

Фотолюминесценция пористого кремния
полученного методом химического
неэлектролитического травления
(Обзорная часть дипломной работы)

Выполнил студент
Мындрол В. Б.
Научный руководитель
Яцунский И. Р.

Пористый кремний

- Пористый кремний впервые был получен А. Улиром в 1956 году в ходе исследований процесса электрохимической полировки поверхности кремния в водных растворах HF. Пленки пористого кремния длительное время считали лишь лабораторным курьезом и детально не изучали. И все же этот материал привлекал внимание исследователей, поскольку механизм его формирования был совершенно непонятен.
- Необычайный интерес исследователей к пористому кремнию вызвало обнаруженное в 1990 году Л. Кэнхэмом излучение света пористым кремнием при комнатной температуре в видимой области спектра при облучении лазером. Интерес к люминесценции материалов на основе кремния вызван тем, что вся полупроводниковая промышленность того времени была основана на кремнии, а монокристаллический кремний не может быть использован для создания светоизлучающих устройств, так как его излучательная способность ничтожно мала.

Пористый кремний



Важнейшей характеристикой пористого кремния, определяющей большинство его физических параметров, является степень пористости или пористость.

$$\Pi = \frac{\rho_{Si} - \rho_{por}}{\rho_{Si}} \quad (1.1), \text{ где } \rho_{Si} \text{ и } \rho_{por} \text{ — плотности монокристаллического и пористого кремния соответственно.}$$

1) Пористый кремний классифицируют по размеру пор:

- ❖ Микропористый кремний — $R < 2 \text{ нм}$.
- ❖ Мезопористый кремний — $2 \text{ нм} < R < 50 \text{ нм}$.
- ❖ Макропористый кремний — $R > 50 \text{ нм}$

Методы получения пористого кремния

1. Электрохимический метод

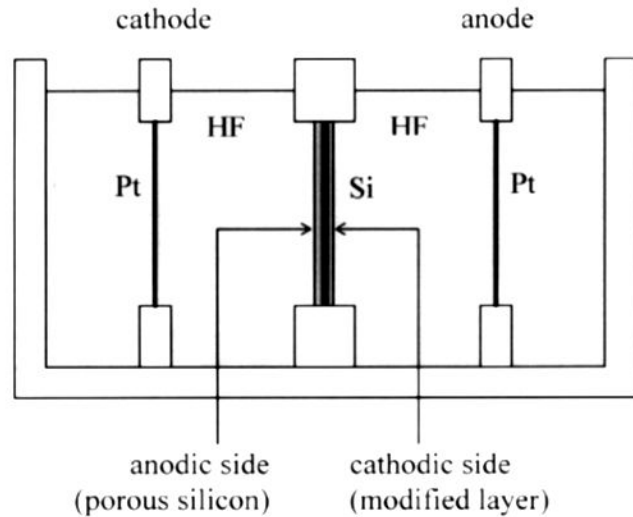


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки для получения пористого кремния

Основой электрохимической ячейки, представленной на рис.1. является фторопластовая ванна, содержащая два независимых объема электролита, в каждом из которых находится платиновый электрод. При подаче напряжения на платиновые электроды на анодной стороне кремниевой пластины формируется слой ПК.

В гальваностатическом режиме скорость роста пленки на поверхности кремниевого анода линейно зависит от плотности анодного тока:

$$\frac{\Delta \delta}{\Delta t} = \frac{jM\eta}{nF\rho}$$

$\Delta \delta$ – приращение толщины пленки;

j – плотность анодного тока

M – молекулярная масса оксида в пленке;

n – число электронов, теряемых атомом кремния;

η – выход по току;

F – число Фарадея;

ρ – плотность пленки

Электрохимическое травление кремния проводят в одном из трех режимов – гальваностатическом (при постоянном токе), потенциостатическом (при постоянном напряжении) и комбинированном.

2. Метод химического окрашивающего травления без приложения внешнего электрического поля для получения слоев ПК

Метод химического неэлектролитического получения пористого кремния –это один из новейших методов разработанных для получения данного материала.

В данном методе используются полированные пластинки монокристаллического кремния на которые осаждаются частицы Ag после погружения их в водный раствор HF и AgNO_3 . После осаждения частиц серебра, образцы травятся в водном растворе содержащем HF, H_2O_2 и дистиллированной H_2O . После травления пластины кремни промываются дистиллированной H_2O и сушатся в течение нескольких минут при 90°C .

Реакции, протекающие при реализации процесса MacEtch

Кремниевая подложка, представляющая собой анод, окисляется и растворяется. Для описания этого процесса предлагается множество моделей растворения кремния, которые условно можно разделить на три группы:

1) Растворение Si в четырехвалентном состоянии

- $\text{Si} + 4\text{h}^+ + 4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 + 4\text{H}^+$
- $\text{SiF}_4 + 2\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6$;

2) Растворение Si в двухвалентном состоянии

- $\text{Si} + 4\text{HF}^- \rightarrow \text{SiF}^{-2} + 2\text{HF} + \text{H}_2\uparrow + 2\text{e}^-$,

3) Окисление Si с последующим растворением оксида

- $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$,
- $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Фотолюминесценции пористого кремния

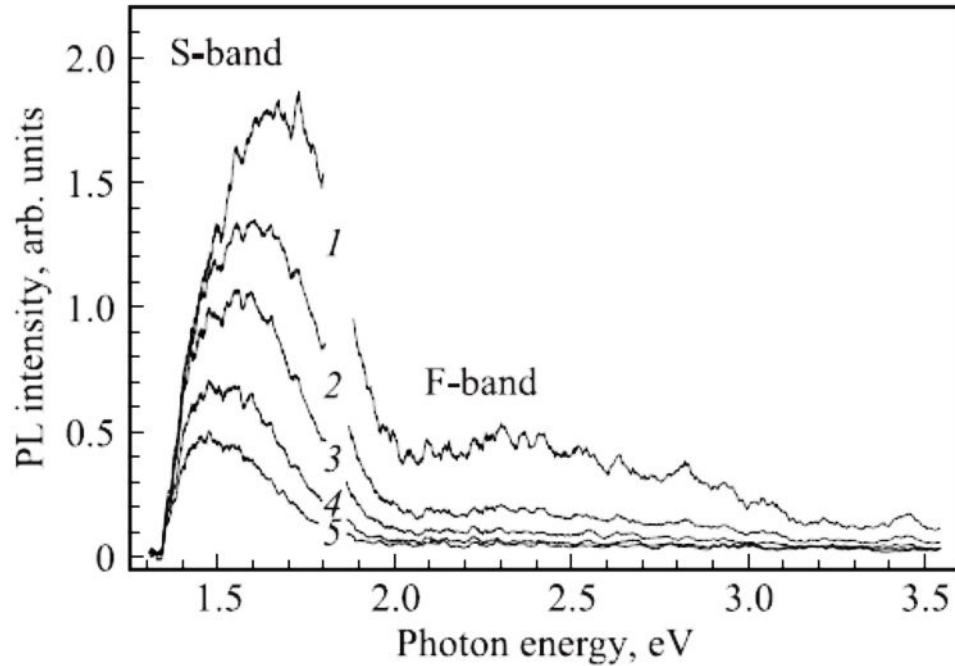


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции (PL) nc-Si в матрице SiO_2 при импульсном возбуждении азотным лазером на длине волны 337 нм. Окна регистрации: 0–50 (1), 50–100 (2), и 150–200 (3), 200–250 (4), 250–300 мкс (5).

Спектры ФЛ нанокристаллов кремния в аморфном диоксиде кремния при комнатной температуре характеризуются двумя полосами: низкоэнергетической и высокоэнергетической (рис. 2), которые из-за сильного различия во времени жизни принято называть S- и F-полосами соответственно. Положение пика S-полосы ФЛ движается от 1.2 до 1.8 эВ при уменьшении размеров нанокристаллов от 9 до 1.8 нм.

Фотолюминесценция пористого кремния

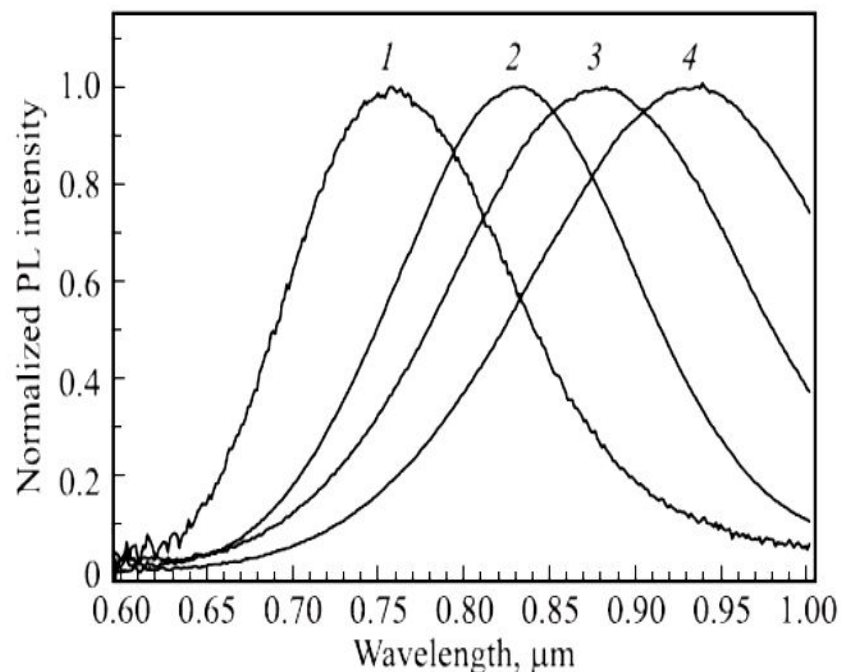


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции (PL) nc-Si нескольких размеров в матрице SiO_2 :
 $D = 2.5$ (1), 3.0 (2), 4.0 (3), 5.0 нм (4).

Возбуждение GaN-лазером на длине волны 405 нм, температура измерений — комнатная

S-полосу связывают с излучательной рекомбинацией экситонов, локализованных в нанокристаллах, так как размерное квантование энергетического спектра приводит к увеличению энергии экситонов с уменьшением размеров нанокристаллов. Голубой сдвиг ФЛ наблюдается только для нанокристаллов с размерами более 2.1 нм. Характерная ширина S-полосы ФЛ составляет 250–350 мэВ и практически не зависит от температуры. Однако ФЛ одного нанокристалла кремния при низких температурах имеет узкий пик с полушириной несколько мэВ при 35К. Это дает основание считать, что наблюдаемая широкая S-полоса ФЛ обусловлена дисперсией размеров нанокристаллов кремния в ансамбле

Фотолюминесценция пористого кремния

- Положение максимума F-полосы ФЛ, хотя и несколько зависит от метода получения, находится в области 2.2–2.5 эВ и практически не зависит от размеров нанокристаллов. Спектры ФЛ с разрешением по времени показали, что время жизни F-полосы ФЛ составляет несколько наносекунд. Природа этой полосы до настоящего времени не установлена. Одно из предположений связывает эту ФЛ с поверхностными состояниями на границе нанокристалл–аморфный диоксид кремния. Эта гипотеза поддерживается тем фактом, что в матрице нитрида кремния SiN_4 спектр ФЛ нанокристаллов проявляет только одну полосу, которая имеет непрерывный голубой сдвиг от ближней инфра красной области (1.38 эВ) до ультрафиолета (3.02 эВ) с уменьшением размеров нанокристаллов.
- Между S- (медленной) и F- (быстрой) полосами ФЛ nc-Si в диоксиде кремния существует определенная связь. С уменьшением размеров нанокристаллов, которое приводит к голубому сдвигу низкоэнергетической (медленной) полосы ФЛ, происходит уменьшение интенсивности этой полосы и увеличение относительного вклада высокоэнергетической полосы ФЛ в общую световую эмиссию. Это свидетельствует об энергетической связи между люминесцирующими центрами двух типов: собственно нанокристаллами и поверхностными состояниями. Другими словами, взаимодействие поверхностных и объемных состояний определяет, как время фотоиндуцированного переноса электрона из возбужденного поверхностного состояния в зону проводимости, так и скорость захвата электронов зоны проводимости поверхностными состояниями.

Список используемой литературы

- 1. Algun, G. An Investigation of Electrical Properties of Porous Silicon [Text] / G. Algun, M.C. Arikian // Tr. J. of Physics. – 1999. – № 23. – P. 789–797.
- 2. Зимин, С.П. Релаксация проводимости в закрытом пористом кремнии после термообработки [Текст] / С.П. Зимин, А.Н. Брагин // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33, вып. 4. – С. 476–480
- 3. Батенков, В.А. Электрохимия полупроводников [Текст]. – Барнаул : Изд-во Алтайского ун-та, 1998. – 128 с
- 4. Венгер, Е.Ф. Влияние водородной плазмы на спектр электроот-ражения и спектр электронных состояний пористого кремния [Текст] / Е.Ф. Венгер, Р.Ю. Голиней, Л.А. Матвеева, А.В. Васин // Физика и техни-ка полупроводников. – 2003. – Т. 37, вып. 1. – С. 104–109.
- 5. Венгер, Е.Ф. Исследование структур пористый кремний/кремний методом температурных зависимостей фотоэдс [Текст] / Е.Ф. Венгер, Э.Б. Каганович, С.И. Кириллова [и др.] // Физика и техника полупровод-ников. – 1999. – Т. 33, вып. 11. – С. 1330–1333
- 6. Венгер, Е.Ф. Влияние примеси золота на фотолюминесценцию и фотоэдс пористого кремния [Текст] / Е.Ф. Венгер, С.И. Кириллова, И.М. Кизяк [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38, вып. 1. – С. 117–123.
- 7. Горячев, Д.Н. О механизме образования пористого кремния [Текст] / Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели // Физика и техника полупровод-ников. – 2000. – Т. 34, вып. 9. – С. 1130–113
- 8. Излучение кремниевых нанокристаллов Об з о р © О.Б. Гусев, А.Н. Поддубный, А.А. Прокофьев, И.Н. Ясиевич
- 9. M. Dovrat, Y. Goshen, J. Jedrzejewski, I. Balberg, A. Sa'ar. Radiative versus nonradiative decay processes in silicon nanocrystals probed by time-resolved photoluminescence spectroscopy. Phys. Rev. B, 69 (15), 155 311 (2004).
- 10. P.D.J. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham, M.J. Kane, D. Brumhead. Identification of radiative transitions in highly porous silicon. J. Phys.: Condens. Matter, 5 (7), L91 (1993)
- 11. J. Heitmann, F. M?uller, L. Yi, M. Zacharias, D. Kovalev, F. Eichhorn. Excitons in Si nanocrystals: confinement and migration effects. Phys. Rev. B, 69, 195 309 (2004)

Список используемой литературы

- 12.S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi. Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime. Phys. Rev. B, 62 (24), 16 820 (2000)
- 13.W.D.A.M. de Boer, D. Timmerman, K. Dohnalova, I.N. Yassievich, H. Zhang, W.J. Buma, T. Gregorkiewicz. Red spectral shift and enhanced quantum efficiency in photonfree photoluminescence from silicon nanocrystals. Nature Nanotechnology, 5, 878 (2010)
- 14.Smyntyna V, Iatsunskyi I., Sviridova O., Pavlenko N. Photoluminescence properties of nanostructured silicon fabricated by metal-assisted chemical etching, Frontiers in Optics Conference, 2012, OSA Technical Digest (online), paper FTu1A.6.
- 15.Balasundaram K., Sadhu J.S., Shin J.C. Porosity control in metal-assisted chemical etching of degenerately doped silicon nanowires, Nanotechnology, 2012, vol. 23, no 30, pp. 305304-305311. DOI: 10.1088/0957-4484/23/30/305304
- 16.Harada Y., Li X., Bohn P.W., Nuzzo R.G. Catalytic amplification of the soft lithographic patterning of Si. Nonelectrochemical orthogonal fabrication of photoluminescent porous Si pixel arrays, Journal of the American Chemical Society, 2001, vol. 123, no 36, pp. 8709-8717.
- 17.Huang Z., Geyer N., Werner P. et al. Metal-assisted chemical etching of silicon: a review, Mendeley, 2011, no 23, pp. 285-308.
- 18.Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. Нижний Новгород: Изд. ННГУ, 1993