

П.О. Генцарь¹, М.В. Вуйчик¹, М.В. Ісаєв², П.О. Ліщук²

Оптичні властивості пористого кремнію p-Si (100)

¹Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України, 03028, м. Київ, Україна,
e-mail: rastneg@isp.kiev.ua

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, Україна

В даній роботі представлені результати дослідження оптичних спектрів відбивання пористого кремнію p-Si (100) при розмірі пор 5 мкм ($I_{\text{por Si шару}}$) та 50 мкм ($I_{\text{por Si шару}}$) при пористості 45 %, 55 % та 65% і кремнієвих ниток довжиною I_{NW} 5,5 мкм, 20 мкм та 50 мкм із пористістю 60 % в спектральному діапазоні 200 ÷ 1800 нм та спектрів пропускання досліджених зразків. Зменшення ширини забороненої зони пористого кремнію p-Si (100) і кремнієвих ниток, вирощених з обох сторін p-Si (100) в порівнянні із монокристалом p-Si (100) пояснено квантоворозмірним ефектом, який виникає в досліджуваних об'єктах.

Ключові слова: пористий кремній p-Si (100), спектри відбивання, спектри пропускання, квантоворозмірний ефект.

Стаття постуила до редакції 14.08.2019; прийнята до друку 15.09.2019.

Вступ

В теперішній час спостерігається підвищений інтерес до напівпровідникових матеріалів, які містять нанорозмірні структурні елементи, наявність яких суттєво змінює оптичні, фотоелектричні, електрофізичні та інші властивості напівпровідників. Перспективним матеріалом для сучасної мікро- і наноелектроніки є пористий кремній. Відомо, що пористий кремній володіє достатньо ефективною фотолюмінесценцією при кімнатній температурі у видимій області спектра. Однак, на низькоомних підкладках практично завжди формуються мезопористі шари пористого кремнію, що не люмінесціюють у видимій області спектра [1], що було підтверджено і нами на наших зразках.

Пористий кремній використовується для виготовлення світловопромінюючих діодів, фотоелектричних перетворювачів для сонячної енергетики, приладів надвисокочастотного (НВЧ) діапазона, хімічних датчиків [1]. Більшість властивостей матеріалів, які складаються із зерен мікрометрових (нанометрових) розмірів сильно залежать від їх питомої поверхні. Питому поверхню

визначають за допомогою формули: $S = \frac{A}{rV}$, де A – площа поверхні частинки, V – об'єм частинки; ρ – густина.

Ефективний метод збільшення питомої поверхні зразка полягає в тому, щоб зменшити розмір його зерен. Інший метод збільшення питомої поверхні S полягає в тому, щоб внести в об'ємний матеріал дрібні пористості [2].

Незважаючи на достатньо велику кількість вітчизняних і зарубіжних публікацій по технології отримання, по структурних, люмінесцентних і електрофізичних властивостях пористого кремнію подальші дослідження даного матеріалу є актуальними.

В даній роботі з метою отримання даних про енергетичну зонну структуру, з'ясування фізичних процесів, механізмів та природи формування електронних та оптичних явищ на поверхні і в приповерхневому шарі та в об'ємі даного матеріалу представлені результати дослідження оптичних спектрів відбивання та спектрів пропускання пористого кремнію p-Si (100) при розмірах пор 5 мкм ($I_{\text{por Si шару}}$) і 50 мкм ($I_{\text{por Si шару}}$) та пористості 45 %, 55 % і 65 %, а також кремнієвих ниток із довжинами I_{NW} 5,5 мкм, 20 мкм і 50 мкм і пористістю 60 % в спектральному діапазоні 200 ÷ 1800 нм.

I. Методика експерименту

Зразки пористого кремнію (p-Si) із різною величиною пористості виготовлялись за допомогою електрохімічного травлення поверхні пластин

монокристалічного (100) - орієнтованого кремнію p^+ -типу провідності (питомий опір 0,01 Ом см, товщина пластин 510 ± 20 мкм) у розчині концентрованої плавикової кислоти (49 % HF у воді) та чистого етанолу. В роботі величина пористості (45 %; 55 %; 65 %) та товщини пористого шару (5 мкм; 50 мкм) зразків варіювалась шляхом прикладання до пластини керування за величиною густини струму та тривалості травлення. Кремнієві нанонитки (NWs) були вирощені за допомогою рідинного хімічного травлення (MAWCE). Формування Si NWs проводилось в два етапи з використанням двох розчинів. Час травлення варіювався від 10 до 60 хв для отримання шару Si NWs з різною довжиною нанониток.

Оптичні дослідження (пропускання та відбивання) були проведені в діапазоні 200 - 1800 нм на двопробеному спектрофотометрі Shimadzu UV-3600 та в діапазоні 2 - 25 мкм на Фур'є спектрометрі фірми „Perkin Elmer” Spectrum BXII. Всі дослідження проведені при кімнатній температурі. Роздільна здатність приладів була не гірше 0,01 нм.

II. Результати та обговорення

При відсутності дефектів електрони, дірки, фонони, екситони або збудження в кристалі описуються хвилями Блоха, які можуть вільно розповсюджуватися в кристалі. Якщо кристал не є

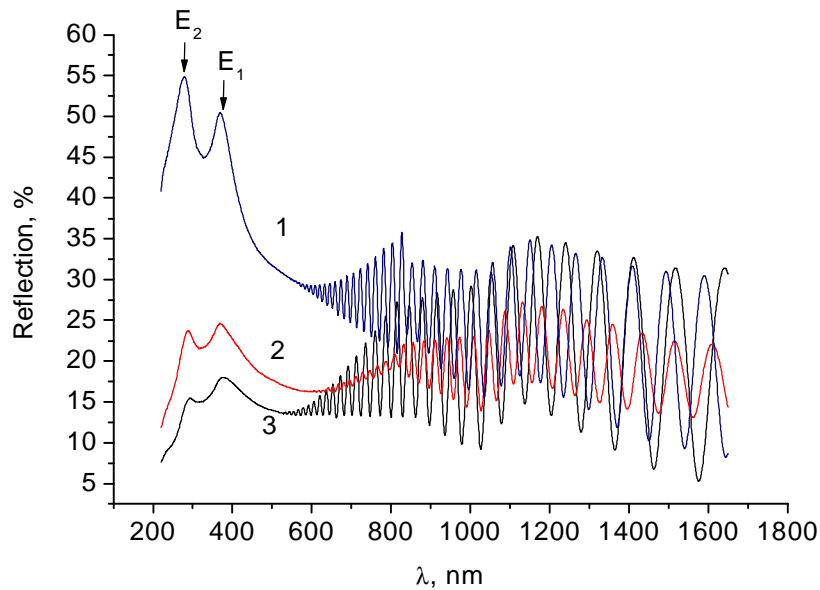


Рис. 1. Спектри відбивання пористого кремнію при розмірі пор 5 мкм ($l_{\text{пор}}$ Si шару): крива 1 – пористість 45 %; крива 2 – пористість 55 %; крива 3 – пористість 65 %.

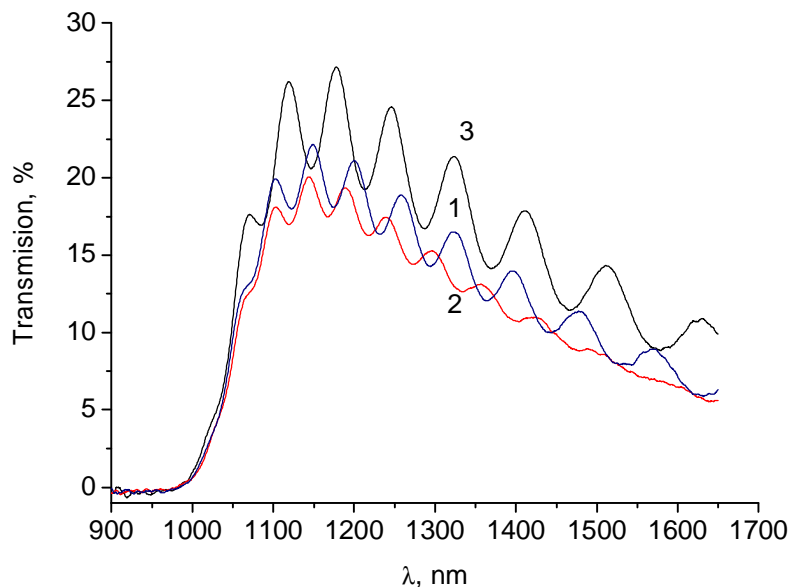


Рис. 2. Спектри пропускання пористого кремнію при розмірі пор 5 мкм ($l_{\text{пор}}$ Si шару): крива 1 – пористість 45 %; крива 2 – пористість 55 %; крива 3 – пористість 65 %.

безкінечним і існують два нескінченно високих бар'єра на віддалі L один від другого, які можуть відбивати блохівські хвилі вздовж напрямку z тоді виникає просторове обмеження даних хвиль. Відомо, що нормальні коливання моди коливної струни із двома фіксованими кінцями являють собою стоячі хвилі із довжиною хвилі λ , яка приймає дискретні значення:

$$I_n = \frac{2L}{n}, n=1, 2, 3 \quad (1)$$

Для вільної частинки із ефективною масою m^* , рух якої в кристалі в напрямку z обмежений непроникаючими бар'єрами (бар'єрами із нескінченною потенціальною енергією) дозволені значення хвильових векторів k_z блохівських хвиль мають вигляд:

$$k_{zn} = \frac{2p}{I_n} = \frac{np}{L}, n=1, 2, 3 \dots \quad (2)$$

Енергія основного стану в порівнянні із станом кристала без обмеження збільшується або зменшується на величину [3]:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 k_{z1}^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 p^2}{2m^* L^2}. \quad (3)$$

На рисунках 1 і 2 показано спектри оптичного відбивання та пропускання пористого кремнію при розмірі пор 5 мкм ($l_{\text{пор}} \text{ Si шару}$) із різною пористістю x , яка змінюється в межах $45\% \leq x \leq 65\%$.

Як видно із рисунка 1, у високоенергетичній області спектра проявляються два піки E_1 і E_2 монокристалічного кремнію $p\text{-Si}(100)$, що відповідають енергіям $3,35 \text{ eV}$ ($E_1(\Lambda_1^C - \Lambda_3^V)$) [4] і

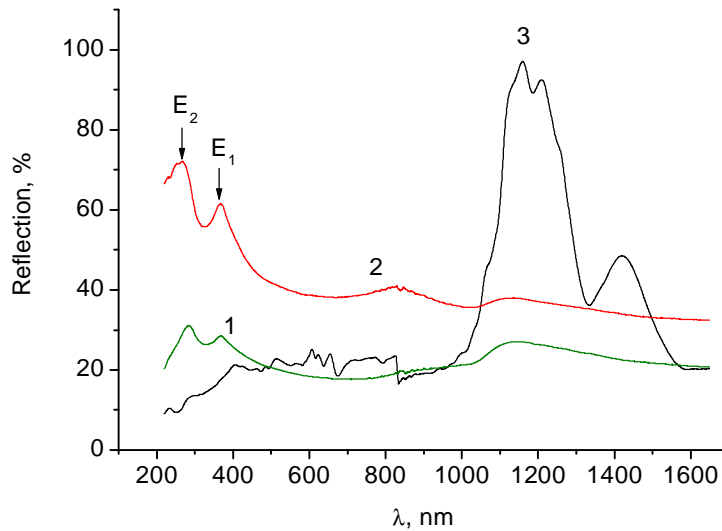


Рис. 3. Спектри відбивання пористого кремнію при розмірі пор 50 мкм ($l_{\text{пор}} \text{ Si шару}$): крива 1 – пористість 45 %; крива 2 – пористість 55 %; крива 3 – пористість 65 %.

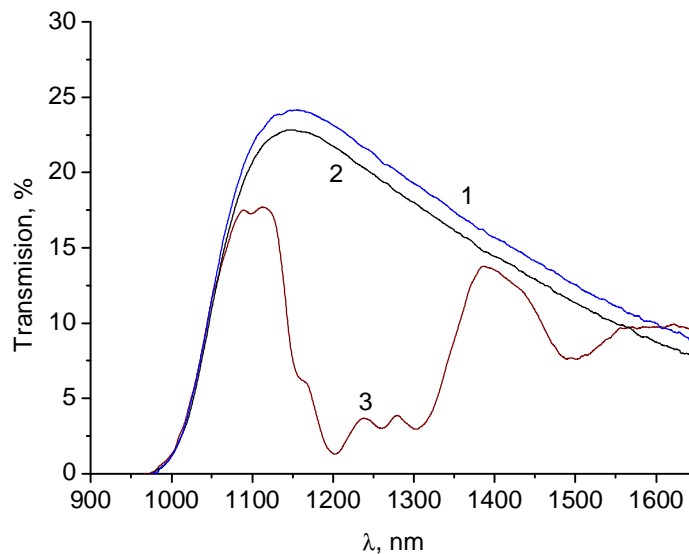


Рис. 4. Спектри пропускання пористого кремнію при розмірі пор 50 мкм ($l_{\text{пор}} \text{ Si шару}$): крива 1 – пористість 45 %; крива 2 – пористість 55 %; крива 3 – пористість 65 %.

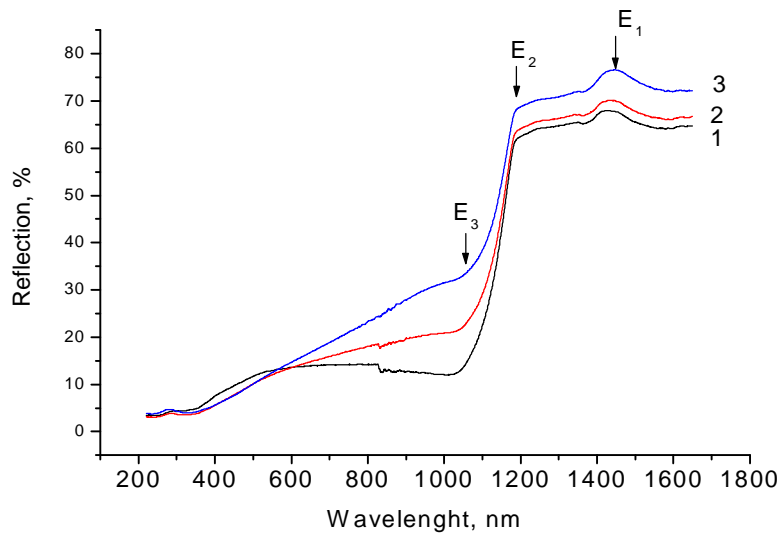


Рис. 5. Спектри відбивання кремнієвих ниток: крива 1 – $l_{NW} = 5,5$ мкм; крива 2 – $l_{NW} = 20$ мкм; крива 3 – $l_{NW} = 50$ мкм. Пористість зразків – 60 %.

4,465 $(E_2(\Lambda_1^C - \Lambda_5^V))$ відповідно[4]. У низькоенергетичній області спектра відбивання пористого кремнію *p*-Si(100) спостерігається інтерференційна картина, обумовлена як окислами SiO_x і SiO_2 (рис. 1), так і пористістю монокристалічного *p*-Si(100).

Із збільшенням пористості інтенсивність високоенергетичних піків E_1 і E_2 зменшується.

Згідно літературних даних [5], товщина перехідного шару SiO_x складає 0,6 нм. Оксидні покриття реальної поверхні кремнію – це аморфні плівки товщина яких коливається в границях 0,5 – 7 нм [6, 7].

На рисунку 3 показано спектри оптичного відбивання пористого кремнію при розмірі пор 50 мкм (l_{por} Si шару) із різною пористістю.

Як видно із рисунка 3 піки E_1 і E_2 , при пористості 55%, відповідають енергіям 3,396 еВ і 4,469 еВ відповідно (це піки монокристалічного кремнію *p*-Si(100)). При пористості 45 % піки E_1 і E_2 відповідають енергіям 3,396 і 4,375 еВ відповідно. При пористості 65 % у низькоенергетичній області спектра проявилися два піки із енергіями 1,025 еВ і 1,07 еВ відповідно.

На рисунку 4 показано спектри оптичного пропускання пористого кремнію при розмірі пор 50 мкм (l_{por} Si шару) із пористістю 45 %, 55 % і 65 %.

Як видно із рисунків 3 і 4 спектри відбивання та пропускання при пористості 45 % та 55 % подібні до спектрів монокристалічного кремнію. Як відомо [8], основним параметром пористого матеріалу є показник пористості. Він визначає яка частина об'єму матеріалу занята порами. Коли цей об'єм невеликий, то властивості такого матеріалу близькі до властивостей монокристалічного кремнію, що спостерігається і у нашому випадку. При високих показниках пористості, матеріал набуває нових

унікальних властивостей. У спектрах відбивання та пропускання при пористості 65 % спостерігаються максимуми та мінімуми відповідно у діапазоні 1000 - 1500 нм. Такий ефект може бути використаний при створенні нових оптоелектронних приладів.

На рисунку 5 показано оптичні спектри відбивання кремнієвих нанониток в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 0,2 - 1,8$ мкм із довжинами нанониток l_{NW} , які змінюються в діапазоні $l_{NW} = 5,5 - 50$ мкм. Пористість зразків складає 60 %. Оптичні спектри відбивання ідентичні із двох сторін (кремнієві нанонитки утворені на обох сторонах *p*-Si(100)).

На рисунку 5 відмічено три енергетичні положення E_1 ; E_2 ; E_3 , які відповідають енергіям 0,862 еВ; 1,046 еВ і 1,198 еВ відповідно. Із збільшенням довжини кремнієвих нанониток коефіцієнт відбивання R в діапазоні довжин хвиль 0,2 - 1,8 мкм зростає.

Висновки

Згідно експериментальних даних та розрахунків, зменшення ширини забороненої зони пористого кремнію *p*-Si (100) і кремнієвих ниток, в порівнянні із монокристалом *p*-Si (100), пояснено квантоворозмірним ефектом, який виникає в досліджуваних об'єктах. Показано, що енергетичні спектри досліджених структур сильно залежать від їх питомої поверхні. Проаналізовано можливість керування енергетичним спектром за допомогою технології виготовлення структур.

Генцарь П.О. – старший науковий співробітник;
Вуйчик М.В. – старший науковий співробітник;
Ісаєв М.В. – старший науковий співробітник, доцент;
Ліщук П.О. – аспірант.

- [1] В.В. Трегулов, Пористый кремний: технология, свойства, применение (Изд. Ряз. гос. унив. им. С.А. Есенина, Рязань, 2011).
- [2] Ч. Пул-мл., Ф. Оуэнс, Мир материалов и технологий. Нанотехнологии (Техносфера, Москва, 2009).
- [3] П. Ю, М. Кардона. Основы физики полупроводников, (Физматлит, Москва 2002).
- [4] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко, Оптические свойства полупроводников. Справочник (Наукова думка, Київ. 1987).
- [5] Ф. Бехштедт, Р. Эндерлайн, Поверхности и границы раздела полупроводников, (Мир, Москва, 1990).
- [6] Проблемы физики поверхности полупроводников, (Наукова думка, Киев, 1981).
- [7] В.Е. Примаченко, О.В. Снитко, Физика легированной металлами поверхности полупроводников, (Наукова думка, Киев, 1988).
- [8] С.П. Зимин, Соросовский образовательный журнал 8(1), 101 (2004).

Р.О. Gentsar¹, М.В. Vuichyk¹, М.В. Isaev², Р.О. Lischuk²

Optical Properties of Porous Silicon p-Si (100)

¹*V.Ye. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, 03028, Kyiv, e-mail: rastneg@isp.kiev.ua*

²*Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01601, Kyiv,*

In this paper the reflectance spectra and transmission spectra of p-Si (100) porous silicon (PS) and silicon wires in the spectral range of 200 ÷ 1800 nm were investigated. Pore size of PS was 5 μm (I_{por} Si layer) and 50 μm (I_{por} Si layer) with porosity of 45 %, 55 % and 65 %. The length of silicon wires varies from 5.5 μm, to 50 μm with a porosity of 60 %. The decrease in the band gap of p-Si (100) porous silicon and silicon wires which grown on both sides of p-Si (100) as compared to the single crystal p-Si (100) is explained by the quantum-sized effect that occurs in the investigated objects.

Keywords: porous silicon p-Si (100), reflectance spectra, transmission spectra, quantum size effect.