

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

PHYSICO-MATHEMATICAL SERIES

ISSN 1991-346X

Volume 3, Number 301 (2015), 161 – 167

INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF NANOSCALE POROUS SILICON FILMS

S. M. Manakov¹, Ye. Sagidolda^{1,2}

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,

²Al-Farabi Laboratory of Engineering Profile, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: erulan.sagidolda@kaznu.kz

Key words: porous silicon, electrochemical etching, photoluminescence, nanocrystals.

Abstract. The structure and physical properties of porous silicon obtained by electrochemical etching of monocrystalline silicon with n-type conductivity in a mixture of hydrofluoric acid and ethyl alcohol were investigated. Samples were studied using the methods of scanning probe microscopy, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and photoluminescence. It was concluded that by varying technological parameters and conditions of the etching process we can control the size of nanocrystals and manufacture nanostructures of porous silicon film with improved properties.

The influence of technological regimes of films based on its structural and photoluminescent properties. Studies on the PC the same thickness have shown that longer etching leads to more advanced surface morphology and increasing its porosity. Films produced during etching 1-2 minutes is the average quadratic roughness $Sq = 1.63 - 1.85$ nm and for samples obtained within 20 minutes $Sq = 2.96$ NM; the characteristic size of the irregularities on the surface of the boards has risen from 4.2 nm and 8.0 Nm. Scanning electron microscopy demonstrated that the distribution of concentrations on the surface evenly, and sizes range from 7 nm to 9 NM.

The offset maximum spectrum of Raman scattering in low-energetic region of the spectrum identified by dimensions nanocrystallites PC samples, these sizes have decreased from 6.6 nm up to 3.8 nm with increasing duration of etching from 1 minute up to 20 minutes. It was found that the intensity of the luminescence in the samples above boards with sizes nanocrystallites 3.8 nm and the maximum is shifted to the short-wave region of the spectrum and is localized at 650 nm.

УДК 539.216:621.371

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

С. М. Манаков¹, Е. Сагидолда^{1,2}

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

²Лаборатория инженерного профиля (ЛИП) КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: пористый кремний, электрохимическое травление, фотолюминесценция, нанокристаллиты.

Аннотация. Исследованы структура и физические свойства пленок пористого кремния, полученного методом электрохимического травления монокристаллического кремния n-типа проводимости в смеси плавиковой кислоты и этилового спирта. Изготовленные образцы исследовались с применением методов сканирующей зондовой и электронной микроскопии, рамановской спектроскопии и фотолюминесценции. Показано, что путем изменения технологических параметров и условий процесса травления можно контролировать размеры нанокристаллитов и изготавливать пленки наноструктурированного пористого кремния с улучшенными свойствами.

Введение. Пористый кремний (ПК) привлекает внимание исследователей в первую очередь в связи с его люминесцентными свойствами [1]. Наряду с этим широкое изучение различных свойств ПК открыло перспективы его многочисленных альтернативных применений в таких областях, как солнечные элементы, биотехнология, сенсоры [2,3]. Разработанные методы электрохимического травления кремния позволяют управлять параметры пористого слоя в целях оптимизации его физических свойств. Морфология поверхности пленок пористого кремния и их структурные и оптические свойства зависят от концентрации и типа примеси в исходной кремниевой подложке, от величины анодного тока и его длительности травления, от состава и температуры электролита и ряда других факторов [4].

Использование метода комбинационного рассеяния света позволяет оценить характерные размеры нанокристаллитов в пористом кремнии и их зависимость от технологических режимов получения ПК. Более детальную информацию о морфологии поверхности полупроводниковых пленок можно получить, используя метод атомно-силовой микроскопии [5, 6].

В работе представлены результаты исследования структуры, морфологии и фотolumинесцентных свойств пленок пористого кремния, выращенного на c-Si подложках n-типа проводимости при различных значениях длительности и величины анодирующего тока.

Изготовление образцов. Для изготовления ПК использовались подложки монокристаллического кремния n-типа с концентрацией фосфора 10^{18} см^{-3} и кристаллографической ориентацией (100). Пластины кремния перед получением ПК обезжиривались в трихлорэтилене, промывались в деионизированной воде, затем погружались в раствор $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ (4 : 1) с температурой 90°C в течении 10 минут, травились 10 секунд в смеси HF и H_2O (1 : 50) и тщательно промывались в деионизированной воде. Травление происходило в электролите содержащий плавиковую кислоту и этиловый спирт в соотношении 1:1,5.

Для выявления различий в структуре и свойствах ПК были приготовлены три группы образцов при различных плотностях анодирующего тока и длительности травления: 1 - $J = 1 \text{ mA/cm}^2$, $t = 20$ минут; 2 - $J = 15 \text{ mA/cm}^2$, $t = 2$ минуты и 3 - $J = 25 \text{ mA/cm}^2$, $t = 1$ минута. Напряжение источника питания для всех групп образцов не изменялось и составляло 10 В. Эти режимы обеспечивали примерно одинаковую толщину ПК $\sim 1 \text{ мкм}$. Измерение структуры и свойств образцов ПК осуществлялось после 10 дней их хранения на воздухе.

Результаты и их обсуждение

Морфология пленок изучалась с помощью сканирующего зондового микроскопа NT-MDT Ntegra Therma. Исследование морфологии поверхности ПК с использованием метода сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) выявило ее зависимость от режимов травления.

На рисунке 1 представлены 3D изображения (1a, 2a, 3a) и 2D изображения (1c, 2c, 3c) поверхности исследуемых пленок ПК, выращенных при вышеуказанных условиях. Профиль сечения вдоль центральной линии показан на рисунке 1b, 2b, 3b для трех групп образцов.

Из рисунка 1 видно, что длительное травление при малой плотности тока 1 mA/cm^2 (рисунок 1b) приводит к более развитой поверхности с меньшими размерами характерных структур чем при меньшем времени травления, но с большими плотностями тока 15 mA/cm^2 и 25 mA/cm^2 (рисунок 2b и 3b соответственно).

Для математической характеристики текстуры поверхности используем среднюю квадратичную шероховатость S_q , определяемую как:

$$S_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (H_i - \bar{H})^2}{N}}, \quad (1)$$

где N - число измеренных точек, \bar{H} - средняя высота (нулевой уровень), H_i - высота i -той точки. Результаты измерений показали, что средняя квадратичная шероховатость для образца 1 группы $S_q = 2,96 \text{ нм}$, 2 - $S_q = 1,85 \text{ нм}$, 3 - $S_q = 1,63 \text{ нм}$.

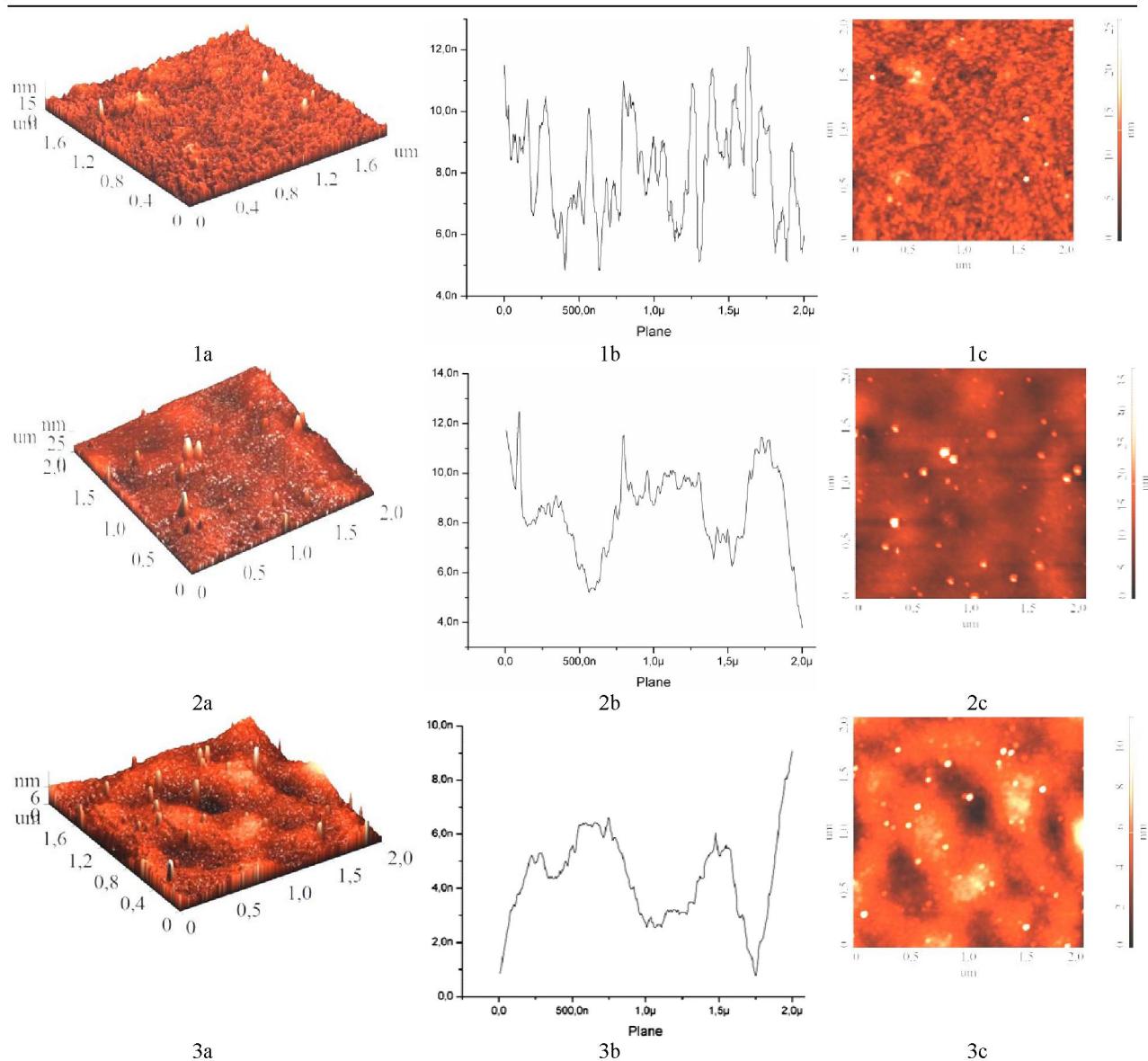
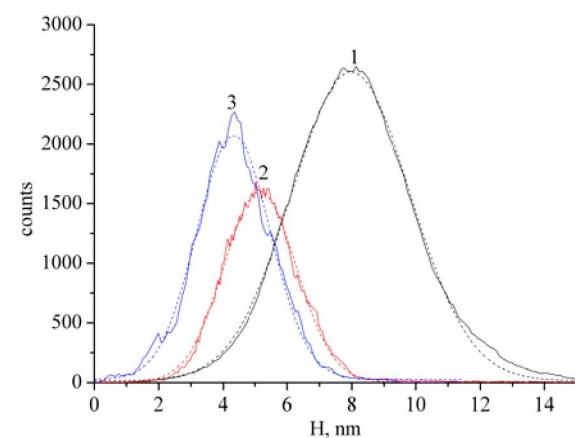


Рисунок 1 – СЗМ изображение образцов ПК, полученных при различных режимах для трех групп образцов:
1 – $J = 1 \text{ mA/cm}^2$, $t = 20 \text{ мин.}$; 2 – $J = 15 \text{ mA/cm}^2$, $t = 2 \text{ мин.}$; 3 – $J = 25 \text{ mA/cm}^2$, $t = 1 \text{ мин.}$

Используя модуль обработки изображения СЗМ, на рисунке 2 построена функция распределения высоты профиля для исследуемых пленок ПК. Расчет выполнялся для участков поверхности одинакового размера $2 \times 2 \text{ мкм}$.

Рисунок 2 – Функция распределения высоты профиля пленок ПК для образцов 1,2,3.
Пунктирными линиями показано разложение кривых на гауссианы



Распределение неоднородностей на поверхности ПК хорошо аппроксимировалось гауссовой кривой с максимумами $H_1=8,0$ нм, $H_2=4,8$ нм, $H_3=4,2$ нм для образцов 1, 2, 3. Для образца 3 с наименьшим временем травления характерный размер неоднородностей был минимальный.

Изучение СЗМ изображений поверхности ПК продемонстрировало, что с увеличением плотности тока поверхность пленок становится более гладкой по сравнению с ПК, полученным при токе $J = 1$ мА/см². Калибровочные опыты по определению пористости показали, что при увеличении плотности тока от $J = 1$ мА/см² до $J = 25$ мА/см² происходит уменьшение пористости от 50% до 30%, а характерные размеры уменьшаются от 8,0 нм до 4,2 нм [7].

С использованием электронного микроскопа FEI Quanta 200 FEG получены микрофотографии поверхности и поперечного сечения образцов ПК. На рисунке 3 представлена поперечное сечение (а) и поверхность ПК (б), выращенного в режиме малой плотности тока. Как видно из рисунка 3, пористый кремний демонстрирует губчатую структуру. Распределение концентрации пор по поверхности равномерное, а размеры пор варьируются от 7 нм до 9 нм. Образцы, полученные при больших плотностях тока, характеризуются меньшей концентрацией пор на поверхности ПК.

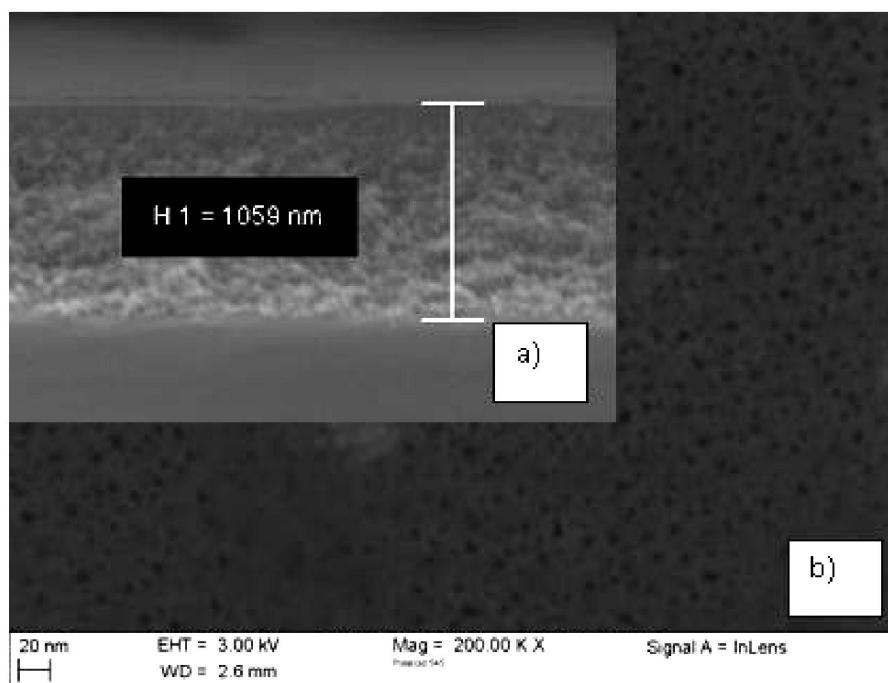


Рисунок 3 – Микрофотография скола (а) и поверхности (б) образца ПК, выращенного при $J = 1$ мА/см² в течении 20 мин.

Доказательством увеличения ширины запрещенной зоны в ПК из-за наличия наноразмерных кремниевых кластеров, образующихся вблизи стенок пор, является фотолюминесценция в пористом кремнии. Спектры фотолюминесценции измерялись при комнатной температуре с использованием спектрометра NT-MDT Ntegra Spectra, при возбуждении лазером мощностью 20 мВт на длине волны 477 нм. Диаметр лазерного пятна на образце составлял около 2 мкм.

На рисунке 4 показаны спектры фотолюминесценции (ФЛ) для трех типов образцов ПК. Для всех образцов форма спектра ФЛ приближается к гауссовой кривой, максимумы кривых лежат в диапазоне 650-680 нм, что соответствует энергии фотонов 1,82–1,91 эВ. Эти пики соответствуют излучению в красной области спектра и объясняются на основе модели квантового ограничения [8].

Интенсивность пиков ФЛ коррелирует с длительностью травления, максимальная интенсивность наблюдалась в образцах 1 группы, что можно объяснить большей пористостью, более развитой морфологией поверхности и увеличением концентрации нанокристаллитов.

Спектры отражения для всех трех групп образцов снимались на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 и представлены на рисунке 5.

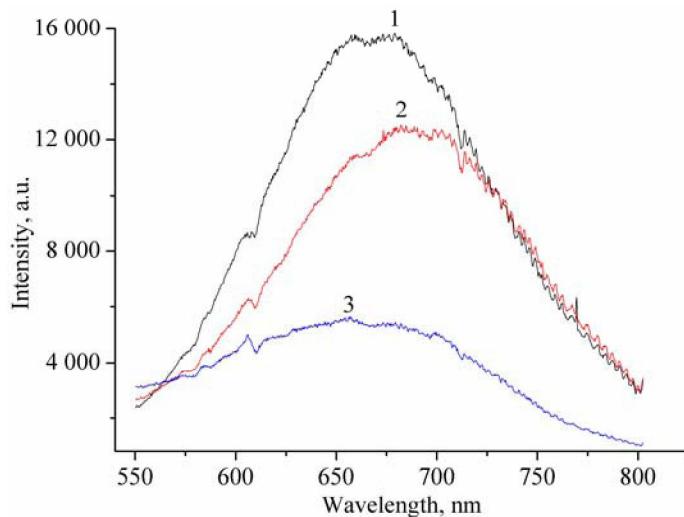


Рисунок 4 – Спектры фотолюминесценции образцов ПК, полученных при различных режимах:
1 – $J = 1 \text{ mA/cm}^2$, $t = 20 \text{ мин.}$; 2 – $J = 15 \text{ mA/cm}^2$, $t = 2 \text{ мин.}$; 3 – $J = 25 \text{ mA/cm}^2$, $t = 1 \text{ мин.}$

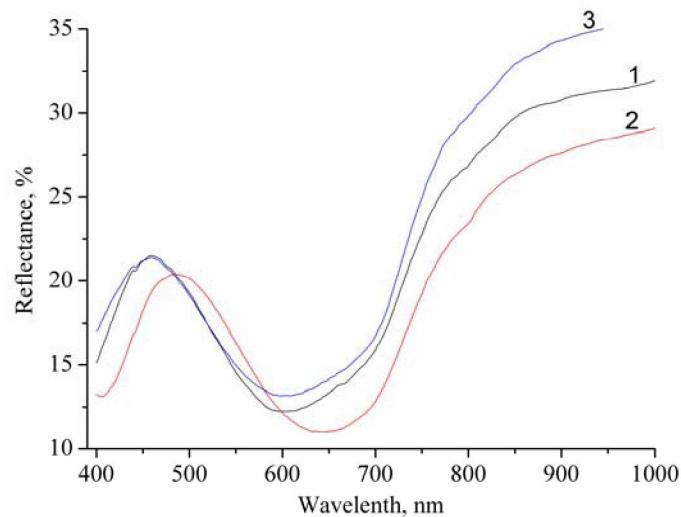


Рисунок 5 – Спектральные зависимости коэффициента отражения образцов ПК, полученных при различных режимах:
1 – $J = 1 \text{ mA/cm}^2$, $t = 20 \text{ мин.}$; 2 – $J = 15 \text{ mA/cm}^2$, $t = 2 \text{ мин.}$; 3 – $J = 25 \text{ mA/cm}^2$, $t = 1 \text{ мин.}$

Положения интерференционных минимумов и максимумов достаточно хорошо совпадают для всех образцов, что свидетельствует об их одинаковой толщине.

Спектры комбинационного рассеяния света пористого кремния являются хорошим диагностическим инструментом при исследовании структурных фаз в ПК и дает возможность оценить характерные размеры нанокристаллитов. Для этой цели измеряют сдвиг Рамановского пика в низкоэнергетическую область спектра относительно узкого пика на частоте 520 cm^{-1} в монокристаллическом кремнии, связанного с продольными оптическими модами (LO). Спектры комбинационного рассеяния света полученных образцов снимались с использованием спектрометра NT-MDT Ntegra Spectra и показаны на рисунке 6.

Пик на $514\text{-}518 \text{ cm}^{-1}$ (вместо 520 cm^{-1}) появляется после травления монокристаллического кремния и связан с формированием нанопористой структуры [9]. Область $565\text{-}485 \text{ cm}^{-1}$ связана с поперечными оптическими модами (TO) в аморфном кремнии.

Для всех образцов ПК наблюдался сдвиг положения пиков Рамановских спектров в низкоэнергетическую область. Наибольший сдвиг до 514 cm^{-1} наблюдался для ПК типа с длительностью травления 20 минут, для образцов с длительностью травления 1-2 минуты пик сдвигался до 518 cm^{-1} .

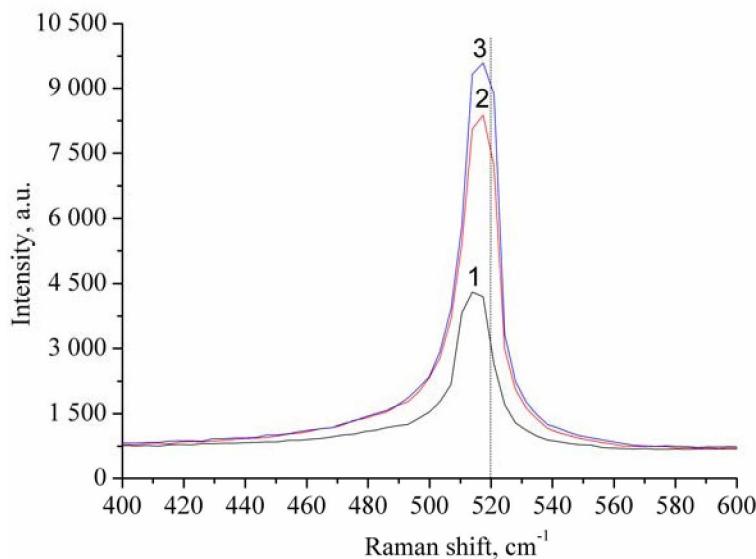


Рисунок 6 — Спектры комбинационного рассеяния света образцов ПК, полученных при различных режимах:
1 — $J = 1 \text{ mA/cm}^2$, $t = 20 \text{ мин.}$; 2 — $J = 15 \text{ mA/cm}^2$, $t = 2 \text{ мин.}$; 3 — $J = 25 \text{ mA/cm}^2$, $t = 1 \text{ мин.}$

Информацию о средних размерах нанокристаллитов в ПК можно получить из уравнения Кардона [10]:

$$d = 2\pi \sqrt{\frac{B}{\Delta\omega}} \text{ (нм)}, \quad (2)$$

где $B = 2,24 \text{ см}^{-1}$ для кремния, $\Delta\omega$ - сдвиг пика комбинационного рассеяния света в ПК относительно пика кристаллического кремния. В соответствии с (2) размеры кристаллитов в образцах ПК уменьшались от 6,6 нм до 3,8 нм при увеличении длительности травления от 1 минуты до 20 минут. Из рисунка 6 видно, что с уменьшением размеров нанокристаллитов происходит расширение спектральной линии, которая становится более асимметричной и ее максимум сдвигается в низкоэнергетическую часть. Уширение спектров комбинационного рассеяния при увеличении времени травления указывает на нарушение кристаллической структуры исходного кремния, появление аморфной фазы и нанокристаллических кластеров, расположенных на поверхности пор.

Заключение. В работе исследовано влияние технологических режимов получения пленок ПК на его структурные и фотолюминесцентные свойства. Проведенные исследования на образцах ПК одинаковой толщины показали, что увеличение времени травления приводит к более развитой морфологии поверхности ПК и увеличению его пористости. Пленки, полученные за время травления 1-2 минуты характеризуются средней квадратической шероховатостью $S_q=1,63-1,85 \text{ нм}$ а для образцов, полученных в течении 20 минут $S_q=2,96 \text{ нм}$; при этом характерный размер неоднородностей на поверхности ПК увеличивался от 4,2 нм до 8,0 нм. Сканирующая электронная микроскопия подтвердила, что распределение концентрации пор по поверхности равномерное, а размеры пор варьируются от 7 нм до 9 нм.

Смещение максимума спектра комбинационного рассеяния в низкоэнергетическую область спектра позволило определить размеры нанокристаллитов в образцах ПК, эти размеры уменьшались от 6,6 нм до 3,8 нм при увеличении длительности травления от 1 минуты до 20 минут. Установлено, что интенсивность фотолюминесценции выше в образцах ПК с размерами нанокристаллитов 3,8 нм, а максимум смещен в коротковолновую область спектра и локализован на 650 нм.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Wolkin M.V., Jorme J., Fauchet P.M., Allan G., Delerue C. Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots // *Phys. Rev. Letters.* — 1999. — Vol. 82. — P. 197-200.
- [2] Dubey R.S., Gautam D. K. Synthesis and Characterisation of Nanocrystalline Porous Silicon Layer for Solar Cells Applications // *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials.* — 2009. — Vol. 1. — P. 8-14.

- [3] Tutov E.A., Andryukov A.Yu., Ryabtsev S.V., *Pis'ma v ZhTF*, **2000**, 26 (17), 53-58 (in russ.).
- [4] Das M., Sarkar D. Structural and optical properties of n-type porous silicon fabricated in dark // *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. – **2013**. – Vol. 51. – P. 724-727.
- [5] N. John DiNardo. Nanoscale characterization of surfaces and interfaces // John Wiley & Sons. – **1994**. – P. 173.
- [6] Manakov S.M., Taurbayev T.I. Morphology and Structural Properties of a-Si:H and a-SiC:H Films Controlled in Nanoscale // *J. Nanoelectron. Optoelectron.* – **2012**. – Vol. 7. – P. 619-622.
- [7] A. Halimaoui, in: L.T. Canham (Ed.), *Properties of Porous Silicon* // IEE INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, **1997**, p. 12.
- [8] Delerue C./ Allan G., Lannoo M. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon // *Phys. Rev. B*. – **1993**. – N 15 – P. 11024-11036.
- [9] Bulakh B., Korsunska N., Khomenkova L., Stara T., Venger Ye., Krystab T., Kryvko A. Structural and luminescent characteristics of macroporous silicon // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – **2009**. – Vol. 20. – P. 226-229.
- [10] Feng Z.C., Tsu R., et. al. (1994). *Porous Silicon*. // *Singapore: World Scientific*. – **1994**. – P. 465.

REFERENCES

- [1] Wolkin M.V., Jorne J., Fauchet P.M., Allan G., Delerue C. *Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots*. *Phys. Rev. Letters*. **1999**. Vol. 82. P. 197-200.
- [2] Dubey R.S., Gautam D.K. *Synthesis and Characterisation of Nanocrystalline Porous Silicon Layer for Solar Cells Applications*. *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials*. **2009**. Vol. 1. P. 8-14.
- [3] Tutov E.A., Andryukov A.Yu., Ryabtsev S.V. *Pis'ma v ZhTF*, **2000**, 26 (17), 53-58 (in Russ.).
- [4] Das M., Sarkar D. *Structural and optical properties of n-type porous silicon fabricated in dark*. Indian Journal of Pure & Applied Physics. **2013**. Vol. 51 P. 724-727.
- [5] John N. DiNardo. *Nanoscale characterization of surfaces and interfaces*. John Wiley & Sons. **1994**. P. 173.
- [6] Manakov S.M., Taurbayev T.I. *Morphology and Structural Properties of a-Si:H and a-SiC:H Films Controlled in Nanoscale*. *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **2012**. Vol. 7. P. 619-622.
- [7] Halimaoui A. in: L.T. Canham (Ed.), *Properties of Porous Silicon*. IEE INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, **1997**, p. 12.
- [8] Delerue C., Allan G., Lannoo M. *Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon*. *Phys. Rev. B*. **1993**. N 15. P. 11024-11036.
- [9] Bulakh B., Korsunska N., Khomenkova L., Stara T., Venger Ye., Krystab T., Kryvko A. *Structural and luminescent characteristics of macroporous silicon*. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2009**. Vol. 20. P. 226-229.
- [10] Feng Z.C., Tsu R., et. al. (1994). *Porous Silicon*. *Singapore: World Scientific*. **1994**. P. 465.

НАНОӨЛШЕМДІ КЕУЕКТІ КРЕМНИЙ ҚАБЫРШАҒЫНЫң ФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРИН ЗЕРТЕУ

С. М. Манаков¹, Е. Сагидолда^{1,2}

¹Өл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

²Өл-Фараби атындағы ҚазҰУ жанындағы Инженерлік бейінде зертхана

Тірек сөздер: кеуекті кремний, электрохимиялық өндсөу, фотолюминесценция, нанокристаллиттер.

Аннотация. Монокристаллды n-типті еткізгішті кремнийді этил спирті мен еріткіштік қышқыл қоспасында электрохимиялық еріту әдісімен алынған кеуекті кремний қабыршақтарының құрылымы мен физикалық қасиеттері зерттелді. Дайындалған үлтілер сканерлеуші зондық микроскопия, электрондық микроскопия, раман спектроскопия, және фотолюминесценция әдістерімен зерттелді. Технологиялық параметрлерін және еріту үрдісінің шарттарын өзгерте отырып нанокристаллиттер өлшемдерін қадағалауға және жақсартылған нанокұрылымданған кеуекті кремний нанокабыршақтарын алуға болатыны көрсетілді.

Поступила 25.02.2015 г.