

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДВУМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ МАКРОПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

В.И. Иванов, Л.А. Карачевцева, О.А. Литвиненко, К.А. Паршин,
Е.И. Стронская

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва НАН Украины,
03028, Украина, г. Киев, пр. Науки, 41, e-mail: lakar@isp.kiev.ua

В статье представлены результаты по получению двумерных структур макропористого кремния с нанопокритиями. Приведены исследования фотофизических процессов в таких структурах, в частности фотопроводимости и поглощения в ближней ИК-области спектра, которые определяют функциональные возможности материала для формирования фотоприемных и болометрических элементов.

Введение

Интерес к двумерным структурам макропористого кремния вызван тем, что они являются перспективным материалом для разработки излучательных, фото- и теплоприёмных устройств [1]. Это связано с возможностью изготовления структур с необходимой геометрией благодаря кристаллической анизотропии [2], что позволяет использовать методы плазмохимического травления, низкотемпературных газофазных реакций и дешёвый процесс фотоэлектрохимического травления [3]. Устройства на основе двумерных кремниевых структур могут быть использованы для экологического мониторинга окружающей среды, диагностики в медицине, контроля производственных процессов в промышленности.

В данной работе представлены результаты исследований фотопроводимости на структурах макропористого кремния и поглощения в ближней ИК-области спектра.

Фотоэлектрохимический процесс формирования макропор

Особенности технологии получения двумерных структур представлены в [4, 5]. В частности, нами разработана дифузионно-дрейфовая модель процесса формирования макропор в кремнии, с учетом которой методом фотоанодного травления были изготовлены структуры макропористого кремния с периодическим (рис. 1 а) и произвольным расположением цилиндрических макропор (рис. 1 б).

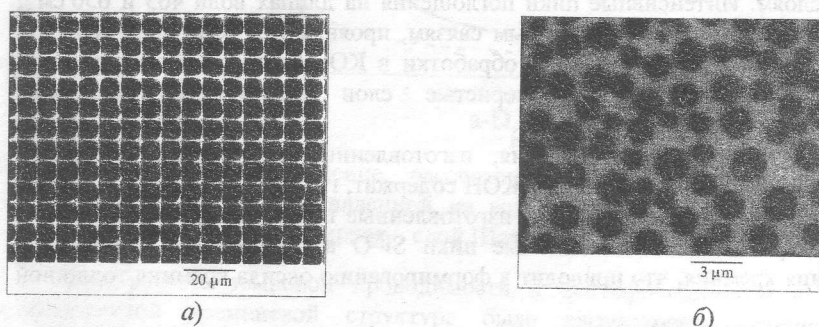


Рис. 1. Двумерные фотонные структуры макропористого кремния

Структуры формировались на пластинах кремния *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением 2,0–5,0 Ом·см, ориентацией $\langle 100 \rangle$ и толщиной порядка 300 мкм. Для периодических структур затравочные ямки травления создавались с применением фотолитографии и плазмохимического травления. Период таких структур составлял 4 или 8 мкм и определялся литографической маской, диаметр пор при этом составлял 3 и 4 мкм соответственно. Для неперiodических структур поры формировались на полированной поверхности случайным образом с распределением диаметра пор, представленным ниже.

Таблица. Распределение диаметра макропор в неперiodической структуре

Диаметр пор, мкм	1	2	3	4	5	6
Содержание, %	1	6	15	70	6	2

Глубина макропор определялась временем травления при постоянной скорости 0,5 мкм/мин [3] и достигала 250 мкм. Плотность пор составляла порядка 10^6 см^{-2} .

Формирование нанопокровов и фотопроводимость структур макропористого кремния

Функциональные возможности макропористого кремния определяются как геометрией макропор, так и природой нанопокровов на их поверхности. Нами были разработаны технологии изготовления, определены оптимальные режимы формирования и получены структуры макропористого кремния с нанопокровами микропористого кремния, оксида кремния (SiO_2) а также карбида кремния (SiC), сформированного методом низкотемпературных газофазных реакций [6].

Покровы первого и второго типа могут быть созданы непосредственно во время электрохимического процесса. Формирование микропористых слоев на стенках макропор происходит в условиях большой плотности тока порядка 40–60 мА/см², тогда как для формирования в кремнии только макропор среднее значение плотности тока составляет 20 мА/см². В соответствии с данными сканирующей электронной микроскопии при низкой плотности тока 40–50 мА/см² на стенках макропор формируются слои микропористого кремния толщиной до 700 нм с древовидной структурой. При более высокой плотности тока 50–60 мА/см² слои микропористого кремния формируются более тонкими, толщиной до 250 нм без древовидной структуры [7].

Данные инфракрасной спектроскопии [8] подтвердили, что слои на поверхности макропор содержат гидриды, оксиды и органические соединения подобно плоским микропористым слоям. Интенсивные пики поглощения на длинах волн 465 и 650 см⁻¹, которые соответствуют кремний-кремниевым связям, проявляются благодаря большой общей поверхности нанопокровов. После обработки в КОН, которая проводится для удаления продуктов реакции, микропористые слои практически полностью стравливаются.

Структуры макропористого кремния, изготовленные при низких значениях начального напряжения, после травления в КОН содержат, главным образом, пики Si–O и кремний-кремниевых связей. Структуры, изготовленные при начальном напряжении, большем 1 В, содержат более интенсивные пики Si–O в соответствии с реакцией анодного окисления кремния, что приводит к формированию оксида кремния толщиной до 100 нм.

Следует отметить, что повышенный интерес к получению и изучению свойств нитевидных наноструктур карбида кремния связан не только с его полупроводниковыми свойствами, но и с высокой прочностью нанонитей и нанотрубок карбида кремния.

Размер и морфология микротрубок карбида кремния существенно зависят от температуры формирования покрытия [6]. При определенных режимах их диаметр может достигать 10 мкм. Таким образом, двумерные структуры макropористого кремния могут выступать в качестве матрицы для формирования микротрубок карбида кремния.

Рассмотренные нанопокpытия, изменяя химическую природу, структуру и морфологию макropор, создают гетеропереход на границе „нанопокpытие – кремний”, который влияет на фотофизические процессы в двумерных структурах макropористого кремния [9].

При изучении спектральной зависимости фотопроводимости в макropористых кремниевых структурах экспериментально было установлено [10], что сигнал в области зона-зонного поглощения света превосходит сигнал для монокристаллической подложки в 30 раз. Зависимость величины максимума сигнала спектра фотопроводимости от расстояния между макropорами ($a - D_p$) имеет наибольшее значение при расстоянии между макropорами 2 мкм (a – период макropористой структуры, D_p – диаметр пор).

В [11] было рассмотрено теоретически и подтверждено экспериментально увеличение латеральной фотопроводимости в периодических структурах в зависимости от размера цилиндрических макropор и инверсии проводимости на границе «пора – кремний», т.е. в слое Шоттки. Схема измерения спектров фотопроводимости и методика экспериментов описаны в [11]. Отметим только, что омические контакты In/монокристалл n-Si и In/макрора n-Si с переходным сопротивлением 4–10 Ом·см² были созданы термическим осаждением индия в 4-зондовой конфигурации. Расстояние между контактами составляло 4 мм [12].

Для исследованных нами структур макropористого кремния в диапазоне температур 77–300 К толщина слоя Шоттки $w \approx 1$ мкм [11].

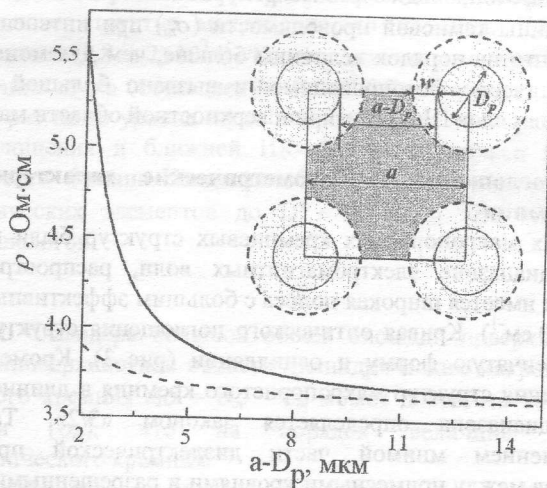


Рис. 2. Темновое сопротивление, рассчитанное для структуры с периодическими макropорами, представленной на вставке (сплошная линия – толщина слоя Шоттки 1 мкм, пунктирная – слой Шоттки отсутствует) при $T = 300$ К.

Для расчета темновой проводимости и фотопроводимости в периодической макropористой кремниевой структуре была рассмотрена элементарная ячейка, представленная на вставке рис. 2. Темновое сопротивление структуры было определено как последовательное сопротивление макropористого слоя и монокристаллической подложки. Как видно из графика (рис. 2), темновое сопротивление макropористой

кремниевой структуры увеличивается с уменьшением расстояния между макропорами, причем более резко в случае наличия слоев Шоттки, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Увеличение фотопроводимости макропористого кремния σ_{php} по сравнению с фотопроводимостью монокристалла σ_{phb} характеризуется отношением общей площади поверхности макропор к площади поверхности исходного монокристаллического образца, которое значительно больше единицы и описывается соотношениями [11]:

$$\frac{\sigma_{php}}{\sigma_{phb}} \approx \begin{cases} \frac{\pi h D_p}{a^2}, & a - D_p \geq 2w \\ \frac{\pi h D_p}{a^2} \frac{a - D_p}{2w}, & a - D_p < 2w \end{cases},$$

где h — глубина пор.

При комнатной температуре отношение фотопроводимости макропористого кремния к фотопроводимости монокристалла имеет максимум, когда расстояние между порами равняется удвоенной толщине слоя Шоттки [11]. Расчетное значение этого отношения в максимуме равно 44 и хорошо согласуется с экспериментальной величиной 30.

Согласно рассмотренной модели основной вклад в фотопроводимость макропористого кремния вносит модуляция проводимости слоев Шоттки, вызванная освещением. При освещении толщина слоя Шоттки меньше, чем в темноте, что соответствует увеличению электронной проводимости.

В результате проведенных экспериментов и выполненных расчетов было установлено [11], что фотопроводимость макропористого кремния $\Delta\sigma = \sigma_{cv} - \sigma_m$ может достигать 10% величины темновой проводимости (σ_m) при интенсивности освещения 10^{13} – 10^{15} квант/см²с, что на порядок величины больше, чем для монокристаллического кремния. Такое увеличение фотопроводимости вызвано большой общей площадью поверхности и наличием слоя Шоттки в приповерхностной области макропор.

Особенности ИК-поглощения и болометрические характеристики структур макропористого кремния

Для двумерных макропористых кремниевых структур были получены спектры поглощения в ИК-диапазоне электромагнитных волн, распространяющихся вдоль макропор. В спектрах имеется широкая полоса с большим эффективным коэффициентом поглощения (300 – 500 см⁻¹). Кривая оптического поглощения структур макропористого кремния имеет ступенчатую форму и осцилляции (рис. 3). Кроме этого, изменение оптического поглощения структур макропористого кремния в длинноволновой области рассматриваемого диапазона определяется законом «3/2». Такая зависимость определяется изменением мнимой части диэлектрической проницаемости для оптических переходов между примесными уровнями и разрешенными зонами кристалла в электрическом поле (примесный электрооптический эффект Франца-Келдыша [13]). В коротковолновой области оптическое поглощение макропористого кремния уменьшается по степенному закону «-1/2». Это связано с ростом мнимой части диэлектрической проницаемости по закону «3/2» и с уменьшением поглощения по закону «-2» для направленных и квазинправленных мод, сформированных на макропорах и кремниевой матрице [13].

Таким образом, фотофизическими процессами, вызывающими большое поглощение электромагнитного излучения в ИК-диапазоне двумерными структурами

макропористого кремния, являются формирование волноводных мод в сочетании с электрооптическими эффектами.

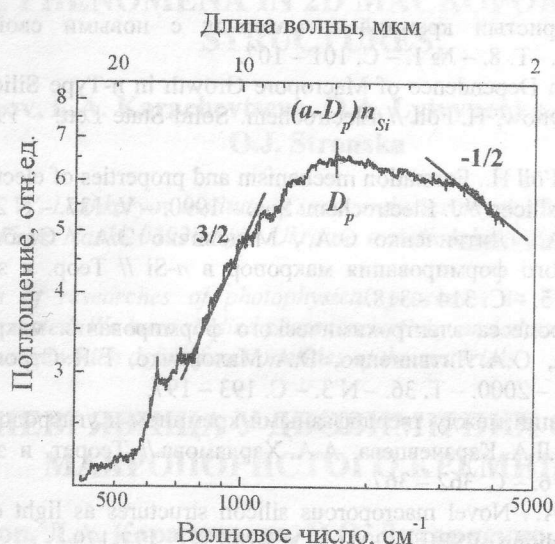


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента поглощения двумерной структуры макропористого кремния.

С учетом большого поглощения в ближней ИК-области нами была предложена [14] и запатентована [15] конструкция компактных болометрических элементов на основе структур макропористого кремния. Чувствительность такого теплового приёмника $(0,8-1,2) \cdot 10^3$ Вт/К, что значительно лучше, чем в кремниевых аналогах, а величина шума составляет $(2-5) \cdot 10^{-9}$ В/Гц^{1/2} и определяется джонсоновским шумом, что в 10 раз ниже уровня шума в аморфном и поликристаллическом кремнии. Увеличение поглощения в ближней ИК-области спектра в результате реализации примесного эффекта Франца-Келдыша обеспечивает обнаружительную способность таких болометрических элементов до $D^* \approx 10^9$ см·Гц^{1/2}/Вт, что также превосходит характеристики аналогов.

Выводы

1. Показано, что благодаря большой общей площади поверхности и наличию слоя Шоттки в приповерхностной области цилиндрических макропор фотопроводимость макропористого кремния $\Delta\sigma = \sigma_{св} - \sigma_m$ может достигать 10% величины темновой проводимости (σ_m), что на порядок величины больше, чем для монокристаллического кремния.
2. Установлено, что широкая полоса поглощения электромагнитной волны в ИК-диапазоне спектра с высоким эффективным коэффициентом поглощения является следствием формирования волноводных мод в сочетании с линейным электрооптическим эффектом в двумерных структурах макропористого кремния.
3. Предложена и запатентована конструкция компактных болометрических элементов на основе структур макропористого кремния, которая с учетом высоких коэффициентов поглощения в ближней ИК-области имеет параметры, превосходящие характеристики аналогов.

Литература

1. С.П. Зимин. Пористый кремний – материал с новыми свойствами // Сорос. образоват. – 2004. – Т. 8. – № 1. – С. 101 – 107.
2. Crystal Orientation Dependence of Macropore Growth in n-Type Silicon / S. Rönnebeck, J. Carstensen, S. Ottow, H. Föll // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 1999. – V. 2. – N 3. – P. 126 – 128.
3. Lehmann V. and Föll H.. Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – V. 137. – N 2. – P. 653 – 659.
4. Карачевцева Л.А., Литвиненко О.А., Маловичко Э.А.. Стабилизация процесса электрохимического формирования макропор в *n*-Si // *Теор. и эксперим. химия.* – 1998. – Т. 34. – N 5. – С. 314 – 318.
5. Исследование процесса электрохимического формирования макропор в кремнии / Л.А. Карачевцева, О.А. Литвиненко, Э.А. Маловичко, Е.И. Стронская // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2000. – Т. 36. – N 3. – С. 193 – 197.
6. Парофазные реакции между твердофазными кремнием и углеродом / А.И. Харламов, Н.В. Кириллова, Л.А. Карачевцева, А.А. Харламова // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2003. – Т. 39. – N 6. – С. 362 – 367.
7. Karachevtseva L.A.. Novel macroporous silicon structures as light emission and sensor elements // *Proceedings of SPIE* – 2001. – V. 4288. – P. 122-129.
8. Карачевцева Л.А., Литвиненко О.А., Стронская Е.И.. Исследование локальных химических состояний в структурах макропористого кремния // *Теор. и эксперим. химия.* – 2003. – Т. 39. – N 2. – С. 77 – 81.
9. Surface polaritons in 2D macroporous silicon structures / L.A. Karachevtseva, N.I. Karas^{*}, V.F. Onischenko, F.F. Sizov // *Int. J. Nanotechnology* – 2006. – V. 3. – N 1. – P. 76 – 88.
10. Кутова залежність фотопровідності у двовимірних фотонних структурах макропористого кремнію / Л.А. Карачевцева, О.О. Литвиненко, М.І. Карась, В.Ф. Онищенко. // *Фізика і хімія тверд. тіла* – 2004. – Т. 5. – N 2. – С. 241 – 246.
11. Photoconductivity in macroporous silicon with regular structure of macropores / V.I. Ivanov, L.A. Karachevtseva, N.I. Karas, O.A. Lytvynenko, K.A. Parshin, A.V. Sachenko. // *Semiconductor Phys. Quant. Electronics end Optoelectronics* – 2007. – V. 10 – N 4. – P. 72 – 76.
12. LElectrical properties of macroporous silicon structure / .A. Karachevtseva, O.A. Lytvynenko, E.A. Malovichko, V.D. Sobolev, and O.J. Stronska. // *Semiconductor Phys. Quantum Electronics end Optoelectronics* – 2001. – V. 4 – N 1. – P. 40 – 43.
13. The impurity Franz-Keldysh effect in 2D photonic macroporous silicon structures / L.A. Karachevtseva, V.I. Ivanova, O.A. Lytvynenko, K.A. Parshin O.J. Stronska. // *App. Surf. Science.* – 2008. – V. 255. – N 5. – P. 3328 – 3331.
14. L. Bolometric characteristics of macroporous silicon structures / .A. Karachevtseva, O.A. Lytvynenko, E.A. Malovichko, V.D. Sobolev, O.J. Stronska // *Semiconductor Phys. Quantum Electronics end Optoelectronics* – 2001. – V. 4 – N 3. – P. 177 – 181.
15. Патент України № 80345, МПК (2006) G01J 5/20 H01L 31/02, Л.А. Карачевцева, Ф.Ф. Сизов, Ю.В. Голтвянський, К.П. Конін, О.Й. Стронська, К.А. Паршин, О.О. Литвиненко, Неохолоджуваний теплоприймальний елемент для болометрів, 10.09.07, Бюл. N 14.

SURFACE PHENOMENA IN 2D MACROPOROUS SILICON STRUCTURES

**V.I. Ivanov, L.A. Karachevtseva, O.A. Lytvynenko, K.A. Parshyn,
O.J. Stronska**

*V. Lashkaryov Institute of semiconductor physics NASU,
45 pr. Nauki, 03028 Kyiv, Ukraine, e-mail: lakar@isp.kiev.ua*

The results of researches of photophysical processes in 2D macroporous silicon structures are presented. We have studied photoconductivity and absorption of these structures in near infrared range which define functionalities of the materials.

ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА У ДВОВИМІРНИХ СТРУКТУРАХ МАКРОПОРИСТОГО КРЕМНІЮ

**В.І. Іванов, Л.А. Карачевцева, О.О. Литвиненко, К.А. Паршин,
О.Й. Стронська**

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
03028, Україна, г. Київ, пр. Науки, 41, e-mail: lakar@isp.kiev.ua*

Представлені результати досліджень фотофізичних процесів у двовимірних структурах макропористого кремнію, зокрема фотопровідності та поглинання у ближній ІЧ-області спектру, які визначають функціональні можливості матеріалу.