



Формирование фотолуминесцирующих наноструктур пористого кремния электрохимическим методом

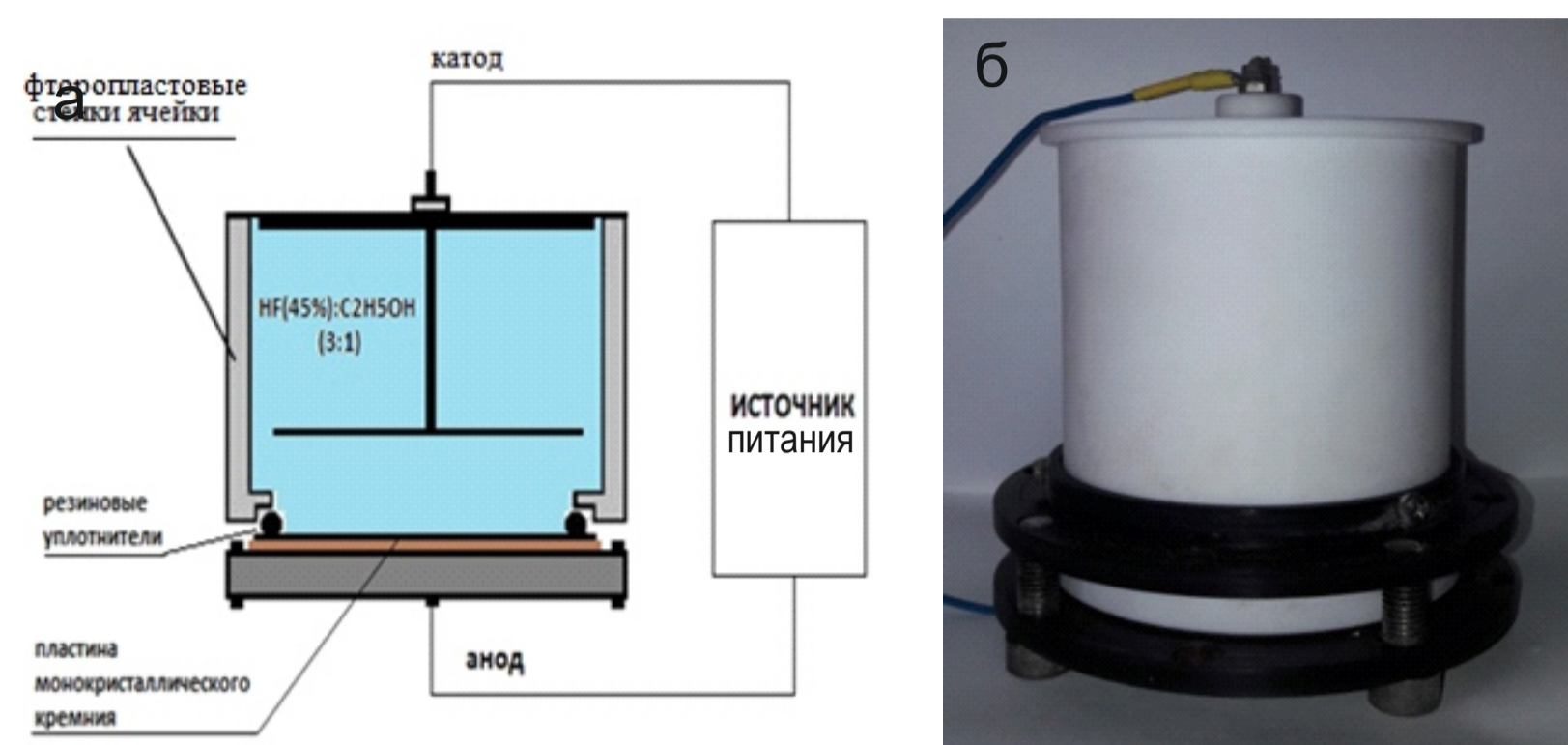
Л. Ю. Роцин^a, А.В. Бондаренко^b

^a Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 220072 Минск, Республика Беларусь

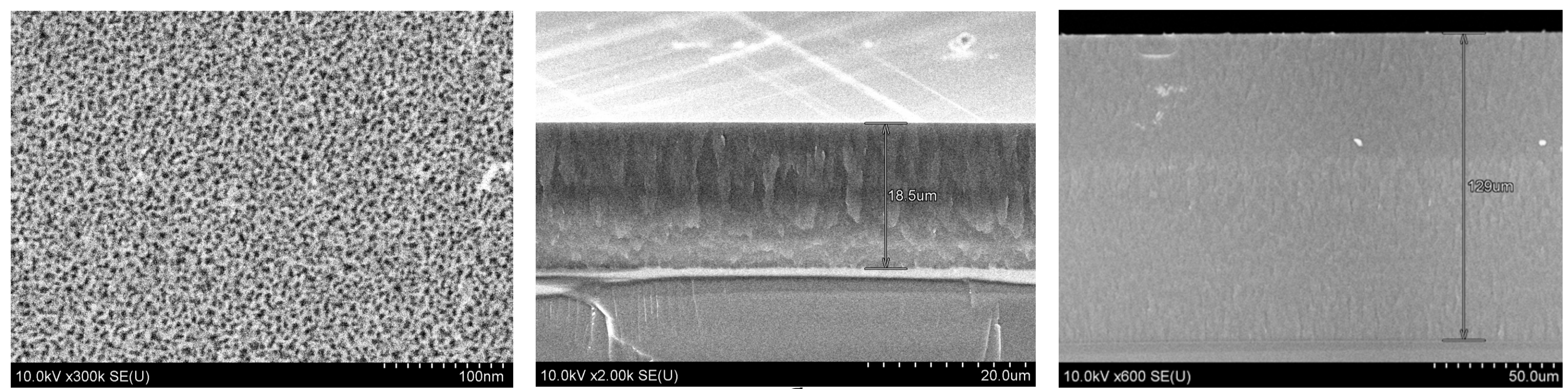
^b Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220017 Минск, Республика Беларусь
 (17) 284-19-90, leonid@hmti.ac.by

Актуальность

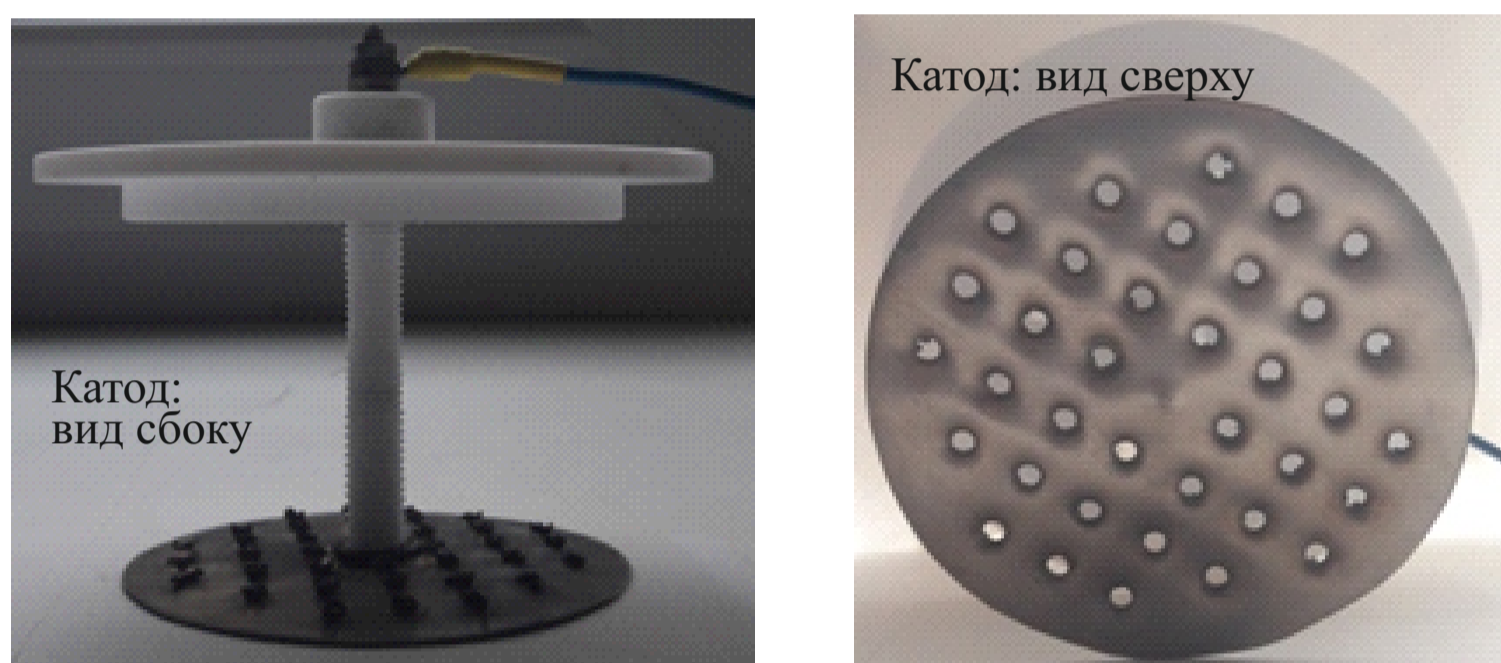
В начале 90-х годов было обнаружено, что пористый кремний (ПК) при определенных условиях демонстрирует интенсивную фотолуминесценцию (ФЛ), которая нехарактерна для монокристаллического кремния. Изначально, возникновение этого явления связывали с квантово-размерными эффектами в нанокристаллитах кремния, однако в дальнейшем было установлено, что значительный вклад в ФЛ ПК вносит состав его сильно развитой поверхности. Это открытие инициировало целый ряд масштабных исследований, направленных на выявление связи между структурными параметрами ПК и его оптическими свойствами, в частности, фото- и электролюминесценции, а также на разработку светоизлучающих элементов, оптических волноводов и фильтров на основе ПК.



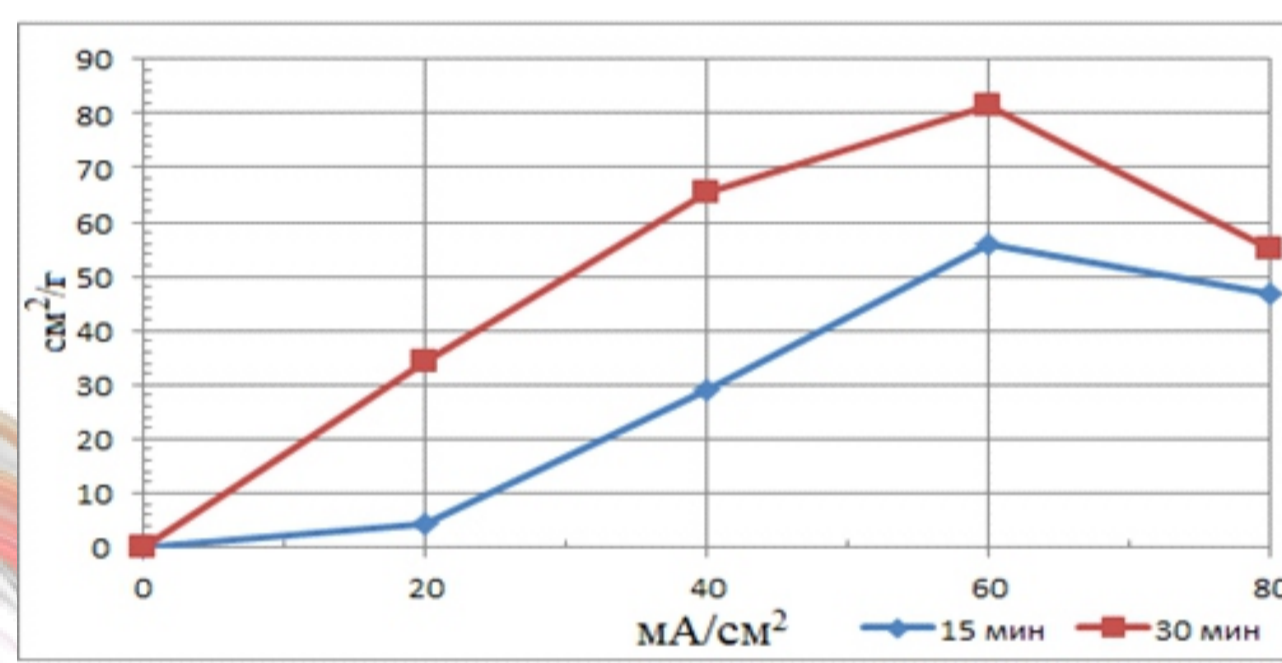
Схематическое изображение (а) и фотография (б) ячейки для проведения электрохимических процессов



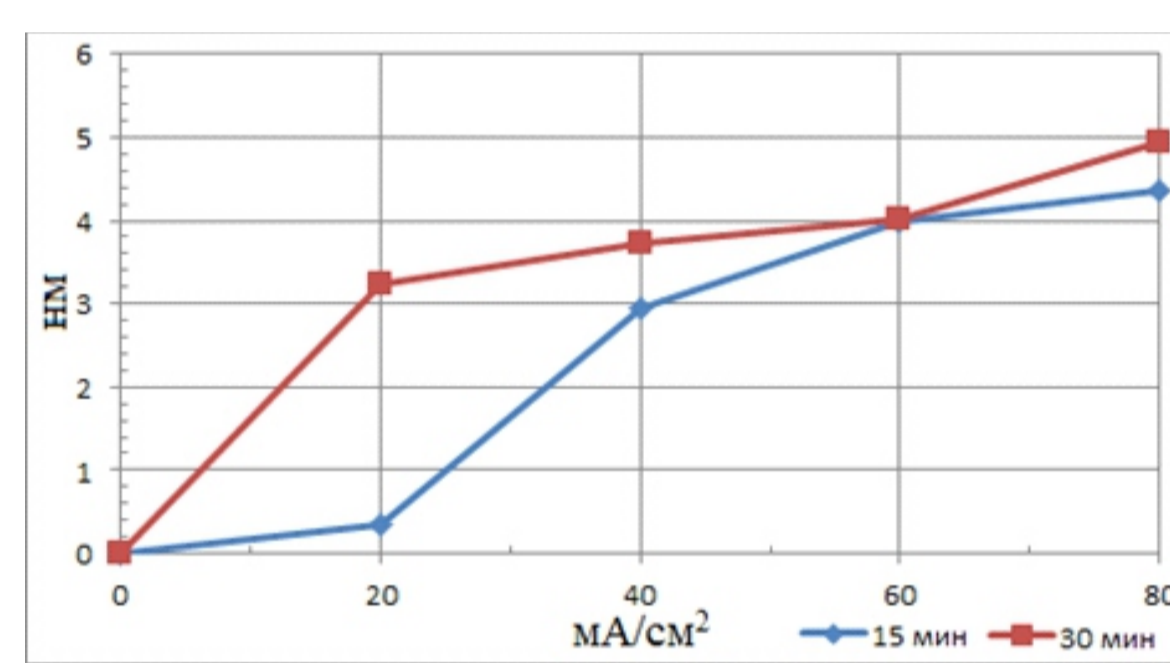
РЭМ фотографии поверхности (а) и сколов ПК, сколов образцов со слоями ПК с наименьшей (б) и наибольшей (в) толщинами



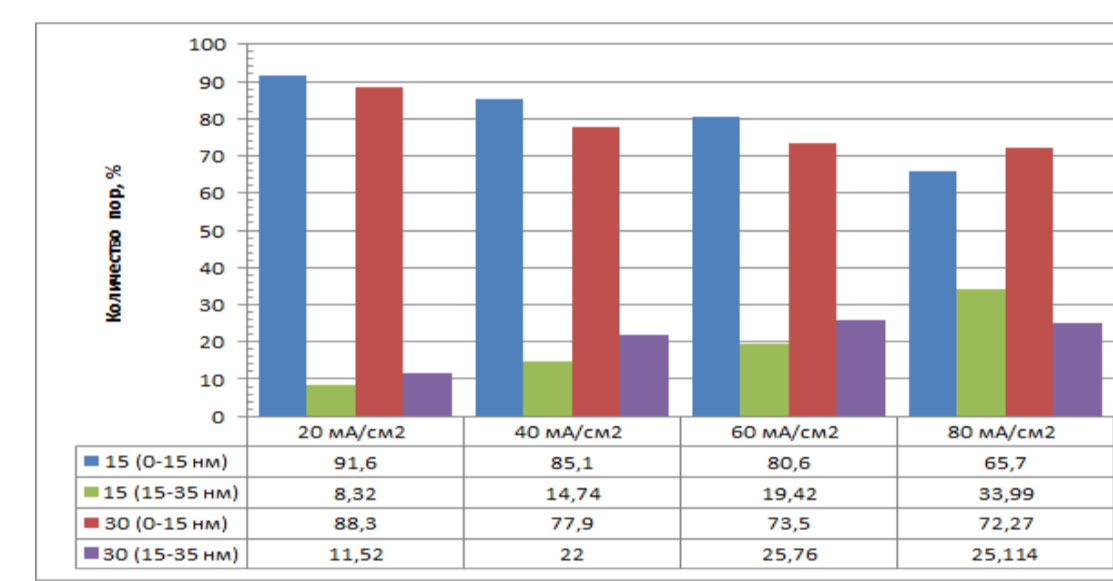
Изготовление образцов ПК осуществлялось с использованием слабо легированных пластин кремния (КДБ-12) с удельным сопротивлением 12 Ом·см и кристаллографической ориентацией поверхности (100). Диаметр пластин составлял 100 мм. ПК формировался методом электрохимического травления (анодирования) с использованием двухэлектродной фторопластовой ячейки с нижним расположением электрода. Площадь области анодирования задавалась активным отверстием ячейки, внутренний диаметр которой составлял 86 мм. Анод был выполнен из тонколистовой меди, катод – из нержавеющей стали в виде диска, в котором имелись множественные сквозные отверстия для отвода водорода, выделяемого во время процесса анодирования. Температура окружающей среды поддерживалась на уровне 23 °С. Одной из задач исследования являлась разработка методики формирования толстых высокопористых слоев ПК.



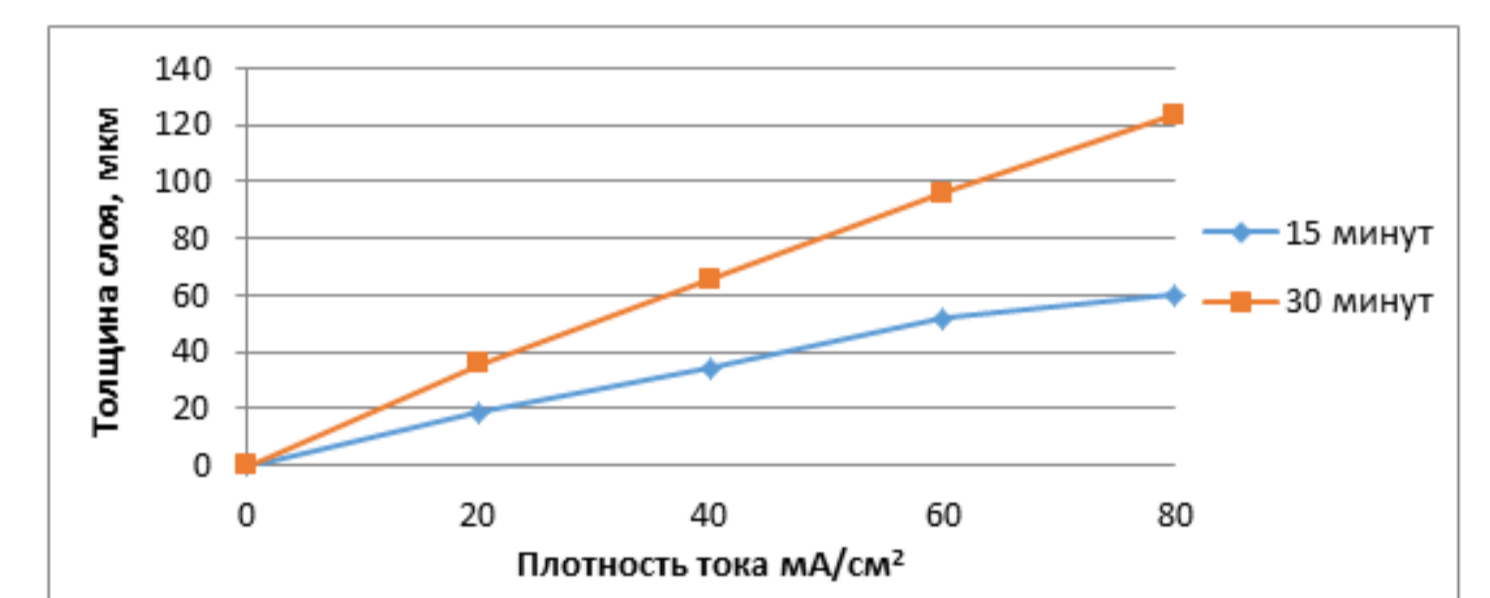
Изменение удельной площади поверхности полученного ПК в зависимости от плотности тока



Изменение диаметра пор ПК в зависимости от плотности тока анодирования

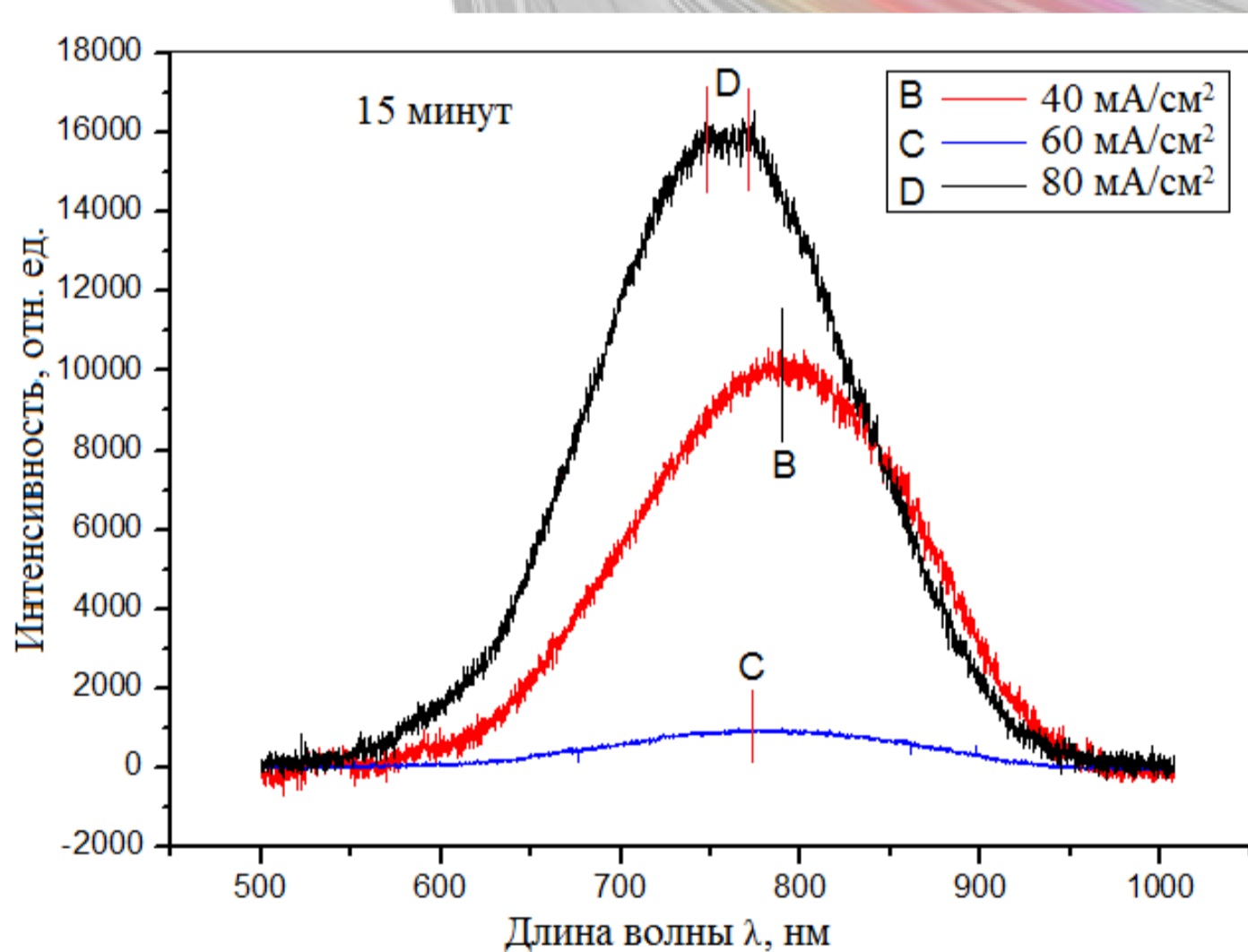


Общая гистограмма распределения пор в размерных диапазонах 0-15 нм и 15-35 нм для времени травления 15 и 30 минут, при плотности тока 20-80 мА/см²

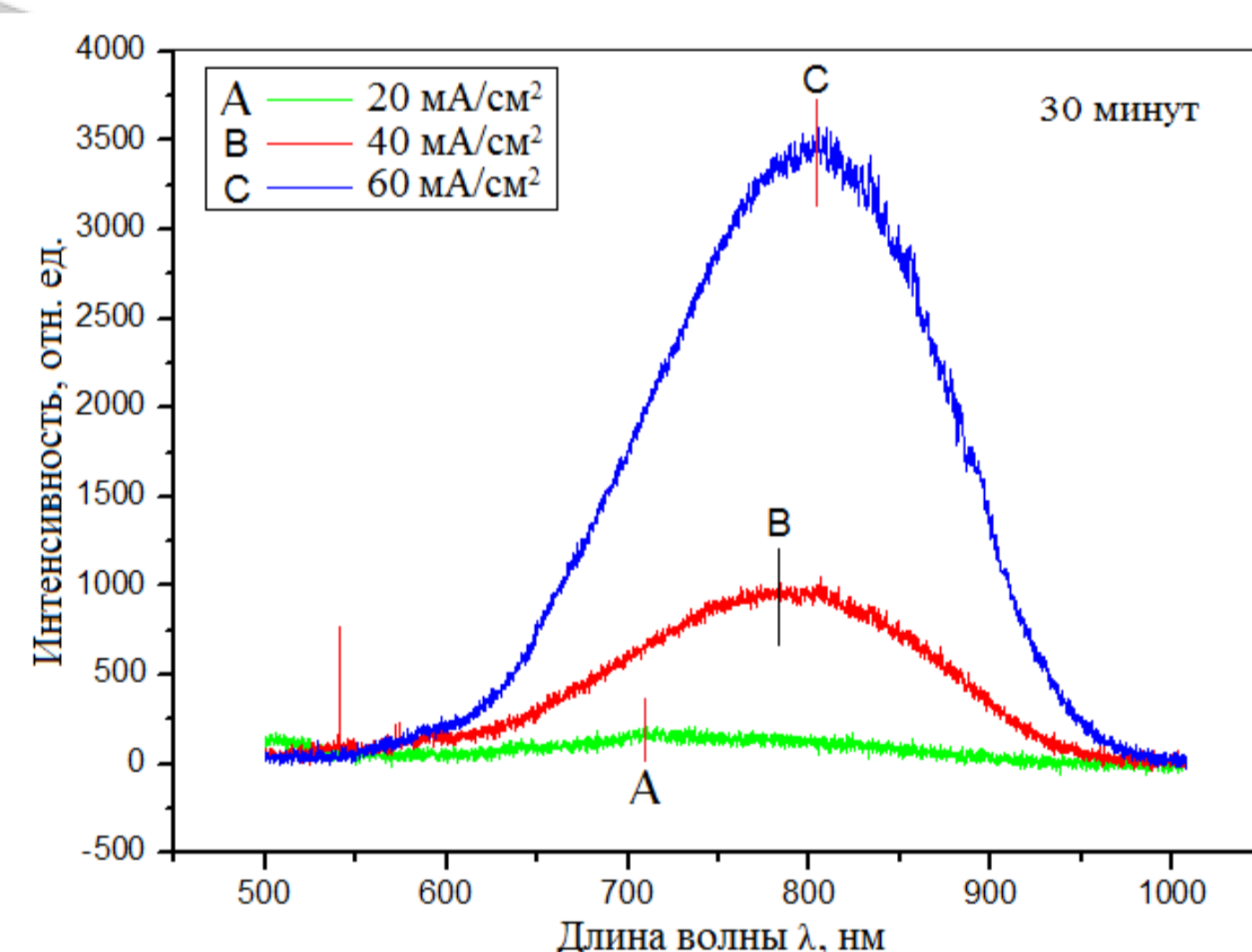


Средняя толщина слоя ПК в зависимости от плотности тока и длительности анодирования

Наибольшее количество пор во всех образцах ПК имеет диаметр, варьирующийся в диапазоне 5-15 нм. При 15 мин анодирования пор такого размера больше, чем при 30 мин. Также присутствуют поры диаметром менее 5 нм и 15-20 нм. Поры с такими диаметрами более характерны для образцов, полученных при 30 мин анодирования. Аналогичная ситуация наблюдается для пор диаметром 20-60 нм, т.е. они также более характерны для образцов, сформированных в течение 30 минут. Исключением является только режим при $j = 80$ мА/см² и $t = 15$ мин, при котором происходит коалесценция пор с образованием полостей большего диаметра, а новые поры не успевают сформироваться, как это происходит при 30 мин. Можно сделать вывод о том, что наибольшая площадь поверхности будет характерна для образцов, сформированных при режиме 80 мА/см² и 30 мин.



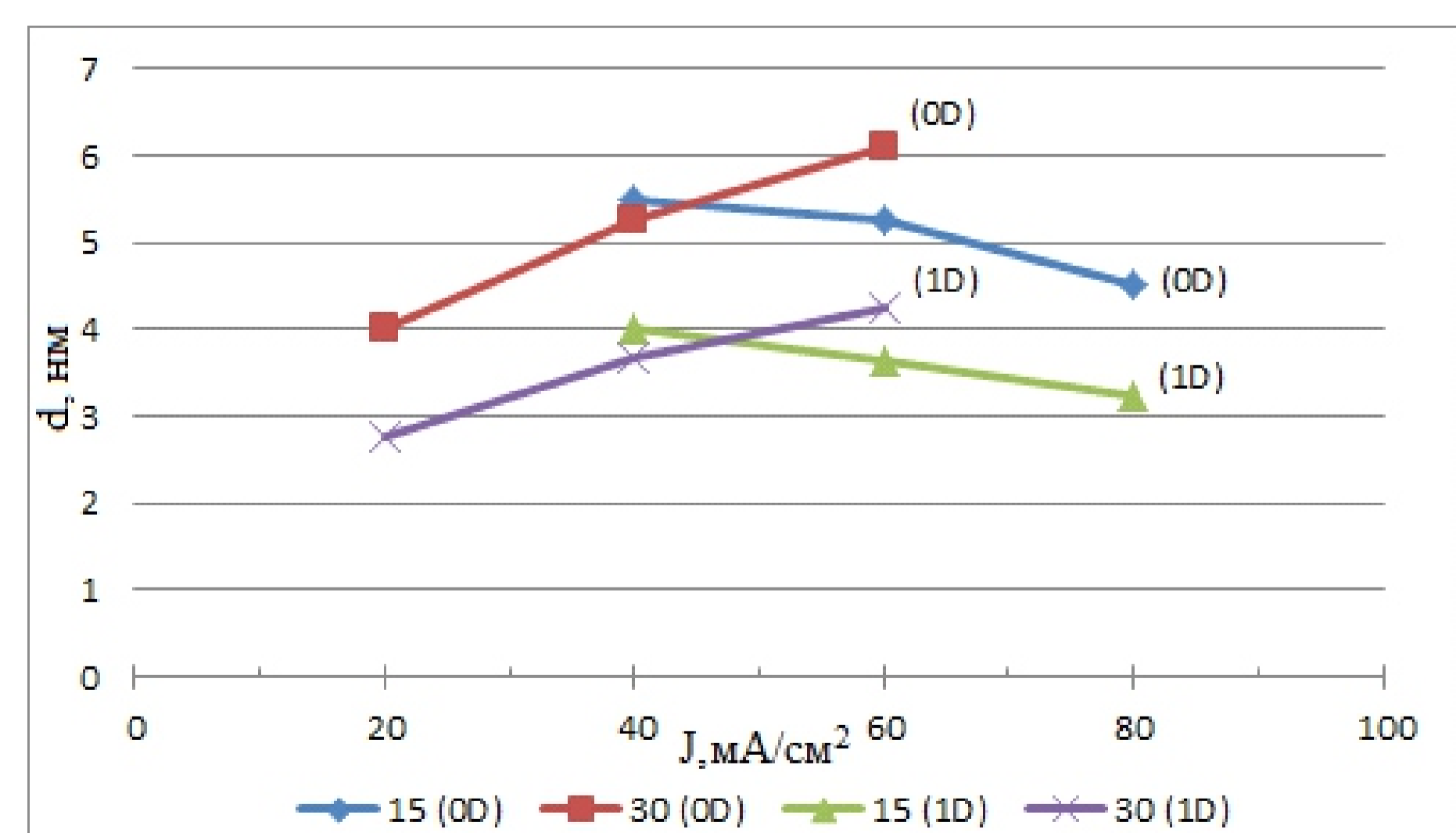
Спектры ФЛ образцов ПК: а – зависимость интенсивности излучения от длины волны, экспериментальные данные исследуемых образцов.



Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что эффект ФЛ будет возникать в области 600-900 нм при длине волны возбуждающего излучения 350 нм для нескольких из рассмотренных вариантов формирования ПК. Если проанализировать структурные параметры, рассмотренные выше, то можно заметить, что происходит резкое снижение площади поверхности образцов и увеличение среднего диаметра пор. Пористые плёнки демонстрируют только одну широкую полосу ФЛ с максимумом в ближней ИК-области электромагнитного спектра около 780 нм. Образцы, полученные при плотности анодного тока 80 мА/см² и времени выдержки 15 мин, обладают наибольшей интенсивностью ФЛ, максимум спектра которого приходится на 745 нм. При данном режиме образуются поры наибольшего диаметра, среднее значение которых составляет около 5 нм в соответствие с ASAP. Остальные режимы приводят к формированию ПК с менее интенсивной ФЛ. Например, образец ПК, полученный при плотности анодного тока – 60 мА/см² и времени анодирования – 30 мин, демонстрирует ФЛ интенсивностью в 5 раз меньше, чем 80 мА/см² и времени выдержки 15 мин. Этот режим позволяет формировать образцы с максимальной площадью поверхности и пористостью. При этом средний диаметр пор составил около 3-4 нм. Максимум интенсивности ФЛ приходится на длину волны 805 нм. Также можно выделить образец, полученный при режиме 40 мА/см² и 15 мин, интенсивность ФЛ которого значительно меньше, чем у ПК, изготовленного при 80 мА/см² 15 мин. Средний диаметр пор этого образца составляет около 3 нм, а площадь его поверхности – одна из наименьших. Максимум его спектра ФЛ приходится на 790 нм.

С уменьшением размеров нанокристаллов кремния в ПК спектр его ФЛ сдвигается в высокоэнергетическую (коротковолновую) область вследствие квантового размерного эффекта. Кулоновское взаимодействие электронов и дырок в нанокристаллах приводит к возникновению экситонов (E_{exc}), что несколько ослабляет квантово-размерный сдвиг полосы ФЛ. За видимую ФЛ в полученных образцах отвечают квантово-размерные эффекты. Тогда по положению максимума спектра определяем ширину запрещенной зоны, а затем по известным данным оцениваем размер кремниевого кристаллита в рамках модели квантовой точки (0D) или квантового стержня (1D) [1-2]. Допуская, что в исследуемых образцах кристаллиты кремниевого скелета будут смесью квантовых точек и квантовых нитей, можем сделать выводы о размере кремниевых нанокристаллитов на поверхности кремниевой пластины.

t, мин	15				30			
J, мА/см ²	20	40	60	80	20	40	60	80
λ, нм	-	790	775	745	710	780	805	-
Eg, эВ	-	1,57	1,6	1,7	1,78	1,59	1,52	-
0D	-	5,5	5,25	4,5	4	5,27	6,1	-
1D	-	4	3,65	3,25	2,75	3,67	4,25	-



Зависимость диаметра кремниевых кристалликов для 0D и 1D структур от плотности тока, для 15 и 30 мин

Средний размер кремниевых кристаллитов увеличивается приблизительно на 1 нм при повышении плотности тока на 20 мА/см² при времени травления 30 мин как для квантовых нитей, так и для квантовых точек. При этом размер 0D структур увеличивается несколько быстрее относительно 1D структур. Это особенно ярко проявляется при плотностях тока 40-60 мА/см². Для 15 мин травления ситуация обратная: при повышении плотности тока, средний размер кристаллитов уменьшается приблизительно на 0,5 нм от режима к режиму. Здесь также наблюдается небольшое уменьшение размеров 0D структур для плотности тока 60-80 мА/см².

Заключение

Получены толстые высокопористые плёнки с достаточно прочным кремниевым скелетом. Методами РЭМ и ASAP произведена оценка пористости, размера и глубины пор. По спектрам ФЛ установлены размеры кремниевых кристаллитов. Также построены зависимости изменения структурных параметров ПК от плотности тока и времени анодирования.

[1] И.Е. Тьщенко, В.А. Володин, "Квантово-размерный эффект в пленках кремний-на-изоляторе, имплантированных большими дозами ионов водорода," *Физика и техника полупроводников*, vol. 46, no. 10, 2012.

[2] Инь Хуавэй, Сюэ Юйхан, Инь Шаньшань, "Изучение свойства кремния в микро и наноструктурах," *Международный студенческий научный вестник*, no. 6, 2016.