

Методи формування та дослідження поруватого кремнію

Ісаєв М. В., Шевченко В. Б., Войтенко К. В.

Зміст

Методи формування та дослідження поруватого кремнію	1
Вступ	4
1. Методи синтезу наноструктурованого кремнію	6
1.1. Формування поруватого матеріалу методом електрохімічного травлення	6
1.1.1. Механізми формування ПК в процесі електрохімічного травлення	16
1.1.2. Особливості морфології та структури поруватих шарів та їх залежність від умов формування	25
1.2. Інші методи синтезу поруватого кремнію	38
1.2.1. Метод хімічного травлення	38
1.2.2. Метод хімічного травлення кремнію в паровій фазі	41
1.2.3. Метод фотохімічного травлення	42
1.2.4. Метод метал-стимульованого травлення кремнію	43
1.3. Методи синтезу кремнієвих нанониток	50
1.3.1. Синтез нанониток за механізмом пар-рідина-кристал	50
1.3.2. Метод метал-стимульованого травлення кремнію	59
2. Методи контролю параметрів поруватого кремнію	69

2.1 Оптичні властивості.....	69
2.1.1 Методи проходження і відбивання.....	70
2.2.2 Еліпсометрія	75
2.1.3 Нелінійні оптичні властивості	77
2.2 Люмінісцентні властивості.....	79
2.3. Електричні властивості.....	80
2.4 Механічні властивості	86
2.5 Хімічні властивості	95
2.6 Теплові властивості.....	98
2.6.1. Електротермічні методи. Техніка 3- ω	101
2.6.2 Методи комбінаційного розсіювання світла	108
2.6.3 Фототермічні та фотоакустичні методики.....	111
Список літератури.....	119

Вступ

На сьогоднішній день наноструктуровані, а зокрема і поруваті матеріали, є перспективними для їх прикладного застосування в різноманітних областях таких як медицина, сенсорики, нано- та оптоелектроніка, тощо. Варто зазначити, що дані системи характеризуються суттєвою питомою поверхнею. Пори можуть використовуватися, як хімічні нанореактори для забезпечення умов проходження хімічних реакцій. Шляхом варіації та тюнінгу пор за розмірами є можливість контролювати та варіювати властивості таких матеріалів. Більше того, наповнення пор різними наповнювачами відкриває можливість забезпечувати необхідні зміни фізичних параметрів в широкому інтервалі.

Поруватий кремній є одним з найкраще вивчених та досліджуваних поруватих матеріалів. Це пов'язано в першу чергу з відносною простотою та дешевизною його отримання. Важливим є те що, даний наноструктурований матеріал є повністю сумісний з кремнієвою технологією.

Вперше, поруватий кремній був отриманий у 1956 р. А. Уліром, який досліджував процес поліровки поверхні кремнію в розчині фторидної кислоти. При певних режимах обробки на поверхні матеріалу виникала забарвлена плівка. Тривалий час наявність такої плівки розглядалася лише як

недолік процесу поліровки поверхні кремнію, і вона активно не вивчалася. Лише починаючи з 1990 р. після відкриття Л. Кенхемом люмінесценції поруватого кремнію в видимому спектрі, даний матеріал привернув значну увагу дослідників.

Основним методом виготовлення поруватого кремнію є метод електрохімічного травлення монокристалічної підкладки. А отже суттєвою перевагою даного матеріалу є можливість задавати просторовий розподіл поруватості, і як результат, фізичних та хімічних параметрів даного матеріалу. Це відкриває можливості створення неоднорідних структур з унікальним властивостями. Тому цей матеріал є чудовим кандидатом для його використання як модельного об'єкту.

У даному **посібнику** розглядаються основні методи виготовлення поруватого кремнію та кремнієвих нанониток, класифікація та специфіка застосування класичних методів до дослідження такого типу наноструктурованого кремнію.

Посібник призначений для студентів старших курсів бакалаврату, магістратури та аспірантів фізичних, хімічних та технічних спеціальностей, зокрема, які вивчають фізику твердого тіла, фізичне матеріалознавство.

1.Методи синтезу наноструктурованого кремнію

1.1. Формування поруватого матеріалу методом електрохімічного травлення.

Метод електрохімічного травлення пластин монокристалічного кремнію в електроліті на основі плавикової кислоти є основним способом виготовлення шарів ПК. Він дозволяє в широких межах варіювати поруватість та товщину шарів ПК та забезпечує їх високу відтворюваність. Розглянемо цей спосіб детальніше.

Установка для анодування в найпростішому варіанті може включати фторопластову електролітичну комірку, платиновий електрод великої площі та джерело постійного струму [1]. На рис. 1.1а схематично зображена така однокоміркова конфігурація установки. Для рівномірного розподілу струму по площі на тильну поверхню підкладки наносять електричний контакт — металеве напилення. Найчастіше травлення проводять у розчині плавикової кислоти в етанолі, інколи використовують водний розчин HF, а також більш складні електроліти.

Більш складною є двокоміркова установка для електрохімічного травлення кремнію, що представлена на рис. 1.1б. Однак саме така конструкція комірки має ряд

переваг. Так, насамперед, немає необхідності в металевому напиленні на тильну поверхню підкладки, оскільки в цьому випадку реалізується контакт електроліт-кремній з тильного боку кремнієвої пластини, який, як правило, є більш однорідним. Відсутність металевого напилення робить зразки більш зручними для термічної та ряду хімічних післяанодних обробок, проведення вимірів деяких властивостей зразків. Склад електроліту в двох частинах - комірках може відрізнятися.

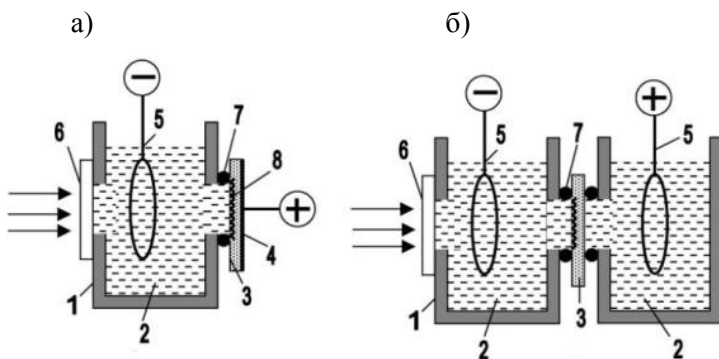


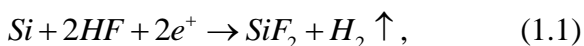
Рис.1.1 Електrolітична комірка для виготовлення шарів поруватого кремнію: (а) — однокоміркова конфігурація, (б) — двокоміркова конфігурація. 1 — тefлонова ванна, 2 — електроліт, 3 — кремнієва підкладка, 4 — металевий контакт, 5 — платиновий електрод, 6 — кварцове вікно, 7 — ущільнювальне кільце, 8 — поруватий кремній, 9 — освітлення.

Під дією додатнього потенціалу на поверхні монокристалічного кремнію, зануреного в HF, відбуваються багатоступінчасті електрохімічні реакції [2]. Якщо продукти анодних реакцій не є розчинними, то на поверхні ПК утворюється пасивувальна плівка, і анодний процес припиняється. Коли ж продукти реакцій розчинні, тоді стають можливими утворення поруватого анодного шару і електрополірування поверхні.

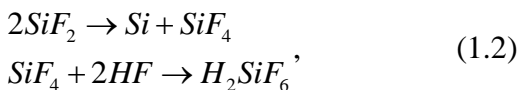
Формування плівок поруватого кремнію в електролітах, які містять іони фтору, обумовлене утворенням нестійких розчинних фторсілікатних комплексів.

Припускається, що при анодній обробці в електролітах, які містять HF, на поверхні електроду відбуваються наступні реакції [2]:

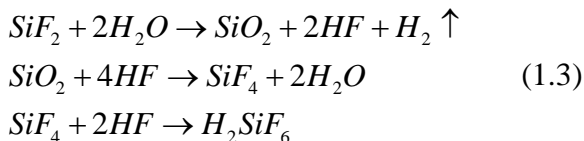
електрохімічна реакція утворення біфториду кремнію:



хімічне відновлення кремнію з біфториду:



хімічне окиснення біфториду кремнію до двоокису кремнію та його розчинення в HF:



В залежності від умов анодування одна з реакцій (1.2 або 1.3) переважає, в результаті чого відбувається або ж утворення мікропоруватого та мезопоруватого ПК (реакції 1.1 і 1.2), або електрополірування (реакції 1.1 і 1.3). В процесі утворення макропоруватого кремнію одночасно відбуваються реакції (1.1) – (1.3). Спроба кількісно описати ці процеси значно ускладнюється утворенням на поверхні анодного шару SiF_2 , що перешкоджає підведенню та відведенню реагентів, та ефектами перемішування.

Схематично вольт-амперні характеристики зразків *n*- та *p*-Si в електролітичній комірці виглядають так, як показано на рис. 1.2. Формування мікро- та мезопор відбувається при малих струмах, тобто в області **A** на врізці графіка для *p*-Si. Залежність струму від напруги тут експоненційна. В області напруг **C** відбувається електрополірування поверхні Si. А діапазон напруг **B** — це певна перехідна область, у якій процеси електрополірування й утворення пор змагаються за контроль над морфологією поверхні. Результатом тут є порувата структура поверхні, причому діаметр пор є тим більшим, чим ближче значення напруги до області **C**.

Для характеристики анодного процесу іноді також використовується величина $j_{\text{крит}}$ — критична густина струму через електроліт. Якщо густина анодного струму менша за $j_{\text{крит}}$, тоді концентрація йонів F^- у зоні реакції є достатньо високою для реакції (1.2), в ході якої утворюється ПК. Якщо ж густина струму є більшою за $j_{\text{крит}}$, то переважає реакція (3) — відбувається електрополірування.

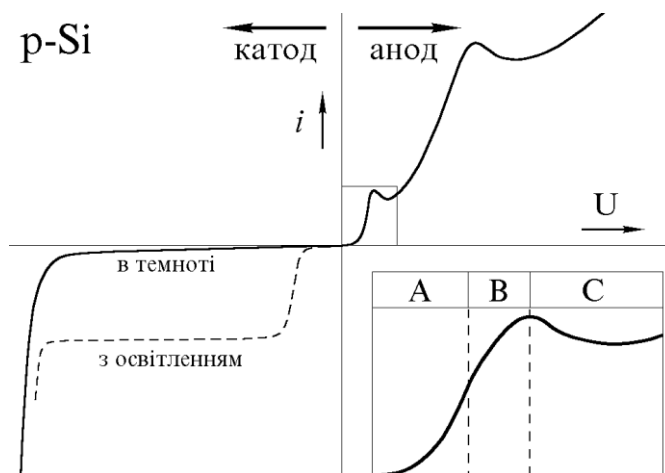


Рис. 1.2. Типові вольт-амперні характеристики зразків кремнію p - та n -типу при електрохімічному травленні в HF [10]. На врізці графіка для $p\text{-Si}$ — характерні області розчинення в HF : **А** — область утворення ПК; **С** — область електрополірування; **В** — перехідна область

Змінивши в процесі анодування пластини кремнію величину $j_{\text{крит}}$, можна отримувати відокремлені від підкладки шари ПК. Відомо, що якщо після формування поруватого шару раптово увімкнути режим електрополірування, то порувата плівка легко відшаровується від підкладки. Перехід до електрополірування можна здійснити за рахунок збільшення струму через зразок, або зменшення величини критичної густини струму системи, наприклад через зниження концентрації HF у травнику.

Можливий механізм розчинення кремнію на молекулярному рівні є таким [3]. Поверхня кремнію, як відомо, пасивована воднем. Електронегативність Н приблизно дорівнює електронегативності Si, тому поляризувальна дія зв'язків Si-H на зв'язки Si-Si є незначною. У зв'язку з цим насичена воднем поверхня кремнію є стійкою до дії іонів фтору за відсутності дірок у приповерхневій області Si. Коли ж дірка досягає поверхні (рис. 1.3a), то один із зв'язків Si-H розривається, і водень може бути заміщений фтором. Поляризаційний вплив зв'язка Si-F на сусідні зв'язки кремнію є суттєвим, і наступний іон F^- є здатним замістити другий атом Н. При цьому утворюється молекула водню, і один електрон інjektується в кремнієвий електрод (рис. 1.3б). Завдяки поляризації, яка викликається групами Si-F, густина електронів на “задніх”

зв'язках Si-Si зменшується. В результаті подальшої реакції з H_2O або HF (рис. 1.3в,г) ці зв'язки легко руйнуються. Якщо атом кремнію вилучається з атомарно плоскої поверхні, то на ній залишається “провал” атомного розміру, а новоявлені поверхневі атоми Si виявляються зв'язаними з воднем (рис. 1.3д). Така зміна в геометрії поверхні змінюватиме розподіл електричного поля таким чином, що чергова дірка рухатиметься переважно до цієї точки. В результаті ця неоднорідність поверхні збільшуватиметься.

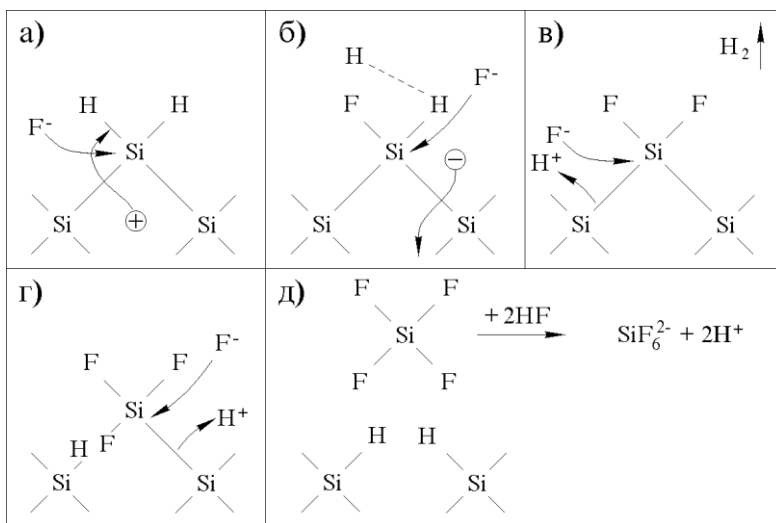


Рис. 1.3. Механізм розчинення кремнієвого електроду в HF під час формування пор [3]

Аналіз реакцій, які відбуваються при анодній обробці, показує, що процес утворення поруватого матеріалу визначається, головним чином, двома факторами [2]:

- 1) процесом доставки йонів фтору в зону реакції й утворенням біфториду кремнію (фактор, який пов'язаний з електролітом і режимом анодної обробки);
- 2) наявністю рухливих додатних носіїв заряду в приповерхневому шарі кремнієвого аноду (фактор, який пов'язаний з електрофізичними властивостями кремнію).

У зв'язку з цим умови утворення ПК в пластинах діркового й електронного типу провідності істотно відрізнятимуться через відмінності в концентрації носіїв додатного знаку, тобто дірок.

В кремнії, легованому акцепторними домішками, дірки є основними носіями, і їх концентрація практично в усіх важливих випадках виявляється достатньою для реакції (1.1). Тому для кремнію *p*-типу провідності на анодні реакції впливатиме в основному процес доставки йонів фтору.

В кремнії, легованому донорними домішками, дірки є неосновними носіями і їх концентрація є малою, тому для анодної електрохімічної реакції необхідні не лише йони фтору, але й зовнішній чинник, який стимулював би генерацію дірок. Концентрацію дірок у приповерхневому

шарі кремнію електронного типу можна збільшити кількома засобами:

- нагріванням;
- дією електромагнітного випромінювання;
- ударною йонізацією при електричному прободі приповерхневої області просторового заряду в кремнії.

Як видно з реакцій (1.1) – (1.3) порувата структура формується в результаті хімічної взаємодії кремнію з плавиковою кислотою та водою. Однак електроліти, як правило, крім цих двох компонентів вміщують й інші сполуки. Так, при виготовленні мікропоруватого та мезопоруватого кремнію найчастіше використовується суміш плавикової кислоти, води та етилового спирту. Роль спирту полягає, перш за все у покращенні змочуваності поверхні кремнію електролітом під час анодування. Як можна бачити на рис. 1.3, поверхня кремнію при обробці водним розчином плавикової кислоти пасивується водем, а отже, є гідрофобною. Підвищення змочуваності поверхні кремнію при додаванні спирту дозволяє виготовляти більш однорідні як латерально, так і за глибиною, шари ПК. Крім того, додавання спирту сприяє зменшенню бульбашок водню, запобігає їх прилипанню до стінок пор, що покращує доступ реагентів до всієї поверхні кремнію. Для підвищення рН

розчину іноді додають H_2O_2 , в результаті чого отримують краще пасивовану воднем бездефектну поверхню ПК.

Використовуються також так звані «органічні електроліти», в склад яких крім плавикової кислоти та води додаються органічні кислоти, «окислююча сила» яких в більшості випадків є малою [4]. Вплив додавання таких електролітів (dimethylformamide (DMF), formamide (FA), dimethylsulfoxide (DMSO), hexamethylphosphoric triamide (HMPA), and dimethylacetamide (DMA)) на морфологію ПК в порівнянні з водою наведено на рис. 1.4. Електроліти з малою «окислюючою силою» використовують переважно для формування макропоруватого кремнію.

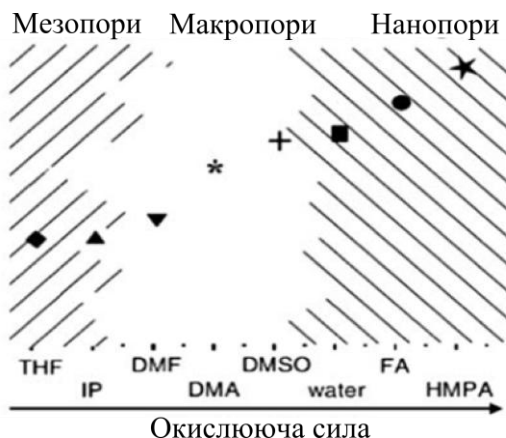


Рис.1.4. Кореляція окислювальної здатності і морфології пор, що формуються, для різних органічних електролітів (і H_2O для порівняння) в розчинах на основі HF (~4%) [4]

Після вилучення ПК з електролітичної комірки під час сушки в результаті дії сил поверхневого натягу рідини може відбуватися фрагментація поруватого шару [5]. Вирішенням цієї проблеми є заміна рідини на CO_2 під тиском, який згодом видаляється з пор в суперкритичному процесі сушки.

1.1.1. Механізми формування ПК в процесі електрохімічного травлення.

Під час вивчення процесу формування поруватого шару виникає два основних питання [6]. По-перше, необхідно пояснити причини виникнення на однорідній поверхні вихідного монокристалічного кремнію ділянок більш інтенсивного травлення, що обумовлюють зародження пор. По-друге, треба зрозуміти чому розчинення кремнію відбувається переважно вглиб підкладки, а не в боковому напрямку.

Зародження пор може відбуватися в місцях підвищених механічних напружень ґратки. При наявності неоднорідних механічних напружень по площині підкладки висота бар'єрів HF/Si буде змінюватися від точки до точки. Таким чином, будь-які недосконалості, що приводять до неоднорідності висоти бар'єру HF/Si на мікрорівні, викликають локальну зміну густини струму. Такі неоднорідності можуть виникати в області порушень кристалічної структури, наприклад,

виходів дислокацій та точкових дефектів, якими є атоми домішки, вакансії, міжвузельні атоми кремнію та їх скупчення. В області таких недосконалостей локальна густина струму буде вища, що приведе до переважного розчинення цих областей і формування ямок травлення. Однак відомо, що просторові масштаби цього явища не завжди співпадають з масштабами кремнієвих фрагментів і пор в ПК.

Згідно з іншою моделлю в основу механізму зародження пор покладено властивість взаємного обміну зарядами між іонами Si^{2+} , що утворюються під час електролітичної обробки кремнію. В результаті такого обміну, що називається реакцією диспропорціювання, з'являються атом Si та іон Si^{4+} . На першому етапі після прикладання напруги до електролітичної комірки починається рівномірне розчинення кремнію та накопичення іонів Si^{2+} . Далі вони можуть або адсорбуватися в місцях їх утворення або дифундувати в розчині та адсорбуватися на деякій відстані від місця їх утворення. Адсорбовані іони вступають в реакцію диспропорціювання і, таким чином, на поверхні кремнію виникають початкові дефекти — «зайві» поверхневі атоми кремнію. Ці вторинні атоми кремнію можуть утворювати агрегати з декількох атомів, які є більш стійкими до розчинення. При подальшому збільшенні

кількості вторинних атомів кремнію на поверхні формуються агрегати розміром порядку одиниць нанометрів, які забезпечують першу стадію росту поруватого кремнію.

Незважаючи на велику кількість досліджень процесу поросифікації кремнію на сьогоднішній день механізм утворення пор в цьому матеріалі є не до кінця з'ясованим. Відомо, що для напівпровідникових матеріалів спостерігається кілька загальних тенденцій. Під час утворення пор, пряме розчинення напівпровідника майже завжди конкурує з окисненням, що супроводжується подальшим розчиненням оксиду. У разі кремнію такої умові відповідають фторвмісні електроліти. Другою обов'язковою умовою для проходження реакції розчинення і утворення пор є наявність дірок. Збільшення кількості дірок в приповерхневій області границі кремній-електроліт відбувається при прикладанні до електродів потенціалу.

Сучасні теорії, які описують формування пор в кремнії, поділяються на ті, що фокусуються на особливостях електрохімічного травлення – так звані «хімічні» теорії, і ті, де основна роль відводиться напівпровідниковим властивостям кремнію – «фізичні» теорії. В першому випадку ключовою є електрохімія процесу, а підсилення струму поблизу дна пор відбувається завдяки різним автокаталітичним ефектам, таким як полегшення протікання

струму локально в «активних» або «непасивованих» місцях поверхні; за рахунок каталітичної дії продуктів реакції, в тому числі і проміжних. В другому випадку підкреслюється роль просторового заряду в створенні різноманітних нестабільностей на інтерфейсі кремній – електроліт. В термінах «фізичних» теорій підсилення струму поблизу дна пор відбувається завдяки більш легкому доступу дірок до певних локальних місць інтерфейсу. Існують також теорії, де враховуються обидві точки зору.

Розглянемо найбільш цікаві на сьогоднішній день теоретичні моделі, в яких робиться спроба описати процес утворення пор у анодно травленому кремнії. Основні з них це модель Beale, дифузно-обмежена, **квантово-розмірна** моделі, модель росту пор, що враховує реакцію диспропорціювання іонів Si^{2+} .

Модель Beale.

Досліджуючи ПК, Beale та ін. [7] звернули увагу на велике значення опору поруватого шару, яке наближається до значення опору власного кремнію. Вони зробили висновок про нестачу рухливих носіїв в областях між порами завдяки частковому перекриттю областей збіднення, які, на думку авторів, створюються через велику кількість поверхневих дефектів. Використовуючи це припущення, автори

запропонували модель формування пор у процесі анодування.

Ця модель ґрунтується на двох положеннях. По-перше, матеріал розчиняється лише тоді, коли тече анодний струм. По-друге, велика густина поверхневих станів поверхні кремнію в поруватій плівці призводить до закріплення рівня Фермі в забороненій зоні. На початку анодизації неоднорідності в області межі напівпровідник-електроліт призводять до локалізації струму через межу і утворення пор. Напівпровідник між порами є збідненим, а тому має високий опір у порівнянні з електролітом та об'ємним кремнієм. Це призводить до того, що струм через поруватий шар тече переважно по електроліту у порах, тому реакція анодного розчинення кремнію йде лише на кінцях пор.

Основною перевагою моделі Beale є її побудова на основі добре відомої термінології твердого тіла.

Дифузно-обмежена модель.

Smith та Collins, узявши за основу відому дослідникам модель дифузно-обмеженого накопичення (Diffusion-limited aggregation model), розширили її і створили нову модель, яка, зокрема, дає змогу описати утворення поруватої структури з точки зору стохастичного випадкового блукання [8].

При утворенні пори дірка дифундує до поверхні кремнію і, як необхідний компонент, бере участь у реакції вилучення атома Si. Модель припускає селективне розчинення на нерівностях поверхні, як і модель Beale. Себто кінці пор являють собою найбільш імовірні контактні ділянки для дифузії частинок з об'єму напівпровідника (слід зазначити, що до зародження пор на поверхні кремнію можуть бути причетними структурні чи точкові дефекти [атоми домішки], у місці розташування яких присутні великі механічні напруження ґратки). Характерна дифузійна довжина, яка є функцією концентрації легувальної домішки, напруги і т.д., визначає морфологію пор. Так само легко модель, до речі, пояснює електрополірування: частинки реактиву, дифундуючи крізь окисну плівку, реагують переважно з виступами на поверхні кремнію.

На відміну від моделі Beale, дифузно-обмежена модель побудована з використанням стандартної фізики дифузії. В цьому є певна перевага. Досить-таки сумнівне припущення про закріплення рівня Фермі в забороненій зоні через поверхневі дефекти стає непотрібним. Збіднення напівпровідника тут відбувається в результаті природньої витрати реагентів.

В моделі Beale та дифузно-обмеженій моделі подано різні механізми формування ПК, проте математично ці

моделі є в основному еквівалентними. Причиною цього є математична еквівалентність просторового розподілу електричних і дифузійних полів. Замість таких параметрів як електричне поле, електричний потенціал, довжина збіднення дифузно-обмежена модель використовує відповідно дифузний потік, концентрацію та довжину дифузії.

Використовуючи дифузно-обмежену модель було розраховано морфологію пор у ПК, що мала непогану кореляцію з реальними даними ТЕМ-мікроскопії.

Квантово-розмірна модель.

В 1991 році Lehmann та Gösele повідомили про збільшену ширину забороненої зони ПК в порівнянні з об'ємним Si. Для пояснення цієї аномалії вони використали припущення про квантово-розмірні ефекти в кремнієвих наноструктурах ПК. Вони запропонували нову модель, у рамках якої пояснення “губкоподібної” морфології ПК ґрунтувалися на прояві квантово-розмірних явищ [3].

У випадку, коли розмір залишкових кремнієвих областей між порами стає меншим за довжину хвилі де Бройля, завдяки прояву квантово-розмірного ефекту збільшується ширина забороненої зони у цих областях (у порівнянні з шириною забороненої зони монокристалічного кремнію підкладки). Збільшення ширини забороненої зони

призводить до появу потенційного бар'єру між кремнієм та поруватим шаром (див. рис. 1.5).

Оскільки під дією анодного потенціалу дірки рухаються з об'ємного кремнію в напрямку поверхні, вони мають долати даний потенціальний бар'єр. Це призводить до . нестачі дірок в області між порами. Це і є причиною того, що розчинення кремнію йде на дні пор, де бар'єри відсутні. Оскільки величина бар'єру E_q зростає зі зменшенням розмірів скелету Si, то процес є самообмеженим.

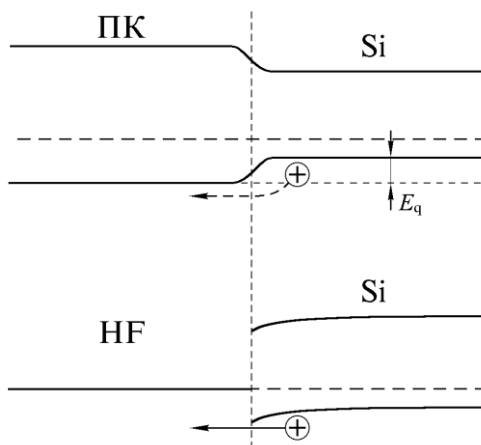


Рис. 1.5. Енергетична діаграма границь поділу ПК/об'ємний Si та HF/Si [3]

Слід сказати, що хоча прояв квантово-розмірних явищ є досить імовірним при утворенні ПК *p*-типу, де ширина кремнієвих “дротинок” є малою, проте навряд чи саме вони

обмежують формування пор в p^+ -Si, і особливо в n -Si, де розміри між порами можуть бути порядку декількох мікрометрів. Проте не варто применшувати можливість впливу квантових ефектів на формування ПК. Саме вони можливо, визначають нижню межу для розмірів пор або, скоріше, мінімальний розмір проміжків між порами. Максимальні розміри пор, як уже зазначалося, обмежуються довжиною збіднення або дифузійною довжиною в залежності від того, яку з перших двох моделей взяти за основу.

Модель росту пор, що враховує реакцію диспропорціювання іонів Si^{2+} .

Цікавою виявилася якісна модель росту пор, що враховує реакцію диспропорціювання іонів Si^{2+} . Заглиблення пор згідно [9] відбувається завдяки розчиненню кремнію переважно між нанокристалічними агрегатами, механізм утворення яких описаний вище. Одночасно з утворенням пор продовжується нарощування вторинного кремнію по всій поверхні ПК, в тому числі на стінках пор. Його високий питомий опір поряд з квантово-розмірними ефектами в тонких стінках пор забезпечують підвищену стійкість стінок пор до розчинення та сприяють росту пор вглиб підкладки. Осадження вторинного кремнію на стінках пор відбувається у вигляді окремих агрегатів, що дозволяє утворюватися мілким бічним відгалуженням пор.

1.1.2 Особливості морфології та структури поруватих шарів та їх залежність від умов формування.

Результати численних досліджень показали, що структура шарів поруватого кремнію залежить від параметрів процесу анодування та післяанодної обробки, а також від типу кремнієвої підкладки і концентрації легувальної домішки в ній.

Найбільш загальною характеристикою поруватого шару є така величина як поруватість. Сьогодні виготовляють шари ПК високої поруватості (до 95%).

Таблиця 1. Вплив параметрів анодування на формування ПК

Збільшення (↑) та зменшення (↓) величини	Параметри		
	Порува-тість	Швид-кість травле-ння	Крит. струм
Концентрація HF	↓	↓	↑
Щільність струму	↑	↑	-
Час анодування	↑	~ const	-
Температура	-	-	↑
Легування підкладки р-типу	↓	↑	↑
Легування підкладки n-типу	↑	↑	-

В таблиці 1 наведено тенденції зміни поруватості при зміні деяких параметрів процесу анодування для випадку електроліту, що вміщує плавикову кислоту, етанол та воду [10].

Крім збільшення такої макроскопічної величини як поруватість було виявлено цілком логічні закономірності зміни розміру пор та відстані між порами при зростанні густини струму процесу травлення, що для сильно легованих пластин n-типу представлені на рис.1.6 [11].

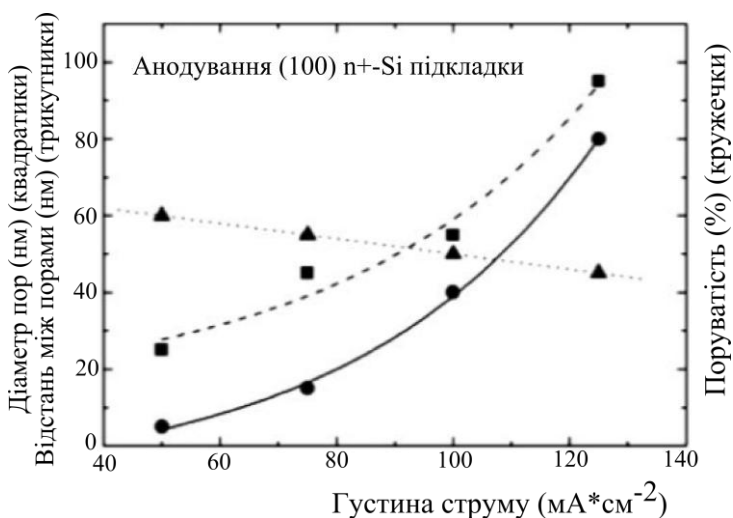


Рис. 1.6. Співвідношення між густиною струму та діаметром пор, поруватістю, а також відстанню між порами ПК, що спостерігаються в процесі анодування Si-підкладки n+-типу з орієнтацією (100) [11].

Майже всі нанопоруваті шари кремнію виявляють декотрий ступінь неоднорідності з глибиною, тобто існує кінцевий градієнт поруватості. Це відбувається завдяки природі самого процесу електролітичного травлення, а також обладнанню, що використовується для анодування [5]. Більшість поруватих шарів виявляє від'ємний градієнт поруватості, тобто поруватість зменшується зі збільшенням глибини шару. В тонких плівках сам процес народження пор є причиною такої неоднорідності. Для товстих шарів суттєву роль може грати вторинне хімічне травлення, враховуючи, що верхня частина шару підлягає травленню довше ніж нижня.

Збільшення часу травлення, веде переважно до збільшення товщини шару ПК, а також до незначного збільшення поруватості. Суттєвою рисою морфології ПК є також планарність границі ПК – підкладка. Цей факт пов'язують із наявністю механізму зворотнього зв'язку, який регулює процес пороутворення. Якщо одна з пор починає рости скоріше й обганяє сусідні пори, то вона починає рости й у бокових напрямках.

На мікроструктуру ПК докорінно впливають параметри кремнієвої підкладки.

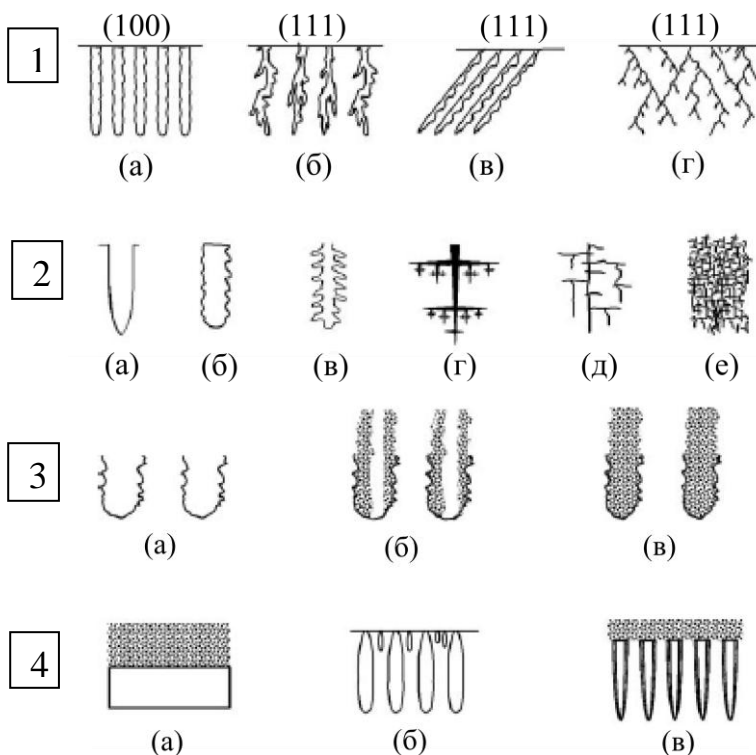


Рис. 1.7. Схематично представлена класифікація пор за такими параметрами: орієнтація росту пор (1); види розгалуження пор (2); ступінь заповнення макропор мікропоруватим матеріалом (3); неоднорідність за глибиною ПК (4) [12].

Взагалі пори в ПК можуть мати різну конфігурацію. Схематично їх різноманітність можна класифікувати за такими параметрами (рис. 1.7):

- напрямок росту пор по відношенню до поверхні підкладки – орієнтація;
- види розгалуження пор;
- ступінь заповнення пор (для макропор);
- неоднорідність за глибиною ПК.

На ріст пор впливає анізотропія кристалічної решітки ПК: переважним напрямком розповсюдження пор є кристалографічний напрямок $\langle 100 \rangle$, а також $\langle 113 \rangle$ [13]. Цей ефект сильніше проявляється при великих струмах анодування. При малих же струмах структура пор є в значній мірі хаотичною, хоча пори й мають переважний напрямок розповсюдження, причому не завжди $\langle 100 \rangle$ або $\langle 113 \rangle$. Наприклад, в підкладці з поверхнею (111) при малих струмах анодування методами сканувальної тунельної спектроскопії спостерігалось розповсюдження пор у напрямку протікання струму, тобто нормально до поверхні.

Пояснити $\langle 100 \rangle$ – анізотропію розчинення кремнію можна тим, що в площині (100) кожен поверхневий атом Si має по два обірвані зв'язки, симетрично направлені в розчин — найбільше серед площин із низьким індексом Міллера (рис. 1.8).

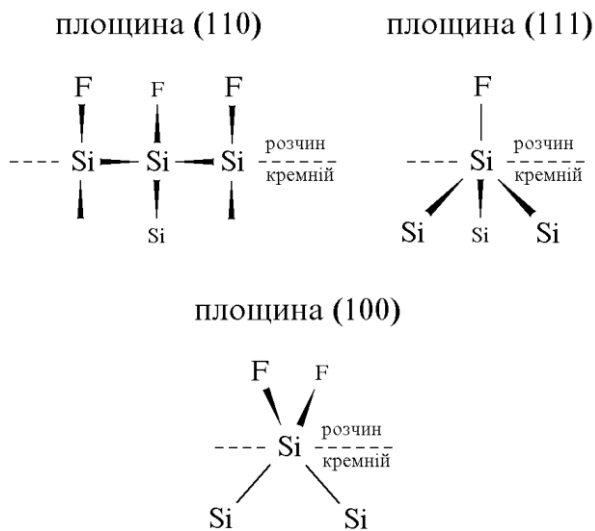


Рис. 1.8. Орієнтація зв'язків кремнію у різних кристалографічних площинах.

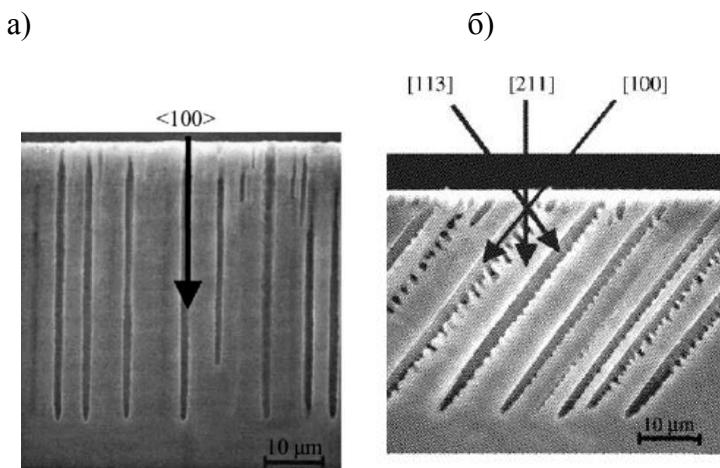


Рис. 1.9. Пори, сформовані на підкладках з орієнтацією поверхні а - (100) та б - (211) [4].

Приклади різних напрямків росту пор по відношенню до поверхні підкладки (при різних орієнтаціях підкладки) представлені на рис. 1.9.

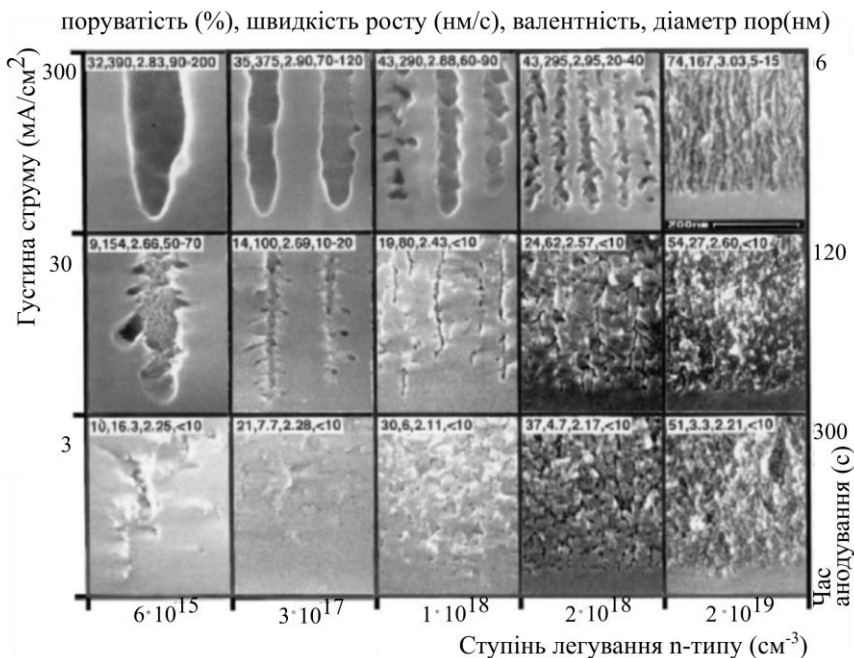


Рис. 1.10. СЕМ мікрофотографії інтерфейсу між об'ємним і поруватим кремнієм, що сформувався в процесі анодування *n* -типу кремнієвих пластин з орієнтацією (100) [14].

Морфологію пор суттєво змінює тип та концентрація легувальної домішки в кремнієвій пластині. Для ПК на слабо легованих підкладках ефект впливу концентрації

легувальної домішки є вельми слабким. Приміром, для підкладок p -типу з опором >1 Ом·см його не спостерігається взагалі. Зате у виродженому кремнії мікроструктура пор має зовсім інший вигляд, ніж у слабо легovanому, і суттєво залежить від концентрації легувальної домішки [14], особливо для n -типу (рис. 1.10). Морфології ПК, як правило, об'єднуються у чотири основних групи: n , p , n^+ та p^+ [5]. Структура пор, сформована на підкладці невиродженого кремнію n -типу, при невеликих струмах є досить-таки хаотичною. На мікрофотографіях ТЕМ (електронної мікроскопії на пропускання) поперечних перерізів зразків можна виділити довгі основні пори, від яких відгалужуються порівняно короткі “гілки”, заповнюючи великі (~ 100 нм) проміжки між основними порами. Проте при збільшенні струму з'являється сильна тенденція до формування прямих каналів у напрямку $\langle 100 \rangle$, яка посилюється при наближенні до області електрополірування. Діаметр пор збільшується, вони стають, “трубкоподібними”. Структура пор у кремнії n -типу є доменною. Це означає, що кожна основна пора в кремнії n -типу разом із своїми “гілками” займає свій певний об'єм, не проникаючи в зону росту іншої пори (рис.1.11, а).

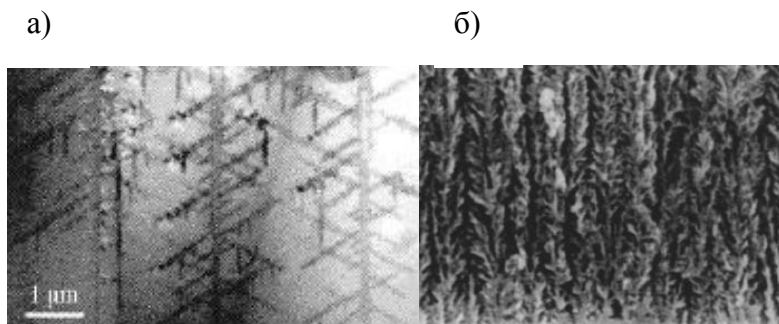


Рис. 1.11. Структура пор у кремнії *n*-типу: випадок невідродженого кремнію (а) та відродженого кремнію (б)

При збільшенні концентрації донорів до величини, характерної для відродженого кремнію, сама структура пор різко змінюється, стає волокнуватою і менш чутливою до кристалографічної орієнтації. Поруватість збільшується, довгі основні пори густо обростають невеликими боковими “почками”, які часто розвиваються в “гілки” (рис. 1.11, б). Структура сильно легованого ПК *p*-типу фактично є подібною до структури відродженого ПК *n*-типу.

Шар невідродженого ПК *p*-типу відрізняється від поруватого шару на слабко легованій підкладці *n*-типу перш за все значно меншими діаметрами пор і відстанями між порами, які складають кілька нанометрів. Пори, на відміну від *n*-ПК, взаємопов’язані, тобто проникають одна в одну. Структура шару є “губкоподібною” (рис. 1.12, а).

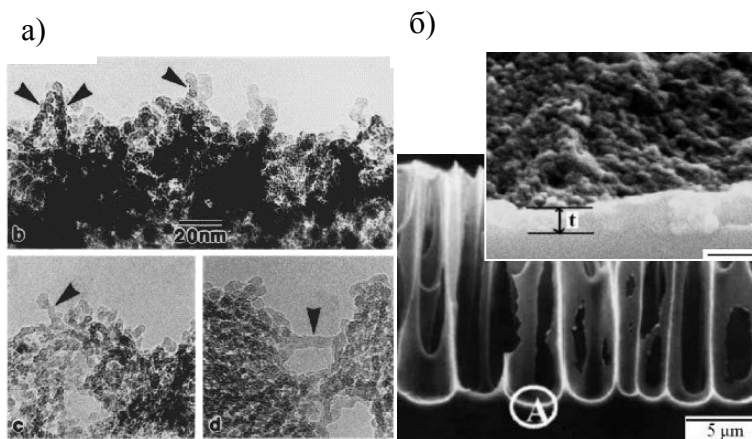


Рис. 1.12. Структура пор у не виродженому кремнії р-типу: ПЕМ зображення нанопоруватого кремнію (а) та СЕМ зображення макропор, поверхня яких (на вставці) вкрита шаром нанопоруватого кремнію (б) [15].

Але на таких підкладках можна отримати також макропори, причому їх поверхня може бути вкритою шаром нанопоруватого кремнію (рис. 1.12, б) [15].

Пояснення залежності мікроструктури шарів ПК від ступеня легування може бути таким. На основі досліджень вольт-амперних характеристик зразків ПК з різним типом та концентрацією легувальної домішки робиться висновок про існування на границі кремній-електроліт потенціального бар'єру типу Шотткі для носіїв заряду. У слабо легovanому кремнії перехід заряду через бар'єр відбувається за рахунок

термоелектронної емісії, тому важливою є висота бар'єру, а не ширина. У виродженому напівпровіднику стає можливим тунелювання носіїв через бар'єр. В цьому випадку, навпаки, більше значення має саме ширина бар'єру. Різні механізми протікання струму через поверхню кремнію визначають локальну конфігурацію розчинення кремнію на кінцях пор, а значить і всю морфологію поруватого шару.

Модель структури мікро- та мезопоруватого ПК складається щонайменше з трьох шарів: 1 – власне поруватий кремній; 2 – перехідна область з підвищеною концентрацією легуючих та фонових домішок, власних точкових дефектів та їх комплексів; 3 – пружньо деформований вихідний монокристалічний кремній.

Дифракційні картини пропускання електронів, отримані на сильно легованих шарах ПК, показують чіткі плями дифракції Бреґга, характерні для хорошого монокристалічного матеріалу. Це свідчить про те, що в процесі утворення ПК відбувається саме локальне розчинення кремнію, а не, скажімо, переосадження. Для ПК на слабо легованих підкладках плями Бреґга є менш чіткими. Це можна пояснити окисненням плівки, яке є більш швидким для слабо легованих матеріалів. Існують також інші інтерпретації розмитості дифракційних плям (наприклад, пояснюють явище значним викривленням

поруваної структури через внутрішні напруження). Інколи для пояснення ефекту дослідники залучають аморфну фазу.

За допомогою метода рентгенівської дифракції було продемонстровано, що атомна решітка ПК, сформованого на пластинах кремнію р⁺-типу, є розширеною по відношенню до атомної решітки підкладки [16], і це розширення збільшується зі зростанням поруватості (рис. 1.13). Таке розширення пояснювалося наявністю водневих зв'язків на внутрішній поверхні ПК або оксиду, сформованого на зістареному ПК. Розширення решітки ПК збільшувалося також при змочуванні матеріалу деякими органічними розчинами, ймовірно завдяки зміні поверхневої напруги кремнієвих наноструктур [5].

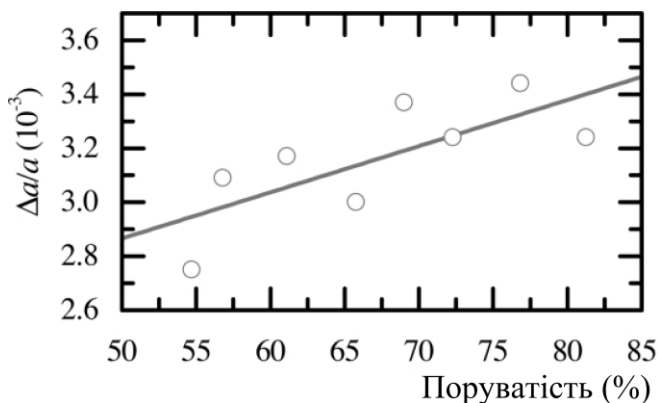


Рис. 1.13. Залежність розширення атомної решітки від поруватості ПК.

При високому ступені окислення формуються залишкові ізольовані кристаліти, що розташовані в оксиді. Незважаючи на те, що зв'язок між кристалітами втрачений, більшість ізольованих кристалітів мають кристалографічну орієнтацію таку ж як і підкладка.

Порівняння даних електронної мікроскопії та розрахунків та дослідження залежності концентрації водню в ПК від поруватості зразка дозволило виявити фрактальну структуру поверхні ПК. В термінах фрактальної геометрії фрактальна розмірність нанокристалітів залежала від поруватості наноструктурованого ПК та змінювалась в широких межах 2.1–2.4 [17].

Цікаво, що ініціювати рост пори в певному місці і з певними формою та розмірами, застосовуючи зовнішній вплив, можна лише для макропор. Для утворення регулярних макропоруватих структур, наприклад, створювалися затравні ямки травлення із застосуванням фотолітографії або формувалися частинки металів, що стимулювали процес травлення кремнію.

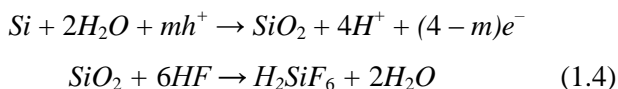
1.2. Інші методи синтезу поруватого кремнію.

1.2.1 Метод хімічного травлення.

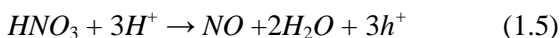
Першим альтернативним електрохімічному травленню методом створення ПК став метод хімічного травлення [9] без застосування освітлення та електричного поля в травнику, що вміщує окислювальний агент (суміш HF, HNO₃). Цей метод не потребує спеціального обладнання і дозволяє отримувати поруваті структури на основі кремнію на ізолюючих підкладках та кремнієві структури складної форми. За допомогою растрової електронної мікроскопії було встановлено [18], що шари ПК, приготовані хімічним травленням, мають морфологію подібну до морфології анодованих мікропоруватих шарів ПК. Така важлива властивість як фотолюмінесценція (ФЛ) при кімнатній температурі у видимому діапазоні для даних зразків також спостерігалась, однак інтенсивність ФЛ виявилася на порядок меншою, а максимум ФЛ зсунутим в бік коротких довжин хвиль. Також спостерігалось обмеження товщини отриманої плівки. На жаль, сформовані цим методом плівки мають гіршу однорідність, ніж плівки, одержані за допомогою анодування, та не досить високу відтворюваність.

Оскільки структура шарів ПК, приготованих хімічним та електрохімічним травленням, є подібною, було припущено, що механізми утворення пор обома способами також мають спільну природу [1,9]. Хімічне травлення може розглядатися як локалізований електрохімічний процес, де реакції починаються хімічно. На поверхні формуються мікрокатод та мікроанод, через які під час травлення тече струм. Анодною реакцією в такому випадку є розчинення кремнію, катодною – відновлення HNO_3 , яке приводить до інжекції дірки в кремній. Причому катод і анод не є фіксованими протягом всього процесу травлення.

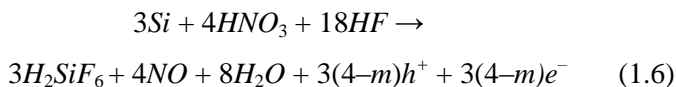
Реакція, що відбувається на аноді:



Реакція, що відбувається на катоді:



Реакція в загальному вигляді:



Такий процес формування ПК є менш залежним від зовнішніх умов в порівнянні з електрохімічним травленням, він є саморегульованим. Однак, такий параметр як

концентрація HNO_3 в розчині суттєво впливає на швидкість травлення (рис. 1.14) [19].

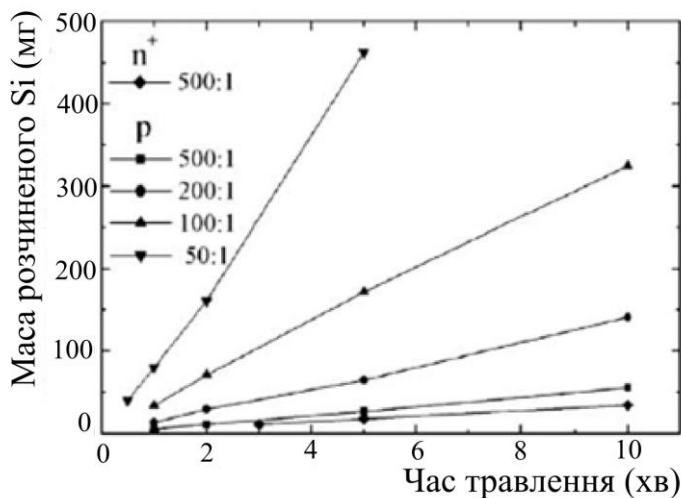


Рис. 1.14 Лінійна залежність маси розчиненого кремнію від часу травлення р- та n^+ -Si підкладки.

Хімічне травлення є досить повільним процесом. Крім того для нього характерна наявність інкубаційного періода – часу перебування зразка в розчині до початку процесу травлення, який складає кілька хвилин. Для його зменшення в розчин додають нітрит натрію.

1.2.2. Метод хімічного травлення кремнію в паровій фазі.

Для виготовлення поруватих кремнієвих структур застосовується також метод хімічного травлення кремнію в паровій фазі суміші кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3$ [1,20]. Травлення проводиться в герметичному реакторі (рис.1.15). Застосовуючи парову фазу при хімічному травленні кремнієвої пластини, можна виготовляти мезопоруваті (діаметр пор 10–20 нм) та мікропоруваті (діаметр пор 2–5 нм) структури. Морфологія і люмінесценція нанопоруватих Si залежать від властивостей підкладки (особливо легування) та технологічних параметрів травлення. Однією з проблем, що виникає в процесі виготовлення ПК є конденсація парів, що порушує процес травлення.

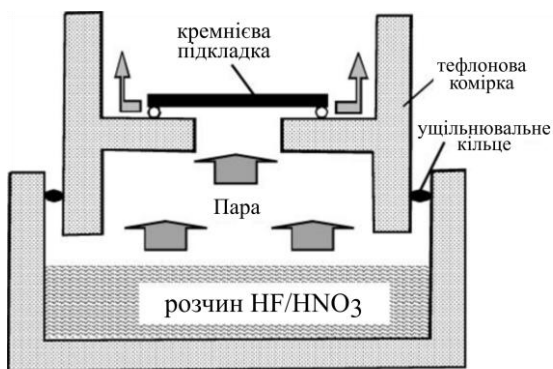


Рис. 1.15. Схема комірки для хімічного травлення кремнію в паровій фазі суміші кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3$.

Даний метод використовується коли є небажаним занурення пластини в рідкий розчин кислот, наприклад, при формуванні антивідбиваючого шару (шару ПК) на поверхні сонячного елемента.

1.2.3. Метод фотохімічного травлення.

Фотохімічне, або індуковане лазером, травлення застосовується для формування ПК без току при опроміненні лазером пластин n-типу, як правило, в суміші HF та H₂O₂ [1,21]. Носії заряду для хімічної реакції з'являються в кремнії завдяки фотогенерації. Генеровані лазерним опроміненням дірки дифундують до поверхні завдяки електричному полю, що створюється вигином зон на інтерфейсі Si/електроліт і посилюють спонтанне травлення. Опромінення лазером з енергією фотонів від 1.59 до 2.71 eV здійснюється крізь розчин, час опромінення варіюється від кількох хвилин до кількох годин. Швидкість травлення залежить від кількості генерованих дірок, а отже, від потужності опромінення.

На рис. 1.16 наведено типовий шар ПК, вирощений в процесі фотохімічного травлення при нормальному падінні лазерного променя. Така структура пояснюється існуванням трьох процесів, що відбуваються під час фотохімічного травлення – двох фотохімічних і одного хімічного [21].

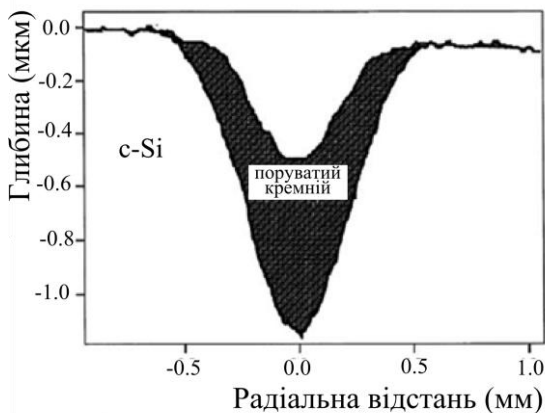


Рис. 1.16 Поперечний переріз профілю поруватої плівки, вирощеної фото-хімічним методом при опроміненні Si (111) в 48% HF гелій-неоновим лазером (633 нм, 3 мВт) з потужністю 15 мВт [21].

Відповідно, формування ПК (анізотропне фотохімічне травлення), видалення ПК (ізотропне фотохімічне травлення) та видалення ПК в темряві (ізотропне хімічне травлення). Причому швидкість формування ПК перевищує швидкість його видалення, а отже, з часом товщина шару ПК зростає.

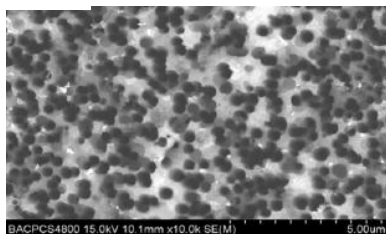
1.2.4. Метод метал-стимульованого травлення кремнію.

Як ми вже відмічали, хімічне травлення є повільним процесом створення ПК. Було помічено, що цей процес значно пришвидчується, якщо на поверхню кремнію осадити

алюмінієву плівку. Подальші дослідження показали, що благородні метали, такі як Pd, Pt, Au, Ag також сприяють хімічному травленню кремнію в суміші HF та H_2O_2 [1]. В якості окислювального агента окрім H_2O_2 використовувалися HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 та деякі інші сполуки.

Було виявлено, що для підкладок p^+ , p^- , та n^+ типів з різним ступенем легування на ділянках з металевим покриттям завжди утворювалися більші за розміром пори з стовбчастою структурою, в той час як на ділянках без покриття пори були меншими і випадковим чином орієнтованими. Морфологія пор залежала від металу, що використовувався.

а)



б)

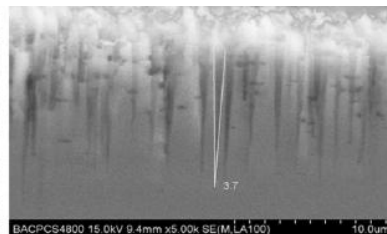


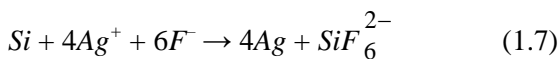
Рис 1.17. СЕМ зображення поверхні і перерізу протравленої поверхні $c\text{-Si}$, отриманої за допомогою метал-стимульованого електрохімічного травлення в розчині $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ з об'ємним співвідношенням 3:10:24 протягом 60 хв і частинками Ag в якості каталізатора [22].

Особливо корисним метод метал-стимульованого травлення кремнію виявився для формування

макропоруватого кремнію на низькоомній р-типу або *n*-типу Si підкладці (рис. 1.17). Ідея полягає в наступному: для того, щоб сформувати макропори необхідно перерозподілити дірки в підкладці і акумулювати їх в місцях травлення макропори. При цьому наночастинки благородних металів виступають в якості каталізатора.

В ході метал-стимульованого травлення пор здійснюються два процеси: 1) формування металевих частинок на кремнієвій підкладці шляхом хімічного осадження або фізичного осадження з парової фази (наприклад напыленням), і 2) подальше хімічне або електрохімічне травлення кремнію, каталізатором якого є металеві частинки.

На практиці сформувати наночастинки каталізатора, наприклад Ag, найпростіше шляхом занурення підкладки у водний розчин HF і AgNO₃. При цьому відбувається реакція:



А на поверхні кремнієвої пластини формуються частинки Ag.

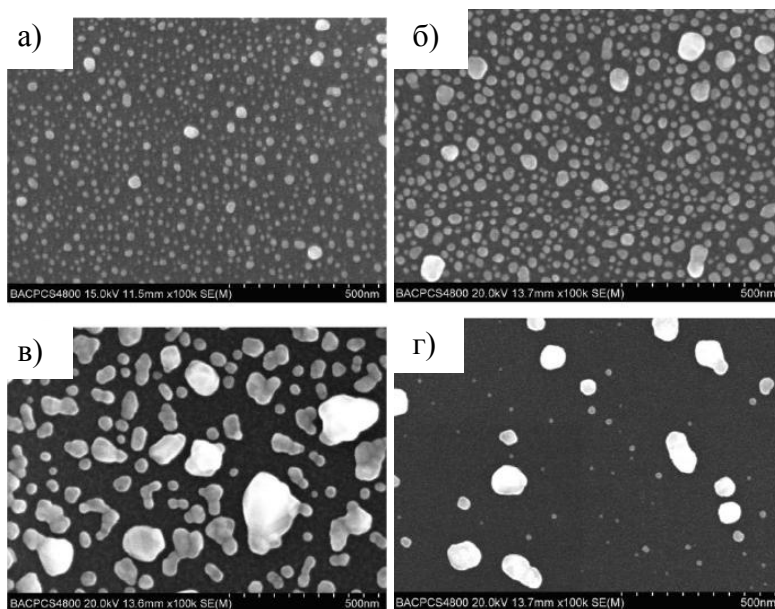


Рис. 1.18. СЕМ зображення частинок Ag, отриманих на c-Si підкладках витриманих в водному розчині AgNO_3 і HF протягом 1 хв. Компонентами розчину були: (а) 5×10^{-4} М AgNO_3 , 0.14 М HF; (б) 1×10^{-3} М AgNO_3 , 0.14 М HF; (в) 2×10^{-3} М AgNO_3 , 0.14 М HF; (г) 1×10^{-3} М AgNO_3 , 0.035 М HF [22].

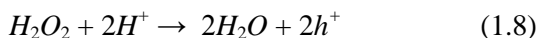
Морфологія осаджених частинок Ag залежить від концентрацій HF і AgNO_3 в розчині, а також часу занурення пластин в розчин [22]. Як показано на рис. 1.18, зростання концентрація AgNO_3 приводить до збільшення розміру частинок Ag. Для формування макропоруватого кремнію

необхідно сформувати на підкладці частинки з відносно великими розмірами і великими відстанями між ними. Велике значення також має регулярність розташування частинок Ag на підкладці та малий розкид за розмірами. Отже, оптимальною, з точки зору авторів [22], виявилася структура, коли розмір частинок Ag становив близько 150-200 нм, а відстань між ними складала близько 400-500 нм.

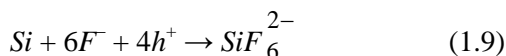
Після формування металевих частинок на підкладці проводять її хімічне або електрохімічне травлення в розчині HF/H₂O₂.

Процес метал-стимульованого травлення (зокрема і хімічного) виникає як локалізований електрохімічний процес [23], де металева частинка є локальним катодом, а кремній поблизу металевої частинки – локальним анодом.

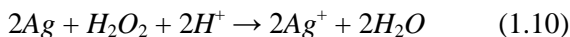
На мікроскопічному катоді (поверхня Ag, що контактує з електролітом) відбувається реакція:



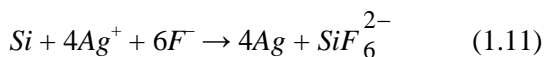
На мікроскопічному аноді (Si, що є в безпосередньому контакті з Ag) іде реакція:



Отже, Ag може окислитися перекисом водню H₂O₂ перетворюючись на іон Ag⁺ згідно реакції:



З іншого боку іони Ag^+ можуть швидко відновитися захопивши електрони на інтерфейсі кремнію та металевої частинки. Дірки, що з'являються при цьому в кремнії, беруть участь в процесі розчинення кремнію в області біля металевої частинки. Відбувається реакція



Таким чином в місці локалізації частинки формується пора (рис.1.19).

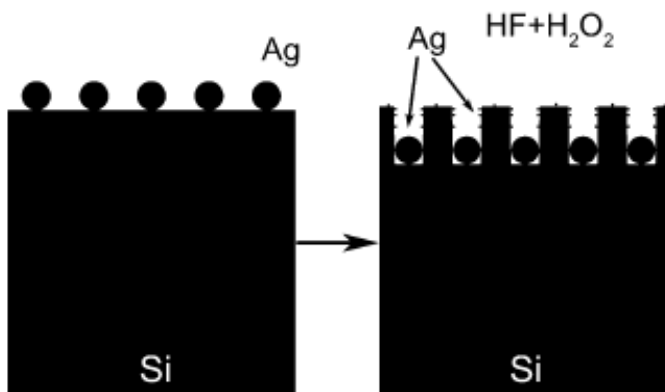
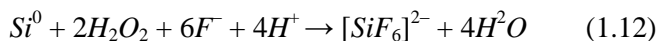


Рис. 1.19. Схематичне представлення процесу формування макropopи.

Загальна реакція процесу травлення може бути записана так:



Морфологія синтезованого макропоруватого кремнію залежить як від початкового розподілу частинок кремнію по поверхні та від їх розміру, так і від умов процесу травлення.

На сьогоднішній день метод метал-стимульованого травлення більш широко використовується для отримання кремнієвих нанониток.

Описані методи поросифікації кремнію є першим етапом формування матеріалу під назвою поруватий кремній. Обробки, що додатково проводять (такі як окислення, функціолізація поверхні, заповнення пор різними речовинами), і, навіть, звичайне зберігання на повітрі (старіння) суттєво впливають на його хімічний склад, структуру і властивості.

1.3. Методи синтезу кремнієвих нанониток.

В якості окремого виду наноструктурованого кремнію можна виділити нанокристаліти ниткоподібної форми (нанонитки) з поперечними розмірами від кількох нанометрів до кількох сотень нанометрів. Для ниток менше 10 нм в діаметрі реалізується квантовий розмірний ефект для носіїв заряду. Як було показано нами в попередніх розділах, структура ПК при певних умовах виготовлення має вигляд нанониток, вкритих мережею нанокристалів з розмірами від одиниць до десятків нанометрів. Однак існують й інші методи отримання масивів нанониток високої якості з різними розміром, морфологією і різною орієнтацією відносно підкладки. Основними з них є метод осадження з газової фази за механізмом пар-рідина-кристал та метод метал-стимульованого хімічного травлення кремнієвих пластин.

1.3.1. Синтез нанониток за механізмом пар-рідина-кристал.

Вперше кремнієві нанонитки (КНН) були отримані за механізмом пар-рідина-кристал (ПРК) [24]. Суть процесу полягає в тому, що при рості кристалів з газової фази на підкладці в систему вводиться додаткова речовина-

каталізатор, що сприяє зростанню кристала в певному напрямку і обмежує зростання в інших напрямках. Під час росту каталізатор утворює рідку фазу, що складається з матеріалу каталізатора або продукту його взаємодії з матеріалом зростаючого кристалу. Утворені краплі каталізатора служать пасткою для частинок матеріалу, що знаходиться в газовій фазі. Поступово крапля стає збагаченою частинками зростаючого речовини і вони осідають на інтерфейсі рідка фаза-тверда підкладка, що призводить до зростання кристалів в одному напрямку.

Орієнтоване зростання ниткоподібних кристалів кремнію, або як їх іще називають - віскерів (від англійського слова whiskers- вуса) на поверхні, активованій краплями каталізатора, було відкрито Вагнером і Еллісом в експериментах з газофазного осадження кремнію з газової суміші SiCl_4 та H_2 на поверхню Si (111), активовану золотом [24]. Ниткоподібні кристали зазвичай вирощуються в три етапи. На першому етапі відбувається нанесення буферного епітаксійного шару матеріалу (наприклад, Si) на поверхню підкладки для вирівнювання її можливих неоднорідностей. На другому формуються краплі каталізатора росту. На третьому безпосередньо здійснюють нанесення матеріалу. Ключовий ефект активації поверхні полягає в тому, що

зростання на поверхні під краплею відбувається у багато разів швидше, ніж на неактивованій поверхні.

Сьогодні для реалізації процесу зростання нанониток кремнію використовуються різні каталізатори, але найчастіше використовується золото. Отже, тонкий шар золота наносять на кремнієву підкладку і відпалюють при підвищеній температурі (вище точки евтектики в системі кремній – золото (рис. 1.20), $T_{\text{евт.}} = 385^{\circ}\text{C}$). Під час відпалу кремній і золото реагують з утворенням рідкої суміші у вигляді крапель на поверхні кремнієвої підкладки. Поверхня рідини має високий коефіцієнт акомодатії і тому вона є кращим місцем для осадження кремнію або кремній вмісних сполук з газової фази. Т.ч., їх конденсація (при певних умовах) відбувається переважно на поверхні краплі. На інтерфейсі пар – рідина за необхідності відбувається хімічна реакція, після чого кремній розчиняється в речовині краплини. Рідка фаза стає пересиченою кремнієм. Внаслідок градієнта концентрації кремній буде дифундувати в напрямку від межі поділу рідина–пар і осідати на межі поділу тверде тіло–рідина. Після осадження кремнію на межі поділу тверде тіло - рідина відбувається зародкоутворення і згодом починається зростання кристала. В результаті крапля виявляється на вершині зростаючого кристала, а під нею формується нанонитка. Зростання відбувається

перпендикулярно межі поділу тверде тіло–рідина. Схематично механізм росту кремнієвих ниток методом пар-рідина-тверде тіло наведений на рисунку 1.21, а кроки механізму ПРК, описані вище, на рисунку 1.22 .

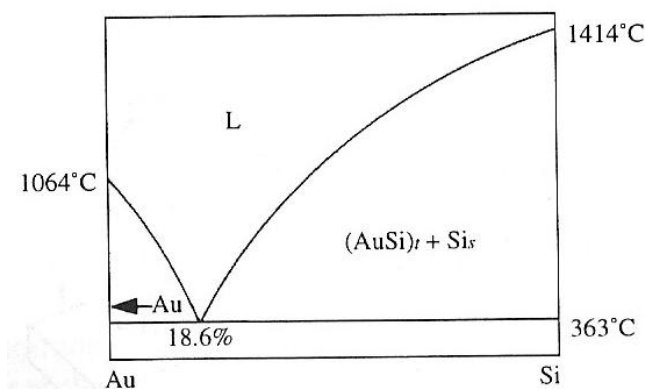


Рис. 1.20. Фазова діаграма подвійної системи золото – кремній.

Для реалізації зростання за механізмом ПРК в системі необхідно створити такі умови, при яких епітаксіальний ріст на неактивованій поверхні є досить повільним, і адсорбція речовини з газоподібного середовища відбувається, в основному, на поверхні краплі розчину. У разі газофазної епітаксії такі умови зростання зазвичай забезпечуються низькою температурою поверхні, при якій швидкість хімічної реакції на поверхні підкладки невелика. Крім того, нанонитки зазвичай вирощують на тій поверхні, для якої епітаксіальне

зростання кристала відбувається повільніше ніж на інших, наприклад, на поверхні Si (111).

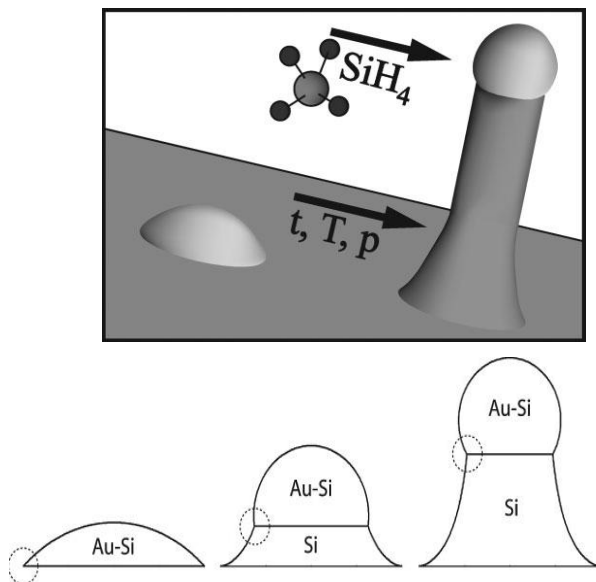


Рис. 1.21. Схема росту кремнієвих ниток методом пар–рідина–тверде тіло.

Для того, щоб не відбувалося зародкоутворення на бічних гранях ниток, і, як наслідок, їх розширення в латеральному напрямку, процес повинен проходити при невисоких пересиченнях газоподібного середовища [25]. Кристалічні дефекти не є необхідними для росту за механізмом ПРК. Однак дефекти на інтерфейсі можуть сприяти зростанню і зменшувати необхідне пересичення.

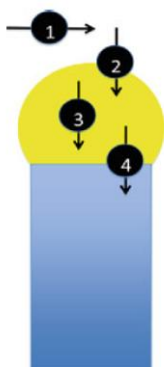


Рис. 1.22. Кінетичні кроки в механізмі ПРК:

- (1) транспорт в газовій фазі;
- (2) хімічна реакція на інтерфейсі пар - рідина;
- (3) дифузія в рідкій фазі;
- (4) вбудовування атомів в кристалічну ґратку.

На рис. 1.23 представлено зображення, що демонструють зростання нанонитки за механізмом ПРК, а також структуру масиву та окремих ниток кремнію [26].

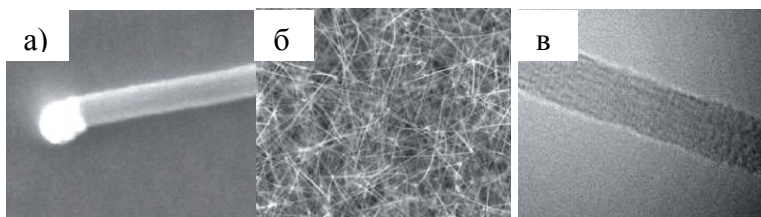


Рис. 1.23. СЕМ зображення, що показують зростання Si нанонитки діаметром 10 нм за механізмом ПРК із газової фази Si_2H_6 (а), РЕМ зображення масиву таких нанониток на Si (111) (б), ПЕМ зображення Si нанонитки з діаметром 8 нм (в) [26].

Прекурсором кремнію для формування нанониток можуть бути різні речовини в залежності від конкретного методу вирощування. Експериментальні методики, при яких реалізується ПРК механізм росту КНН схематично представлені на рис. 1.24. Серед них метод хімічного осадження з парової фази, відпал в реактивній атмосфері, випаровування SiO_2 , молекулярно-променева епітаксія, лазерна абляція. Окремо можна виділити метод росту ниток із розчину за механізмом розчин-рідина-кристал.

Морфологія ансамблю КНН залежить від початкового розподілу крапель по поверхні підкладки та їх розміру і від умов зростання. Наприклад, в методі молекулярно-пучкової епітаксії на поверхні, активованій шаром золота, структурні властивості нанониток визначаються товщиною шару золота та методом його розігріву, температурою поверхні при епітаксійному зростанні, швидкістю осадження та ефективною товщиною осадження.

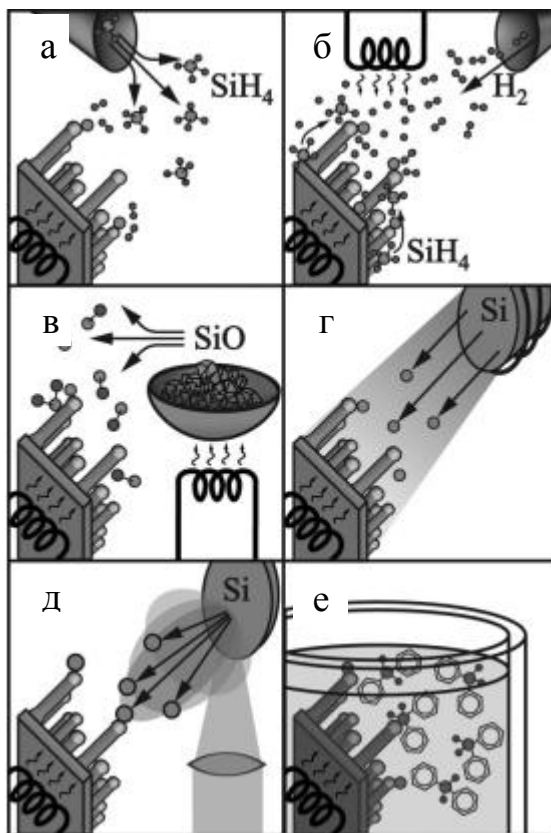


Рис. 1.24. Схематично представлені методи росту нанониток [25]:

- а) метод хімічного осадження з парової фази,
- б) відпал в реактивній атмосфері,
- в) випаровування SiO ,
- г) молекулярно-променева епітаксія,
- д) лазерна абляція,
- е) метод росту ниток із розчину.

Розмір нанониток, одержуваних за методом ПРК, визначається розміром краплі каталізатора. Для отримання більш тонких нанониток, потрібно просто зменшити розмір крапель рідкої фази. Розмір крапель каталізатора можна контролювати шляхом варіювання товщини плівки каталізатора на підкладці. Загалом, чим тонше плівка тим більш дрібні краплі утворюються. Слід зауважити, що існує мінімальний розмір крапель рідини, якого можна досягти при застосуванні тонких плівок. Тому щоб досягти найменших розмірів крапель каталізатора використовуються інші методи, наприклад, для осадження металу каталізатора на нагріту підкладку може бути використана лазерна абляція.

Спочатку для зростання кремнієвих нанониток в якості каталізатора використовували тільки золото, проте в подальшому було встановлено, що інші каталізатори, такі як Ag, Al, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Gd, In, Mg, Mn, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, Te, Ti, and Zn [25] також можна ефективно застосовувати для їх вирощування. Каталізатори можна поділити на три класи А,В,С. До першого класу А крім Au відносяться також Ag та Al, для яких фазова діаграма подвійної системи метал – кремній є простою з однією евтектичною точкою. Концентрація кремнію в точці евтектики для цього типу є високою – не менше 10%, і каталізатор не утворює з кремнієм сполук. До класу В відносяться метали, для яких

фазова діаграма подвійної системи метал - кремній також має одну евтектичну точку, і не утворюються метал-кремнієві фази. Однак концентрація кремнію в точці евтектики є меншою за 1%. Для каталізаторів класу С характерна наявність одної або кількох фаз силіцидів, а також точка евтектики при досить високих (вище 800°C) температурах.

Наприклад, синтез КНН з використанням в якості каталізатора типу С заліза проводився при відносно високих температурах зростання (близько 1200°C) [27]. Для цього суміш, що складається з порошку кремнію і 5 мас. % Fe обробляли лазером або просто нагрівали до 1200°C і витримували при цій температурі. Отримані нанонитки мали номінальний діаметр ~ 15 нм і довжину від декількох десятків до декількох сотень мікрометрів, а їх поверхню вкривав аморфний шар оксиду кремнію ~ 2 нм завтовшки.

1.3.2. Метод метал-стимульованого травлення кремнію.

Останнім часом все більш популярним у дослідників стає метод метал-стимульованого хімічного травлення (МСХТ) для формування масивів кремнієвих нанониток [23,28–30]. Технологія МСХТ базується на селективному хімічному травленні з використанням металу в якості каталізатора (див. розділ 1.2.4) і може давати упорядкований

і щільно упакований масив нанониток з високим ступенем монокристаллічності. Ріст нанониток може бути здійснений на пластинах c-Si або на тонких шарах кремнію (шари можуть бути моно-, мульти-, нанокристалічними або навіть аморфними).

Процеси та реакції, що відбуваються при метал-стимульваному травленні пор та синтезі ниток є ідентичними (див. розділ 1.2.4), а структура, що буде отримана, залежить від параметрів процесу нанесення металевого каталізатора та травлення кремнію. На відміну від макропоруватого кремнію для формування нанониток необхідним є утворення масиву частинок срібла з високою щільністю і малим розміром, що можуть зливатися між собою і утворювати так званий дендритний шар. На рис. 1.25 показано, що саме морфологія нанесеного металевого покриття визначає структуру після травлення [28].

Формування металевих частинок на кремнієвій підкладці та хімічне травлення кремнію, можуть відбуватися в одному циклі (MCXT-I), або здійснюватися в два етапи (MCXT-II).

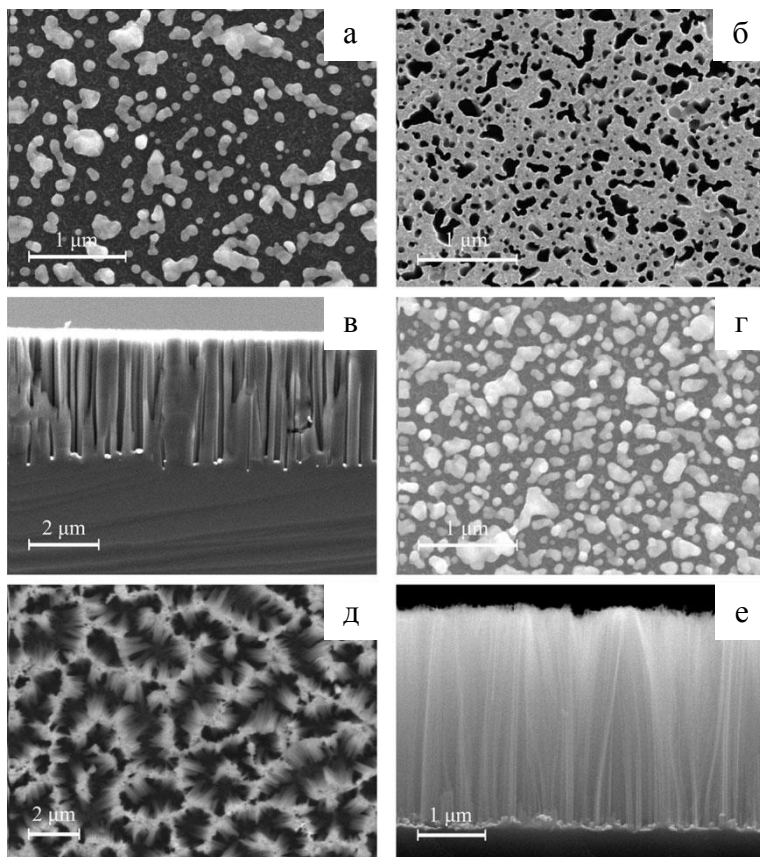


Рис 1.25. СЕМ дослідження Si наноструктур, отриманих на підкладах Si (100) з різною щільністю частинок Ag на поверхні після 5 хвилинного травлення в $\text{HF} / \text{H}_2\text{O}_2$ розчині. а) СЕМ зображення частинок Ag на поверхні Si після 5 хвилинної ультразвукової обробки, що привела до зменшення кількості частинок Ag, б, в) вид зверху і поперечний розріз наноструктури з довгими порами після травлення підкладки, представленої на зображенні а), г) СЕМ зображення частинок Ag на поверхні Si без обробки ультразвуком, д, е) вид зверху і поперечний розріз масиву нанониток після травлення підкладки, представленої на зображенні г) [28].

Створення КНН за допомогою МСХТ-I [31] включає в себе одночасне осадження металевих іонів, окислення і розчинення кремнію в розчині $\text{HF} / \text{H}_2\text{O}_2$ та AgNO_3 . В результаті осадження Ag на кремнієвій підкладці утворюється дендритний шар, а вглиб підкладки починають зростати ансамблі нанониток. Розчинення кремнію здійснюється переважно поблизу срібних частинок, і вони занурюються вглиб кремнієвої підкладки. Травлення стінок утвореного кремнієвого остову йде не дуже швидко через велику відстань для дифузії електрона до срібної частинки (нагадаємо, що іони Ag^+ захоплюють електрони з кремнію, а дірки, що з'являються при цьому в кремнії, беруть участь в процесі його розчинення – реакція (1.11), в порівнянні з відстанню для дифузії електрона з кремнію поблизу дна пори. Довжина ниток, отриманих методом МСХТ-I є обмеженою і складає 50 мкм при нормальних умовах (кімнатна температура, тиск 1 атм).

У методі МСХТ-II утворення наночастинок срібла і хімічне травлення кремнію відбуваються в двох різних водних розчинах [23,29,30]. На першому етапі на поверхню кремнієвої підкладки в водному розчині AgNO_3 і HF осаджують срібні наночастинок. Морфологія частинок Ag , що формуються, залежить від часу перебування в розчині та концентрації складових розчину. Чим довше пластина

знаходиться в розчині, тим більше срібла осідає на її поверхні, і з часом утворюється дендритний шар. На другому етапі кремнієві пластини, вкриті частинками срібла, на певний час при кімнатній температурі занурюються в другий травний розчин HF і H_2O_2 (типовий склад розчину - HF і 30% H_2O_2 в співвідношенні 10: 1), де і формуються КНН.

Для того, щоб видалити частинки срібла, зразки як правило занурюють в концентровану азотну кислоту (HNO_3) на 15 хвилин. Повна схема процесу отримання масивів КНН представлена на рис. 1.26.

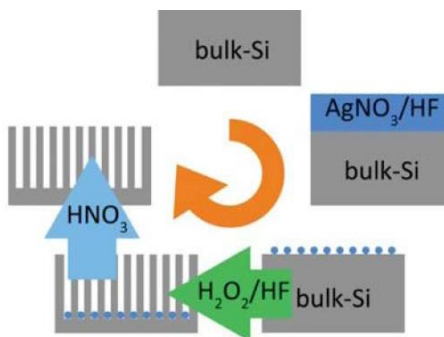


Рис 1.26. Схема травлення кремнієвої пластини за двоступеневим методом MCXT.

Методом MCXT можна отримати КНН з різними регулярністю, розміром, морфологією і орієнтацією відносно підкладки. Структура масивів кремнієвих нанониток, і як наслідок, їх властивості, залежать від наступних параметрів:

- металу-каталізатора (Pt, Ag, Au і т.д.);

- морфології нанесеної металевої плівки (окремі частинки, несуцільна плівка тощо);
- орієнтації вихідних пластин;
- типу легуючої домішки та рівня легування вихідних пластин;
- часу та температури травлення, освітлення;
- складу травників.

Слід відзначити, що зі збільшенням концентрації H_2O_2 збільшується вертикальна швидкість травлення, в результаті чого нитки отримують довшими [23]. Крім того, за допомогою зміни концентрації H_2O_2 можна контролювати шорсткість поверхні, що впливає на загальну поруватість КНН.

Концентрація легуючої домішки в підкладці є одним з ключових факторів, що визначає, чи буде структура нитки поруватою. Було показано [23], що Ag може розчинятися, дифундувати і рекристалізовуватися на дефектних місцях бічних стінок кремнієвих нанониток. Для високолегованих підкладок з високою кількістю дефектних місць (наприклад, поруч з домішкою) на стінках нанониток, на них може формуватися значна кількість Ag нанокластерів, які будуть функціонувати в якості нових місць травлення і утворення пор. В той час як для слабо легованої пластини з малою кількістю легуючих домішок, утворюється значно менша

кількість таких Ag нанокластерів, і тому менш імовірно є формування поруватої структури. Ілюстрація схеми формування поруватих і непоруватих КНН в залежності від ступеня легування кремнієвих пластин представлена на рис. 1.27.

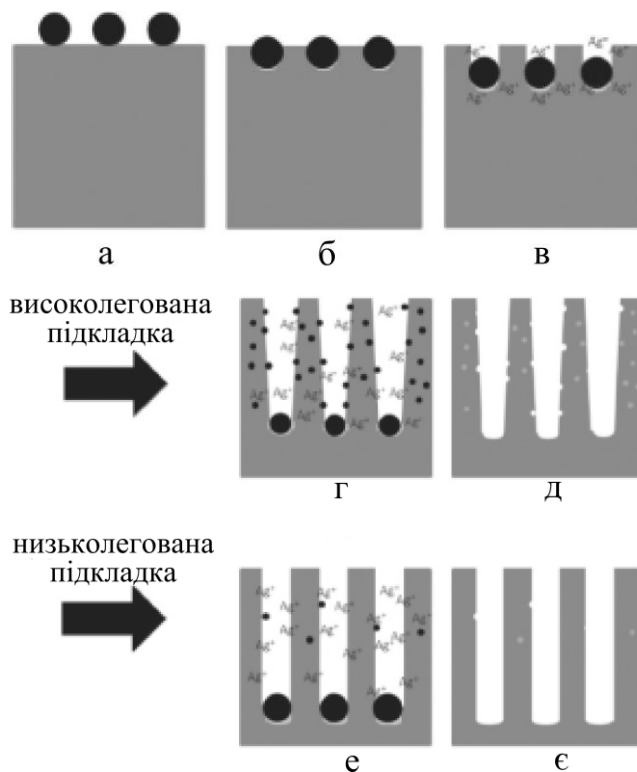


Рис. 1.27. Схематичне представлення різних етапів формування поруватих і непоруватих КНН на високолегованих та низьколегованих кремнієвих пластинах за двоступеневим методом МСХТ [23].

Демонстрація різної структури КНН надана на рис. 1.28. Так, нанонитки, вирощені на слабо легованих підкладках р-типу (з питомим опором 10 Ом*см та орієнтацією поверхні (100)), мають непорувату структуру у вигляді кристалічних остовів, вкритих нанокристалом з розмірами 3–5 нм. Нанонитки, отримані на сильно легованих підкладках (з питомим опором $0,001 \text{ Ом*см}$ та орієнтацією поверхні (100)) при тих самих умовах, мають порувату структуру (рис.1.28г) і містять як малі нанокристали, так і кристали більших розмірів [30].

Як і при виготовленні поруватого кремнію в процесі формування ниток переважним напрямком травлення кремнієвої пластини є кристалографічний напрямок $\langle 100 \rangle$. Отже, при певних умовах на пластинках з орієнтацією відмінною від (100) можна сформувати масиви ниток не перпендикулярних поверхні підкладки [28,29]. Реалізація різної орієнтації КНН відносно підкладки, сформованих на пластинках c-Si з кристалографічною орієнтацією (111) при зміні часу перебування в розчині AgNO_3 і HF показана на рис. 1.29.

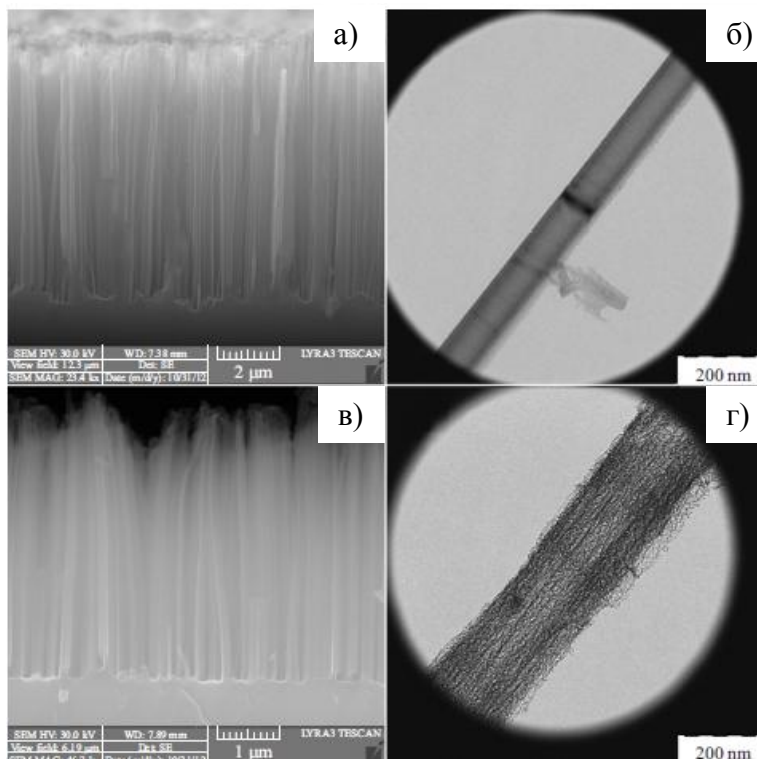


Рис 1.28. а) СЕМ зображення бокового зрізу ансамблів непоруватих КНН; б) ПЕМ зображення одиночної непоруватої КНН; в) СЕМ зображення бокового зрізу ансамблів поруватих КНН; г) ПЕМ зображення одиночної поруватої КНН [30].

Різні варіації морфології масивів КНН можуть бути сформовані і на підкладці c-Si з кристалографічною орієнтацією (100) [32]. Так, при нетривалому травленні в розчині HF і H_2O_2 формуються відокремлені одна від одної

нанонитки, в той час як при тривалому травленні і великій товщині шару КНН можливе злипання КНН і утворення пучків нанониток.

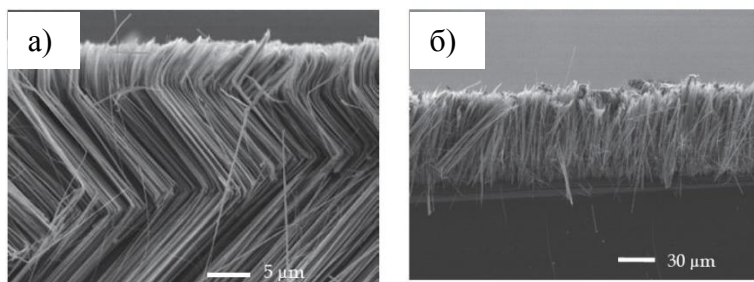


Рис. 1.29. СЕМ зображення ансамблю КНН, сформованих методом МСХТ, на кремнієвій підкладці з кристалографічною орієнтацією (111): (а) 60 секунд в розчині AgNO_3 і HF , 1 годину в розчині 2; (б) 30 секунд в розчині AgNO_3 і HF , травлення в травнику HF і H_2O_2 в обох випадках тривало 1 годину [29].

Методом МСХТ можливо формувати ансамблі КНН на великих площах і при цьому процес відбувається однорідно з доброю відтворюваністю. Різна структура КНН може бути отримана шляхом варіювання параметрів кремнієвої підкладки і процесів її обробки.

2. Методи контролю параметрів поруватого кремнію

2.1 Оптичні властивості

Як уже зазначалося вище, поруватий кремній успішно застосовується в областях сучасних технологій, зокрема, у оптоелектроніці, фотоніці, в якості датчиків, сонячних батарей і т.д. Широке застосування цього матеріалу обумовлено особливостями оптичних властивостей поруватого кремнію, які, крім того, можна легко варіювати у широкому діапазоні, наприклад, шляхом зміни поруватості або шляхом заповнення пор. Також важливим є те, що у процесі виготовлення поруватого кремнію існує можливість створювати необхідний просторовий розподіл оптичних параметрів.

Основні параметри, що характеризують оптичні властивості поруватого кремнію є показник заломлення, коефіцієнти відбивання та поглинання. Зрозуміло, що вказані параметри сильно залежать від поруватості матриці. Так, кристалічний Si має показник заломлення 3,47, а повітря має показник заломлення близько 1,0. Отже, при зміні поруватості від 0 до 100%, показник заломлення поруватого кремнію має змінитися від 3,47 до 1,0. Для опису зміни показника заломлення від поруватості найчастіше

використовують наближення, запропоноване Бруггеманом [33]

$$(1-P) \frac{n_{Si}^2 - n^2}{n_{Si}^2 + 2n^2} + P \frac{n_{нов}^2 - n^2}{n_{нов}^2 + 2n^2} = 0, \quad (2.1)$$

де P – поруватість, n_{Si} , $n_{нов}$ – показники заломлення кремнію та оточуючого середовища (повітря).

Відповідно до такого наближення, показник заломлення поруватого кремнію можна представити в наступному вигляді

$$\varepsilon = \sqrt{(3P + 2\varepsilon_{Si} - 1) + \sqrt{(3P + 2\varepsilon_{Si} - 1)^2 - 8\varepsilon_{Si}}} / 4, \quad (2.2)$$

де ε_{Si} – діелектрична проникність кремнію. В даному виразі враховано, що діелектрична проникність повітря дорівнює 1.

В загальному випадку, слід враховувати, що пори можуть бути заповнені не лише повітрям, а й іншими речовинами. У цьому випадку вираз (2.2) має бути модифікованим.

2.1.1 Методи проходження і відбивання

Для дослідження оптичних параметрів наноструктурованого кремнію найбільш часто застосовуються методи проходження та відбивання. Такі методи є класичними методами дослідження оптичних

властивостей твердих тіл. Основною їх перевагою є відносна простота реалізації та аналізу отриманих даних.

Використання методів проходження та відбивання (див. рис.2.1) базується на вимірюванні інтенсивностей відбитого (I_r) світла від поверхні зразка і пройденого світлового пучка (I_t) через зразок по відношенню до початкової інтенсивності (I_0) або до інтенсивності відбитого світла від еталонного зразка (I_e). У випадку, коли досліджуваний зразок є відокремленим шаром наноструктурованого кремнію, даний метод дає можливість прямої оцінки коефіцієнта пропускання (T) та коефіцієнта відбиття (R) матеріалу

$$T = \frac{I_t}{I_0}, R = \frac{I_r}{I_e} \quad (2.3)$$

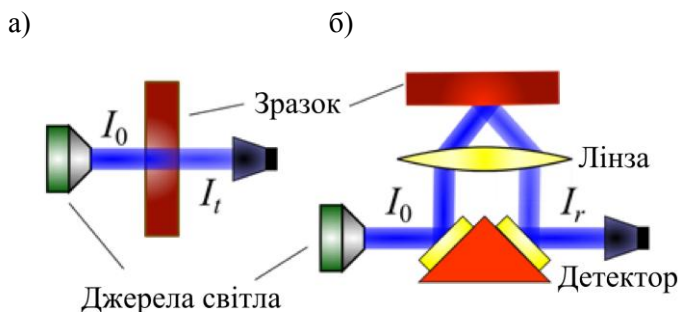


Рис. 2.1. Схематичне зображення експерименту для вимірювань коефіцієнтів оптичного проходження (а) і (б) відбивання.

В свою чергу аналіз спектральної залежності коефіцієнту пропускання дає можливість визначити коефіцієнт заломлення та поглинання досліджуваного матеріалу. Так, в області прозорості плівок поруватого кремнію та кремнієвих нанониток спектри пропускання мають коливальний характер, обумовлений інтерференцією електромагнітних хвиль відбитих від передньої та задньої поверхні зразка (див. рис.2.2).

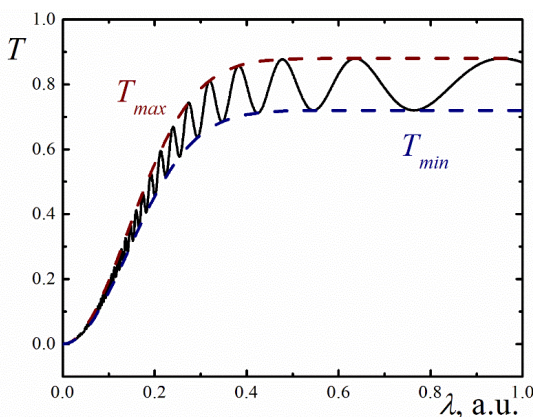


Рис.2.2 Схематичне зображення спектрів пропускання тонкої плівки.

Власне, апроксимація локальних мінімумів та максимумів огинаючими функціями T_{min} і T_{max} спектрів пропускання і дає можливість оцінити показник заломлення наноструктурованого кремнію [34,35]

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_0^2 n_1^2}}, \quad (2.4)$$

$$N = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} + 2n_0 n_1 \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}}, \quad (2.5)$$

де n_0 і n_1 – показники заломлення оточуючого середовища з обох боків зразка.

Товщина зразка може бути розрахована з двох максимумів або двох мінімумів використовуючи вираз

$$d = \frac{M \lambda_1 \lambda_2}{2(n(\lambda_1) \lambda_2 - n(\lambda_2) \lambda_1)}, \quad (2.6)$$

де M – кількість коливань між двома екстремумами для λ_1 і λ_2 , $n(\lambda_1)$ та $n(\lambda_2)$ – відповідні показники заломлення.

В області власного поглинання коефіцієнт пропускання записується в наступному вигляді

$$T = A \exp\left(-\frac{4\pi k d}{\lambda}\right), \quad (2.7)$$

де k – коефіцієнт екстинкції. При $k^2 \ll n^2$ коефіцієнт $A \sim 1$ і коефіцієнт пропускання визначається експонентною

$$T \sim \exp(-\alpha d) \quad (2.8)$$

Коефіцієнт оптичного поглинання α наноструктурованого кремнію визначається таким чином

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(n + n_0)(n + n_1)(1 - \sqrt{T_{\max} / T_{\min}})}{(n - n_0)(n_1 - n)(1 + \sqrt{T_{\max} / T_{\min}})} \right] \quad (2.9)$$

Дослідження спектральних характеристик показника заломлення, коефіцієнтів відбивання і поглинання дає можливість отримати інформацію про енергетичні стани в шарах поруватого кремнію та зразках кремнієвих нанониток (ширина забороненої зони, рівень легування, дефектні та домішкові стани) і діелектричні характеристики матеріалу.

Крім того, у випадку дослідження шаруватої структури «поруватий кремній на кремнієвій підкладці», методи вимірювання відбивної здатності зразка використовуються для визначення коефіцієнту заломлення поруватого шару. У цьому випадку вдається уникнути істотного впливу кремнієвої підкладки.

Слід звернути увагу, що в разі дослідження властивостей наноструктурованого кремнію необхідно враховувати його особливості, зокрема, неоднорідність структури і високий рівень шорсткості. Власне, основні недоліки вказаних методів пов'язані зі складнощами при оцінці коефіцієнтів відбивання і пропускання при значному дифузному розсіянні світла у поруватому кремнії.

2.2.2 Еліпсометрія

Як уже зазначалося вище, використання методу пропускання у видимому діапазоні спектру є неможливим при дослідженні шару поруватого кремнію виготовленого на монокристалічній підкладці. У цьому випадку, найчастіше використовуються поляризаційні методи, такі як еліпсометрія, для визначення оптичних властивостей поруватого шару.

Еліпсометрія – це клас методів, основою яких є аналіз зміни поляризації світла в результаті його взаємодії із навколишнім середовищем. Існує декілька конфігурацій для реалізації еліпсометричних методик, проте найбільш широко використовуваний метод, що ґрунтується на вимірюванні поляризації відбитого від поверхні зразка світла.

У цьому випадку зміна поляризації світла описується за допомогою комплексного коефіцієнта відбивання системи

$$\rho = \frac{E_p^r}{E_p^i} \frac{E_s^i}{E_s^r}, \quad (2.10)$$

де E_p^i , E_s^i , E_p^r , E_s^r – компоненти напруженості електричного поля. Верхній індекс « i » (« r ») вказує, що E відповідає падаючій (відбитій) хвилі, нижній індекс « s » (« p ») вказує напрямок електричного поля – перпендикулярний (паралельний) до площини падіння (див рис. 2.3).

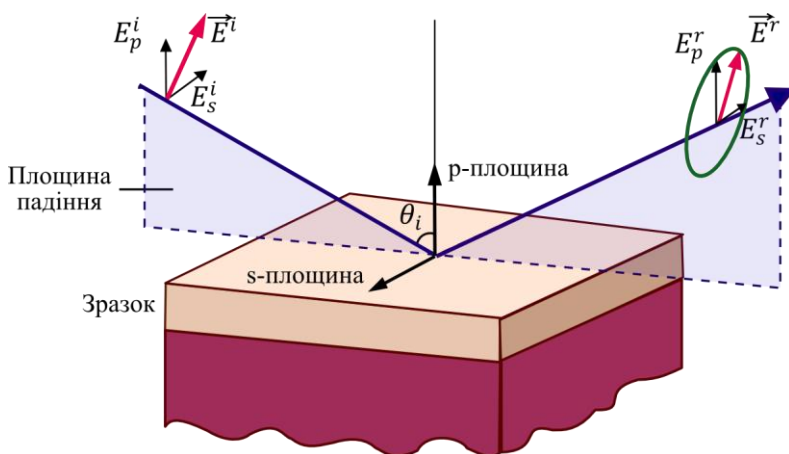


Рис.2.3 Схематичне представлення геометрії еліпсометричного експерименту.

При проведенні експериментальних вимірів комплексний коефіцієнт відбивання ρ зручно представити в наступному вигляді

$$\rho = \tan(\psi) \exp(i\Delta), \quad (2.11)$$

де $\tan(\psi)$ – це амплітуда ρ , Δ показує відносну зміну фази p і s компонент електричного поля. Параметри ψ та Δ можна безпосередньо виміряти та, використовуючи рівняння Френеля, оцінити з цих даних реальну та комплексну частини діелектричної проникності. У випадку товстого шару поруватого кремнію вираз для комплексної діелектричної постійної може бути представлений у наступному вигляді

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \sin^2(\varphi) + \left((1-\rho)/(1+\rho) \right)^2 \sin^2(\varphi) \tan^2(\varphi), \quad (2.12)$$

тут φ – кут падіння. Представлений вираз (2.12) отримано у наближенні двошарового середовища (повітря та поруватий кремній). Відповідно, даний вираз може бути застосований лише при аналізі певного спектрального діапазону падаючого світла та товщини поруватого шару (у випадку, коли впливом підкладки можна знехтувати). Для аналізу більш складних систем даний вираз має бути модифікований.

Зокрема, в загальному випадку необхідно враховувати вплив шорсткості поверхні та неоднорідність морфології досліджуваного зразку. Тому, для точного визначення оптичних параметрів поруватого кремнію, слід брати до уваги неоднорідний розподіл оптичних властивостей, навіть у випадку, коли зразок отримано шляхом травлення при однаковому струмі. Так, часто для уникнення впливу неоднорідності поверхні використовують метод, який ґрунтується на застосуванні моделі багат шарової системи.

2.1.3 Нелінійні оптичні властивості

Нелінійні оптичні ефекти – широкий клас явищ, під якими розуміють процеси або ефекти, що нелінійно залежать від інтенсивності. Такі явища спостерігаються в результаті

дії потужного лазерного випромінювання на середовище. До цього класу явищ можна віднести процеси зі зміною частоти, ефект Керра, багатофотонне поглинання, самофокусування і т.д. Всі зазначені ефекти мають місце, коли інтенсивність випромінювання достатня для того, щоб індукувати зміни оптичних параметрів середовища, в якому вона поширюється.

Дослідження нелінійних оптичних явищ дозволяє отримати інформацію про особливості енергетичного стану, взаємодію між атомами речовини, наявність домішок. Більшість методик для дослідження нелінійних властивостей поруватого кремнію є такими ж, як і для інших матеріалів, проте деякі особливості поруватого кремнію слід враховувати, зокрема, це сильна анізотропія зразку, високий ступінь розсіювання світла, і т.д.

Слід зазначити, що поруватий кремній характеризується наявністю оптичної нелінійності третього порядку [36,37], яка дає можливість розробки методів дослідження характеристик поруватого кремнію з використанням відносно простого методу Z-сканування.

2.2 Люмінісцентні властивості

Притаманна поруватому кремнію люмінісценція у видимому діапазоні власне і стала однією з основних причин чому даний матеріал почали інтенсивно досліджувати. Наявність такої люмінісценції відкриває нові можливості застосування кремнієвої технології в різного роду оптоелектронних пристроях. Крім того, дослідження спектрів фотолюмінісценції дозволяє отримати інформацію про властивості зразка, зокрема про зонну структуру, час життя електронів і дірок, енергетичні параметри дефектів, домішкових центрів і поверхневих станів.

На відміну від об'ємного кремнію поруватий кремній має сильне світіння в видимому і навіть в ближньому УФ діапазоні. Відповідно, для ефективного збудження люмінесценції необхідно використовувати світло з високою енергією фотона (в синьому і ближньому інфрачервоному діапазоні). Також для дослідження люмінесцентних властивостей поруватого кремнію застосовують збудження електронної підсистеми пучком електронів (катодолюмінесценція) і напругою (електролюмінесценція) [38].

Фотолюмінісценція зразків кремнієвих нанониток, отриманих методом МСХТ, спостерігалася у видимому та ближньому ІЧ діапазонах спектру [39,40]. Для кремнієвих

нанониток, вирощених на сильнолегованих пластинах кремнію за допомогою двоступеневого [41] та одноступінчастого методів [42] МСХТ спостерігалася фотолюмінісценція у видимій області спектра. Видима фотолюмінісценція може бути пов'язана з проявом квантово-розмірних ефектів в нанокристалах кремнію на поверхні стінок нанониток[39].

2.3. Електричні властивості

Протягом тривалого часу дослідження поруватого кремнію було зосереджено на вивченні його оптичних властивостей. Проте, електричні властивості та механізм перенесення носіїв заряду в цьому матеріалі, відіграють важливу роль при виготовленні та забезпеченні надійної роботи пристроїв на основі поруватого кремнію. Слід підкреслити, що за рахунок різноманіття структурних і морфологічних особливостей поруватої матриці існує можливість реалізації шарів поруватого кремнію з різними електричними властивостями (матеріал може бути провідником або діелектриком). Таким чином, для дослідження діелектричних і провідних властивостей поруватого кремнію застосовують методи як змінного (AC), так і постійного струму (DC).

Основними параметрами, які характеризують провідні властивості напівпровідників, є опір, рухливість носіїв заряду, їх концентрація, час життя, дифузійна довжина, ширина забороненої зони і т.д. Для дослідження таких властивостей наноструктурованого кремнію вимірюють вольт-амперні характеристики. Для цього часто використовується шарувата структура типу метал/кристалічний кремній/наноструктурований кремній/метал. Для реалізації електричного контакту можна застосовувати різні метали (алюміній, срібло, золото, сурма, кальцій, магній і т.д.). Типові прямі вольт-амперні характеристики, отримані на вказаних структурах, наведені на рис. 2.4. Дані характеристики аналогічні тим, які отримуються для контактів Шотткі. Тому, для опису механізму проходження струму через шарувату структуру може бути використана теорія термоелектронної емісії

$$I = I_s \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right)\right), \quad (2.13)$$

де I_s – струм насичення, який визначається наступним чином

$$I_s = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right), \quad (2.14)$$

де A^* – постійна Річардсона, n – фактор неідеальності, Φ_b – висота бар'єру.

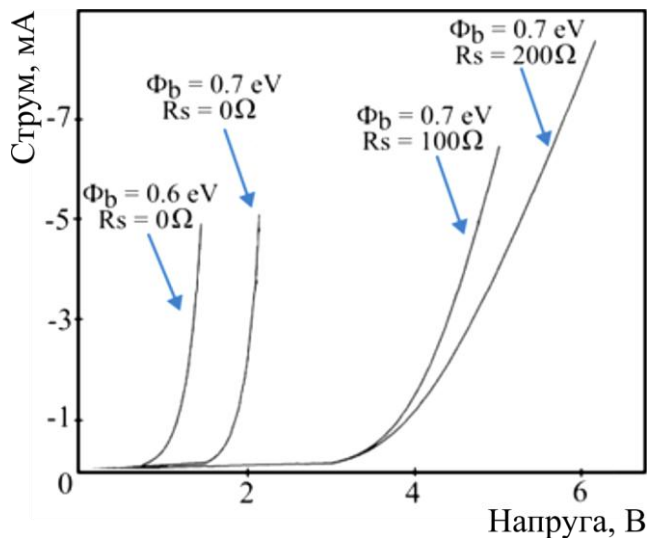


Рис.2.4 Типовий вигляд прямих вольт-амперних характеристик для шаруваті структури метал-пороватий кремній-кристалічний кремній.

Зрозуміло, що при реалізації вказаних методик *постійного* і *змінного струму* при вивченні поруватого кремнію існують значні труднощі, пов'язані із забезпеченням надійного електричного контакту. Найбільш ефективний спосіб для вимірювання провідних властивостей поруватого кремнію є від'єднання поруватого шару від підкладки і використання класичних чотиризондових методів, зокрема, методу Ван-дер-Пау [43]. Крім того, в силу високої питомої поверхні поруватого кремнію слід враховувати, що частинки

з навколишнього середовища можуть адсорбуватися на зразок. Це може істотно впливати на електричні властивості поруватого кремнію. Так на рис. 2.5 показано вплив вологості оточуючого повітря на провідність поруватого кремнію [44]. Тому вимірювання електричних властивостей необхідно проводити в добре контрольованих умовах, наприклад, у вакуумі, в повітрі з постійною вологістю, або з використанням зразків з пасивованою поверхнею.

Для дослідження характеристик *змінного* струму, по обидва боки від вільного шару поруватого кремнію або на поруватій поверхні структури «**поруватий кремній – підкладка**» **наносяться** металеві контакти (в більшості випадків алюмінієві). Вимірювання електричної ємності такого конденсатора, наприклад, за допомогою широкосмугового діелектричного спектрометра, дозволяє отримати інформацію про діелектричні властивості поруватого кремнію в широкому діапазоні частот (від Гц до МГц).

Також методи вимірювання фотопровідності поруватих матеріалів є дуже важливими з огляду на перспективи застосування поруватого кремнію в якості активних елементів у фотоперетворювачах. Загалом дослідження фотопровідності може відбуватися в стаціонарному і перехідному режимах.

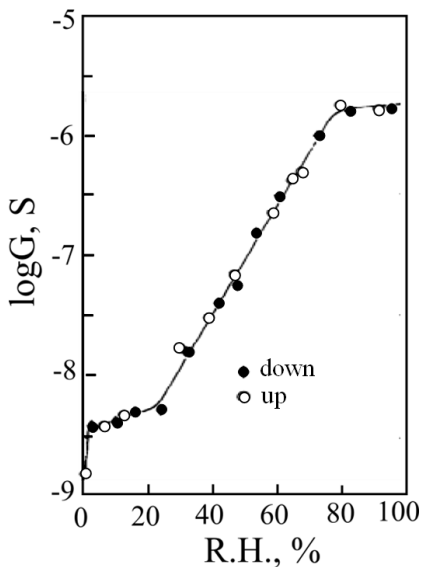


Рис.2.5 Залежність провідності поруватого кремнію від вологості при кімнатній температурі

Методика вимірювання фотопровідності базується на прикладанні фіксованої різниці потенціалів до шаруватої структури (див. рис. 2.6), і вимірюванні струму за умови освітлення системи та після його вимкнення. Експериментальне дослідження спектрів фотопровідності дає інформацію про ширину забороненої зони поруватого кремнію та особливості зонної структури. Слід зазначити, що у вказаній експериментальній геометрії енергетичний бар'єр, який існує між поруватим кремнієм та підкладкою може

значно впливати на отримані результати. Щоб уникнути цього впливу експериментальні вимірювання слід проводити на вільних шарах поруватого кремнію.

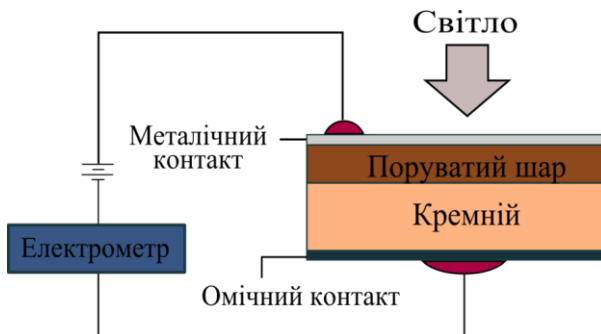


Рис.2.6 Принципова схема вимірювання фотопровідності поруватого кремнію.

Рухливість і час життя фотозбуджених носіїв заряду в поруватому кремнії може бути визначена на основі аналізу динамічного відгуку. Методика визначення часу прольоту (time-of-flight technique) дозволяє оцінити рухливість електронів і дірок в шарах поруватого кремнію. Дрейфова рухливість дірок і електронів визначається наступним чином

$$\mu = d^2 / t_{tr} U , \quad (2.15)$$

де d – товщина поруватого шару, t_{tr} – час проходження носіїв, U – прикладена напруга.

2.4 Механічні властивості

Забезпечення механічної якості є важливим кроком в процесі розробки пристроїв на основі поруватого кремнію. Основними параметрами, які визначають механічні властивості, є параметри решітки, розміри кристалітів, пружні сталі, коефіцієнт Пуассона, модуль Юнга. Порівняння механічних параметрів Si, SiO₂, полікристалічного і поруватого кремнію представлено в таблиці 2.1 [45].

Дифракція рентгенівських променів - класичний метод дослідження твердих тіл, який дає змогу оцінити параметри решітки. Криві гойдання, отримані на зразках поруватого кремнію, вирощеному на підкладці, складаються з двох різних бреггівських піків (див. рис.2.7). Вони дозволяють однозначно ідентифікувати лінії, отримані від поруватого кремнію і підкладки. Слід відмітити, що піки, отримані від поруватого кремнію, майже такі, як і від ідеального монокристалу.

Таблиця 2.1 Порівняння механічних властивостей кремнієвих матеріалів.

Параметри матеріалу	Si	SiO ₂	полі-Si	ПК
Густина (кг/м ³)	2330	2200	2330	466
Модуль Юнга (Н/м ²)	$190 \cdot 10^9$	$70 \cdot 10^9$	$160 \cdot 10^9$	$2.4 \cdot 10^9$
Коефіцієнт теплового розширення (К ⁻¹)	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$0.5 \cdot 10^{-6}$	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Коефіцієнт Пуассона	0.278	0.17	0.22	0.09
Теплопровідність (Вт/м*К)	145	1.1	28	Різні значення
Питома теплоємність (Дж/кг*К)	702.24	840	702	850
Коефіцієнт тепловіддачі (Вт/м ² *К)	30	30	30	30
Випромінювальна здатність	0.5	0.6	0.5	0.6

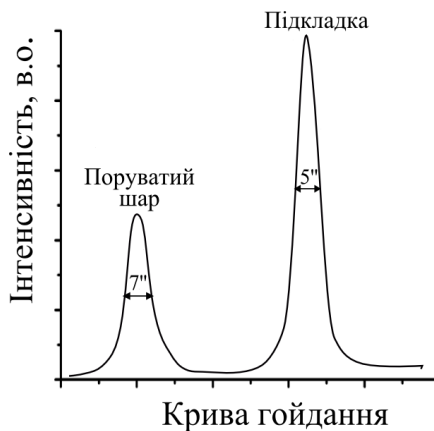


Рис.2.7. Подвійна крива гойдання шару поруватого кремнію на кремнієвій підкладці. Рефлекс – 400. Поруватість – 34%.

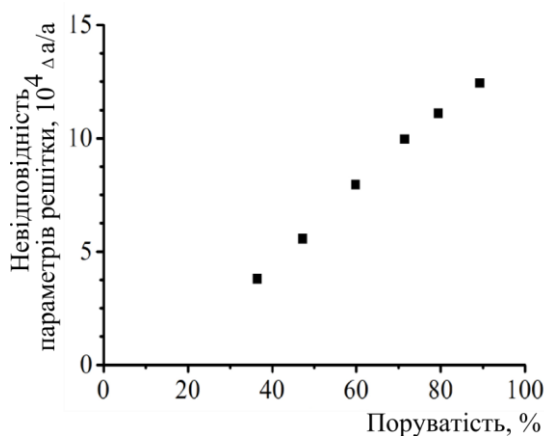


Рис.2.8. Залежність параметра неузгодженості решітки $\Delta a/a$ між поруватим шаром і підкладкою від поруватості для ряду зразків p^+ -типу.

Аналіз кривих гойдання свідчить про те, що міжатомна відстань у поруватого кремнію збільшується по відношенню до міжатомної відстані підкладки. Зміна міжатомної відстані стає все більш і більш суттєвою при збільшенні поруватості (див. рис.2.8). Дослідження залежностей параметрів решітки від температури може бути використано для оцінки коефіцієнта розширення поруватого кремнію.

Для дослідження поверхні поруватого кремнію використовується *атомно-силова мікроскопія* (АСМ). Даний метод дає можливість проаналізувати шорсткість поверхні зразку в нанометровому діапазоні. З іншого боку АСМ не дозволяє отримувати інформацію про пори в об'ємі матеріалу. Основним методом для візуалізації особливостей структури, форми пор і розподілу за розмірами є *скануюча електронна мікроскопія* (СЕМ).

Для дослідження розподілу кристалітів поруватого кремнію та кремнієвих нанониток за розмірами застосовують *методи комбінаційного розсіяння світла* (КРС). Основою даного методу є дослідження спектрів непружного розсіяння оптичного випромінювання, індукованого оптичними фононами високої частоти. Спектри КРС є чутливими до пружних напружень, які виникають у досліджуваному матеріалі.

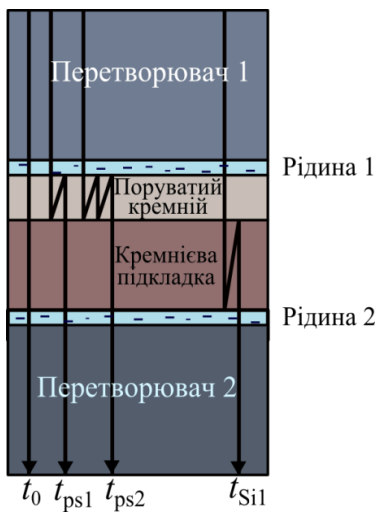
На відміну від спектроскопії комбінаційного розсіювання, метод *бріллюенівського розсіювання* застосовується для вивчення коливань груп атомів, які відбуваються в результаті взаємодії фотонів з акустичними фононами. Різні типи акустичних мод (релеєвські, поздовжні і дві поперечні) можна досліджувати за допомогою цієї методики. Таке дослідження дає можливість оцінити швидкості таких хвиль, що, в свою чергу, дозволяє оцінити пружні константи та модуль Юнга поруватого матеріалу.

Крім того, для досліджень пружних властивостей поруватого кремнію також використовують *акустичні методи*. У класичному методі, зразок поміщується між двома датчиками (рис.2.9а). Перший перетворювач використовується для збудження сигналу, а другий для його реєстрації. Під час експериментальних досліджень отримується часова форма (осцилограма) сигналу на другому перетворювачі (див. рис. 2.9б). Як результат, це дає можливість оцінити швидкість поздовжніх акустичних хвиль поруватого кремнію:

$$v_{L,pSij} = \frac{2jd}{t_j / t_0}, \quad (2.16)$$

де d – товщина поруватого шару, t_0 та t_j ($j = 1, 2, \dots$) – часи проходження j «туди-назад» всередині поруватого шару.

а)



б)

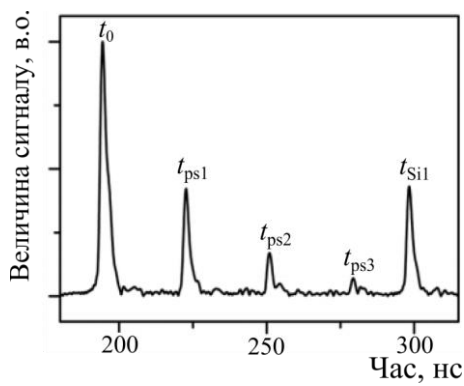


Рис.2.9 Схема для реалізації акустичних методів дослідження механічних властивостей поруватого кремнію (а). Часова форма амплітуди переданого сигналу (б).

Швидкість поздовжніх хвиль в об'ємної кремнієвої підкладки також можна розрахувати:

$$v_{L, Si} = \frac{2D}{t_{Si1} - t_0}, \quad (2.17)$$

де D – товщина підкладки, t_{Si1} – час проходження хвилі «туди-назад» всередині підкладки.

Для збудження акустичних коливань також може бути використане лазерне випромінювання [46]. У цьому випадку є можливість збуджувати широкосмугові акустичні сигнали. Крім того, вагомою перевагою такого методу збудження є те, що генерація акустичних хвиль у цьому випадку відбувається безконтактним чином. Отже, у цьому випадку немає необхідності забезпечувати механічний контакт з поруватою шорсткою поверхнею, що є важливим фактором при дослідженні поруватого кремнію.

Для збудження акустичних коливань також може бути використане лазерне випромінювання [46]. У цьому випадку є можливість збуджувати широкосмугові акустичні сигнали. Крім того, вагомою перевагою такого методу збудження є те, що генерація акустичних хвиль у цьому випадку відбувається безконтактним чином. Отже, у цьому випадку немає необхідності забезпечувати механічний контакт з поруватою шорсткою поверхнею, що є важливим фактором при дослідженні поруватого кремнію.

Методика наноіндентування також може бути корисною для визначення характеристик поруватого кремнію. Принципова схема експериментальної установки для дослідження поруватого матеріалу за допомогою техніки наноіндентування показано на рис. 2.10а. Цей метод був розроблений для вимірювання твердості і модуля пружності різноманітних матеріалів.

Методика наноіндентування заснована на вимірюванні параметрів навантаження-зміщення, отриманих під час одного циклу навантаження і розвантаження [47].

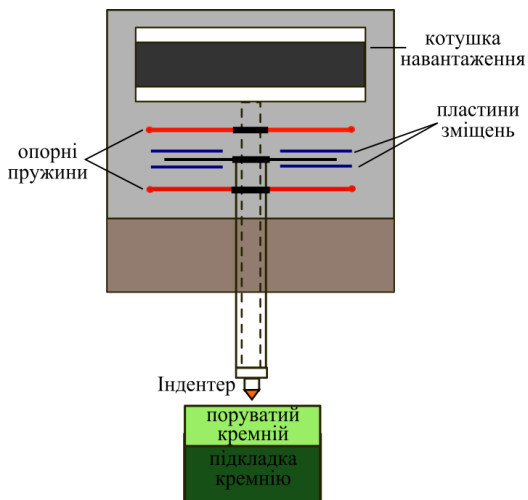
При таких експериментальних дослідженнях, вимірюються наступні величини на P - h діаграмі: максимальне навантаження (P_{max}), максимальне зміщення (h_{max}) і контактна жорсткість ($S=dP/dh$) (див. рис.2.10б). Як результат площа проекції відбитку при максимальному навантаженні розраховується відповідно до параболоїдної форми індентеру в рамках пружно-пластичної моделі запропонованою Олівером і Фарром [48]

$$A = 24.5(h_{max} - 0.75P_{max} / S).$$

Модуль Юнга E_p поруватого кремнію оцінюється з експериментальних значень A та S :

$$E_p = ((1 - \nu^2) / 2) S \sqrt{\pi / A}.$$

а)



б)

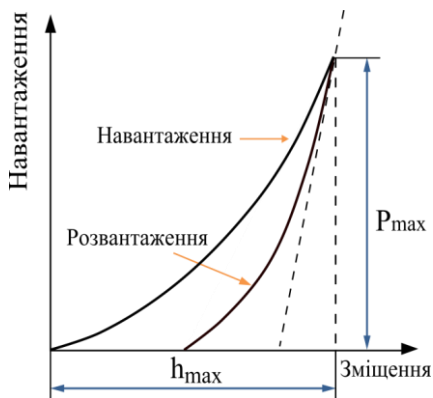


Рис.2.10 Експериментальна установка для проведення методики наноіндентування (а). Схематичне представлення діаграми навантаження-зміщення індентора (б).

2.5 Хімічні властивості

Як уже зазначалося вище, поруватий кремній в силу своєї морфології має високу питому площу поверхні. Відповідно, в даному матеріалі висока щільність обірваних зв'язків, які залишаються після травлення, і, як результат, він має високу хімічну активність. В силу того, що хімічний склад є визначальним фактором електронних, оптичних і електричних властивостей поруватого кремнію, інформація про хімічні властивості має велике значення для практичного застосування матеріалу.

Основним методом дослідження хімічного стану поверхні поруватого кремнію та кремнієвих нанониток є метод інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії, який використовується в хімії. Широке використання пов'язано з високою чутливістю до скручувальних, вигинних, обертальних і коливальних рухів атомів в молекулі. Власне тому, ІЧ-спектр є унікальним паспортом наявних в матеріалі міжатомних зв'язків.

Оскільки поруватий кремній є прозорим в ІЧ-діапазоні, метод ІЧ спектроскопії є потужним і простим інструментом для вивчення стану поверхні поруватого кремнію. Крім того, ІЧ-спектр містять в собі інформацію про речовину, що наповнює пори, домішки, вільні носії заряду, поруватість,

поверхневі стани поруватого кремнію, товщину і якість інтерфейсів [49]. В таблиці 2.2 представлені частоти ІЧ-спектрів, які найчастіше спостерігаються в поруватому кремнії.

При дослідженні наноструктурованого кремнію корисним може бути *метод вторинної іонної мас-спектрометрії* (SIMS), який є найбільш чутливим методом, здатним виявляти домішкові елементи в поверхневому шарі матеріалу.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) використовується для вивчення хімічних властивостей наноструктурованого кремнію. Метод заснований на вивченні зміни маси матеріалу в результаті нагрівання. Термогравіметричний аналіз дає інформацію про різноманітні фізичні та хімічні явища (абсорбція, адсорбція, десорбція, окислення або відновлення), які мають місце при нагріванні поруватого кремнію.

Таблиця 2.2. Позиції піків ІЧ-спектрів поруватого кремнію.

Позиція піка, cm ⁻¹	Види коливань
465-480	SiO-Si деформаційні коливання
611-619	Si-Si (зв'язки)
624-627	Si-H деформаційні коливання
661-665	SiH веєрні коливання
827	SiO деформаційні коливання (O-Si-O)
856	SiH ₂ веєрні коливання
878-880	Si-O or Si-O-H деформаційні коливання
905-915	SiH ₂ коливання «ножиці»
948	SiH деформаційні коливання (Si ₂ -H-SiH)
979	SiH деформаційні коливання (Si ₂ -H-SiH)
1157-1170	Поверхневий оксидний тип
1061-1110	Si-O-Si асиметричні валентні коливання
1230	SiCH ₃ деформаційні коливання
1463	CH ₃ асиметрично деформовані коливання
1720	CO
2073-2090	SiH валентні коливання (Si ₃ -SiH)
2109-2120	SiH валентні коливання (Si ₂ -SiH ₂)
2139-2141	SiH валентні коливання (Si-SiH ₃)
2136-2160	SiH валентні коливання (Si ₂ O-SiH)
2193-2197	SiH валентні коливання (SiO ₂ -SiH)
2238-2258	SiH валентні коливання (O ₃ -SiH)
2856	CH валентні коливання (CH)
2860	CH симетричні валентні коливання (CH ₂)
2921-2927	CH асиметричні валентні коливання (CH ₂)
2958-2960	CH асиметричні валентні коливання (CH ₃)
3450-3452	OH валентні коливання (H ₂ O)
3610	OH валентні коливання (SiOH)

2.6 Теплові властивості

Поруватий кремній характеризується значним (більш ніж на порядок) зменшенням теплопровідності в порівнянні з кристалічним кремнієм, тому такий матеріал є перспективним для використання в якості теплоізолятора в різноманітних технологіях, в яких кремній є базовим елементом.

Теплопровідність поруватого кремнію здебільшого визначається поруватістю, проте цей параметр суттєвим чином залежить від морфології матеріалу. В залежності від режиму та способу травлення, поруватий кремній навіть з тією самою поруватістю може мати різні значення теплопровідності. Крім того, як уже зазначалося в силу високої питомої поверхні даного матеріалу, його теплопровідність може змінюватися з часом.

У загальному випадку існує низка методів дослідження теплопровідності твердих тіл. На рис 2.11 та 2.12 представлено лише основні з них. В загальному випадку дані методи можуть класифікуватися в залежності від (i) джерела збудження теплового збурення (наприклад, електричні, фотоіндуковані); (ii) методу реєстрації інформативного відгуку (наприклад, вимірювання електричного опору, акустичного сигналу, заломлення світла); (iii) часових особливостей (наприклад, стаціонарні та динамічні методи).

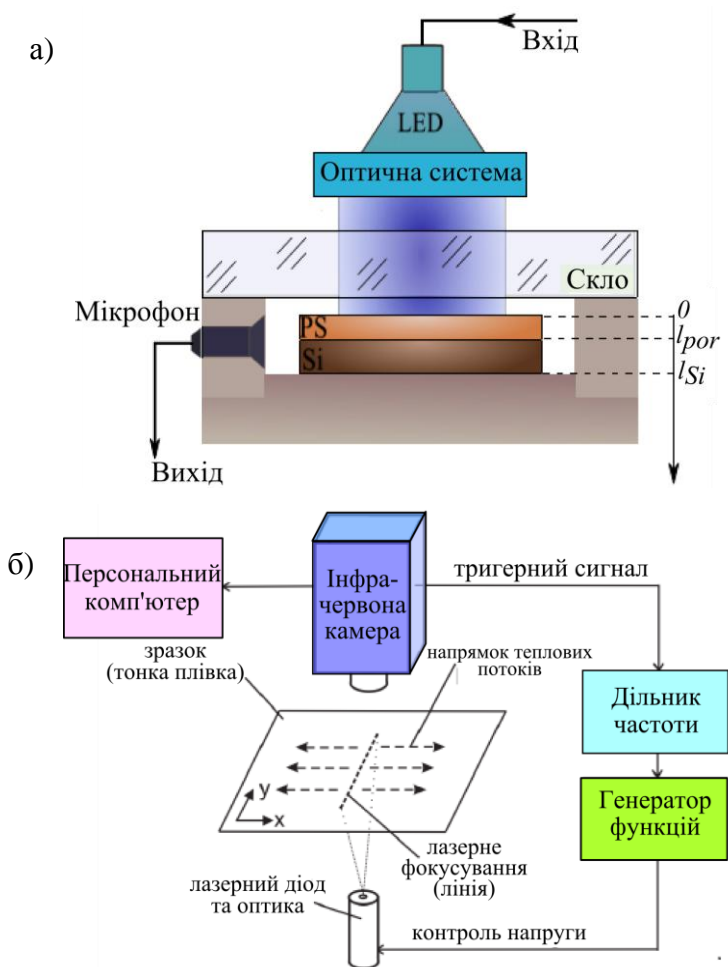


Рис.2.11 Схематичне зображення основних методів дослідження теплових властивостей наноструктурованого кремнію: (а) фотоакустичний метод; (б) флеш термографія.

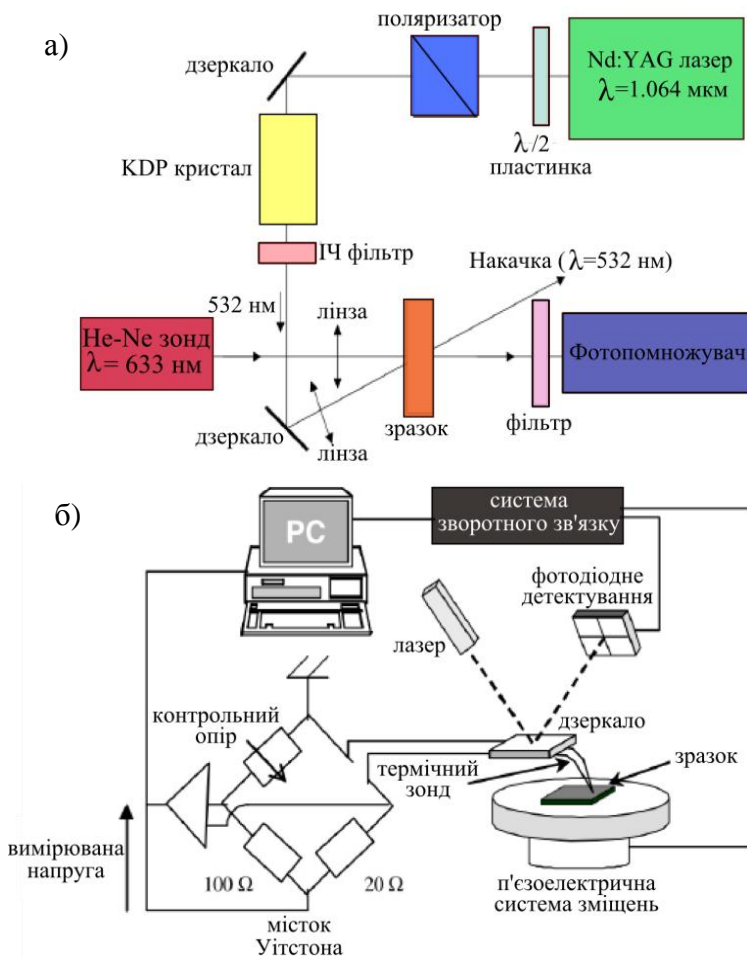


Рис.2.12 Схематичне зображення терморефлекційного методу та сканувальної теплової мікроскопії (SThM) для дослідження теплових властивостей наноструктурованого кремнію.

В даному розділі ми не будемо детально зупинятися на класифікації методів дослідження теплопровідності твердих тіл; цю інформацію можна отримати з монографій та книг з експериментальними дослідженнями теплофізичних параметрів. Натомість, ми коротко розглянемо основні методи, які успішно застосовуються для вивчення теплових властивостей наноструктурованого кремнію.

2.6.1. Електротермічні методи. Методи 3- ω

Основою електротермічних методів дослідження теплопровідності твердих тіл є використання металевих стрічок напилених на поверхню матеріалу. Такі стрічки слугують одночасно електричним нагрівником та вимірювачем температури. Класичним електротермічним методом є 3- ω метод. При експериментальних дослідженнях теплопровідності вказаним методом вимірюється, зазвичай, амплітуда та фаза сигналу третьої гармоніки компоненти змінної напруги, прикладеної вздовж металевого дроту. Вперше застосування 3- ω методики для визначення теплопровідності твердих тіл була запропонована Кехіллом у 1990 році [50]. Пізніше, цей метод був успішно застосований для вивчення теплопровідності мезопоруватого кремнію та

кремнієвих нанониток [51,52] в широкому діапазоні температур [53].

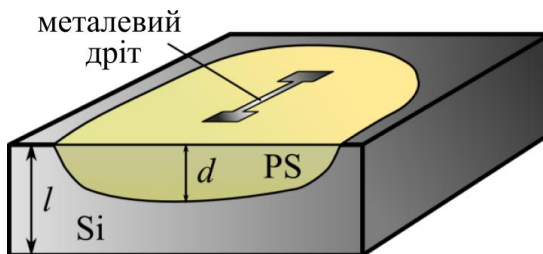


Рис.2.13 Схематичне зображення системи для дослідження теплопровідності за допомогою 3- ω техніки

Проаналізуємо фізичний зміст присутності такої компоненти. При проходженні змінного струму по метоловій стрічці (див. **рис.2.13**) вона у відповідності до закону Джоуля-Ленца почне нагріватися. Вираз для теплової потужності, яка генерується в дроті, можна представити в наступному вигляді:

$$P \sim I_0^2 \exp(2i\omega t), \quad (2.18)$$

де I_0 та ω – амплітуда та циклічна частота змінного струму.

Отже, в результаті такого нагріву, температура стрічки також буде змінюватися з часом з циклічною частотою 2ω . В свою чергу, зрозуміло, що температура стрічки буде залежати від теплових властивостей матеріалу, на який вона напилена. Зокрема, у випадку, коли досліджується матеріал з високою теплопровідністю температура стрічки буде менше

ніж у випадку дослідження матеріалу з нижчою теплопровідністю. Слід зазначити, що вказане вище твердження справедливе лише за умови реалізації однакового теплового контакту при вказаних вище дослідженнях.

Як уже зазначалося вище, дана стрічка слугує також і вимірювачем температури. Так, для більшості металів, характерної є лінійна залежність його опору від температури (в певному діапазоні температур):

$$R = R_0(1 + \alpha(T - T_0)), \quad (2.19)$$

де T_0 – деяка початкова температура (в більшості випадків кімнатна або інша рівноважна/квазірівноважна температура), R_0 – електричний опір стрічки при температурі T_0 , α – коефіцієнт пропорційності, який можна точно виміряти.

Оскільки, як зазначалося вище температура металевої стрічки буде змінюватися періодично з циклічною частотою 2ω , то в силу пропорційності (2.19), опір дроту також буде змінюватися за таким же законом. А отже напруга на електродах металевої стрічки ($V=IR$) буде мати частоту 3ω . Власне, амплітуда третьої гармоніки напруги суттєво залежить від теплових властивостей досліджуваного зразку.

При експериментальному дослідженні теплофізичних властивостей поруватого кремнію та кремнієвих нанониток, вимірюється залежність амплітуди напруги третьої гармоніки від частоти прикладеного змінного струму. Аналіз

експериментальних результатів ґрунтується на співставленні отриманих результатів з результатами математичного моделювання дифузії збудженого теплового збурення.

Таке співставлення можливе у рамках формалізму «теплової хвилі» [54]. Можна показати, що термічне збурення викликане періодичним тепловим джерелом можна представити у вигляді швидкозгасаючої хвилі. Довжина такої хвилі та характерна довжина її загасання однакові:

$$\lambda_{th} = l_{th} = \sqrt{\frac{D_{th}}{2\Omega}}, \quad (2.20)$$

де D_{th} – температуропровідність зразка, Ω – частота модуляції джерела тепла (у випадку 3- ω методики $\Omega = 2\omega$). Варіюючи Ω можна легко варіювати просторовий розподіл теплового збурення та область ефективного прогріву досліджуваного зразка.

У загальному випадку оцінка теплового збурення в дво- або навіть трьох вимірному випадку є складним завданням, особливо при дослідженні неоднорідних середовищ. Проте у певних випадках, є можливість розглянути поширення теплового збурення у певному наближенні. Зокрема, у випадку, коли довжина теплової хвилі більша, ніж ширина дроту і менше, ніж товщина шару,

теплове збурення може бути представлене в наступному вигляді [53]

$$\Delta T = \frac{P}{\pi l D_{th}} \left[-\frac{1}{2} \log \left(\omega \frac{1}{Hz} \right) + \frac{1}{2} \log \left(\frac{a}{b^2} \frac{1}{Hz} \right) + \text{const} - i \frac{\pi}{4} \right], \quad (2.21)$$

де P – амплітуда потужності нагріву, $D_{th} = \chi / c_p \rho$ – температуропровідність матеріалу з густиною ρ та ізобарною питомою теплоємністю c_p , l та b – довжина та ширина металевої стрічки відповідно. Таким чином, в діапазоні частот в якому дане рівняння є коректним залежність реальної частини $Re(\Delta T)$ від частоти має лінійний характер в логарифмічному масштабі. Очевидно, що нахил цієї залежності залежить від температуропровідності шару наноструктурованого кремнію.

Так на рис. 2.14 представлена типова експериментальна залежність реальної частини $Re(\Delta T)$ амплітуди коливань температури від частоти в логарифмічному масштабі, отримана на зразках поруватого кремнію на монокристалічній підкладці. Видно, що в діапазоні частот (замальовані точки), в яких наближення рівняння (2.16) є коректним така залежність є лінійною.

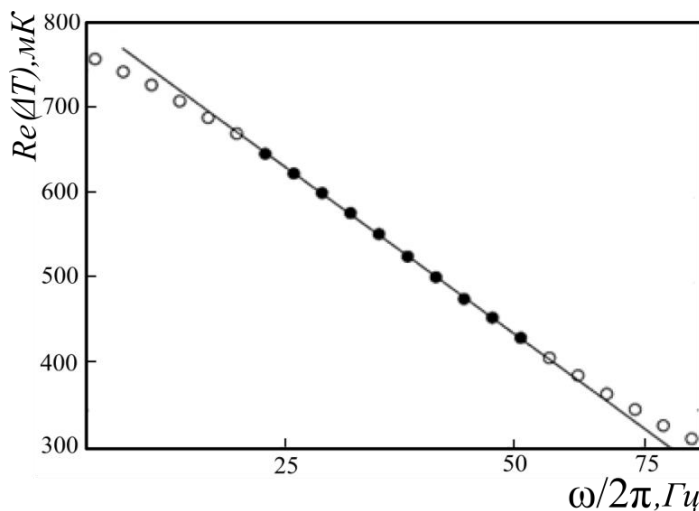


Рис.2.14 Залежність реальної частини $Re(\Delta T)$ амплітуди ΔT коливань температури всередині металевого нагрівача від частоти нагрівання струму. Товщина поруватого шару становить 31 мкм, ширина металевого дроту 22 мкм. Замальовані точки з частотою від 25 до 50 Гц відповідають глибині проникнення від 16 до 25 мкм. Дані були використані для розрахунку λ_{PS} .

Розглянутий вище випадок успішно застосовується для вимірювань теплопровідності в глибину шару (cross-plane) поруватого кремнію. У випадку, коли ширина дроту менше, ніж така товщина шару d , компонента $3-\omega$ буде чутлива до провідності поруватого шару кремнію в поперечному перерізі (in-plane). Отже застосування даного методу дає можливість оцінити і анізотропію досліджуваного матеріалу.

Для дослідження теплопровідності поруватого кремнію, окрім електротермічних методів зі змінним струмом (АС), застосовують також методи постійного струму (DC). Для дослідження теплопровідності поруватого кремнію в поперечному перерізі часто використовуються методики з двома паралельно розташованими металевими дротами [55]. У таких експериментах один провідник є нагрівачем, а інший термометром. Термічні властивості тонких шарів можуть бути оцінені на основі аналізу часової затримки (або фазового зсуву) теплового збурення, що проходить від нагрівача до термометра.

Таким чином, електротермічні методи є потужним інструментом для дослідження теплопровідності наноструктурованого кремнію. Основним недоліком таких методів є те що, вони є контактними. Як уже було сказано вище, принципово важливою є інформація про тепловий контакт між досліджуваними матеріалами. Крім того, у випадку дослідження поруватих структур матеріал електродів може проникати з часом в пори, в результаті чого змінюється експериментально отримане значення теплопровідності.

2.6.2 Методи комбінаційного розсіювання світла

Методи комбінаційного розсіювання світла (КРС) повністю безконтактні – інформація про теплові властивості досліджуваного матеріалу міститься в розсіяному від поверхні зразка світлі. Вперше метод КРС було застосовано для вивчення теплових властивостей поруватого кремнію [56], пізніше така методика була застосована для вивчення теплопровідності графену [57] та кремнієвих нанониток [58].

Давайте проаналізуємо фізичну основу можливості застосування методів КРС для дослідження теплопровідності поруватого кремнію. При поглинання випромінювання в силу фототермічного ефекту зразок нагрівається. В силу того, що пік комбінаційного розсіювання та/або відношення Стокс/АнтиСтокс компонент КРС залежить від температури зразка, спектр КРС може бути використаний для вимірювання індукованої температури (див. [рис.2.15](#)).

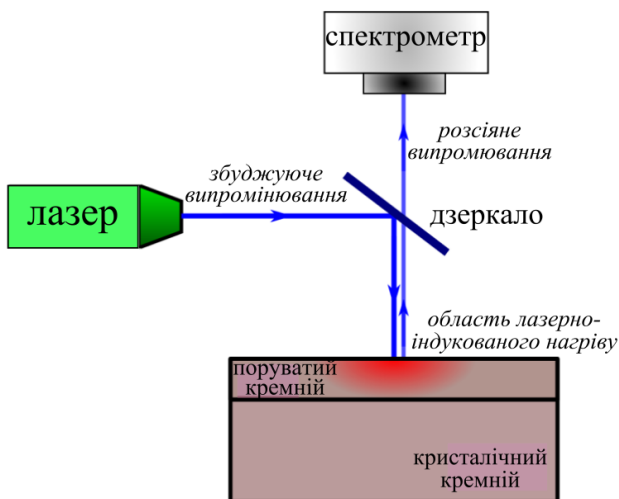


Рис.2.15 Схематичне зображення експериментальної установки для дослідження теплопровідності методом зсуву комбінаційного розсіювання світла

Так, на **рис.2.16** представлені численні теоретичні розрахунки та експериментальні вимірювання залежності раманівського зсуву від температури [59]. Видно, що в діапазоні температур 300-700 К така залежність є лінійною.

$$\Delta k = A + BT, \quad (2.22)$$

де A і B – константи, які можуть бути точно оцінені з чисельного моделювання або експериментальних даних, T – температура зразку.

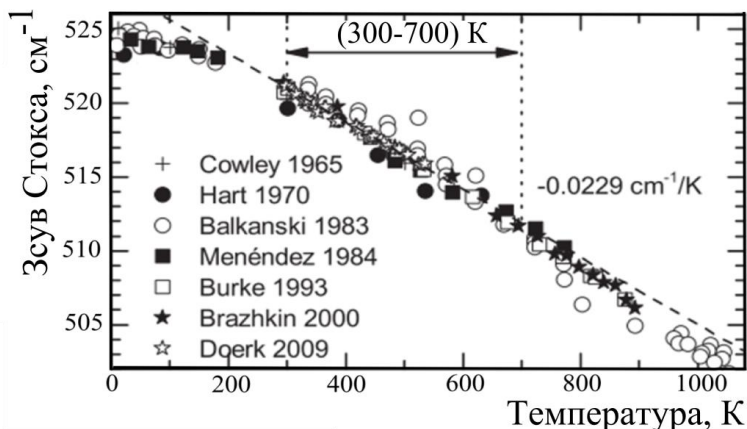


Рис.2.16 Залежність положення піку КРС від температури для кремнію.

Розглянемо температурний профіль збуджений сфокусованим лазерним променем у випадку поверхневого поглинання випромінювання. Коли товщина поруватого шару кремнію значно більша, ніж радіус фокусування променя, для опису локального приросту температури на поверхні зразка може бути використаний наступний вираз

$$\Delta T = 2P / \pi a \chi, \quad (2.23)$$

де P та a – потужність та радіус фокусування теплового променя відповідно, χ – теплопровідність зразка.

У випадку, коли шар наноструктурованого кремнію є тонким або поглинання випромінювання не є поверхневим для отримання теплопровідності досліджуваного зразка необхідно вирішувати рівняння теплопровідності більш

точно [60] з урахуванням конкретних експериментальних умов. Співставлення експериментальних результатів положення піку КРС (2.22) та результатів отриманих за допомогою моделювання дає можливість оцінити теплопровідність досліджуваного зразка.

Методи комбінаційного розсіювання є повністю безконтактними методами дослідження теплопровідності наноструктурованих поруватих матеріалів. Більше того такі методи дають можливість отримувати інформацію про теплофізичні властивості досліджуваного зразка навіть на субмікронному рівні. Проте, для того аби отримати експериментально відчутний зсув піку КРС, досліджувана речовина має бути суттєво нагріта. Проте у такому випадку в зразку можуть виникати значні термopужні напруги, які в свою чергу можуть значно спотворити експериментальні дані. Частково дана проблема може бути вирішена у рамках дослідження співвідношення Стокс/Антистокс піків КРС. Проте даний метод потребує забезпечення стабільності експериментальних умов.

2.6.3 Фототермічні та фотоакустичні методи

Фототермічні та фотоакустичні методи успішно застосовуються для дослідження оптичних, пружних та

теплових властивостей сучасних матеріалів. Фотоакустичний ефект полягає у збудженні пружних коливань у речовині при її опроміненні випромінюванням зі змінною у часі інтенсивністю. В загальному, методи фотоакустики можна класифікувати на прямі та непрямі. У випадку прямих фотоакустичних методах, реєстрація фотоіндукованого акустичного відгуку відбувається безпосередньо у досліджуваній структурі. Під непрямыми фотоакустичними методами розуміють вимірювання інформативного сигналу в прилеглому до зразку середовищі. У даному пункті ми розглянемо найбільш поширені фотоакустичні методи дослідження теплопровідності поруватого кремнію: газомікрофонну та п'єзоелектричну методики.

Вперше, використання газомікрофонного методу для дослідження теплопровідності твердих тіл було вперше запропоновано Розенцвейгом і Гершо – модель «газового поршня» [61]. В даній роботі було описано також механізм формування фотоакустичного відгуку у газомікрофонній комірці, зображений на рис. 2.17. Згідно такої моделі, при поглинанні випромінювання з періодично-модульованою інтенсивністю у зразку, він нагрівається. За рахунок теплопередачі нагрівається також прилеглий шар газу до поверхні зразку, що призводить до його розширення. Таке розширення прошарку газу призводить до зміни тиску

повітря у комірці, таким чином і реалізовується так званий механізм «газового поршня». Зміна тиску у комірці можна зареєструвати за допомогою мікрофона.

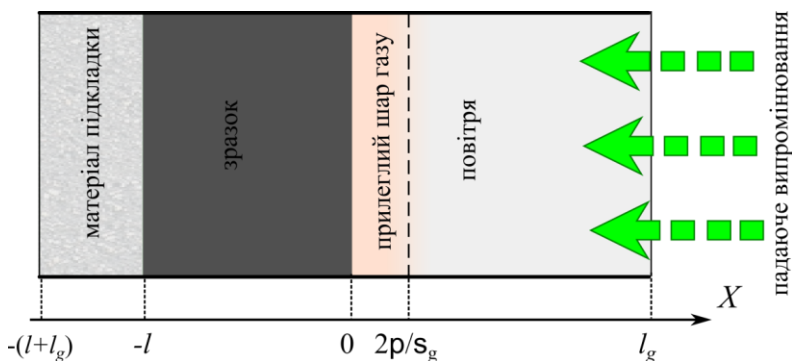


Рис.2.17 Схематичне представлення розрізу типової циліндричної фотоакустичної комірки

У випадку поглинання гармонічно модульованого випромінювання в досліджуваному зразку, вираз для об'ємної густини теплової потужності може бути представлена у вигляді

$$\rho_P(x, t) = \frac{1}{2} I_0 \alpha \exp(\alpha x) (1 + \cos(\omega t)), \quad (2.24)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого випромінювання, α – коефіцієнт поглинання середовища. В результаті поглинання в зразку буде виникати теплове збурення, просторовий розподіл якого може бути описано в рамках формалізму теплової хвилі.

Очевидно, що параметри теплового збурення залежать від коливань температури поверхні зразка та теплових властивостей матеріалу. Найбільш широко використовуються методики засновані на наявності особливостей на амплітудно/фаза-частотних залежностях фотоакустичного сигналу, які визначаються співвідношенням між довжиною теплової хвилі та товщиною зразка. На рис. 2.18 представлено амплітудно-частотні залежності (в подвійному логарифмічному масштабі) зареєстрованого фотоакустичного сигналу, отриманого за допомогою газомікрофонної методики дослідження для зразків поруватого кремнію на монокристалічній підкладці. Всі зразки мали однакову товщину, але різні значення поруватості. На рис. 2.18 можна побачити згин (зміна нахилу) на цих залежностях. Частота цього згину (ω_b) збільшується зі зменшенням поруватості.

Наявність та зсув даного перегину може бути пояснена в рамках формалізму теплової хвилі. У випадку, коли довжина теплової хвилі менше, ніж товщина верхнього шару (d), поведінка теплового збурення визначається лише тепловими властивостями цього шару. Коли довжина хвилі збільшується і стає більшою, ніж d , параметри теплового збурення будуть також залежати від теплофізичних властивостей нижнього шару, і вплив цього шару стає все більш і більш суттєвим при збільшенні довжини хвилі.

Таким чином, частота згину відповідає довжині теплової хвилі, приблизно рівній товщині поруватого шару кремнію

$$\lambda_{th} = d = \sqrt{\frac{D_{th}}{2\omega_b}}. \quad (2.25)$$

Отже, експериментальне дослідження амплітудо-частотної характеристик фотоакустичного сигналу, та визначення з них частоти перегину ω_b дає змогу оцінити коефіцієнт температуропровідності поруватого шару кремнію.

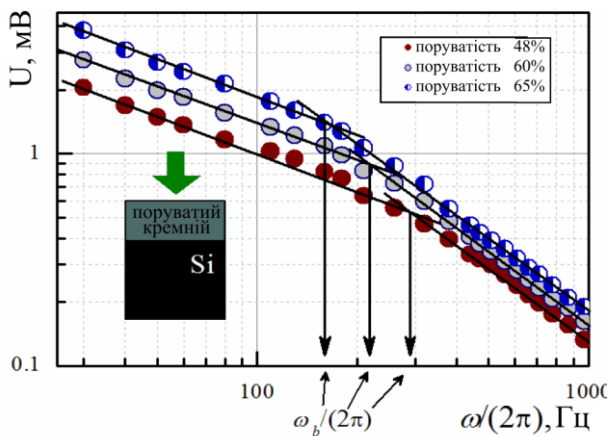


Рис.2.18 Амплітудно-частотна залежність експериментально отриманого фотоакустичного сигналу для двохшарової системи «**пороватий кремній-монокристалічна підкладка**» з різною поруватістю (48, 60 і 65%) поруватого шару.

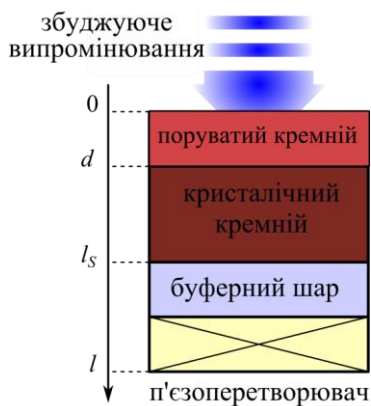
Серед переваг газомікрофонних методів дослідження матеріалів слід виділити безконтактність, та той факт, що для ефективного збудження сигналу достатньо нагріву зрака, що відповідає порядку одного градуса Цельсія. З іншого боку недоліком є відносно вузький частотний діапазон для проведення досліджень, і як результат певні обмеження на товщину та теплопровідність досліджуваного шару.

Збільшення частотного діапазону проведення вимірів можна досягти при використанні п'єзоелектричних методів дослідження. Крім того, застосування п'єзоелектричних методів дає можливість проводити вимірювання у вакуумі та при низьких температурах, більш висока чутливість, відносна проста практична реалізація, а також забезпечення вимірювань в широкому діапазоні частот. Прямі фотоакустичні методи з п'єзоелектричною реєстрацією дозволяють фіксувати акустичне збурення, що формується безпосередньо в досліджуваному зразку.

Вперше п'єзоелектричну фотоакустичну методику дослідження твердих тіл запропонували Джексоном та Амером [62], які представили математичну модель формування ФА сигналу. Пізніше, в роботі [63] було представлено спрощену математичну модель для формування п'єзоелектричного ФА сигналу, який передбачав можливість

застосування п'єзоелектричної техніки для дослідження різних видів матеріалів.

а)



б)

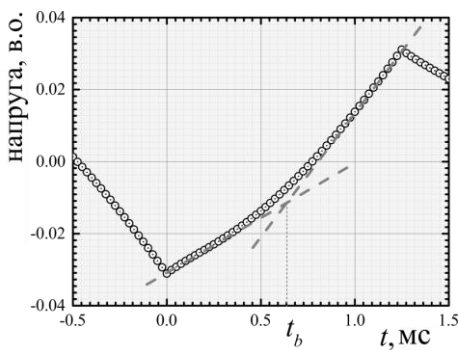


Рис.2.19 а) схематичне зображення дослідження шаруватої системи за допомогою п'єзоелектричної методики; б) типова форма фотоакустичного сигналу.

На рис. 2.19а схематичну систему для формування фотоакустичного сигналу при п'єзоелектричному методі реєстрації [64]. Типова форма експериментально отриманої осцилограми (перша половина періоду) для досліджуваної системи «**поруватий кремній – монокристалічна підкладка**» з частотою модуляції світла 400 Гц представлена на рис. 2.19б. Можна побачити зміну нахилу на кривій, який спостерігається на часі t_b . Така поведінка пов'язана з переходом теплового збурення з поруватого кремнію до підкладки та обумовлена істотною відмінністю пружних властивостей цих шарів. Зі значення t_b можна оцінити температуропровідність шару поруватого кремнію

$$a \sim d^2/t_b, \quad (2.26)$$

де d – товщина поруватого шару.

Відзначимо, що форма ФА сигналу у цій конфігурації чутлива також до рухомих рідин, що заповнюють пори поруватої матриці [65], а, отже, п'єзоелектрична методика досліджень матеріалів може бути успішно застосована для отримання інформації про перколяційні властивості поруватого кремнію, а також властивості рідин в невеликому об'ємі.

Список літератури

1. Korotcenkov G., Cho B.K. Silicon Porosification: State of the Art // *Crit Rev Solid State Mater Sci*. 2010. Vol. 35, № 3. P. 153–260.
2. Лабунів В. А., Бондаренко В. П. Б.В.Е. Пористий кремній в напівпровідниковій електроніці // *Зарубежна електронна техніка*. 1978. Vol. 15. P. 185.
3. Lehmann V., Gösele U. Porous silicon formation: A quantum wire effect // *Appl Phys Lett*. 1991. Vol. 58, № 8. P. 856.
4. H. F. et al. Formation and application of porous silicon // *Mater Sci Eng R*. 2002. Vol. 280. P. 1–49.
5. Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J. The structural and luminescence properties of porous silicon *Applied Physics Reviews The structural and luminescence properties of porous silicon* // *J Appl Phys*. 1997. Vol. 82, № 3. P. 909–965.
6. Б. Ш.В. Модифікація поверхні пористого кремнію та її вплив на оптичні властивості. 2007. 144 p.
7. Beale M.I.J. et al. Microstructure and formation mechanism of porous silicon // *Appl Phys Lett*. 1985. Vol. 46, № 1. P. 86.
8. Smith R.L., Collins S.D. Generalized model for the diffusion-limited aggregation and Eden models of cluster growth // *Phys Rev A. American Physical Society*, 1989. Vol. 39, № 10. P. 5409–5413.
9. Turner D.R. On the Mechanism of Chemically Etching Germanium and Silicon // *J Electrochem Soc*. 1960. Vol.

107, № 10. P. 810.

10. Bisi O. et al. Porous silicon : a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics // *Surf Sci Rep.* 2000. Vol. 38. P. 1–126.
11. Rumpf K. et al. Transition metals specifically electrodeposited into porous silicon // *Phys status solidi.* WILEY-VCH Verlag, 2009. Vol. 6, № 7. P. 1592–1595.
12. Zhang G.X. Porous Silicon Morphology and Formation Mechanisms // *Mod Asp Electrochem.* 2005. Vol. 39. P. 65–133.
13. Chuang S.-F., Collins S.D. and S.R.L. Preferential propagation of pores during the formation of porous silicon: A transmission electron microscopy study // *Appl Phys Lett.* American Institute of Physics, 1989. Vol. 55, № 7. P. 675–677.
14. Lehmann V., Stengl R., Luigart A. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon // *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol.* 2000. Vol. 69. P. 11–22.
15. Kim D.-A. et al. Structural and optical features of nanoporous silicon prepared by electrochemical anodic etching // *Appl Surf Sci.* 2004. Vol. 230, № 1–4. P. 125–130.
16. Barla K., Herino R. B.G. and P.J.C. Determination of lattice parameter and elastic properties of porous silicon by X-Ray diffraction // *J Cryst Growth.* 1984. Vol. 68. P. 727–732.
17. Nychyporuk T., Lysenko V., Barbier D. Fractal nature of porous silicon nanocrystallites // *Phys Rev B - Condens*

Matter Mater Phys. 2005. Vol. 71, № 11.

18. S. Shih, K. H. Jung, T. Y. Hsieh, J. Sarathy, J. C. Campbell and D.L.K. Photoluminescence and formation mechanism of chemically etched silicon // *Appl Phys Lett*. American Institute of Physics, 1992. Vol. 60, № 15. P. 1863–1865.
19. Vázsonyi É. et al. Porous silicon formation by stain etching // *Thin Solid Films*. 2001. Vol. 388, № 1–2. P. 295–302.
20. Saadoun M. et al. Vapour-etching-based porous silicon: a new approach // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 405, № 1–2. P. 29–34.
21. Kolasinski K.W. et al. In situ photoluminescence studies of photochemically grown porous silicon // *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol*. 2000. Vol. 69, № January. P. 157–160.
22. Li Z. et al. Macroporous silicon formation on low-resistivity p-type c-Si substrate by metal-catalyzed electrochemical etching // *Int J Electrochem Sci*. 2013. Vol. 8, № 1. P. 1163–1169.
23. Zhong X. et al. Unveiling the Formation Pathway of Single Crystalline Porous Silicon Nanowires // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2011. Vol. 3, № 2. P. 261–270.
24. Wagner R. S. E.W.C. Vapor- liquid- solid mechanism of single crystal growth // *Appl Phys Lett*. 1964. Vol. 4, № 5. P. 89–90.
25. Schmidt B.V. et al. Silicon Nanowires : A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties. 2009. P. 2681–2702.

26. Akhtar S. et al. Vapor–Liquid–Solid Growth of Small- and Uniform-Diameter Silicon Nanowires at Low Temperature from Si 2 H 6. 2008. Vol. 1. P. 3–5.
27. D. P. Yu, Z. G. Bai, Y. Ding, Q. L. Hang, H. Z. Zhang, J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, G. C. Xiong, H. T. Zhou and S.Q.F. Nanoscale silicon wires synthesized using simple physical evaporation // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 72, № April. P. 1–4.
28. Peng K., Wang X., Lee S.-T. Silicon nanowire array photoelectrochemical solar cells // Appl Phys Lett. 2008. Vol. 92, № 16. P. 163103.
29. Sivakov V. et al. Realization of Vertical and Zigzag Single Crystalline Silicon Nanowire Architectures. 2010. № 111. P. 3798–3803.
30. Георгобиани В.А. et al. Структурные и фотолюминесцентные свойства нанонитей , формируемых металл-стимулированным химическим травлением монокристаллического кремния различной степени легирования. 2015. P. 1050–1055.
31. Hochbaum A.I. et al. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. // Nature. 2008. Vol. 451, № 7175. P. 163–167.
32. Sivakov, Vladimir; Christiansen S. Novel Discovery of Silicon // J Nanoelectron Optoelectron. 2012. Vol. 7, № 6. P. 583–590.
33. Knab J.R. et al. Ultrafast carrier dynamics and optical properties of nanoporous silicon at terahertz frequencies // Opt Mater Express. 2014. Vol. 4, № 2. P. 300.
34. Manificier J.C., Gasiot J., Fillard J.P. A simple method for

the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film // *J Phys E Sci Instrum.* 1976. Vol. 9. P. 1002–1004.

35. Kordás K. et al. Optical properties of porous silicon. // *Opt Mater (Amst).* 2004. Vol. 25, № 3. P. 257–260.
36. Lettieri S. et al. Measurements of the nonlinear refractive index of free-standing porous silicon layers at different wavelengths // *Philos Mag Part B.* 2001. Vol. 81, № 2. P. 133–139.
37. Mathews S.J. et al. Large third-order optical nonlinearity and optical limiting in symmetric and unsymmetrical phthalocyanines studied using Z-scan // *Opt Commun.* 2007. Vol. 280, № 1. P. 206–212.
38. Leigh Canham. *Properties of Porous Silicon.* 1997. 414 p.
39. Sivakov V.A. et al. Roughness of silicon nanowire sidewalls and room temperature photoluminescence // *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys.* 2010. Vol. 82, № 12. P. 1–6.
40. Voigt F. et al. Photoluminescence of samples produced by electroless wet chemical etching: Between silicon nanowires and porous structures // *Phys status solidi.* WILEY-VCH Verlag, 2011. Vol. 208, № 4. P. 893–899.
41. Zhang C. et al. Enhanced photoluminescence from porous silicon nanowire arrays // *Nanoscale Res Lett.* 2013. Vol. 8, № 1. P. 277.
42. Leontis I., Othonos A., Nassiopoulou A.G. Structure, morphology, and photoluminescence of porous Si nanowires: effect of different chemical treatments // *Nanoscale Res Lett.* 2013. Vol. 8, № 1. P. 383.

43. Diligenti A. et al. Current transport in free-standing porous silicon // *Appl.Phys.Lett.* 1996. Vol. 68, № 5. P. 687.
44. J. Mares, J. Kristofik E.H. Influence of humidity on transport // *Thin Solid Films.* 1995. Vol. 255. P. 272–275.
45. Nassiopoulou A.G., Kaltsas G. Porous silicon as an effective material for thermal isolation on bulk crystalline silicon // *Phys Status Solidi Appl Res.* 2000. Vol. 182, № 1. P. 307–311.
46. Zharkii S., Karabutov A., Pelivanov I. Laser ultrasonic study of porous silicon layers // *Semiconductors.* 2003. Vol. 37, № 4. P. 485–489.
47. W.C.Oliver G.M.P. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology // *J Mater Res.* 2004. Vol. 19, № 1. P. 3–20.
48. W.C.Oliver G.M.P. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *J Mater Res.* 1992. Vol. 7, № 6. P. 1564–1583.
49. W. Theiss. Porous Silicon Science and Technology // *IR spectroscopy of porous silicon.* 1995. P. 189–205.
50. Cahill D.G. Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: The 3 ω method // *Rev Sci Instrum.* 1990. Vol. 61, № 2. P. 802–808.
51. Stranz A., Waag A., Peiner E. Thermal characterization of vertical silicon nanowires // *J Mater Res. Cambridge University Press,* 2011. Vol. 26, № 15. P. 1958–1962.
52. Singhal D. et al. Forest of Silicon Nanowires for Thermoelectrics // *Adv Mater J Electron Mater.* 2006. Vol.

- 18, № 427. P. 864–869.
53. Gesele G. et al. Temperature-dependent thermal conductivity of porous silicon // *J Phys D Appl Phys*. 1997. Vol. 30, № 21. P. 2911–2916.
 54. Carslaw H.S., Jaeger J.C. *Conduction of Heat in Solids*. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1959. 510 p.
 55. Feng B. et al. Simultaneous measurements of the specific heat and thermal conductivity of suspended thin samples by transient electrothermal method. // *Rev Sci Instrum*. 2009. Vol. 80, № 6. P. 64901.
 56. Perichon S. et al. Technology and micro-Raman characterization of thick meso-porous silicon layers for thermal effect microsystems // *Sensors Actuators A Phys*. 2000. Vol. 85. P. 335–339.
 57. Balandin A.A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene // *Nano Lett. American Chemical Society*, 2008. Vol. 8, № 3. P. 902–907.
 58. Doerk G.S., Carraro C., Maboudian R. Temperature dependence of Raman spectra for individual silicon nanowires // *Phys Rev B. American Physical Society*, 2009. Vol. 80, № 7. P. 73306.
 59. Stoib B. et al. Thermal conductivity of mesoporous films measured by Raman spectroscopy // *Appl Phys Lett*. 2014. Vol. 104, № 16. P. 1–5.
 60. Newby P.J. et al. Amorphization and reduction of thermal conductivity in porous silicon by irradiation with swift heavy ions // *J Appl Phys*. 2013. Vol. 114, № 1. P. 14903.
 61. Rosencwaig A., Gersho A. Theory of the photoacoustic effect with solids // *J Appl Phys. city*, 1976. Vol. 47, № 1.

P. 64–69.

62. Jackson W., Amer N.M. Piezoelectric photoacoustic detection: Theory and experiment // J Appl Phys. city, 1980. Vol. 51, № 6. P. 3343–3353.
63. Blonskij I. V., Tkhoryk V.A., Shendeleva M.L. Thermal diffusivity of solids determination by photoacoustic piezoelectric technique // J Appl Phys. 1996. Vol. 79, № 7. P. 3512–3516.
64. Alekseev S. et al. Photoacoustic thermal conductivity determination of layered structures PS-Si: piezoelectric detection // J Phys Conf Ser. 2011. Vol. 278. P. 12003.
65. Andrusenko D. et al. Photoacoustic effects in nanocomposite structure “porous silicon-liquid”. // Nanoscale Res Lett. 2012. Vol. 7, № 1. P. 411.