

П.О. Генцарь, О.В. Стронський, Л.А. Карачевцева, В.Ф. Онищенко

Оптические свойства монокристаллических кремниевых нанониток

Институт фізики напівпровідників імені В.С. Лашкарьова НАН України, м. Київ, Україна, rastneg@isp.kiev.ua

В роботі представлені результати дослідження оптичних спектрів відбивання та пропускання монокристалу кремнію p-Si (100) з кремнієвими нанонитками вирощеними з обох сторін та пористого кремнію p-Si (100) на монокристалічній підкладці в спектральному діапазоні $0,2 \div 1,7$ мкм. Шари нанониток мали товщину 5,5 мкм, 20 мкм, 50 мкм та пористість 60 %. Шари пористого кремнію мали товщину 5 мкм, 50 мкм та пористість 45 %, 55 % та 65 %. Показано зміну енергетичної зонної структури в монокристалічних кремнієвих нанонитках та в монокристалічній матриці пористого кремнію.

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

Подано до редакції 9.04.2021; прийнято до друку 16.08.2021.

Вступ

Перспективним матеріалом для сучасної мікро- і наноелектроніки є монокристалічні кремнієві нанонитки та пористий кремній. Пористий кремній має достатньо ефективну фотолюмінесценцію у видимій області спектра при кімнатній температурі. На низькоомних кремнієвих підкладках практично завжди створюються мезопористі шари пористого кремнію, які не люмінесціюють у видимій області спектра [1].

Плівки пористого кремнію та кремнієвих нанониток знайшли застосування в сонячній енергетиці, як широкосмугове антивідбиваюче покриття в сонячних елементах, також використовуються для виготовлення світлодіодів та хімічних датчиків [1]. Властивості матеріалу, який складається із зерен мікро або нанометрових розмірів залежать від його питомої поверхні. Ефективний метод збільшення питомої поверхні зразка полягає в тому, щоб зменшити розмір його зерен, або внести в об'ємний матеріал дрібні порожнини [2]. Оптичні та електричні параметри плівок пористого кремнію та кремнієвих нанониток, а саме, коефіцієнт поглинання α , показник заломлення n , які характерні для кристалічних плівок визначалися з оптичних

досліджень аналогічно, як в роботі [3], а параметри плівок та електронні властивості поверхні напівпровідника визначалися використовуючи феноменологічний підхід, як в роботі [4].

Пористий кремній та монокристалічні кремнієві нанонитки знайшли застосування в фотодетекторах та сонячних елементах. На монокристалічній кремнієвій пластині, з якої подалі буде виготовлений сонячний елемент або детектор створюється шар пористого кремнію або монокристалічні кремнієві нанонитки з однієї чи двох сторін. Шар з пористого кремнію або монокристалічних кремнієвих нанониток покращує поглинання світла завдяки багаторазовому відбиванню та розсіюванню світлових (електромагнітних) хвиль в порах або між нанониток. Поверхня пористого кремнію покрита плівкою двоокису кремнію. Товщину плівки двоокису кремнію збільшують, для покращення пасивації поверхні та зменшення ефективного часу життя неосновних носіїв заряду [5]. Взаємозв'язок між морфологією пористого шару, поглинанням, проходженням світла та ефективним часом життя неосновних носіїв заряду в пористому кремнію, який використовується в сонячних елементах, моделюється за допомогою аналітичної моделі [6, 7]. Кінетика фотопровідності в пористому кремнії розраховується за допомогою дифузійної моделі

релаксації фотопровідності. Час релаксації фотопровідності в пористому кремнії знайдено із розв'язку нестационарного рівняння дифузії неосновних носіїв заряду та граничних умов, записаних для пористого шару та монокристалічної підкладки [7, 8]. Глибина пор, діаметр пор, відстань між порами, пористість впливають на поглинання, проходження світла, ефективний час життя неосновних носіїв заряду та кінетику фотопровідності в односторонньому [7, 8] та двосторонньому пористому кремнії [6].

Метою даної роботи є дослідження оптичних спектрів відбивання та пропускання в спектральному діапазоні $200 \div 1800$ нм монокристалічних кремнієвих нанониток та пористого кремнію різної висоти та пористості для отримання даних про енергетичну зонну структуру.

I. Методика експерименту

На поверхні монокристалічної кремнієвої пластини (100) - орієнтованого кремнію p^+ - типу виготовлені пори за допомогою електрохімічного травлення у розчині концентрованої плавикової кислоти (49 % HF у воді) та чистого етанолу. Монокристалічна кремнієва пластина мала товщину 510 ± 20 мкм та питомий опір 0,01 Ом см. Величина густини струму, який проходив через монокристалічну кремнієву пластину, та тривалість травлення зразка визначали товщину пористого шару та його пористість. Виготовлені зразки пористого кремнію мали товщину пористого шару 5 мкм та пористість 45 %; 55 %; 65 %.

На поверхні монокристалічної кремнієвої пластини (100) - орієнтованого кремнію p^+ - типу вирощені монокристалічні кремнієві нанонитки (NWs) за допомогою рідинного метал - асистованого хімічного травлення (MAWCE). Монокристалічна

кремнієва пластина мала товщину 510 ± 20 мкм та питомий опір 0,01 Ом см. Вирощування Si NWs проводилось з використанням двох розчинів в два етапи. Час хімічного травлення, який варіювався від 10 до 60 хв, визначав довжину (висоту) монокристалічних кремнієвих нанониток. Виготовлені зразки з шарами монокристалічних кремнієвих ниток мали пористість 60 % (об'ємна частина нанониток 40 %). Довжина монокристалічних кремнієвих ниток l_{NW} була 5,5 мкм; 20 мкм; 50 мкм.

Оптичні дослідження (відбивання та пропускання) були проведені на двопробному спектрофотометрі Shimadzu UV-3600 в діапазоні 200 - 1800 нм. Роздільна здатність приладу була не більше 0,01 нм. Дослідження проводилися при кімнатній температурі.

II. Результати та обговорення

Енергія квантово-механічної частинки (електрона чи дірки) описується за допомогою формули:

$$E(\mathbf{k}) = E_0(\mathbf{k}) + \Delta E(\mathbf{k}), \quad (1)$$

де \mathbf{k} - хвильовий вектор, $E_0(\mathbf{k})$ - енергія фундаментального оптичного переходу досліджуваного матеріалу; $\Delta E(\mathbf{k})$ - квантоворозмірна добавка до енергії дірки (енергія розмірного квантування). Слід врахувати, що ефективна маса дірки від'ємна. Енергія основного стану в порівнянні із станом кристала без обмеження збільшується або зменшується на величину [9]:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2}, \quad (2)$$

де m^* - ефективна маса вільної частинки, рух якої обмежений нескінченно високими непроникаючими бар'єрами, які знаходяться на віддалі L .

На рис. 1, рис. 2 показані спектри оптичного відбивання та пропускання пористого кремнію при

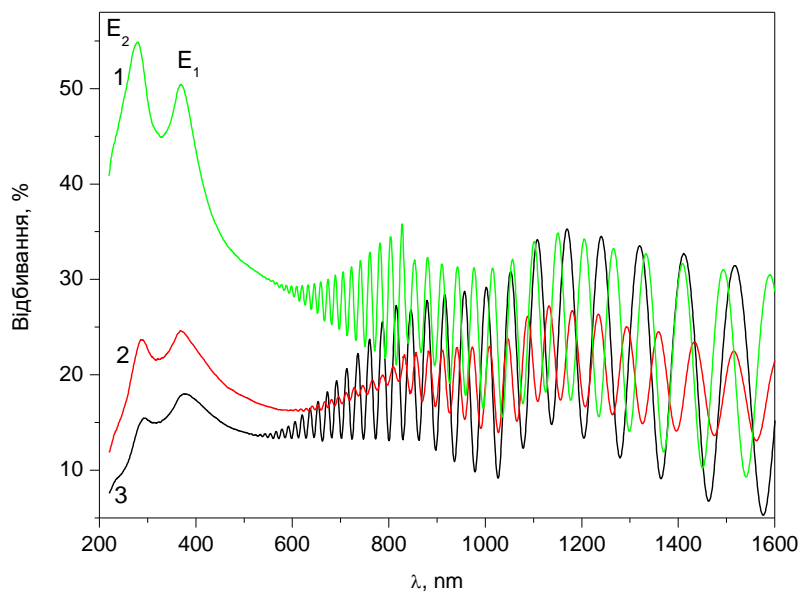


Рис. 1. Спектри відбивання пористого кремнію при розмірі пор 5 мкм (l_{por} Si шару): крива 1 – пористість 45 %; крива 2 – пористість 55 %; крива 3 – пористість 65 %.

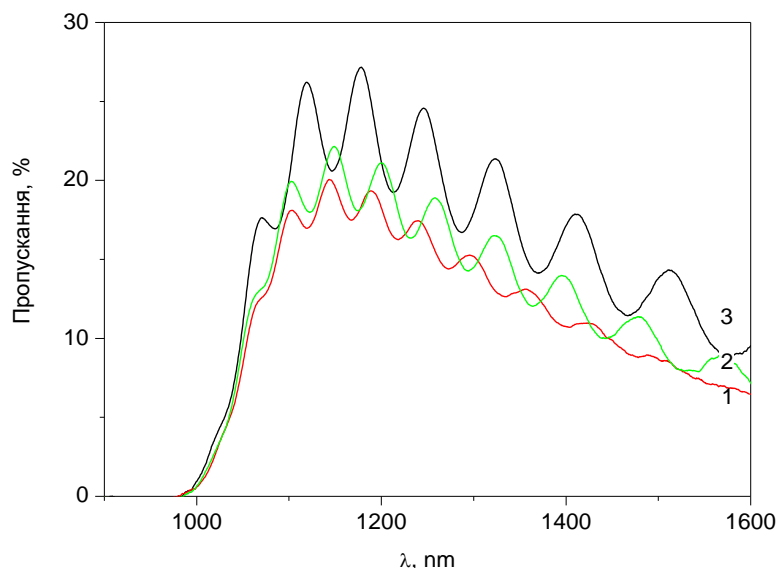


Рис. 2. Спектри пропускання пористого кремнію при розмірі пор 5 мкм ($l_{\text{пор}} \text{ Si}$ шару): крива 1 – пористість 45 %; крива 2 – пористість 55 %; крива 3 – пористість 65 %.

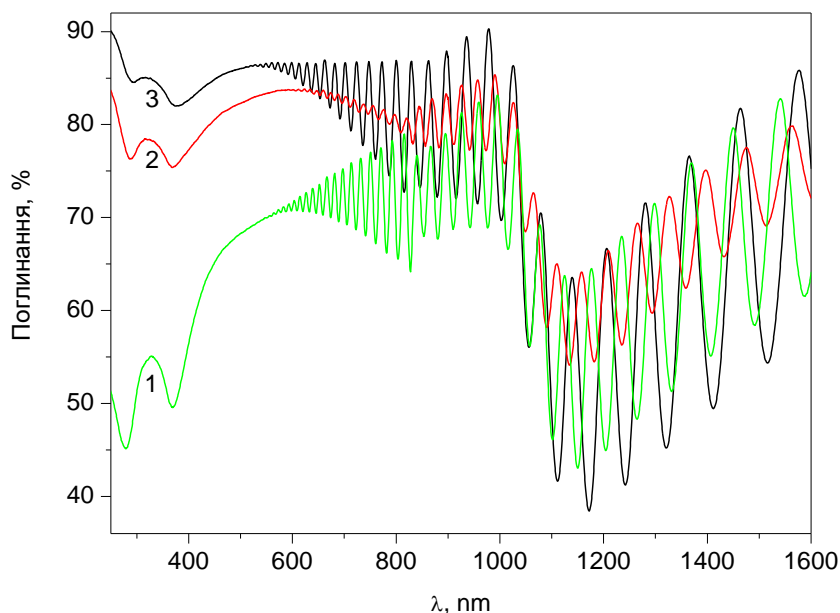


Рис. 3. Спектри поглинання пористого кремнію при розмірі пор 5 мкм ($l_{\text{пор}} \text{ Si}$ шару): крива 1 – пористість 45 %; крива 2 – пористість 55 %; крива 3 – пористість 65 %.

розмірі пор 5 мкм ($l_{\text{пор}} \text{ Si}$ шару) із різною пористістю 45 %, 55 %, 65 %.

Два енергетичні піки $E_1=3,35 \text{ eV}$ ($E_1(\Lambda_1^C - \Lambda_3^V)$ [9]) і $E_2=4,465 \text{ eV}$ ($E_2(\Lambda_1^C - \Lambda_5^V)$ [10]) спостерігаються у високоенергетичній області спектру відбивання пористого кремнію p-Si(100) (див. рис. 1, криві 1-3). Ці енергетичні піки спостерігаються і в монокристалічному кремнії в цій області спектру. Інтерференційна картина, яка спостерігається у низькоенергетичній області спектра відбивання пористого кремнію p-Si(100), обумовлена як окислами SiO_x і SiO_2 (рис. 1), так і шаром пористого кремнію p-Si(100). Із зменшенням пористості зразків пористого кремнію інтенсивність

високоенергетичних піків E_1 і E_2 збільшується. Оксидне покриття реальної поверхні кремнію є аморфна плівка товщина якої коливається в границях 0,5 - 7 нм [11, 12]. Товщина перехідного шару SiO_x між монокристалом кремнію та двоокисом кремнію складає 0,5 - 0,7 нм [13].

Оскільки коефіцієнт відбивання $R = R(\lambda)$ пов'язаний із коефіцієнтом пропускання $T = T(\lambda)$ та поглинанням $D = D(\lambda)$ співвідношенням $R(\lambda) + T(\lambda) + D(\lambda) = 1$, то в даній роботі побудовано також спектри поглинання $D(\lambda) = 1 - [R(\lambda) + T(\lambda)]$ (рис. 3). Спектри поглинання пористого кремнію при розмірі пор 5 мкм ($l_{\text{пор}} \text{ Si}$ шару) і пористістю 45 %, 55 %, 65 % повністю корелюють із спектрами відбивання (рис. 1) та спектрами пропускання (рис. 2).

На рис. 4 показано спектри оптичного відбивання пористого кремнію при розмірі пор 50 мкм (l_{por} Si шару) із різною пористістю 45 %, 55 % і 65 %. Як видно із рис. 4 піки E_1 і E_2 , при пористості 45 %, відповідають енергіям 3,396 еВ і 4,375 еВ відповідно (це піки монокристалічного кремнію p-Si(100)). При пористості 55 % піки E_1 і E_2 відповідають енергіям 3,396 еВ і 4,469 еВ відповідно; при пористості 65 % піки E_1 і E_2 відповідають енергіям 3,396 еВ і 4,367 еВ відповідно.

На рис. 5 показано спектри оптичного пропускання пористого кремнію при розмірі пор 50 мкм (l_{por} Si шару) із пористістю 45 %, 55 % і 65 %. Як видно із рис. 4 і рис. 5, спектри відбивання та пропускання при пористості 45 %, 55 % та 65 %

подібні до спектрів монокристалічного кремнію. Як відомо, 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.

На рис. 6 зображено спектри поглинання при розмірі пор 50 мкм (l_{por} Si шару) і пористістю 45 %; 55 %; 65 %. Як видно із рис.6, спектри поглинання пористого кремнію при розмірі пор 50 мкм (l_{por} Si шару) і пористості 45 %, 55 %, 65 % повністю корелюють із спектрами відбивання (рис. 4) та спектрами пропускання (рис. 5). У низькоенергетичній області спектра поглинання

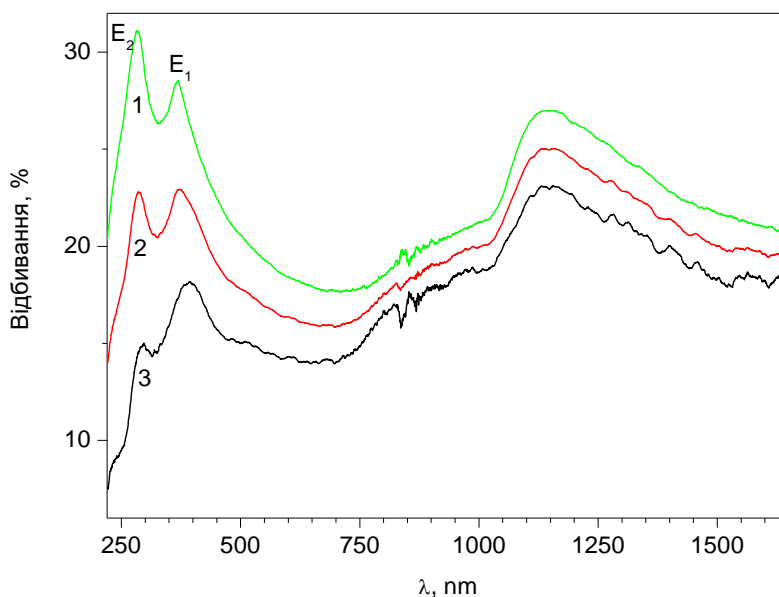


Рис. 4. Спектри відбивання пористого кремнію при розмірі пор 50 мкм (l_{por} Si шару): крива 1 – пористість 45 %; крива 2 – пористість 55 %; крива 3 – пористість 65 %.

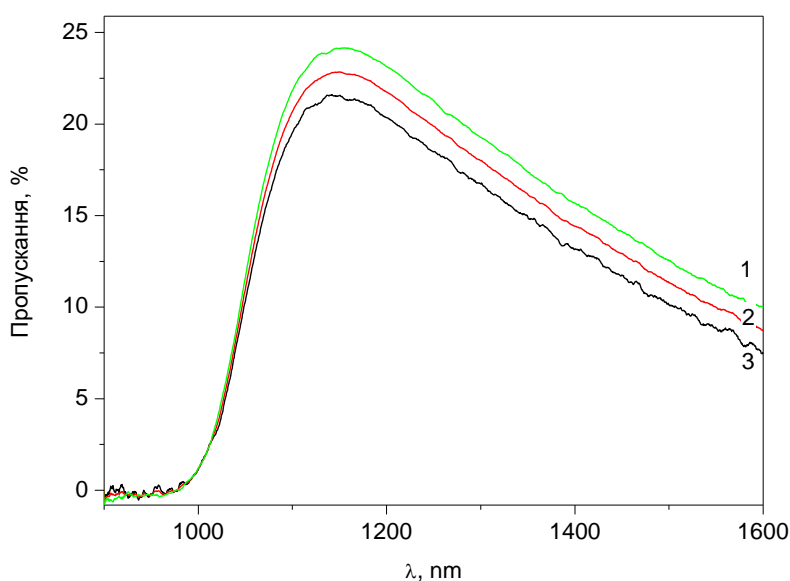


Рис. 5. Спектри пропускання пористого кремнію при розмірі пор 50 мкм (l_{por} Si шару): крива 1 – пористість 45 %; крива 2 – пористість 55 %; крива 3 – пористість 65 %.

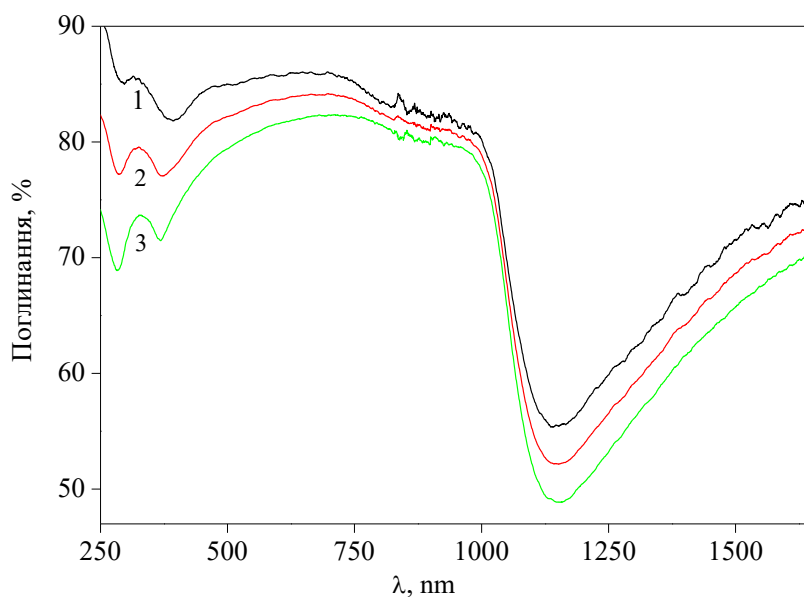


Рис. 6. Спектри поглинання пористого кремнію при розмірі пор 50 мкм (l_{por} Si шару): крива 1 – пористість 45 %; крива 2 – пористість 55 %; крива 3 – пористість 65 %.

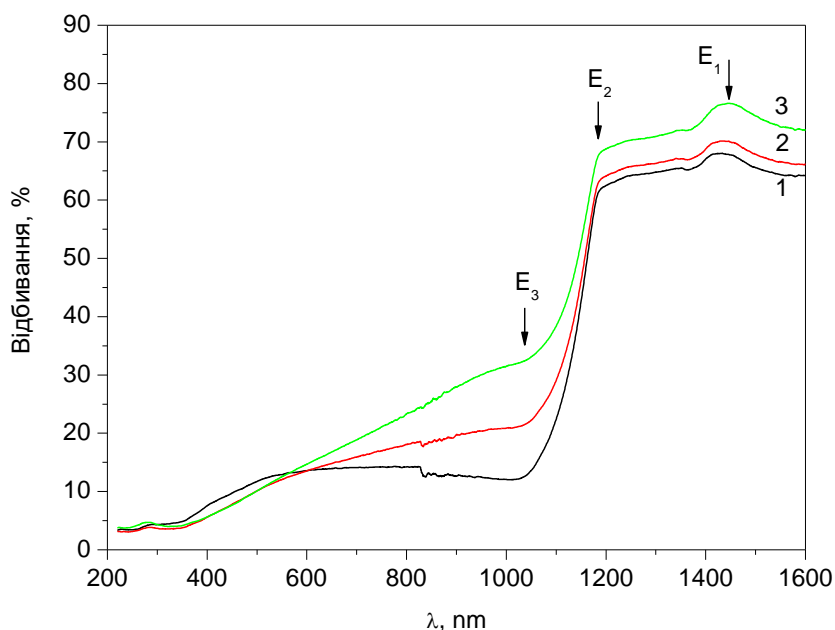


Рис. 7. Спектри відбивання кремнієвих ниток: крива 1 – $l_{\text{NW}} = 5,5$ мкм; крива 2 – $l_{\text{NW}} = 20$ мкм; крива 3 – $l_{\text{NW}} = 50$ мкм. Пористість зразків – 60 %.

зменшується, при наближенні до енергії фундаментального оптичного переходу досліджуваного матеріалу E_0 , поглинання різко зростає і досягає максимального значення.

На рис. 7 показано оптичні спектри відбивання кремнієвих нанониток в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 0,2 - 1,8$ мкм із довжиною нанониток 5,5 мкм, 20 мкм, 50 мкм. Пористість зразків складає 60 %. Оптичні спектри відбивання ідентичні із двох сторін зразка (кремнієві нанонитки утворені на обох сторонах p-Si(100)). На рис. 7 відмічено три енергетичні положення E_1 ; E_2 ; E_3 , які відповідають

енергіям 0,862 eV; 1,046 eV і 1,198 eV відповідно. Із збільшенням довжини кремнієвих нанониток коефіцієнт відбивання R в діапазоні довжин хвиль 0,2 - 1,8 мкм зростає.

На рис. 8 зображено спектри пропускання кремнієвих нанониток $l_{\text{NW}} = 5,5$ мкм; 20 мкм; 50 мкм та пористістю зразків – 60 %. Як видно із рисунку, у нас проявилися два енергетичні піки E_1 ; E_2 , які відповідають енергіям 0,854 eV та 1,048 eV відповідно. Із збільшення довжини кремнієвих нанониток пропускання даного матеріалу зменшується.

На рис. 9 показано спектри поглинання кремнієвих нанониток довжиною $l_{NW} = 5,5$ мкм; 20 мкм; 50 мкм та пористості зразків – 60%. Як видно із рис. 9 спектри поглинання кремнієвих нанониток повністю корелюють із спектрами відбивання (рис. 7) та спектрами пропускання (рис. 8). У низькоенергетичній області спектра поглинання мінімальне, при наближенні до енергії фундаментального оптичного переходу даного матеріалу E_0 поглинання різко зростає і досягає максимального значення.

Виходячи з принципу невизначеності Гейзенберга для енергій E і часу t ($\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$) релаксаційні ефекти в поглинанні світла кристалом описують параметром уширення $\Delta E = \hbar/\tau$ (уширення електронного переходу E_0 пов'язане з часом життя

вільних носіїв заряду через взаємодію їх з коливаннями ґратки, домішками, дефектами в тому числі і поверхневого характеру), де τ – час енергетичної релаксації фотогенерованих носіїв заряду.

Згідно експериментальних даних, по оптичних спектрах відбивання та пропускання (рис. 1-2; рис. 4-5; рис. 7-8) для пористого кремнію при розмірі пор 5 мкм (l_{por} Si шару); для пористого кремнію при розмірі пор 50 мкм; для кремнієвих нанониток із довжинами $l_{NW} = 5,5$ мкм; $l_{NW} = 20$ мкм; $l_{NW} = 50$ мкм енергетичне уширення оптичних спектрів даних матеріалів дорівнює 0,167, еВ; 0,162 еВ; 0,184, еВ відповідно. Час енергетичної релаксації фотогенерованих носіїв заряду τ для пористого кремнію при розмірі пор 5 мкм (l_{por} Si шару); для

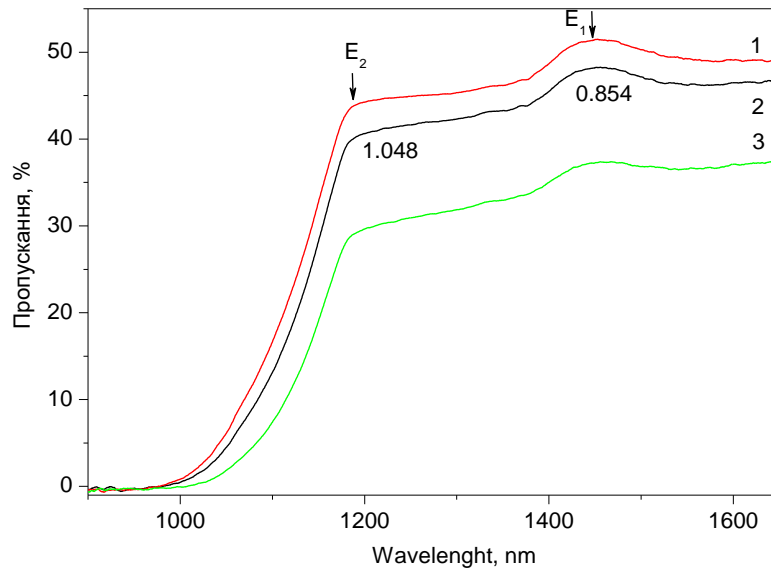


Рис. 8. Спектри пропускання кремнієвих ниток: крива 1 – $l_{NW} = 5,5$ мкм; крива 2 – $l_{NW} = 20$ мкм; крива 3 – $l_{NW} = 50$ мкм. Пористість зразків – 60%.

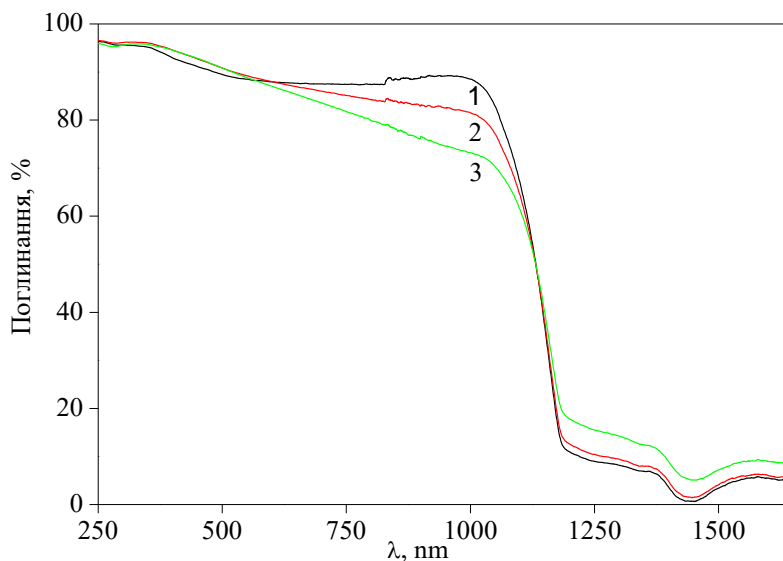


Рис. 9. Спектри поглинання кремнієвих ниток: крива 1 – $l_{NW} = 5,5$ мкм; крива 2 – $l_{NW} = 20$ мкм; крива 3 – $l_{NW} = 50$ мкм. Пористість зразків – 60%.

пористого кремнію при розмірі пор 50 мкм; для кремнієвих нанониток із довжинами $l_{NW} = 5,5$ мкм; $l_{NW} = 20$ мкм; $l_{NW} = 50$ мкм дорівнює $3,941 \cdot 10^{-15}$ с; $4,063 \cdot 10^{-15}$ с та $3,577 \cdot 10^{-15}$ с відповідно.

питомої поверхні.

Побудовано та проаналізовано спектри поглинання кремнієвих нанониток. Оцінено енергетичне уширення ΔE оптичних спектрів та час енергетичної релаксації фотогенерованих носіїв заряду τ досліджуваних матеріалів.

Висновки

Згідно експериментальних даних та розрахунків, зменшення ширини забороненої зони пористого кремнію p-Si (100) і монокристалічних кремнієвих ниток, в порівнянні із монокристалом p-Si (100), пояснено квантоворозмірним ефектом, який виникає в досліджуваних об'єктах. Показано, що енергетичні спектри досліджених структур залежать від їх

Генцарь П. О. – к.ф.-м.н., ст.н.сп.;
Стронський О.В. – професор, д.ф.-м.н., завідувач відділу;
Карачевцева Л.А. – д.т.н., ст.н.сп., завідувач лабораторії;
Онищенко В.Ф. – к.ф.-м.н., ст.н.сп.

- [1] V.V. Tregulov, Porous silicon: technology, properties, application (Ryazan State University named for S. Yesenin, Ryazan, 2011) (in Russian).
- [2] Ch. Poole, F. Owens, Nanotechnology (Tekhnosfera, Moskva, 2009) (in Russian).
- [3] N.S. Zayats, P.O. Gentsar, V.G. Boiko, O.S. Litvin, M.V. Vuychik, A.V. Stronski, and I.B. Yanchuk, Semiconductors 43(5), 590 (2009).
- [4] P.A. Gentsar, A.I. Vlasenko, Semiconductors 40(9), 1066 (2006).
- [5] L. Karachevtseva, M. Kartel, V. Kladko, O. Gudymenko, Wang Bo, V. Bratus, O. Lytvynenko, V. Onyshchenko, O. Stronska, Applied Surface Science 434, 142 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.029>.
- [6] V.F. Onyshchenko, L.A. Karachevtseva, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics 23(1), 29 (2020); <https://doi.org/10.15407/spqeo23.01.29>.
- [7] L.A. Karachevtseva, V.F. Onyshchenko, A.V. Sachenko, Ukrainian Journal of Physics 53(9), 874 (2008).
- [8] L. Karachevtseva, M. Karas', V. Onishchenko, F. Sizov, Proceedings of SPIE 5360, 381 (2004); <https://doi.org/10.1117/12.530446>.
- [9] P. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, (Fizmatlit, Moskva, 2002) (in Russian).
- [10] V.I. Gavrilenko, A.M. Grechov, D.V. Korbutyak, V.G. Litovchenko, Optical Properties of Semiconductors (Naukova dumka, Kyiv, 1987) (in Russian).
- [11] O.V. Snitko, A.V. Sachenko, V.E. Prymachenko, Problems of Semiconductor Surface Science, (Naukova dumka, Kyiv, 1981) (in Russian).
- [12] V.E. Primachenko, O.V. Snitko. Physics of Metal-Doped Semiconductor Surface (Naukova dumka, Kiev, 1988) (in Russian).
- [13] F. Bekhstedt, R. Enderline, Semiconductor Surfaces and Interfaces (Mir, Moskva, 1990) (in Russian).

P.O. Gentsar, A.V. Stronski, L.A. Karachevtseva, V.F. Onyshchenko

Optical Properties of Monocrystalline Silicon Nanowires

V.Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine, rastneg@isp.kiev.ua

The paper presents the results of a study of the optical reflection and transmission spectra of a silicon single crystal p-Si (100) with silicon nanowires grown on both sides and porous silicon p-Si (100) on a single crystal substrate in the spectral range $0.2 \div 1.7$ μm . The layers of nanowires had a thickness of 5.5 μm , 20 μm , 50 μm and a porosity of 60 %. The porous silicon layers had a thickness of 5 μm , 50 μm and a porosity of 45 %, 55 % and 65 %. The change in the energy band structure in single-crystal silicon nanowires and in a single-crystal matrix of porous silicon is shown.

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