

К.К. Диханбаев*, А.Б. Бекежанова, С.Б. Икрамова, Б.А. Ханиев, И.С. Тлеубаева
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*e-mail: dkadyrjan@mail.ru

ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ И НАНОРАЗМЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Аннотация. В данной работе рассматриваются оптоэлектронные свойства пористого наноструктурированного кремния, полученного методом электрохимического травления. Было отмечено, что концентрация электролита влияет на глубину пористости, а плотность тока анодирования влияет на плотность и размер кристаллитов, также на спектры фотолюминесценции. Результаты Рамановского измерения показали, низкочастотный сдвиг волнового числа на линии 504 см^{-1} , что изменяет разность частот $\Delta\omega$ до 16 см^{-1} единиц волнового числа, при этом диаметр поперечного сечения нанокристаллитов распределяется от 2,3 нм до 4,3 нм.

Ключевые слова: кремний, пористый кремний, наноструктуры, плотность тока анодизации, фотолюминесценция, сдвиг Рамановского спектра, коэффициент пропускания света.

Введение. В последнее время пристальное внимание ученых уделяется различным электрическим и оптическим свойствам структур пористого кремния, и на их основе формированию нано и оптоэлектронных устройств. Большой интерес представляют собой антиотражающие свойства слоев пористых материалов [1,2], а также процесс оптического поглощения света и пассивации наноструктурированных пористых структур [3].

Анализ этих внутренних квантовых эффектов производился с целью изучения фотолюминесцентных свойств света и пассивирующей способности поверхности пористого кремния. Рост фотопроводимости пористого кремния, полученного электрохимическим травлением продемонстрирован увеличением удельного сопротивления исходного кристаллического кремния и падением скорости поверхностной рекомбинации [4]. Эти результаты были определены в ходе эксперимента.

В [1,3,5] работах сообщалось, что пористый кремний является технологией с очень высоким потенциалом для фотоэлектрических систем. В то же время пористый кремний имеет наибольший удельный объем поверхности, а это значит, что область поглощения света очень широкая. Было обнаружено, что поглощение коротковолновых фотонов увеличивается, поскольку размер кристаллита находится в диапазоне от 2 нм до 10 нм. Таким образом, использование пористого кремния развивается в трех основных направлениях, первое из которых - эмиссионные диоды [6], второе – фотоэлектрические [5,6] и третье - конструкция сенсорных датчиков [7].

Основной целью этой работы было получение структуры нанопористого кремниевых материала и экспериментальное определение размера нанокристаллов с помощью их Рамановских спектров для исследования важных оптоэлектронных свойств нанопористых структур. Было показано, что в основе методов формирования нанокристаллических кремниевых матриц различных размеров лежит теория квантово-размерных ограничений [8].

Методы. В качестве электролита травления была использована смесь растворов $\text{HF}:\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ (этоксизтанол) в соотношении 1:1,5 и плотность тока анодирования составляет 5-10 $\text{мА}/\text{см}^2$ в течение 20-30 минут. Для сравнительного анализа выбраны три образца ПК и размер сфокусированной области составил (по осям x, y) - 50 мкм^2 . На основе трехмерного изображения можно определить размеры между самой низкой и самой высокой точками, образовавшимися при образовании пор, и можно сравнить плотность распределения и размеры нанокристаллов. Расстояние между точками максимума и минимума, образованными в процессе пористости, составляет 287 нм. Для измерения морфологии наноструктур кремния

использован АСМ (атомно-силовой микроскоп) типа Nanoeducator-2. На рисунке 1 показана наноструктура пористого кремния.

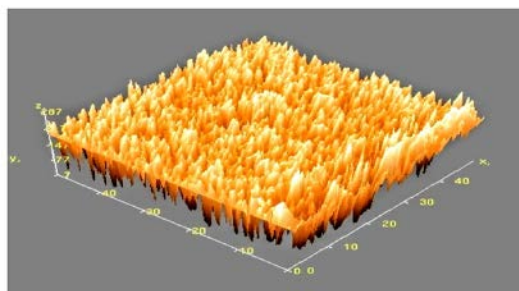


Рисунок 1. Наноструктуры пористого кремния, измеренного в АСМ

Здесь концентрация электролита влияет на глубину пористости, а плотность тока анодирования влияет на плотность и размер кристаллитов, а также на количество пор. Используя этот электролит, можно получить явление фотолюминесценции от пористой кремниевой наноструктуры, а высокая пористость структуры эффективно уменьшает отражение света и может использоваться в качестве антиотражающего покрытия в солнечных элементах [9].

Одним из следующих важнейших оптических свойств пористого кремния является формирование его спектров фотолюминесценции. На рисунке 2 представлены спектры фотолюминесценции (ФЛ) кремния и нанопористых кремниевых структур. Спектр ФЛ были измерены в диапазоне длин волн 350-870 нм с помощью монохроматора и лазерных устройств ИЛГИ-21 с ультрафиолетовым излучением длиной волны 337 нм.

Общеизвестно, что фотолюминесценция (ФЛ) у кристаллического кремния отсутствует в видимой области, вследствие непрямозонности кристаллического кремния, однако в работах [10] отмечают, что его наименьший спектр ФЛ все-же имеется в инфракрасном диапазоне около 1,1 мкм (Рисунок 2). Показано, что в результате формирования наноструктур на поверхности кремния этот наименьший спектр ФЛ смещается в видимую и коротковолновую область, с широким пиком ФЛ на линиях 520 нм и 660 нм. В результате применения модифицированного электролита HF: этоксиэтанол интенсивность ФЛ растет с увеличением плотности тока анодизации.

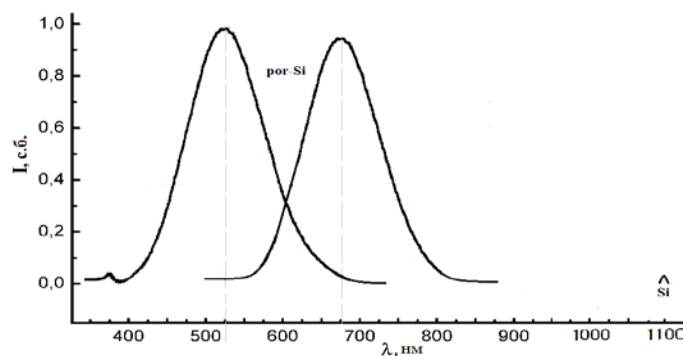


Рисунок 2. Спектр фотолюминесценции наноструктур

В следующем эксперименте были выявлены некоторые особенности результатов исследования, проведенного путем регистрации спектров комбинационного рассеяния и размеры нанокристаллов, которые определены путем равномерного деления низкочастотного сдвига Рамановского спектра. Измерение Рамановского спектра проводилось на установке

«NTegra Spectra» диапазоном волнового вектора от 100 см^{-1} до 1000 см^{-1} . На рисунке 2 показан Рамановский спектр монокристаллического кремния. Известно, что для кремния этот спектр равен волновому числу 520 см^{-1} , а полуширина зазора равна $1-35 \text{ см}^{-1}$.

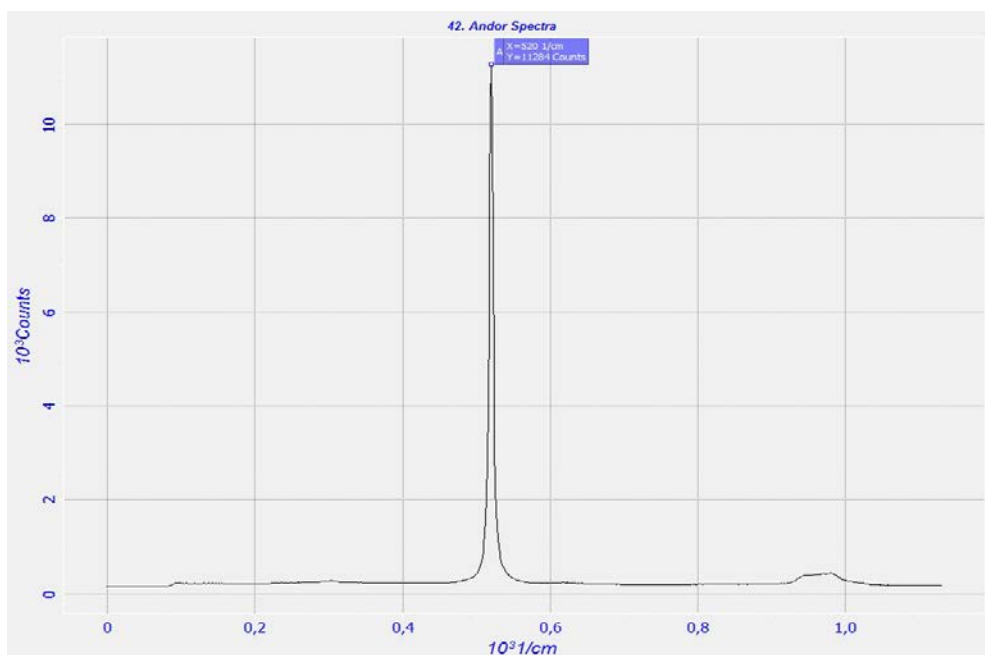


Рисунок 3. Рамановский спектр кристаллического кремния

Для пористого кремния (рисунок 4) левый край амплитудной щели Рамановского спектра определяется сдвигом в низкочастотный диапазон, отрезок волнового числа составляет $500-525 \text{ см}^{-1}$, а полуширина порядка $4,5-6,0 \text{ см}^{-1}$.

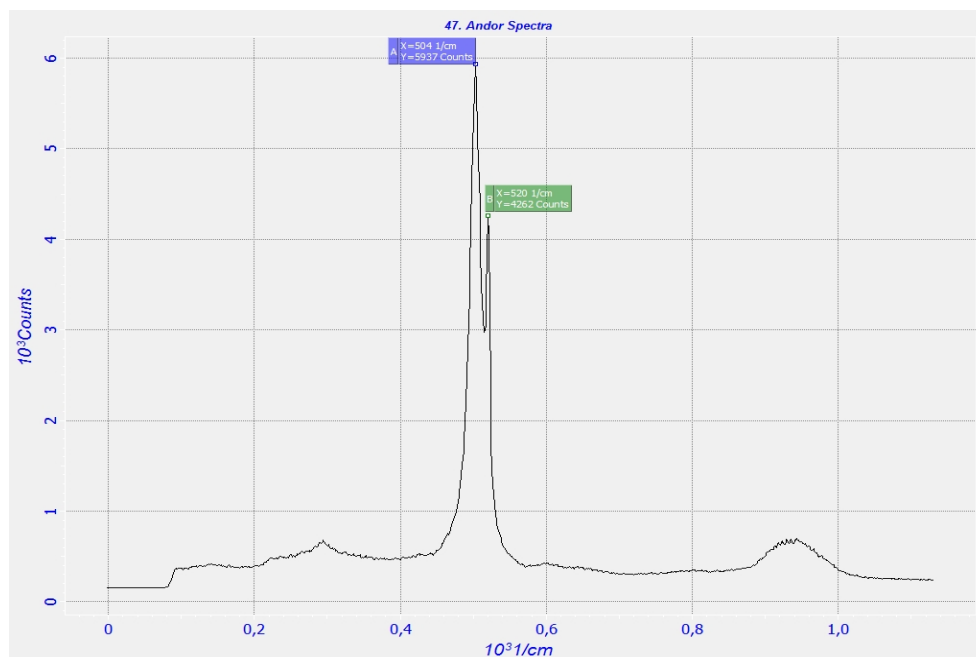


Рисунок 4. Рамановский спектр образца пористого кремния, полученного при 10 мА/см^2 - 15 мин в электролите HF: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ - 1: 1

Мы нашли размер нанокристаллитов для каждого волнового числа, полученного по низкочастотному сдвигу спектра от 504 см⁻¹ до 515,2 см⁻¹, затем равномерно распределены по волновому числу. На нижнем рисунке 5 были определены размеры кристаллитов, используя уравнение Кордона. Уравнение Кордона определяется по следующему эмпирическому соотношению:

$$d = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{224}{\Delta\omega}} / 10, \text{ нм}$$

где, $\Delta\omega$ – низкочастотный сдвиг спектра, 224 см⁻¹ – постоянная Кардона.

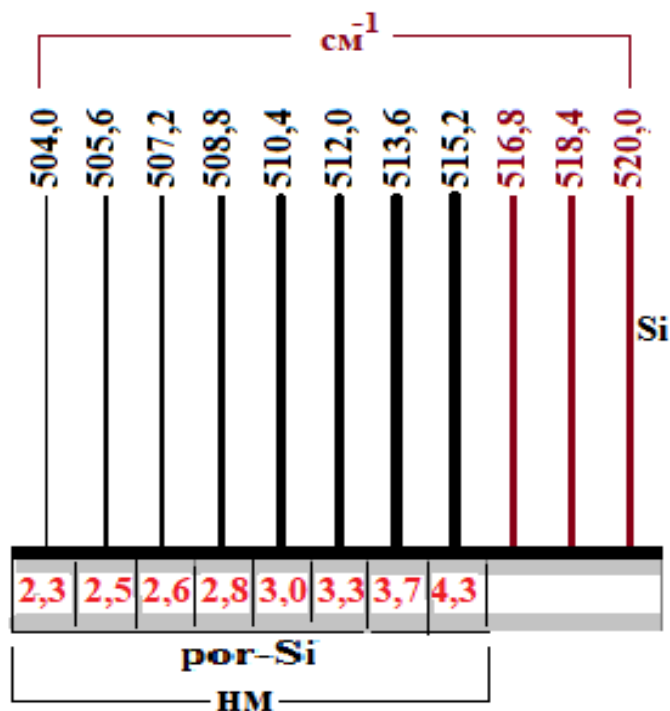


Рисунок 5. Размеры распределенных нанокристаллитов

Таким образом, мы определили размеры распределенных нанокристаллов в этих интервалах в результате низкочастотного сдвига Рамановского спектра. Мы обнаружили, что полученная матрица из пористого кремния имеет следующий набор нанокристаллов: 2.3 нм; 2,5 нм; 2,6 нм; 2,8 нм; 3,0 нм; 3,3 нм; 3,7 нм; 4,3 нм.

Были измерены спектры пропускания света пористого кремния, полученных из кристаллического кремния разной концентрации носителей заряда. На рисунке 7 ниже показана эта зависимость. Спектр светопропускания пористого кремния измерены с помощью установки Lambda-35 в диапазоне длин волн от 500 нм до 1100 нм. В эксперименте мы использовали две разные подложки кремния для формирования пористой кремниевой структуры, одна из которых представляла собой легированный атом бора с концентрацией р-типа 10¹⁵ см⁻³, а другая - высоколегированный монокристалл кремния р⁺-типа с концентрацией 10¹⁹ см⁻³.

Для измерения спектров пропускания, пористый слой был отделен от подложки кремния, методом приложения высокого тока (и напряжения) порядка 600 мА/см², (90 В) в процессе проведение электрохимического травления, в течение 2-3 секунд. Отделенные пленки пористого кремния тщательно промывались в деионизованной воде и просушивались.

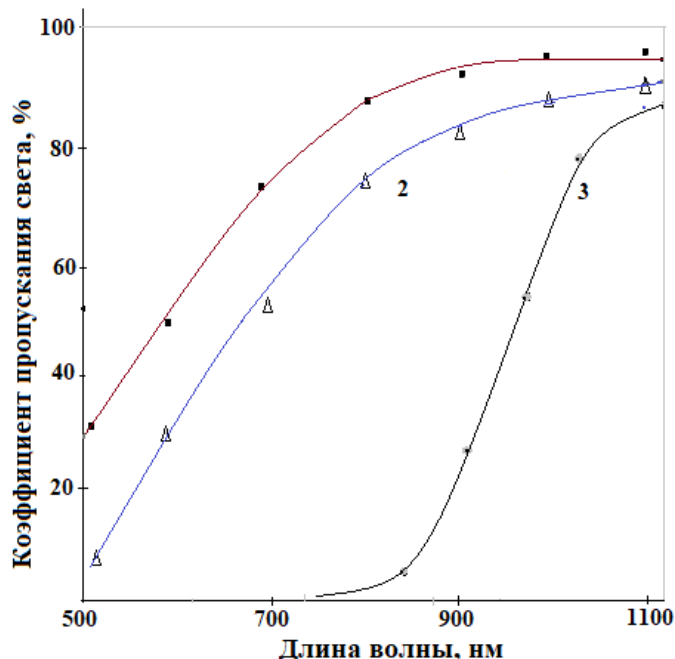


Рисунок 6. Спектр пропускания света для образцов пористого кремния с разной концентрацией носителей исходного кремния: 1-слабо легированный p-type Si, 2- сильнолегированный p-type Si, 3- кристаллический кремний

На рисунке 6 показано, что для пористого кремния, полученного из кремния с низкой концентрацией 1 (невырожденный полупроводник), пропускание света составляет 90-92% на длине волны от 800 до 1100 нм, кривая 2 – пористого кремния, полученного из высоколегированного кремния (вырожденный полупроводник) для него коэффициент пропускания составляет около 83-85% на длине волны 880-1100 нм, для кристаллического кремния пропускания около 40% на длинноволновой области спектра в диапазоне волн 920-1100 нм. Следовательно, с увеличением удельного сопротивления исходного кремния спектр пропускания пористого кремния увеличивается.

Таким образом, мы показали, что светопропускающие свойства пористого кремния зависят от концентрации примесей или от удельного сопротивления исходной кремниевой подложки. Тем самым, оптическое свойство пористого кремния является одним из наиболее важных характеристик при формировании светопропускающих матриц или при разработке антиотражающего покрытия для солнечных элементов.

Выводы. Фотолюминесценция спектра пористого кремния после травления в модифицированном электролите показал, что при высоких плотностях тока анодизации (30-50 мА/см²) пик ФЛ смещается в коротковолновой части длин волн порядка 500-520 нм, при низкой плотности тока (1,0-10 мА/см²) пик ФЛ смещается в видимую область спектра порядка 670-700 нм. По результатам всех образцов мы обнаружили, что спектр фотолюминесценции сосредоточен в диапазоне длин волн 350-850 нм. Было замечено, что концентрация HF по-разному влияет на интенсивность фотолюминесценции, а плотность тока анодирования влияет на длину волны.

Основываясь на результатах трех измерении пористого кремния наблюдаются сдвиг Рамановского спектра в сторону низкочастотный сдвиг волнового числа на линии 504 см⁻¹, что изменяет разность частот $\Delta\omega$ до 16 см⁻¹ единиц волнового числа. После равномерного распределение разность сдвига Рамановского рассеяние и применение формулу Кордона обнаружили, что диаметр поперечного сечения нанокристаллитов распределяется от 2,3 нм до 4,3 нм.

Исследование спектров пропускания пористых слоев показал, что пористый кремний полученного из кремния с низкой концентрацией (невыврожденный полупроводник), пропускание света составляет 90-92% на длине волны от 800 до 1100 нм, пористый кремний, полученного из высоколегированного кремния (выврожденный полупроводник) для него коэффициент пропускания составляет около 83-85% на длине волны 880-1100 нм, для кристаллического кремния пропускания около 40% на длинноволновой области спектра в диапазоне волн 920-1100 нм. Следовательно, с увеличением удельного сопротивления исходного кремния спектр пропускания пористого кремния увеличивается.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Меликджян Г.А., Мартиросян Х.С. Анализ характеристик пленок пористого кремния, полученного на монокристаллическом кремнии р-типа // Известия НАН Армении. – 2012. – Т.47. – №3. – С.201-206.
- [2] Yu. Hikita, A.B. Padama, M. Rittirum, M.Y. David. Changes in the geometric structure and hydrogen-termination modify the electronic and optical properties of porous silicon. //J. Optic. – 2020. – Vol. 224. – P. 165539.
- [3] S.K. Dhungel, Y. Kyunghae, K. Somnath, G. Sungwook, J. Jung, J.Yi. Study of electrical properties of oxidized porous silicon for back surface passivation of silicon SC. //Renewable Energy. – 2008. – P. 282-285.
- [4] Евтух А.А., Каганович Э.Б., Манойлов Э.Г., Семенов Н.А Механизм токопрохождения в электролюминесцентных структурах пористый кремний /монокристаллический кремний. //Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т.40. – Вып.2. – С. 180-184.
- [5] R. Chaoui, A. Messaoud. Screen-printed solar cells with simultaneous formation of porous silicon selective emitter and antireflection coating. //The Ninth Arab International Conf. on Solar Energy (AICSE-9), Kingdom of Bahrain. – 2007. – Vol. 209. – Issues 1-3. – P. 118-121.
- [6] G. Barillaro, F. Pieri, U.Mastromatteo. A porous LED based on a standard BSD technology. //Optical materials. – 2001. –Vol.17. – Issues 1-2. – P. 91-94.
- [7] Dikhanbayev K.K., Bondarev A.I., Ikramova S.B., Shabdan E. Electrical properties of silicon nanowires under ammonia adsorption conditions.// Eurasian Physical Technical Journal. – 2020. – Vol. 17. – No.1 (33). – P. 54-58.
- [8] R. Vercauteren, G. Scheen, J-P. Raskin, L.A. Francis. Porous silicon membranes and their applications: Recent advances.//Sensors and Actuators A: Physical. – 2021. – Vol. 318. 112486.
- [9] L. Remache, E. Fourmond, A. Mahdjoub, J. Dupuis, M. Lemiti. Design of porous silicon/PECVD SiO_x antireflection coatings for silicon solar cells. //Materials Science and Engineering: B. – 2011. – P. 45-487.
- [10] M. Kawaguchi, Sh. Hayakawa, M. Kurosawa, Yu. Hata, K. Miyazawa, Sh. Goto. Application of silicon hybrid transfer trays to an indirect bonding system through bracket positions referred by 3D digital software. //Orthodontic Waves. – 2011. – Vol.70. – Issue 3. – P. 119-122.

REFERENCES

- [1] Melikdzhnjan G.A., Martirosjan H.S. Analiz harakteristik plenok poristogo kremnija, poluchennogo na monokristallicheskom kremnii p-tipa // Izvestija NAN Armenii. – 2012. – V. 47. – Issues. 3. – P .201-206.
- [2] Yu. Hikita, A.B. Padama, M. Rittirum, M.Y. David. Changes in the geometric structure and hydrogen-termination modify the electronic and optical properties of porous silicon. //J. Optic. – 2020. – Vol. 224. – P. 165539.
- [3] S.K. Dhungel, Y. Kyunghae, K. Somnath, G. Sungwook, J. Jung, J.Yi. Study of electrical properties of oxidized porous silicon for back surface passivation of silicon SC. //Renewable Energy. – 2008. – P. 282-285.

[4] Evtuh A.A., Kaganovich Je.B., Manojlov Je.G., Semenenko N.A. Mehanizm tokoprohozhenija v jelektroljuminiscentnyh strukturah poristyj kremnij /monokristallicheskij kremnij. //Fizika i tehnika poluprovodnikov. – 2006. – Т.40. – Вып.2. – С. 180-184.

[5] R. Chaoui, A. Messauid. Screen-printed solar cells with simultaneous formation of porous silicon selective emitter and antireflection coating. //The Ninth Arab International Conf. on Solar Energy (AICSE-9), Kingdom of Bahtain. – 2007. – Vol. 209. – Issues 1-3. – P. 118-121.

[6] G. Barillaro, F. Pieri, U.Mastromatteo. A porous LED based on a standard BSD technology. //Optical materials. – 2001. –Vol.17. – Issues 1-2. – P. 91-94.

[7] Dikhanbayev K.K., Bondarev A.I., Ikramova S.B., Shabdan E. Electrical properties of silicon nanowires under ammonia adsorption conditions.// Eurasian Physical Technical Journal. – 2020. – Vol. 17. – No.1 (33). – P. 54-58.

[8] R. Vercauteren, G. Scheen, J-P. Raskin, L.A. Francis. Porous silicon membranes and their applications: Recent advances.// Sensors and Actuators A: Physical. – 2021. – Vol. 318. 112486.

[9] L. Remache, E. Fourmond, A. Mahdjoub, J. Dupuis, M. Lemiti. Design of porous silicon/PECVD SiO_x antireflection coatings for silicon solar cells. //Materials Science and Engineering: B. – 2011. – P. 45-487.

[10] M. Kawaguchi, Sh. Hayakawa, M. Kurosawa, Yu. Hata, K. Miyazawa, Sh. Goto. Application of silicon hybrid transfer trays to an indirect bonding system through bracket positions referred by 3D digital software. //Orthodontic Waves. – 2011. – Vol.70. – Issue 3. – P. 119-122.

К.К. Диханбаев*, А.Б. Бекежанова, С.Б. Икрамова, Б.А. Ханиев, И.С. Тілеубаева
әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
*e-mail: dkadyrjan@mail.ru

НАНОҚҰРЫЛЫМДАЛҒАН КЕУЕКТІ КРЕМНИЙДІҢ ОПТИКАЛЫҚ-ЭЛЕКТРОНДЫҚ ЖӘНЕ НАНОӨЛШЕМДІК ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Андатпа. Бұл жұмыста электр-химиялық зарарсыздандыру арқылы алынған кеуекті наноқұрылымдалған кремнийдің оптикалық-электрондық қасиеттері қарастырылады. Электродит концентрациясы кеуектілік тереңдігіне, ал анодтау тогының тығыздығы кристаллиттердің тығыздығы мен мөлшеріне, сондай-ақ фотолюминесценция спектрлеріне әсер ететіні атап өтілді. Раман өлшеу нәтижелері 504 см⁻¹ сызығындағы толқын санының төмен жиілікпен ығысатынын көрсетті, бұл $\Delta\omega$ жиілік айырмашылығын толқын санының 16 см⁻¹ бірлігіне өзгертеді, бұл ретте нанокристаллит көлденең қимасының диаметрі 2,3 нм - 4,3 нм аралығын құрайды.

Негізгі сөздер: кремний, кеуекті кремний, наноқұрылымдар, анодтау тогының тығыздығы, фотолюминесценция, Раман спектрінің ығысуы, жарық өткізгіштік коэффициенті.

К.К. Dikhanbaev*, А.В. Bekezhanova, S.B. Ikramova, B.A. Khaniev, I.S. Tleubaeva
al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
*e-mail: dkadyrjan@mail.ru

OPTOELECTRONIC AND NANOSIZED FEATURES OF NANOSTRUCTURED POROUS SILICON

Abstract. This paper considers the optoelectronic properties of porous nanostructured silicon obtained by electrochemical etching method. It was noted that the electrolyte concentration affects the depth of porosity, while the anodizing current density affects the density and size of crystallites, as well as the photoluminescence spectra. The results of the Raman measurement showed a low-frequency shift of the wavenumber on the 504 cm⁻¹ line, which changes the frequency difference $\Delta\omega$ to 16 cm⁻¹ wavenumber units, while the cross-sectional diameter of the nanocrystallites is distributed from 2.3 nm to 4.3 nm.

Keywords: silicon, porous silicon, nanostructures, anodization current density, photoluminescence, shift of the Raman spectrum, light-transmission factor.