

03,13

Влияние параметров импульсного анодного формирования пористого кремния на его люминесцентные, парамагнитные и электротранспортные свойства

© Е.С. Демидов, А.С. Абросимов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: demidov@phys.unn.ru

(Поступила в Редакцию 4 июля 2016 г.)

Представлены данные изменения свойств пористого кремния (ПК), сформированного при импульсной модуляции тока в диапазоне $(0.1-1)$ Hz с целью нанометровой модуляции свойств ПК. Показано, что применение импульсного режима формирования ПК с периодом в десятки доли секунды может существенно повлиять на квантовый выход фотолюминесценции и другие свойства ПК. Имеется корреляция люминесцентных, электротранспортных и парамагнитных свойств ПК, сформированного в различных режимах.

DOI: 10.21883/FIT.2017.02.44042.275

1. Введение

Пористый кремний (ПК) обладает уникальными оптическими, люминесцентными и электрофизическими свойствами [1,2]. Этот материал совместим с технологией наиболее распространенной кремниевой микроэлектроники. Особый интерес к ПК вызван сравнительно высоким квантовым выходом фотолюминесценции (ФЛ) этого материала на границе видимого и инфракрасного диапазона длин волн. Согласно [3] ПК представляет собой трехфазную систему из наноразмерных волокон или гранул кремния, окруженных слоем оксида кремния и воздухом между ними. В рамках модели квантового конфайнмента [1,2] экспериментально наблюдаемая широкая полоса ФЛ может быть обусловлена большим разбросом в размерах гранул кремния. Поэтому представляют интерес способы уменьшения этого разброса с целью сужения спектра ФЛ и увеличения квантового выхода такого излучения. Известны применения периодических изменений плотности тока для структур нанопотоники с микрометровой модуляцией оптической плотности перпендикулярно плоскости пористых слоев [1]. В связи с этим представляет интерес использование достаточно высокочастотных периодических изменений плотности тока, чтобы обеспечить более мелкомасштабную нанометровую модуляцию свойств ПК при его формировании и уменьшение разброса в размерах гранул. Структура ПК интересна и тем, что гранулы кремния имеют поперечные размеры в единицы нанометров, что позволяет экспериментально наблюдать эффекты, связанные с дискретностью туннелирования электронов при комнатной температуре [4]. Данные поперечного транспорта тока на основе теории дискретного туннелирования позволяют контролировать формирование наноразмерных гранул в ПК. В настоящей работе представлены данные измерений фотолюминесцентных, парамагнитных и электротранспортных характеристик ПК, сформированного при частотах амплитудной модуляции тока f_{am} в условиях нанометровой модуляции свойств ПК. Обнаружено

изменение спектров фотолюминесценции, проявления кулоновской блокады туннелирования и парамагнетизма ПК с изменением f_{am} .

2. Методика эксперимента

Пористые слои толщиной $2\ \mu\text{m}$ формировались на пластинах монокристаллического кремния марки КДБ $0.3\ \Omega \cdot \text{cm}$ с ориентацией (111) в смеси 60% плавиковой кислоты и этилового спирта в соотношении 1:1 при средней плотности тока $10\ \text{mA/cm}^2$. При модуляции анодного тока использовались прямоугольные импульсы тока со скважностью, равной 2 (меандр), и глубиной модуляции 50%. Диапазон частот модуляции $f_{am} \sim (0.1-1)$ Hz выбирался исходя из скорости роста слоя ПК около $1.5\ \text{nm/s}$ так, чтобы обеспечить период нанометровой модуляции в единицы нанометров. Для сравнения в том же электролите формировался ПК на постоянном токе. Для усиления люминесцентных свойств все слои ПК окислялись в азотной кислоте и затем травились в плавиковой кислоте с последующей промывкой в деионизованной воде. ФЛ измерялась при комнатной температуре в диапазоне длин волн $400-900\ \text{nm}$ при возбуждении импульсным азотным лазером ИЛГИ-503 на длине волны $\lambda_{exc} = 337\ \text{nm}$. Поперечный электротранспорт определялся по виду вольт-амперных характеристик (ВАХ) диодных структур с прослойкой ПК. Спектры ЭПР снимались на спектрометре EMX фирмы Bruker при 293 K. Толщина слоев определялась на эллипсометре ЛЭФ-3М-1.

3. Результаты и обсуждение

Как видно из третьего столбца таблицы, частота модуляции слабо влияет на полную толщину слоя ПК, а следовательно, на среднюю скорость его роста.

Влияние частоты (периода модуляции T_{am}) и характера изменения плотности тока при анодном формировании пористого кремния на толщину слоя ПК d , интенсивность ФЛ I , положение максимума ФЛ λ_{max} , интенсивность спектра ЭПР Y и среднего количества гранул кремния N в направлении перпендикулярно плоскости слоя

№	T_{am}, s	$d, \mu m$	$I_{max}, arb.units$	λ_{max}, nm	$Y, arb.units$	N
1	1	2.2	16	780	0.3	210
2	2	2.0	10	835	0.48	190
3	6	2.1	6.2	840	0.28	170
4	8	2.2	5.8	840	1	280
5	Cont.	2.3	6.3	760	0.45	230

На рис. 1 представлены спектры фотолюминесценции слоев ПК в зависимости от режимов модуляции. Как видно, импульсная модуляция анодного тока при формировании ПК существенно влияет на квантовый выход, ширину спектра и положение максимума ФЛ. Оказалось, что максимум интенсивности I_{max} монотонно растет с ростом частоты модуляции (рис. 1, таблица). Наибольшее в 2.5 раза по сравнению с непрерывным режимом усиление люминесценции имеет место при минимальном периоде модуляции $T_{am} = 1/f_{am} = 1 s$. С ростом периода модуляции увеличивается красный сдвиг максимума ФЛ и уменьшается ширина полосы спектра. Насыщение ширины полосы спектра в этих изменениях для пика с длинноволновым максимумом $\lambda = (800-830) nm$ начинается с $T_{am} = 2 s$. Вместе с тем, при периодах $T_{am} 6$ и $8 s$ возрастает относительный вклад оранжевой ФЛ в районе $\lambda = 600 nm$.

В работе [4] показано, что в области не слишком сильных электрических полей обусловленная дискретным туннелированием (ДТ) зависимость тока I от падения напряжения V гранулированной среды описывается таким же соотношением, как и у цепочки N одинаковых гранул

$$I_{ch} = (e/RC) \exp(-U_b/kT) \text{sh}(eV/NkT), \quad (1)$$

где R — туннельное сопротивление между гранулами, C — емкость гранулы, $U_b \approx e^2/C$ — энергия кулоновской блокады. При малых напряжениях $V/N \ll kT/e$ ВАХ является линейной,

$$I_{ch} = e(1/RC + V/NkT) \exp(-U_b/kT), \quad (2)$$

при средних напряжениях $U_b \gg V/N \gg kT/e$ ток экспоненциально растет с ростом напряжения

$$I_{ch} = (e/RC) \exp(-U_b/kT) \exp(eV/NkT). \quad (3)$$

Характерным признаком такого транспорта тока являются возможные большие значения $N \gg 1$. Экспоненциальное представление согласно (3) нелинейного участка в полулогарифмическом масштабе дает величину [5]

$$N = \frac{e \lg e}{kT} \left(\frac{d \lg I}{dV} \right)^{-1}, \quad (4)$$

где e под знаком десятичного логарифма означает натуральное число $2.71 \dots$

Данные поперечного транспорта тока, представленные на рис. 2, показывают более высокую проводимость слоев ПК, полученных в импульсном режиме, и рост проводимости с ростом T_{am} . На вольтамперных характе-

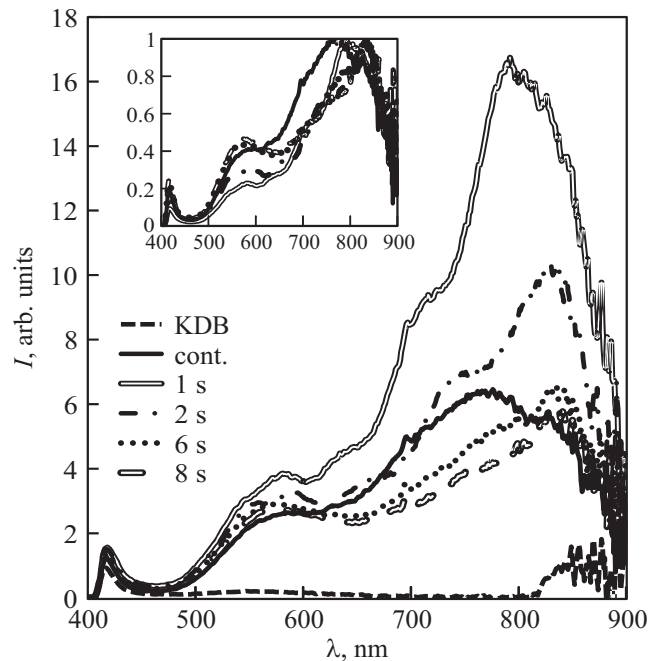


Рис. 1. Спектры ФЛ слоев ПК в зависимости от режимов модуляции. Для сравнения приведен спектр сигнала от образца КДБ без пористого слоя. На вставке те же спектры ФЛ, нормированные на максимум интенсивности I_{max} сигнала.

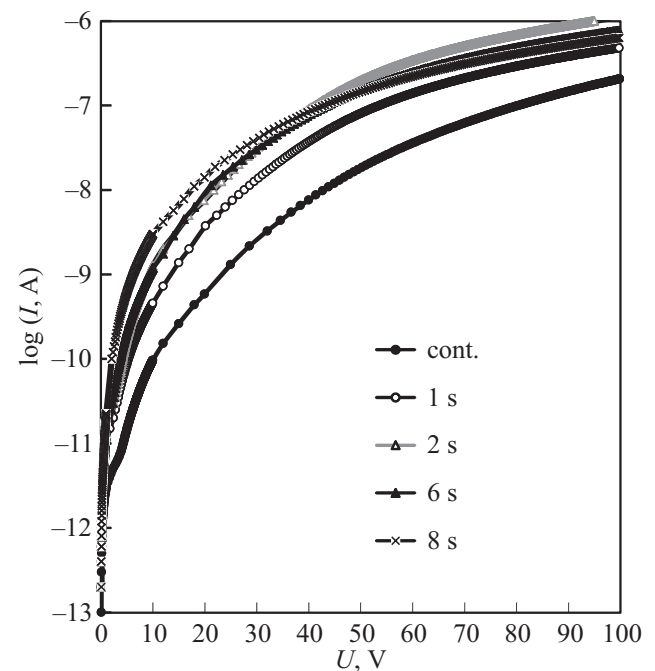


Рис. 2. Вольтамперные характеристики диодных структур с прослойкой ПК, сформированного при различных режимах модуляции анодного тока.

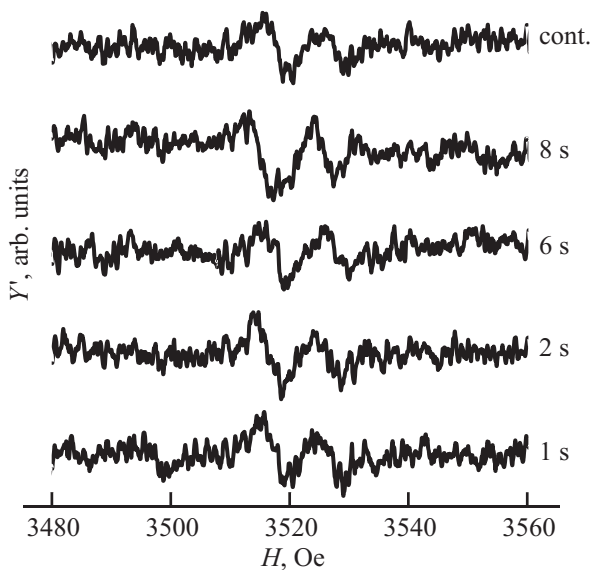


Рис. 3. Спектры ЭПР ПК, сформированного при различных режимах модуляции анодного тока. Цифры у спектров справа — период модуляции анодного тока T_{am} .

ристиках нет четко выраженного прямолинейного участка в полулогарифмическом масштабе. С позиций теории дискретного туннелирования [4] это может означать, что перенос тока в ПК происходит сквозь гранулы с широким диапазоном размеров, что согласуется с широкими спектрами ФЛ на рис. 1. Оценка числа гранул по наклону графиков на рис. 2 в интервале напряжений смещения U от 10 до 30 В по формуле (4), приведенная в четвертом столбце таблицы, дает величины $N \approx 200$ за исключением случая $T_{am} = 8$ s, где $N \approx 300$. С учетом толщины слоя ПК $d \approx 2 \mu\text{m}$ получаем среднее расстояние между гранулами около 5 nm. Самый узкий спектр ФЛ при $T_{am} = 1$ s означает наименьший разброс в размерах наногранул. По-видимому, это и наибольшая близость максимума ФЛ к варианту непрерывного режима приводит к наименьшей проводимости ПК при $T_{am} = 1$ s.

Рис. 3 демонстрирует спектры ЭПР известных P_b — центров безизлучательной рекомбинации. Оценка интегральных интенсивностей спектров Y в третьем столбце таблицы дает близкие к варианту непрерывного режима величины. Двух-трехкратное превышение Y для варианта $T_{am} = 8$ s согласуется с наименьшей интенсивностью ФЛ на рис. 1 для этого случая.

Таким образом, показано, что применение импульсного режима формирования ПК с периодом в десятки доли секунды может существенно повлиять на квантовый выход ФЛ и другие свойства ПК. Применение сравнительно высокочастотной модуляции тока при формировании ПК перспективно для увеличения квантового выхода ФЛ. Установлен монотонный рост квантового выхода ФЛ с ростом частоты модуляции в диапазоне (0.1–1) Hz. Имеется корреляция в люминесцентных, электротранспортных и парамагнитных свойств ПК,

сформированного в различных режимах. Представляет интерес дальнейшее расширение диапазонов параметров модуляции анодного тока при формировании ПК с целью усиления люминесцентных свойств.

Список литературы

- [1] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Surf. Sci. Rep. **38**, 1 (2000).
- [2] Handbook of Porous Silicon / Ed. L. Canham. Springer (2014). 11–22 pp.
- [3] Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, В.Г. Шенгуров. ПЖЭТФ **67**, 794 (1998).
- [4] Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова. Вест. ННГУ. Сер. ФТТ **1**, 8, 22 (2005).
- [5] Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, К.А. Марков, В.В. Сдобняков. ФТТ **51**, 10, 1894 (2009).