

03,09

Электрохимический „резонанс“ фотолюминесценции при импульсном анодном формировании пористого кремния

© 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 19 сентября 2018 г.)

Представлены данные измерений фотолюминесцентных (ФЛ), парамагнитных и электротранспортных характеристик пористого кремния (ПК), сформированного при импульсной модуляции тока в расширенном до пяти порядков диапазоне длительности импульса от сотых долей секунды с целью нанометровой модуляции свойств ПК. Показано, что с изменением периода модуляции существенно и немонотонно изменяются свойства ПК. Установлено „резонансное“ изменение интенсивности оранжево-красной ФЛ с максимумом при периоде модуляции 0.1–0.25 с. Имеется корреляция в изменении интенсивности фотолюминесценции и ЭПР. Показано, что ПК при пористости 50% и расстоянии между порами 10 нм в основном состоит из воздуха и оксида кремния. Кремний в виде цепочек гранул диаметром ≈ 1.5 нм занимает объемную долю ПК порядка 1%.

DOI: 10.21883/FTT.2019.03.47229.236

1. Введение

Пористый кремний (ПК) обладает уникальными оптическими, люминесцентными, и электрофизическими свойствами [1,2]. Многие годы этот материал привлекает внимание в связи с его интересными свойствами и совместимостью с технологией наиболее распространенной кремниевой микроэлектроники. Согласно [3] ПК представляет собой трехфазную систему из волокон или гранул кремния, окруженных слоем оксида кремния и воздухом между ними. Такая система интересна тем, что гранулы или волокна кремния имеют поперечные размеры в единицы нанометров, что позволяет экспериментально наблюдать эффекты, связанные с дискретностью туннелирования электронов при комнатной температуре. Известны способы модификации структуры ПК путем использования периодических изменений плотности тока, например, для структур нанофотоники с микронной модуляцией оптической плотности перпендикулярно плоскости пористых слоев [1]. Однако систематических исследований влияния частоты и характера изменения плотности тока при анодном формировании ПК с нанометровой модуляцией его свойств не проводилось. В работе [4] были представлены данные измерений фотолюминесцентных, парамагнитных и электротранспортных характеристик ПК, сформированного при изменении периода модуляции T_m тока от 1 до 8 с. Вопреки ожиданиям в этом диапазоне наблюдалось монотонное изменение свойств ПК и, в частности квантового выхода фотолюминесценции (ФЛ). В настоящей работе представлены новые данные исследования влияния режимов получения ПК в более широком диапазоне импульсной модуляции анодного тока и его последующего окисления

на красную фотолюминесценцию (ФЛ), содержание известных Рb — центров безизлучательной рекомбинации по данным электронного парамагнитного резонанса, на дискретное туннелирование электронов по данным измерений вольт-амперных характеристик диодных структур с прослойкой ПК.

2. Методика эксперимента

Как и в [4] пористые слои толщиной $\approx 2 \mu\text{m}$ 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 mA/cm^2 . Материал КДБ $0.3 \Omega \cdot \text{cm}$ был выбран, поскольку показывал наиболее яркую оранжево-красную ФЛ ПК. Перед формированием ПК пластины кремния динамически травились в полирующем травителе с удалением приповерхностного слоя около $50 \mu\text{m}$. При модуляции анодного тока использовались прямоугольные импульсы тока со скважностью равной 2 (меандр) и глубиной модуляции 50%. Для получения слоя ПК $2 \mu\text{m}$ при импульсном травлении требовалось время 9 min, при непрерывном токе — 4.5 min, что соответствовало скорости роста слоя ПК $\approx 7.5 \text{ nm/s}$. Для сравнения в том же электролите формировался ПК на постоянном токе. ФЛ измерялась при комнатной температуре в диапазоне длин волн 400–900 нм при возбуждении импульсным азотным лазером ИЛГИ-503 на длине волны $\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$. Поперечный электротранспорт определялся по виду ВАХ диодных структур с прослойкой ПК. Спектры ЭПР снимались на спектрометре ЕМХ фирмы Брукер при 293К.

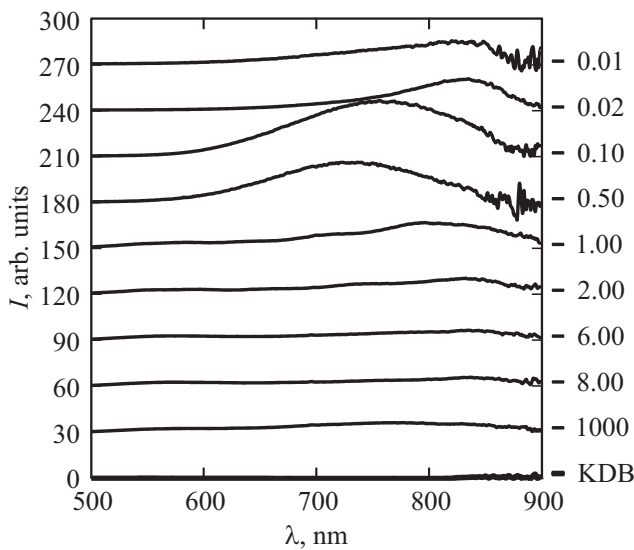


Рис. 1. Спектры ФЛ слоев ПК в зависимости от режимов модуляции тока при анодном травлении кремния. Справа приведен период изменения тока T в s. Для образца, сформированного постоянным током в течение 4.5 min (540 s) мы приписали период в 1000 s. КДБ — образец КДБ 0.3 без слоя ПК.

3. Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры ФЛ слоев ПК в зависимости от режимов модуляции. Как видно, период импульсной модуляции анодного тока при формировании ПК существенно влияет на квантовый выход, ширину спектра и положение максимума ФЛ. Для образца, сформированного постоянным током в течение 4.5 min (540 s) мы приписали период в 1000 s. КДБ — образец КДБ 0.3 без слоя ПК. На рис. 2 представлены зависимости параметров спектров ФЛ на рис. 1 от периода изменения тока при формировании ПК. Наибольшее усиление люминесценции имеет место при минимальном периоде модуляции T в районе 0.1–0.25 s (рис. 2, *a*). При уменьшении периода модуляции тока начиная с

$T = 2$ s интегральная интенсивность $A = I_m \cdot \Delta\lambda$ плавно увеличивается в 6.5 раз по сравнению с непрерывным режимом формирования ПК (рис. 2, *a*) затем падает с ростом частоты модуляции.

Более сложный вид имеют зависимости от T положения максимума ФЛ λ_m на рис. 2, *b* и ширины спектра $\Delta\lambda$ на рис. 2, *c*. С уменьшением периода модуляции имеется тенденция к голубому сдвигу максимума ФЛ (рис. 2, *b*), затем при $T = (0.01–0.02)$ s положение максимума восстанавливается до $\lambda \approx 840$ nm при $T = (8–10)$ s. Наибольший сдвиг происходит при $T = 2$ s, что с учетом скорости формирования ПК соответствует периоду модуляции по глубине сечения пор около 15 nm, т.е. больше ожидаемого согласно [4] размера гранул кремния в ПК в 5 nm при среднем латеральном периоде расположения пор около 10 nm по данным электронной микроскопии [5]. Максимум ФЛ на рис. 2, *a* при $T = (0.1–0.25)$ s согласно рис. 2, *b* располагается вблизи максимального голубого сдвига ФЛ ПК $\lambda = (725–750)$ nm. При скорости формирования ПК 7.5 nm/c периодам изменения тока $T = (0.1–0.25)$ s соответствуют модуляции размера пор порядка (1–2) nm. В пределах от 0.1 до 1000 s с ростом частоты изменения тока имеет место тенденция к уменьшению полуширины $\Delta\lambda$ от величины 225 nm до ≈ 125 nm при наиболее высокочастотной модуляции $T = (0.01–0.02)$ s.

Рис. 3 демонстрирует спектры ЭПР известных R_b -центров безызлучательной рекомбинации. Сравнение данных на рис. 2, *a* и 3 позволяет видеть корреляцию максимума ФЛ и спада амплитуды ЭПР R_b -центров безызлучательной рекомбинации. Периодам изменения тока формирования ПК $T = (0.1–0.25)$ s соответствуют минимальные интенсивности спектра ЭПР R_b -центров.

Данные поперечного транспорта тока показывают аналогичные приведенным в [4] вольтамперные характеристики диодных структур с прослойкой ПК. Однако разброс в этих характеристиках не позволяет отметить какие-либо тенденции в изменении параметров транспорта тока и дискретного туннелирования электронов в ПК при $T < 1$ s. Вероятно, имеется связь этого разброса с осцилляциями в параметрах ФЛ на рис. 2, *b* и 2, *c*.

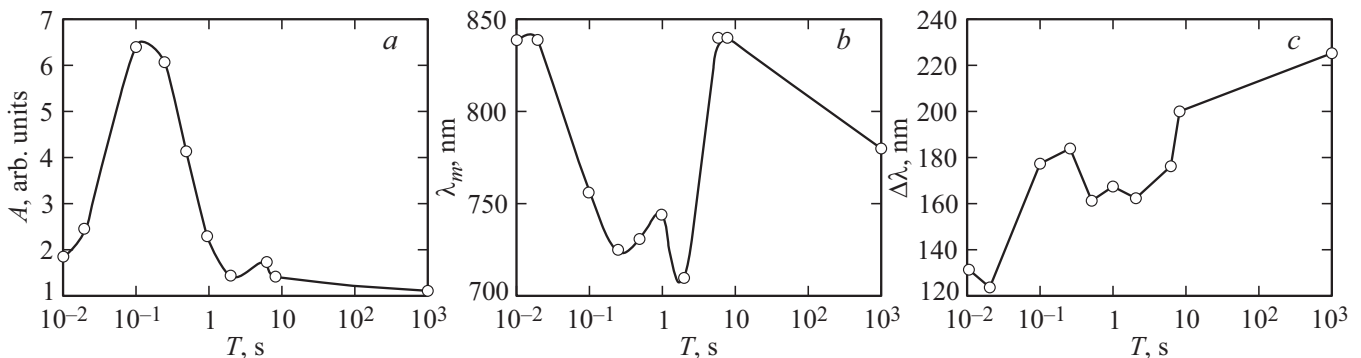


Рис. 2. Зависимости параметров спектра ФЛ от периода изменения T анодного тока: *a* — интегральной интенсивности ФЛ $A = I_m \cdot \Delta\lambda$, *b* — положения максимума ФЛ λ_m и *c* — ширины $\Delta\lambda$ спектра ФЛ на полувысоте.

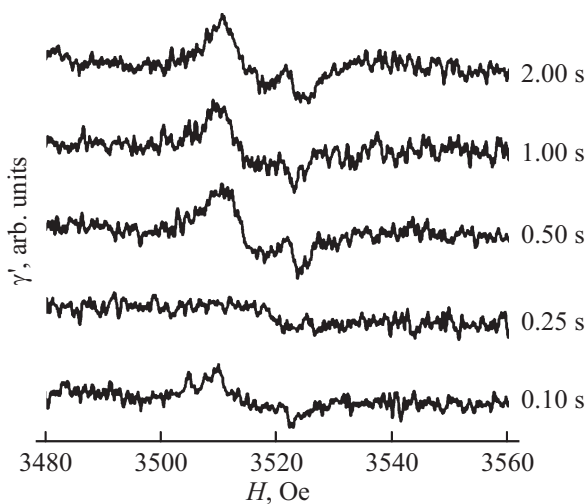


Рис. 3. Спектры ЭПР ПК, сформированного при различных периодах модуляции анодного тока. Цифры справа — период изменения тока формирования ПК T в с.

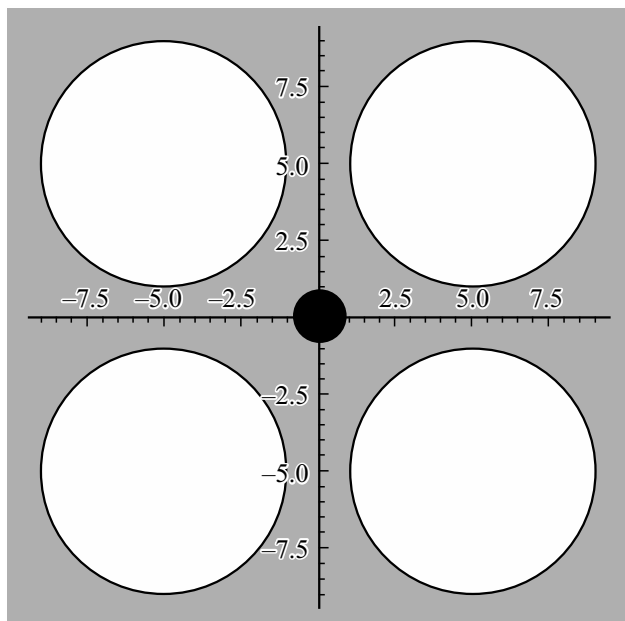


Рис. 4. Схематичное представление окисленного при комнатной температуре на воздухе фрагмента ПК. Белым цветом обозначен воздух в порах, серым — оксид кремния, черным — кремний. Деления по осям даны в нм.

Таким образом, показано, что применение импульсной модуляции анодного тока при формировании ПК позволило обнаружить электрохимический „резонанс“ — увеличение интенсивности оранжево-красной ФЛ почти на порядок в сравнительно узком диапазоне частот 10–20 Hz. Сложный характер изменения свойств ПК с ростом частоты модуляции анодного тока при формировании ПК означает сложную структуру гранул кремния с существенным разбросом в их размерах в

этом материале. Максимум ФЛ при $T = (0.1–0.25)$ s означает, что при этом стимулируется формирования гранул с малым размером около 1.5 nm в диаметре. Такой размер гранул вполне возможен, если взять пористость 50%, толщину естественного оксида кремния около 2 nm. На рис. 4 показано сечение окисленного ПК в плоскости его слоя в модельном представлении пористого слоя в виде квадратно-гнездового чередования пор с периодом 10 nm, радиусом $r = a(2\pi) - 1/2$ в соответствии с пористостью 50%. При толщине естественного оксида кремния около 2 nm большая часть кремния превращается в оксид кремния, а оставшийся неокисленный кремний в виде нитей диаметром около 1.5 nm занимает лишь 2% от объема ПК. Вследствие сильных механических напряжений нити наверняка разрываются на фрагменты длиной около их диаметра. Промежутки между гранулами порядка их диаметра заполняются оксидом кремния. Так образуются цепочки гранул диаметром около 1.5 nm. В результате объемная доля кремния в ПК составляет величину порядка 1%, то есть окисленный ПК при пористости 50% и латеральном периоде пор 10 nm почти полностью состоит из оксида кремния и воздуха.

Список литературы

- [1] Handbook of Porous Silicon / Ed. L. Canham. Springer International Publishing, Switzerland (2014). 1012 p.
- [2] Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова. Вестн. ННГУ. Сер. ФТТ. В. 1, 8, 22 (2005).
- [3] Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, В.Г. Шенгуров. Письма в ЖЭТФ, 67, 794 (1998). E.S. Demodov, V.V. Karzanov, V.G. Shengurov. JETPL 67, 839 (1998).
- [4] Е.С. Демидов, А.С. Абросимов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов. ФТТ 59, 2, 245 (2017).
- [5] С.А. Гусев, Н.А. Короткова, Д.Е. Розенштейн, А.А. Фраерман, В.Г. Шенгуров. ПЖТФ, 20, 50 (1994).

Редактор Т.Н. Василевская