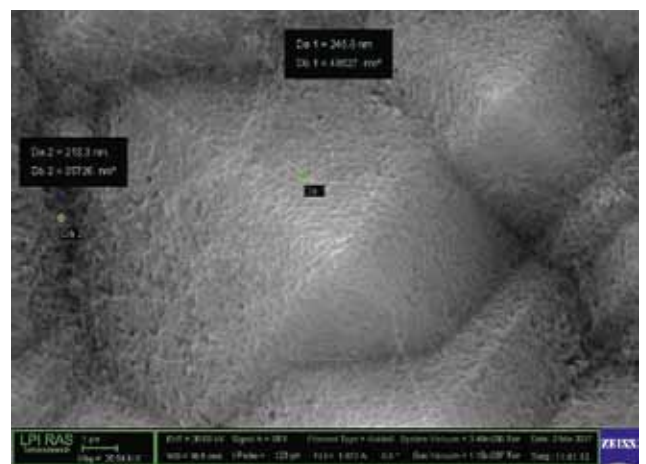


Рис. 1. Поверхность образца структуры nSiC/p-porSi с указанием диаметра пор

Fig. 1. The surface of a sample nSiC / p-porSi structure with the pore diameter

вой подложке. Такие структуры имеют хорошие люминесцентные свойства в ближней ИК-области спектра при комнатной температуре [13, 14].

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования спектральных характеристик полупроводниковых структур использовались образцы с пористым слоем, созданным на текстурированной поверхности монокристаллических пластин кремния. В фоточувствительных структурах для создания р-п-перехода проводилось легирование верхнего рабочего слоя фосфором, либо использовались пластины с заранее созданным р-п-переходом. Слой карбида кремния на фотоэлектрических структурах создавался методом химического транспорта в открытой системе твердофазных кремния и углерода газом – носителем водородом в зону эпитаксии с последующим осаждением на поверхность пористого кремния. Для создания люминесцентных структур пористый слой насыщался эрбием из водного раствора. Технология изготовления образцов описана в работах [3–5, 8, 10, 12, 13]. Структура и состав образцов исследовались с помощью электронного микроскопа Carl Zeiss EVO50 с детектором X-Max 80 микроэлементного анализа фирмы Oxford Instruments. Спектральные исследования фоточувствительности образцов ФЭП в видимой области спектра проводились с использованием монохроматора МДР-3. Фоточувствительность R рассчитывалась как отношение фототока I к мощности падающего излучения P :

$$R = I/P.$$

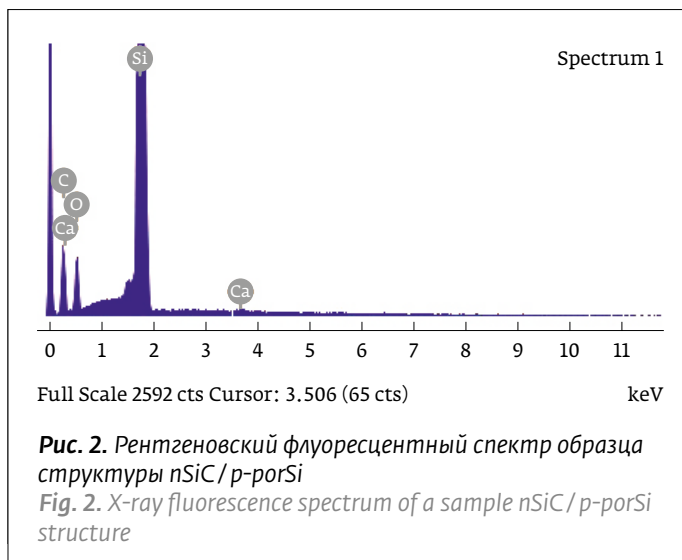
Люминесцентные исследования образцов в ближней ИК-области спектра проводились на Фурье-спектрометре высокого разрешения ВОМЕМ DA-3. Люминесценция возбуждалась излучением Ar-лазера с длиной волны 532 нм. Все измерения проводились при комнатной температуре.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

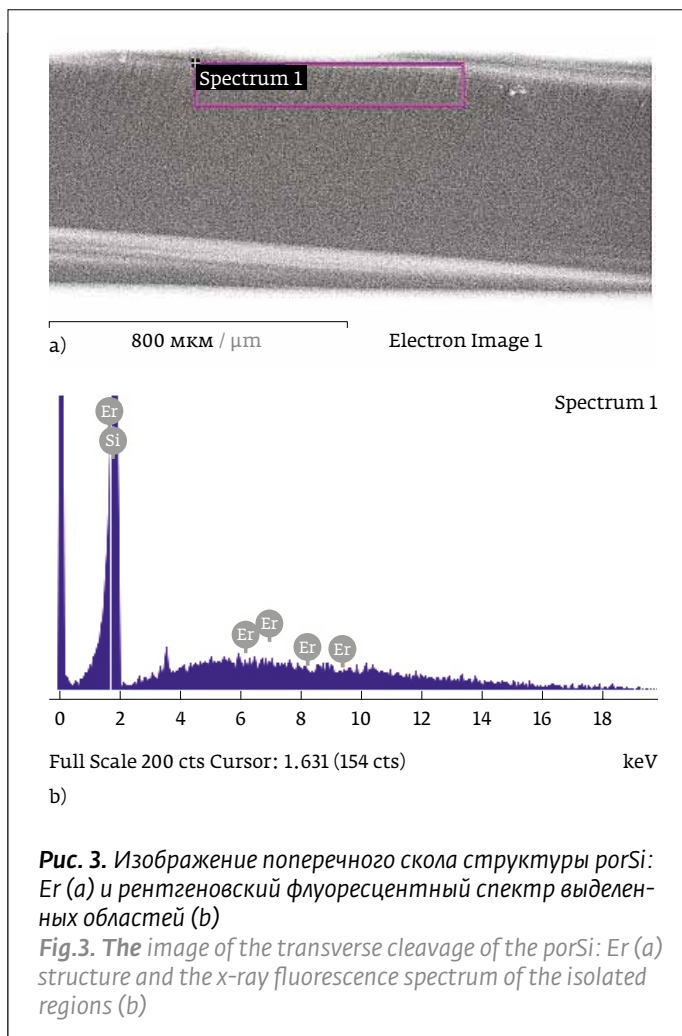
3.1. Морфология и состав образцов

Структура текстурированной поверхности образца nSiC/p-porSi представлена на рис. 1. Пористый кремний виден на стыках пирамид как область темного контраста, отдельные крупные поры диаметром более 200 нм видны как на стыках, так и на стенках пирамид.

Количественный анализ состава поверхности структуры nSiC/p-porSi показывает, что атомная доля углерода (55,61%) превышает атомную



integrated into the silicon optoelectronics can be created, which will increase the speed, the information recording density, noise immunity and



долю кремния (28,36%). Можно предположить, что помимо карбида кремния в порах присутствует углерод в виде нанонитей, что наблюдается в структурах, изготовленных по этой технологии [10].

На рис. 3 (а, б) приведены изображения поперечного скола структуры porSi:Er и рентгеновский флуоресцентный спектр выделенных областей. Анализ спектров показывает, что в области пористого слоя содержание эрбия составляет в среднем 0,07 ат. %.

3.2 Спектральные характеристики образцов

На рис. 4 и 5 приведены спектры коэффициентов отражения поверхностей с карбидизированным и не карбидизированным пористым слоем и фоточувствительности гетероструктур nSiC/p-porSi . Видно, что карбидизация незначительно увеличивает коэффициент отражения пористого слоя в области от 400 до 700 нм, при этом в области от 200 до 300 нм коэффициент отражения уменьшается. Спектральная чувствительность заметно увеличена в коротковолновой части спектра, что объясняется присутствием в пористом слое нанокристаллов кремния и карбида кремния.

На рис. 6 приведены спектры фотолюминесценции набора образцов, вырезанных из одной пластины, на которой была сформирована люминесцентная структура porSi:Er . На пластине локально создавался пористый слой различной толщины от 5 до 10 мкм. Эрбий внедрялся по всей

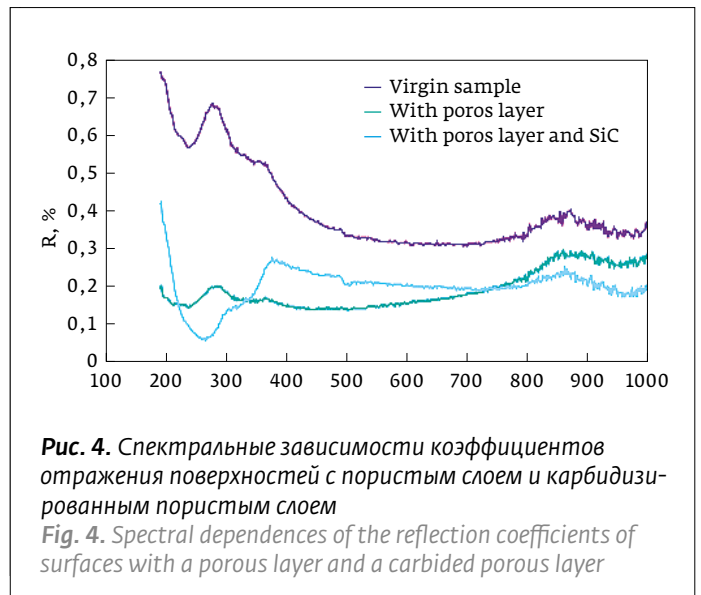


Рис. 4. Спектральные зависимости коэффициентов отражения поверхностей с пористым слоем и карбидизированным пористым слоем

Fig. 4. Spectral dependences of the reflection coefficients of surfaces with a porous layer and a carbided porous layer

other parameters of the silicon-substrate electronic circuits. Such structures have good luminescence properties in the near-IR spectral region at room temperature [13, 14].

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

To investigate the spectral characteristics of semiconductor structures and to use the samples with a porous layer created on those to the simulated surface of single-crystal silicon wafers. To create a p-n junction, the upper working layer of the photosensitive structures was doped with phosphorus or the wafers with pre-formed p-n junction. A layer of silicon carbide on the photovoltaic structures was created by chemical transport in the open system of solid-state silicon and carbon with a carrier gas (hydrogen) in the epitaxy zone, followed by deposition of porous silicon on the surface. To create a luminescence with centric structures, the porous layer was saturated with erbium from an aqueous solution. Manufacturing process of the samples is described in [3-5, 8, 10, 12, 13]. The structure and composition of the samples was studied by Carl Zeiss EVO 50 electron microscope with X-Max 80 detector for microelement analysis (Oxford Instruments). The spectral photosensitivity studies of the PVC samples in the visible region were performed using a МДР-3 monochromator. Photosensitivity R was calculated as a ratio of photocurrent I to the power of incident radiation P :

$$R=I/P.$$

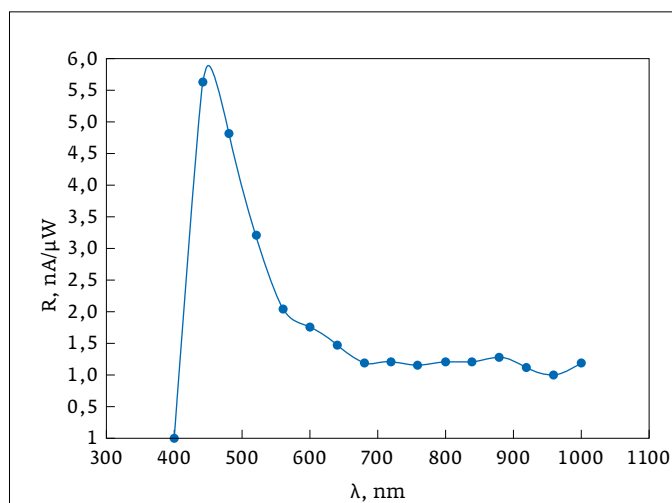


Рис. 5 Спектральные зависимости фоточувствительности гетероструктуры nSiC/p-porSi

Fig. 5. Spectral dependence of the photosensitivity of nSiC/p-porSi heterostructure

поверхности пластины. Наиболее интенсивная фотолюминесценция с максимумом на длине волны 1,55 мкм (кривая 4В), соответствующим излучению иона Er^{3+} , была зафиксирована на образце с наибольшей толщиной пористого слоя. Вне пористого слоя люминесценция практически отсутствует (кривая 5А). Это подтверждает предположение, что в пористом слое формируются наиболее благоприятные условия для возбуждения люминесценции ионов эрбия.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о перспективности использования пористого кремния для оптоэлектроники. Гетероструктура n-SiC/p-porSi с увеличенной фоточувствительностью в коротковолновой области солнечного спектра расширит спектр фоточувствительности ФЭП и следовательно увеличит его эффективность. Образцы структуры porSi:Er имеют хорошие люминесцентные характеристики с максимумом на длине волны 1,55 мкм при комнатной температуре и могут служить основой для создания ИК-светодиодов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Adamian Z.N., Hakhoyan A.P., Aroutiounian V.M., Barseghian R.S., Touryan K.** Investigations of solar cells with porous silicon as antireflection layer // *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, v. 64, Issue 4, p. 347–351.
2. **Hyukyong Kwon, Jaedoo Lee, Minjeong Kim, Soohong Lee.** Investigation of antireflective porous silicon coating for solar cells // *International Scholarly Research Network. ISRN Nanotechnology*, v. 2011, Article ID716409, 4 pages.
3. **Латухина, Н. В., Нечаев Н.А., Храмов В.А., Волков А. В., Агафонов А. Н.** Структуры с макропористым кремнием для фотопреобразователей на кремниевой подложке // *Тонкие пленки в оптике и нанозлектронике. Сб. докл. 18 Междунар. симп. – Харьков, 2006, т. 2, с 207–211.*
4. **Latukhina N, Rogozin A, Puzynaya G, Lizunkova D, Gurtov A, Ivkov S.** Efficient silicon solar cells for space and ground-based aircraft // *Procedia Engineering*, 2015, v. 104, p.157–161.
5. **Волков А.В., Латухина Н. В., Тимошенко В. Ю., Жигунов Д. М.** Люминесценция систем на базе пористого кремния, легированного редкоземельными элементами // *Тез. докл. VIII Междунар. конф. по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе "Кремний- 2011": – Москва: МИСиС, 2011, с. 169.*
Volkov A.V., Latuhina N.V., Timoshenko V.Yu., Zhigunov D. M. Lyuminescenciya sistem na baze poristogo kremniya, legirovannogo redkozemel'nyimi elementami // *Tez. dokl. VIII Mezhdunar. konf. po aktual'nyh problemam fiziki, materialo-vedeniya, tekhnologii i diagnostiki kremniya, nanometrovyyh struktur i priborov na ego osnove "Kremnij- 2011": – Moskva: MISIS, 2011, p.169.*
6. **Берашевич Ю.А., Лазарук С. К., Борисенко В. Е.** Электролюминесценция в пористом кремнии при обратном смещении барьера Шоттки // *ФТП,*

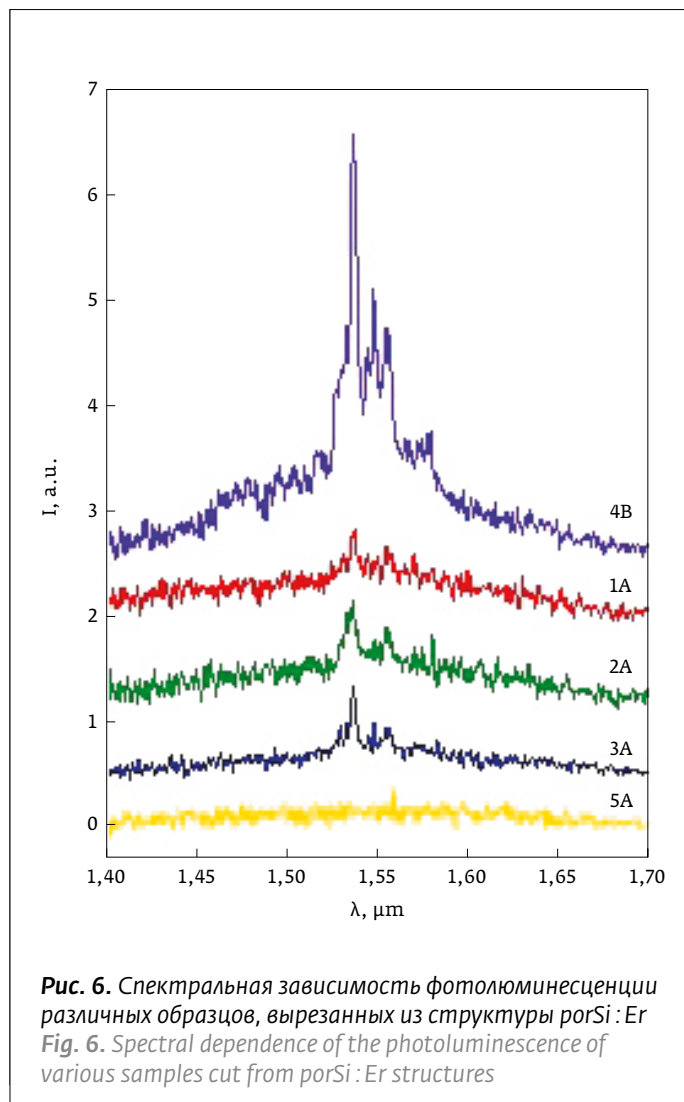


Рис. 6. Спектральная зависимость фотолюминесценции различных образцов, вырезанных из структуры porSi:Er
Fig. 6. Spectral dependence of the photoluminescence of various samples cut from porSi:Er structures

Luminescent studies of samples in the near-infrared spectral region were carried out using a high-resolution Fourier spectrometer (BOMEM DA-3). The luminescence was excited by the Ar-laser radiation with a wavelength of 532 nm. All measurements were carried out at room temperature.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Morphology and composition of the samples

The structure of the textured surface of the nSiC/p-porSi sample is shown in Fig. 1. Porous silicon can be seen at the boundary of the pyramids as a dark contrast area, separate large pores with diameters of over 200 nm can be seen both at the boundary and on the pyramids' walls.

Quantitative analysis of composition of the nSiC/p-porSi structure surface (Fig.2) shows that



- 2006, т. 40, вып.2, с. 240–245.
- Berashevich Yu.A., Lazaruk S.K., Borisenko V.E.** Elektrolyuminescenciya v poris-tom kremnii pri obratnom smeshchenii bar'era Shottki // FTP, 2006, v.40, is.2, p. 240–245.
7. **Латухина Н.В., Чепурнов В.И., Писаренко Г.А.** Новые перспективы старых материалов: кремний и карбид кремния // Электроника НТБ, 2013, № 4 (00126), с. 104–110.
Latuhina N.V., Chepurnov V.I., Pisarenko G.A. Novye perspektivy starykh materialov: kremnij i karbid kremniya // Elektronika NTB, 2013, № 4, (00126), p.104–110.
 8. **Латухина Н.В., Писаренко Г.А., Волков А.В., Китаева В.А.** Фоточувствительная матрица на основе пористого микрокристаллического кремния // Вестник Самарского гос. университета. Естественнонаучная серия, 2011, № 5 (86), с.115–121.
Latuhina N.V., Pisarenko G.A., Volkov A.V., Kitaeva V.A. Fotochuvstvitel'naya matrica na osnove poristogo mikrokrystallicheskogo kremniya // Vestnik Samar-skogo gos. universiteta. Estestvennonauchnaya seriya, 2011, № 5 (86), p.115–121.
 9. **Street R.A.** Hydrogen chemical potential and structure of a-Si: H // Phys. Rev. B, 1991, v. 43, p. 2454–2457.
 10. **Латухина Н.В., Рогожин, А.С., Саед, С., Чепурнов, В.И.** Фоточувствительные гетероструктуры на основе пористого нанокристаллического кремния // Изв. ВУЗов. Мат-лы электрон. техники, 2014, В.4, с. 284–289.
Latuhina N.V., Rogozhin, A.S., Saed, S., Chepurnov, V.I. Fotochuvstvitel'nye heterostruktury na osnove poristogo nanokrystallicheskogo kremniya // Izv. VU-Zov. Materialy elektronnoj tekhniki, 2014, v.4, p.284–289.
 11. **Аношин, Ю.А.** Просветляющие и пассивирующие свойства пленок оксидов и фторидов редкоземельных элементов / Ю.А.Аношин, А.И.Петров, В.А.Рожков, М.Б.Шалимова // Журнал технической физики, 1994, т. 64, № 10, с. 118–123.
Anoshin, Yu.A. Prosvetlyayushchie i passiviruyushchie svojstva plenok oksidov i ftoridov redkozemel'nyh elementov / Yu.A. Anoshin, A.I. Petrov, V.A. Rozh-kov, M. B. Shalimova // Zhurnal tekhnicheskoy fiziki, 1994, v. 64, № 10, p. 118–123.
 12. **Лизункова Д.А., Латухина Н.В., Рогожина Г.А., Няпшаев И.А., Емцев К.В.** Спектральные характеристики фоточувствительных структур на базе пористого кремния с различными типами рабочей поверхности // XIV Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике: сборник трудов конференции. Москва: Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук, 2016, с. 95–100.
Lizunkova D.A., Latuhina N.V., Rogozhina G.A., Nyapshaev I.A., Emcev K.V. Spek-tral'nye harakteristiki fotochuvstvitel'nyh struktur na baze poristogo krem-niya s razlichnymi tipami rabochej poverhnosti // XIV Vserossijskij molodezh-nij Samarskij konkurs-konferenciya nauchnyhrabot po optike i lazernoj fizi-ke: sbornik trudov konferencii. Moskva: p Fizicheskij institut im. P. N. Lebedeva Rossijskoj akademii nauk, 2016, p. 95–100.
 13. **Sokolov S.A, Rösslhuber R, Zhigunov D.M, Latukhina N.V, Timoshenko V. Yu.** Photoluminescence of Rare Earth Ions (Er³⁺, Yb³⁺) in a Porous Silicon Matrix // Thin Solid Films, 2014, v. 562, p. 462–466.
 14. **Filippov V.V, Pershukovich P.P., Kuznetsova V.V., Homenko V.S.** Photoluminescence excitation properties of porous silicon with and without Er³⁺–Yb³⁺-containing complex // Journal of Luminescence, 2002, v. 99, Issue 3, p. 185–195.

the atomic ratio of carbon (55.61%) is greater than the atomic ratio of silicon (28.36%). It can be assumed that, in addition to silicon carbide, the carbon is found in the pores in the form of nanowires, which is observed in the structures fabricated by this technology [10].

Figure 3 (a, b) shows the images of transverse shear of the porSi: Er structure and the x-ray fluorescence spectrum of the isolated regions. Analysis of the spectra indicates that erbium content in the porous layer region is 0.07 at.% in the average.

3.2 Spectral characteristics of samples

Figures 4 and 5 show spectra of reflection coefficients of surfaces with a carbidized and non-carbidized porous layer, and nSiC/p-porSi heterostructures photosensitivity. It can be seen that carbidization slightly increases the reflection coefficients of a porous layer in the region from 400 to 700 nm, where the reflection coefficient decreases in the range from 200 to 300 nm. The spectral sensitivity markedly increases in the short-wave part of the spectrum, which is explained by the presence of silicon and silicon carbide nanocrystals in the porous layer.

Fig. 6 shows photoluminescence spectrum of a set of samples, cut from a single wafer on which a luminescent porSi: Er structure was formed. A porous layer of different thicknesses, from 5 to 10 μm, was locally created on the wafer. Erbium was penetrated over the entire surface of the wafer. The most intense luminescence of photons with a maximum at a wavelength of 1.55 micron (4B curve) corresponding to the radiation of the Er³⁺ ion was registered on the sample with the greatest thickness of the porous layer. There is practically no luminescence beyond the porous layer (5A curve). This confirms the assumption that the most favorable conditions for the excitation of erbium ions luminescence are created in the porous layer.

3. CONCLUSION

The studies allow to conclude about the prospects of using porous silicon in optoelectronics. n-SiC/p-porSi heterostructures with enhanced photosensitivity in the wavelength region of the solar spectrum will expand the PVC photosensitivity range and hence will increase its effectiveness. The porSi: Er structure samples have good luminescence properties with their maxima at a wavelength of 1.55 μm at room temperature and can be used as a basis for creating IR LEDs.