

Рогожина Галина Андреевна

**Экспериментальные методы изготовления и исследования диодных
структур на базе нанокристаллического пористого кремния**

01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Самара – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» на кафедре физики твердого тела и неравновесных систем.

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент Латухина Наталья Виленовна.

Официальные оппоненты:

Амосов Александр Петрович, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», кафедра «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», заведующий кафедрой;

Седловец Дарья Михайловна, кандидат физико-математических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, экспериментально-технологическая лаборатория, научный сотрудник.

Ведущая организация:

федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, г. Самара.

Защита состоится 17 декабря 2019 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 212.215.01, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», по адресу: 443086, г. Самара, Московское шоссе, 34.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»: https://ssau.ru/resources/dis_protection/rogzhina.

Автореферат разослан

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.215.01

Колпаков В. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования определяется тем, что применение нанокристаллических материалов в различных отраслях электроники позволяет не только значительно улучшить характеристики существующих приборов и устройств, но и создавать принципиально новые, с новыми функциональными возможностями (J. Salonen, E. Mäkilä, *Adv. Mater*, 2018). Это связано с особыми электронными свойствами нанокристаллических материалов, обусловленных квантово-размерными эффектами. Одним из перспективных нанокристаллических материалов может служить пористый кремний, т.к. стенки пор представляют собой неупорядоченную или упорядоченную в некоторых случаях систему квантово-размерных образований – нанокристаллов (Гусев О.Б. и др., 2013). От других наноматериалов пористый кремний выгодно отличается относительно простой технологией изготовления (Трегулов В.В., 2011) и широчайшим спектром электрических и оптических свойств (Torres Costa and Martin-Palma, 2010; Golovan and Timoshenko, 2013; Pacholski, 2013). Интерес к пористому кремнию как к материалу оптоэлектроники связан в первую очередь с большой площадью его поверхности и наличием наноразмерных кристаллов в его порах, что делает его перспективным для использования как в фоточувствительных, так и в люминесцентных структурах (G. Conebeer et al., 2006; S.A. Sokolov et al., 2014.). Однако, практическому использованию пористого кремния препятствует ряд обстоятельств. В первую очередь широкое применение пористого кремния в электронных устройствах сдерживается из-за сложности в управлении свойствами получаемого пористого слоя, особенно в возможности получить низкоомный материал (Forsh et al, 2005, 2006). Проблемой является также создание на основе пористого кремния диодных структур, составляющих основу большинства электронных приборов. По своим электрическим свойствам пористый кремний при высокой пористости может быть практически диэлектриком, при этом достичь высокой степени легирования материала сложно (Лозовский В.Н. и др., 2015). Это связано с фундаментальными свойствами нанокристаллического состояния вещества, в котором наличие примесей термодинамически невыгодно. Свободная поверхность наночастицы является стоком бесконечной емкости для точечных и линейных кристаллических дефектов. При малых размерах частиц этот эффект заметно возрастает, что может приводить к выходу большинства структурных дефектов на поверхность и очистке материала наночастицы от дефектов структуры и химических примесей. (Шик А.Я. и др., 2001).

Чтобы сделать процесс создания пористого кремния хорошо воспроизводимым, в качестве исходной можно использовать поверхность с заранее заданными центрами порообразования (L. Oakes et al., 2013), или поверхность с выраженным микрорельефом, например, текстурированную, представляющую собой поверхность, заполненную правильными четырехгранными пирамидами, на которой порообразование происходит главным образом на стыках пирамид. При этом, если использовать структуры с уже сформированным p-n-переходом, на вершинах пирамид и в их объеме сохраняется исходный тип и уровень легирования, так что образовавшаяся структура представляет собой матрицу микродиодов на общей монокристаллической подложке. Метод электролитического травления для создания подобных структур обладает рядом преимуществ по сравнению с остальными методами: при помощи вариации состава электролита, плотности тока анодирования от (10 – 50) мА/см² и времени анодирования 5-40 минут, создаются слои ПК от (0,01 – 30) мкм с возможностью формирования всех основных морфологических типов

структур от нано- до макропористых. Созданная нами электролитическая ячейка позволяет работать с образцами различных размеров и конфигураций.

Цель диссертационной работы: разработка методов изготовления диодных структур на основе нанокристаллического пористого кремния, со стабильными, воспроизводимыми характеристиками, пригодных по своим параметрам для создания новых приборов.

Основные задачи:

1. Исследовать методами численного и натурного экспериментов процесс порообразования, возникающий при электролитическом травлении кремниевых структур с микрорельефом, для определения основных управляющих параметров процесса.

2. Разработать метод получения диодных структур с рабочим слоем из пористого нанокристаллического кремния со стабильными воспроизводимыми характеристиками, допускающими приборную реализацию.

3. Разработать методы исследования и исследовать электрические и оптические свойства диодных структур с рабочим слоем из пористого нанокристаллического кремния.

Научная новизна:

1. На основе проведенных исследований физико-химических процессов, проходящих во время электролитического травления при образовании пор на поверхностях с микрорельефом, впервые показано, что основным фактором, определяющим локацию, концентрацию и геометрию пор является распределение напряженности электрического поля вблизи микрорельефа. Полученные данные позволяют управлять параметрами создаваемых диодных структур.

2. Разработан метод, основанный на электролитическом травлении кремниевых пластин с текстурированной поверхностью и заранее созданным р-п переходом, позволяющий получать диодные структуры на базе пористого кремния со стабильными воспроизводимыми характеристиками, допускающими приборную реализацию.

3. Впервые исследованы электрические и оптические характеристики изготовленных по разработанному методу диодных структур с рабочим слоем из пористого кремния. Показано, что по своим параметрам такие структуры превосходят классические планарные кремниевые диодные структуры: фоточувствительность и квантовая эффективность образцов с рабочим слоем из пористого кремния превышает эти характеристики в 8-10 раз и расширена в спектральную область (200 – 400) нм, где классические структуры проявляют минимальную фоточувствительность. Показано, что допированные эрбием образцы с рабочим слоем из пористого кремния проявляют устойчивую, интенсивную люминесценцию с пиком на 1,5 мкм при комнатной температуре, при этом электрические характеристики структуры допускают возбуждение люминесценции электрическим током.

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод управления характеристиками получаемых диодных структур (толщина пористого слоя, пористость, распределение пор, удельное сопротивление) через технологические параметры (геометрия анода, плотность анодного тока, время травления), основанный на разработанной модели порообразования на поверхностях кремниевых пластин с микрорельефом при электролитическом травлении.

2. Метод получения диодных структур с рабочим слоем из пористого нанокристаллического кремния с низким удельным сопротивлением (1,8-10,0) Ом·см,

воспроизводимыми стабильными фотоэлектрическими параметрами (сохранение значений параметров после 2-х лет пребывания в открытом космосе), включающий в себя электролитическое травление кремниевых монокристаллических подложек с микрорельефом и заранее созданным р-п-переходом, металлизацию и создание стабилизирующих покрытий.

3. Результаты экспериментальных исследований электрических и оптических характеристик, изготовленных диодных структур с рабочим слоем из пористого нанокристаллического кремния, созданных по разработанному методу.

Достоверность полученных результатов обеспечивается взаимодополняющими экспериментальными методами исследования, воспроизводимостью экспериментальных результатов, использованием общепринятого математического аппарата физики полупроводников, а также взаимным согласованием результатов численного и натурального экспериментов.

Практическая значимость

Разработаны экспериментальные методы изготовления диодных структур с рабочим слоем из пористого нанокристаллического кремния, обладающими высокими электрическими и оптическими параметрами: четко выраженной фотолюминесценцией, повышенной фоточувствительностью в коротковолновой части спектра (450-550) нм, высокой квантовой эффективностью (70-85) % во всем спектральном диапазоне (300-1000) нм, низким удельным сопротивлением (2-10) Ом·см и коэффициентом отражения до 0,2% в диапазоне (200-1000) нм. Это делает их перспективными для использования в качестве основы фотоэлектрических и люминесцентных устройств: ФЭП, СИД, искусственная сетчатка. Полученные результаты использовались при создании экспериментальных панелей солнечных элементов для МКА «Аист-2Д», предназначенного для дистанционного зондирования Земли и научных экспериментов, в рамках проекта «Создание высокотехнологичного производства МКА наблюдения с использованием гиперспектральной аппаратуры в интересах социально-экономического развития России и международного сотрудничества», реализуемого по постановлению Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. №218.

Апробация результатов работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: IV Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО - ИМЕТ РАН» (г. Москва, 2011); Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics (г. Самара, 2011); Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области физических наук (г. Томск, 2011); II International Conference on Modern Problems in Physics of Surface and Nanostructures (г. Ярославль, 2012); IX Международной конференции и VIII школе молодых ученых «Кремний 2012» (г. Санкт-Петербург, 2012); XII международная научной школе-конференции «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (г. Саранск, 2013); V Всероссийской конференции по наноматериалам «Нано-2013» (г. Звенигород, 2013); X Конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний - 2014» (г. Иркутск, 2014); Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (г. Минск, 2016); XIV Всероссийском молодежном Самарском конкурсе-конференции научных работ по оптике и лазерной физике (г. Самара, 2016); XV Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и

волоконной оптики: физические свойства и применение» (г. Саранск, 2016); XI конференции и X школы молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний-2016» (г. Новосибирск, 2016); XX Международном симпозиуме «Нанозфизика и нанозлектроника» (г. Нижний Новгород, 2016); XII Международной конференции «КРЕМНИЙ-2018» (г. Черногоровка, 2018); VIII Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (г. Минск, 2018); Proceedings of International Conference on Advanced Materials (г. Самара, 2019); Всероссийской конференции по актуальным проблемам полупроводниковой фотозлектроники (с участием иностранных ученых) «Фотоника 2019» (г. Новосибирск, 2019).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 26 печатных работ, в том числе 7 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 19 публикаций в трудах Международных и Всероссийских конференций.

Связь с государственными программами и НИР

Работы по теме диссертации выполнялись в соответствии с планами фундаментальных научно-исследовательских работ по грантам и программам: государственное задание Минобрнауки РФ 3.1158.2017/4.6, грант РФФИ 16-48-630688, грант Программы повышения конкурентоспособности федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет)» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 гг. по Соглашению от 01.11.2015 года №С-1/14-2015.

Личный вклад автора

Все изложенные в диссертации результаты исследований получены автором лично, либо при его участии. Из работ в соавторстве на защиту выносятся результаты, в получении которых автор принимал непосредственное участие.

Структура и объем диссертации

Диссертация включает введение, 4 главы, заключение, содержащее основные результаты и выводы, список литературы из 129 наименований. Диссертация изложена на 122 страницах, содержит 62 рисунка и 10 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы основные цели и задачи исследований и научные положения, выносимые на защиту, обоснованы научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен аналитический обзор современных методов получения и исследования пористых кремниевых структур, рассмотрены уникальные свойства данных структур. Рассмотрены принципы определения оптимальных условий получения пористых структур с заданной морфологией. Проанализированы публикации, отражающие область применения систем, содержащих слои пористого кремния, как нанокристаллического материала для фотозлектрических преобразователей (ФЭП), светодиодов (СИД) и биомедицинского приложения. Проводится обзор существующих физико-химических и математических моделей электролитического порообразования, выделяются факторы, оказывающие значительное влияние на процесс формирования пористого слоя в кремниевых

структурах. К таким факторам относится концентрация плавиковой кислоты (HF) в растворе электролита и pH травителя, степень легирования и кристаллографическая ориентация исходного образца, плотность тока в электролитической ячейке, освещенность анодируемой поверхности и перемешивание электролита. Выделяются основные модели порообразования: модель, в которой контакт «электролит – кремний» описывается как барьер Шоттки; диффузионная модель, модель на основе законов электростатики, физико-математическая модель на основе метода молекулярной динамики, компьютерная модель на основе вероятностных клеточных автоматов. Существующие модели порообразования детально описывают различные аспекты этого процесса и дают возможность прогнозировать основные свойства изготавливаемого материала в зависимости от применяемой технологии. Однако, не существует единой модели, которая могла бы учесть все факторы, влияющие на процесс порообразования. Следует также отметить, что механизм порообразования на поверхности с микрорельефом детально не изучен и существующие модели его не описывают.

Во второй главе представлены исходные характеристики и параметры исследуемых кремниевых структур. Описаны методы получения структур пористого кремния для различных типов исходных подложек: полированная, шлифованная, текстурированная. Пористый слой формировался в процессе электрохимического травления в водно-спиртовых фторсодержащих растворах в ячейках вертикального и горизонтального типа в гальваностатическом режиме при плотности тока (10 – 50) мА/см² и времени анодирования (5 – 40) минут, при диапазоне напряжений, подаваемых на электрод (10 – 40) В. Для стабилизации параметров и расширения спектральной фоточувствительности диодных структур в коротковолновую часть спектра ~ 450 нм, описана технология создания гетероструктур SiC/porSi, заключающаяся в частичной карбидизации пористого кремния в процессе самоорганизующейся эндотаксии.

Для создания люминесцентных структур использовалась технология легирования пористого слоя эрбием. Для этого кремниевые подложки с пористым слоем выдерживались несколько часов в водном растворе азотнокислого эрбия, а затем подвергались диффузионному отжигу в открытой печи. Создание контактов производилось на установке вакуумного напыления УВН-2М-2 методом термического испарения (остаточное давление $4 \cdot 10^{-4}$ Па) химически чистого алюминия с последующим отжигом при температуре 530 °С в течение 20 минут. Контакты на рабочей поверхности выполнены с использованием свободной маски, в форме дискретных кругов различной площади: 2.54, 5.31 и 12.56 мм². Толщина контактного слоя составляла величину порядка 0,3 мкм.

В третьей главе представлены методы исследования морфологии поверхности, структуры, состава, электрофизических и оптических характеристик образцов.

Для определения толщины пористого слоя проводился анализ микрофотографий, полученных с помощью оптического микроскопа, (рисунок 1).

Была проведена оценка зависимости толщины пористого слоя от параметров электролитического травления процесса. Анализ экспериментальных данных показывает, что для времени травления до 30 минут при плотностях тока менее 30 мА/см² эта зависимость близка к линейной. При больших плотностях тока и больших временах травления линейность нарушается. Для определения степени пористости структур применялся гравиметрический метод, использующий полученные ранее значения толщины пористого слоя. Для всех образцов пористого кремния прослеживается явная зависимость пористости от времени травления.

В частности, показано, что при увеличении времени травления от 5 до 15 минут пористость слоя уменьшается. Это объясняется тем, что поры растут вглубь, постепенно уменьшаясь в диаметре. Наибольшую воспроизводимость показали образцы пористого кремния, изготовленные на шлифованной поверхности в горизонтальной ячейке.

Изучение поверхностей образцов пористого кремния проводилось методами растровой электронной микроскопии. Изображение поверхности пористого кремния, сформированного на текстурированной пластине (рисунок 2), показывает, что на таком микрорельефе пористый слой образуется локально, преимущественно в углублениях, на стыках пирамид (области темного контраста), в то время как вершины пирамид почти не подвержены травлению. Это объясняется тем, что при электролитическом травлении напряженность электрического поля в углублениях микрорельефа максимальна, что обеспечивает условия для порообразования.

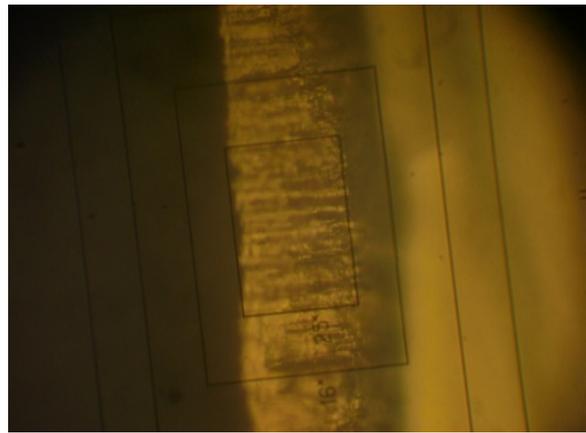


Рисунок 1 - Микрофотографии поперечных зеркальных сколов образцов структур с пористым слоем с ориентацией поверхности по кристаллографической плоскости (100)

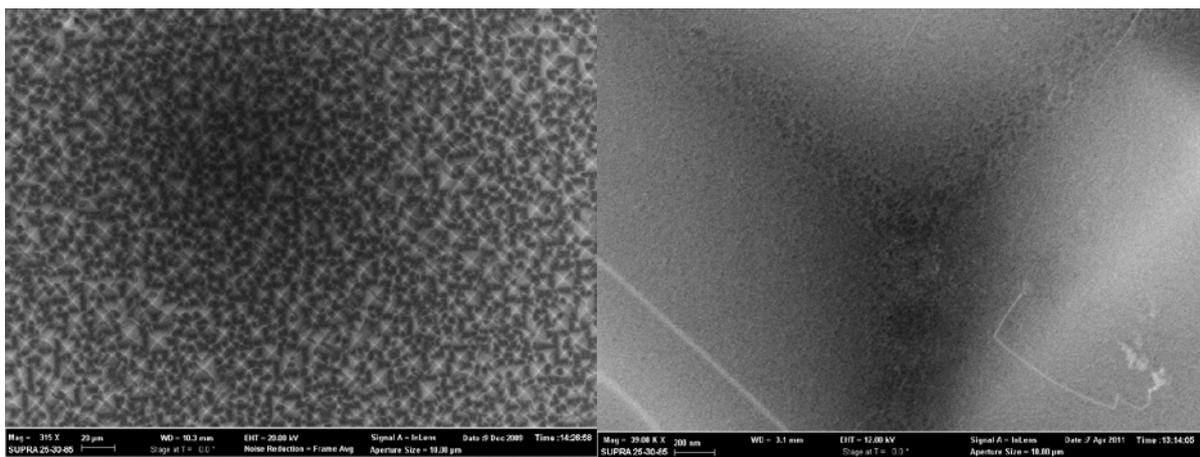


Рисунок 2 - РЭМ-изображение пористого слоя, сформированного на текстурированной поверхности, область стыка пирамид

Анализ РЭМ-изображений поперечных сколов тех же образцов (рисунок 3) показывает, что поры имеют кораллообразную или древовидную структуру, их диаметр существенно меньше 100 нм. Похожая картина наблюдается и для пористого слоя, сформированного на шлифованной поверхности. Пористый слой повторяет профиль микрорельефа, сохраняя постоянную толщину на протяжении всего скола.

Данные ИК-спектроскопии пластин пористого кремния в области частот (550 – 4000) см^{-1} были зарегистрированы с помощью Фурье-спектрометра PerkinElmer «Spectrum» и приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения).

В видимой области их регистрировали с помощью фотометра Specol 1300.

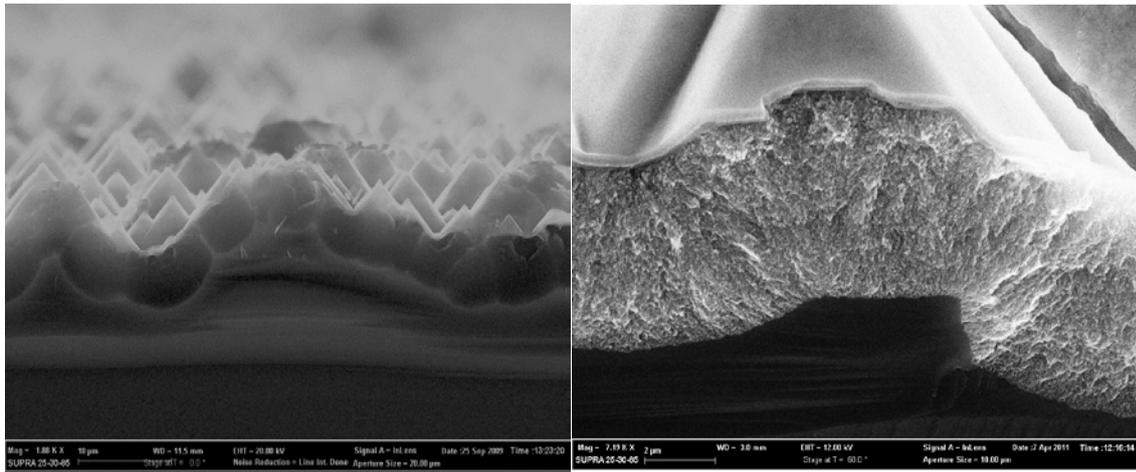


Рисунок 3 - РЭМ-изображения поперечных сколов образца пористого кремния, сформированного на текстурированной поверхности: профиль пористого слоя

При использовании этих методов глубина исследований пористого слоя на волновых числах до 2000 см^{-1} составляет $1,5 \text{ мкм}$, а на волновых числах ($2000 - 4000$) см^{-1} - до 10 мкм , то есть получаемая информация относится к химическим связям в объеме пористого слоя. Результаты исследования показывают наличие характерных для этого материала полос и пиков поглощения, соответствующих связям Si-H (660 см^{-1} и 912 см^{-1}), Si – O – Si (1050 см^{-1}), O-H (3316 см^{-1}). Интенсивность последней полосы невелика, что свидетельствует о слабом окислении пористого кремния.

Для возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) использовался импульсный N_2 -лазер. Спектры ФЛ регистрировались автоматизированным спектрометром, дополненным InGaAs-фотодиодом. Наличие на полученном спектре ФЛ пористого слоя, сформированного на полированной поверхности двух областей люминесценции свидетельствует о заметном вкладе и нанокристаллического ($650 - 750$) нм и поверхностного механизма (450 нм) рекомбинации, при этом интенсивность люминесценции, связанной с экситонной рекомбинацией в нанокристаллах существенно выше «поверхностной». Для образцов пористого кремния, сформированного на шлифованной поверхности, ситуация обратная: интенсивность «поверхностной» рекомбинации (450 нм) вдвое выше «нанокристаллической», а на спектре ФЛ пористого кремния, сформированного на текстурированной поверхности, полоса на ($650-750$) нм совсем отсутствует. Это объясняется тем, что на поверхностях с микрорельефом свободная площадь образующегося пористого слоя существенно больше, чем на гладкой полированной, поэтому поверхностная рекомбинация здесь играет определяющую роль. Следовательно, возникает необходимость поиска пассивирующего покрытия для пористого слоя в приборных структурах.

Исследование электропроводности изготовленных структур проводилось электрофизическими методами, включающими в себя контактные зондовые методы и бесконтактный СВЧ-метод. Для осуществления контактных измерений использовался четырехзондовый метод (установка ВИК-УЭС-А), позволяющий определить величину удельного сопротивления в направлении, параллельном плоскости поверхности кремниевой пластины, и метод встречных зондов, позволяющий определить ту же величину в направлении, перпендикулярном плоскости поверхности образца. Одновременно проводилось измерение УЭС тех же образцов бесконтактным СВЧ - методом, который заключался в поглощении СВЧ сигнала свободными носителями заряда.

Исследования показывают наличие анизотропии электропроводности пластин с пористым нанокристаллическим кремнием. Среднее УЭС образца с пористым слоем на текстурированной поверхности по результатам измерений четырехзондовым методом более чем на 3 порядка превышает среднее значение УЭС, полученное методом встречных зондов, в то время как для контрольного образца, на котором поры не создавались, это величины одного порядка. Это свидетельствует о том, что структура с пористым слоем на текстурированной поверхности представляет собой матрицу микронных столбиков с УЭС, порядка сопротивления подложки, разделенных высокоомными областями пористого кремния.

Изучение распределения УЭС по поверхности образцов с микрорельефом (текстурированных и шлифованных) показало, что они изначально достаточно неоднородны. Распределение УЭС пористого кремния по площади поверхности зависит от микрорельефа исходной поверхности и времени электролитического травления. Максимальный разброс составляет около 50% от среднего значения. После формирования пористого слоя среднее значение УЭС увеличивается на (40-60) % от исходного, а разброс значений по площади уменьшается, то есть однородность повышается. Сравнение карт распределения УЭС, полученных по результатам измерения контактным четырехзондовым методом и диаграмм распределения УЭС вдоль диагонали образцов, полученных бесконтактным методом, показывает хорошее согласие между значениями УЭС как по их величине, так и по разбросу величин и по их пространственному распределению.

Для исследования фотоэлектрических характеристик были изготовлены структуры с р-п переходом внутри пористого слоя. Структуры формировались на монокристаллических подложках кремния р - типа проводимости с текстурированной или шлифованной поверхностью. Формирование р-п перехода происходило по двум методикам: в первой проводилось диффузионное легирование пористого слоя фосфором («диффузия после порообразования»), во второй пористый слой формировался на пластине с заранее созданным р-п-переходом со стороны п-типа («порообразование после диффузии»). С этой же стороны создавалось покрытие из карбида кремния или фторида диспрозия.

Исследование фотоэлектрических свойств образцов включало в себя измерения люкс-амперных характеристик (ЛАХ), спектральных зависимостей фототока (рисунки 4,5) и квантовой эффективности (рисунок 6), оптические измерения заключались в измерении спектральных характеристик коэффициентов отражения (рисунок 7) и фотолюминесценции (рисунок 8). Было показано, что структуры с пористым слоем,

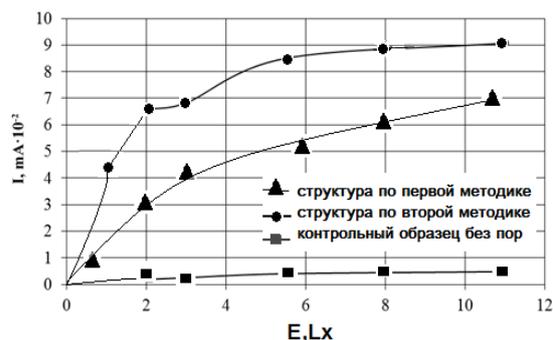


Рисунок 4 – Люкс-амперные характеристики фоточувствительных структур различного типа

образованным на текстурированной поверхности, обладают более высокими фотоэлектрическими характеристиками, чем структуры без пористого слоя. Фототок и квантовая эффективность для пористых образцов в 10 – 12 раз выше, чем для образцов без пор во всем видимом спектральном диапазоне. При этом структуры, изготовленные по технологии «порообразование после диффузии», показывают заметно более высокие параметры.

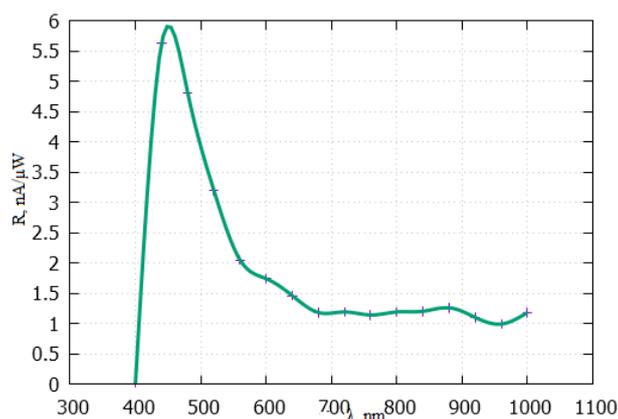


Рисунок 5 - Спектральная характеристика фоточувствительности гетероструктуры n-SiC – p-por-Si

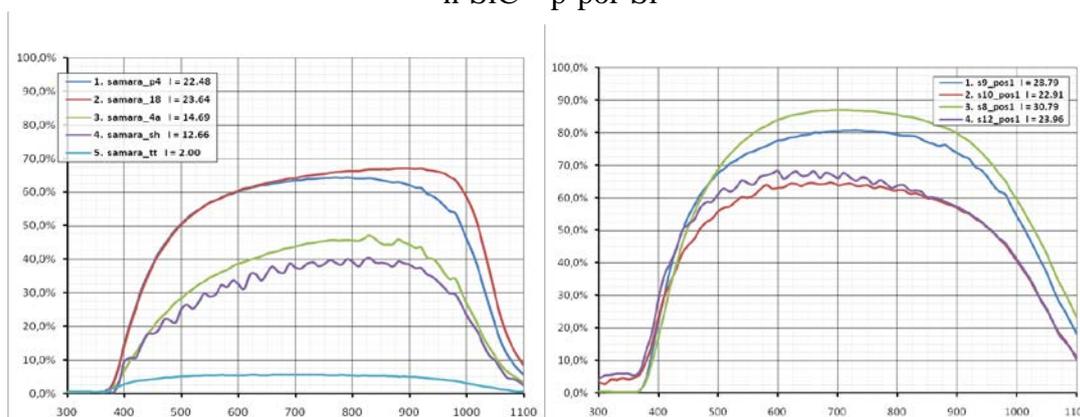


Рисунок 6 - Спектральные характеристики квантовой эффективности структур различного типа: p4 и 18 – полированная поверхность с пористым слоем; 4a - шлифованная поверхность с пористым слоем, для всех – методика «порообразование до диффузии»; sh - шлифованная поверхность без пористого слоя; tt –текстурированная без пористого слоя, б) Квантовая эффективность для текстурированных образцов с порообразованием до (красная и фиолетовая кривые) и после диффузии (зеленая и голубая кривые)

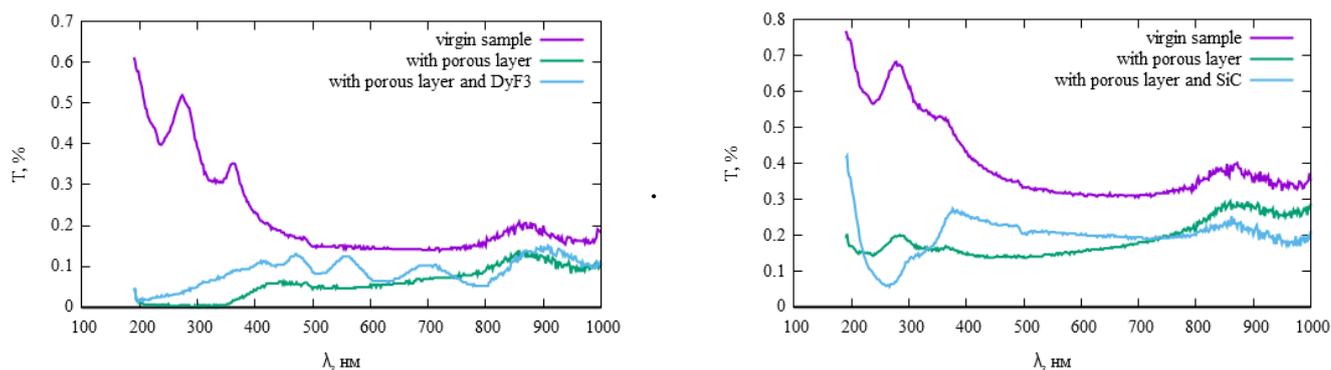


Рисунок 7 – а) Спектральные зависимости коэффициента отражения для образцов с пористым слоем, сформированным на текстурированной поверхности, б) спектральная зависимость коэффициента отражения карбидизированного образца пористого кремния

Спектральная зависимость фоточувствительности образца с карбидизированным пористым слоем (гетероструктура n-SiC – p-por-Si) показывает заметное повышение в коротковолновой части (рисунок 5), что связано с генерацией фотоносителей при поглощении света в широкозонном слое карбида кремния.

Спектральные зависимости коэффициентов отражения исследовались на спектрофотометре SHIMADZU UV-2450PC в диапазоне длин волн (0.19 – 0.92) мкм. Анализ спектров показал, что создание пористого слоя приводит к значительному снижению коэффициента отражения текстурированной поверхности, особенно заметному в коротковолновой части спектра (250 – 400) нм (рисунок 7).

Это может объяснять повышенную фоточувствительность таких карбидизированных образцов в коротковолновой части спектра.

На рисунке 8 приведены спектры фотолюминесценции набора образцов, вырезанных из одной пластины, на которой была сформирована люминесцентная структура por-Si:Er . Наиболее интенсивная фотолюминесценция с максимумом на длине волны 1,55 мкм (кривая 4B), соответствующим излучению иона Er^{3+} , была зафиксирована на образце с наибольшей толщиной пористого слоя. Вне пористого слоя люминесценция практически отсутствует (кривая 5A). Это показывает, что в пористом слое формируются благоприятные условия для возбуждения люминесценции ионов эрбия. Невысокое электрическое сопротивление таких структур, позволяет использовать их в качестве основы для ИК-светодиода со спектральным максимумом на 1,5 мкм.

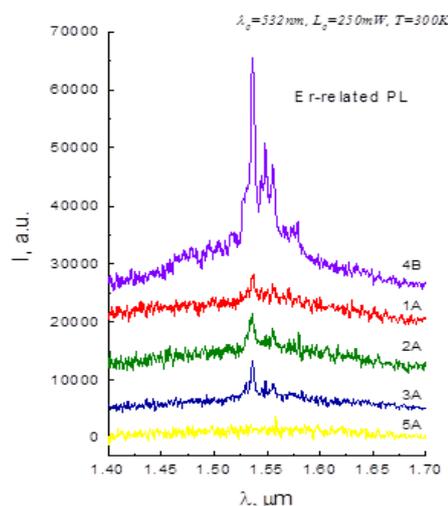


Рисунок 8 - Спектральная зависимость фотолюминесценции различных образцов, вырезанных из структуры porSi:Er

В четвертой главе описывается разработанная модель распределения поля в электролите на границе раздела кремний-электролит с учетом исходной поверхности пластин с микрорельефом, включающая в себя основные приближения диффузионной, электростатической моделей и модели барьера Шоттки.

Численный эксперимент, в котором проводилось компьютерное моделирование поля проводилось с помощью программного пакета COMSOL Multiphysics. Результаты расчета представлялись в виде карт векторного поля плотности тока в плоскости, перпендикулярной поверхности пластин. Поскольку напряженность электрического поля и плотность тока связаны соотношениями $\vec{j}_l = -\delta_l \nabla \phi_l$ и $\vec{j}_s = -\delta_s \nabla \phi_s$, построенные карты векторного поля плотности тока будут идентичны картам распределения поля в электролите (рисунок 9).

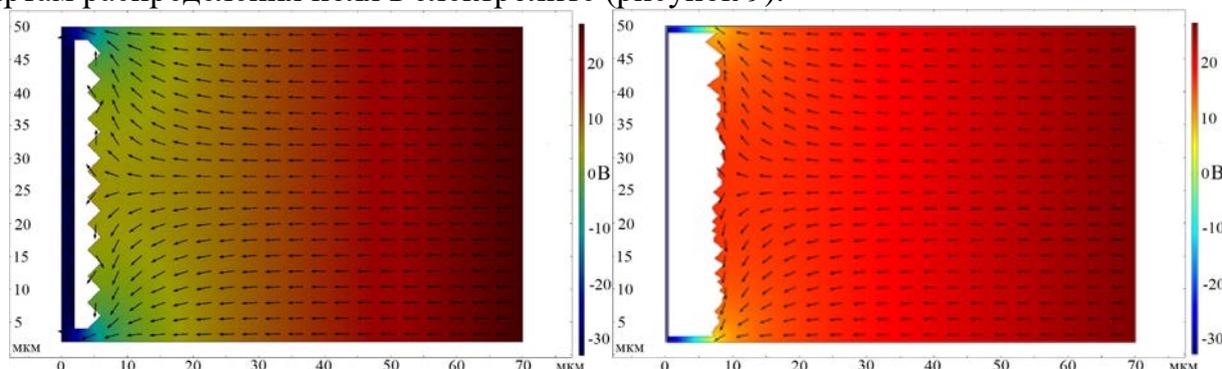


Рисунок 9 – а) Распределение напряженности поля (стрелки) и потенциала (цвет) в электролите при травлении образца с текстурированной поверхностью, б) распределение плотности тока (стрелки) и потенциала (цвет) в электролите при травлении образца со шлифованной поверхностью.

Результаты моделирования были сопоставлены с экспериментальными картами распределения удельного электрического сопротивления и показано их согласие. Картины распределения УЭС по поверхности пластины соответствуют картине распределения электрического поля в электролите, что является критерием достоверности результатов моделирования.

В заключении перечислены основные результаты, полученные при выполнении диссертационной работы:

1. Изучен механизм порообразования при электролитическом травлении поверхностей с микрорельефом, состоящий в локальном образовании пор в углублениях микрорельефа, где напряженность перпендикулярной составляющей поля максимальна.

2. Разработан метод управления характеристиками получаемых диодных структур (толщина пористого слоя, пористость, распределение пор, удельное сопротивление) через технологические параметры (геометрия анода, плотность анодного тока, время травления), основанный на разработанной модели порообразования на поверхностях кремниевых пластин с микрорельефом при электролитическом травлении.

3. Разработан метод получения диодных структур с рабочим слоем из пористого нанокристаллического кремния со стабильными воспроизводимыми характеристиками, включающий электролитическое травление кремниевых монокристаллических подложек с микрорельефом и заранее созданным р-п-переходом, металлизацию и создание стабилизирующих покрытий.

4. Разработаны методы экспериментального исследования свойств слоев пористого нанокристаллического кремния и диодных структур на его основе.

5. Показано, что созданные по разработанной методике структуры по своим характеристикам превосходят классические планарные кремниевые диодные структуры. Фоточувствительность структур с рабочим слоем из пористого кремния расширена в спектральную область (200 – 400) нм, где классические планарные кремниевые диодные структуры проявляют минимальную фоточувствительность. Фототок и квантовая эффективность для пористых образцов в 10 – 12 раз выше, чем для образцов без пор во всем видимом спектральном диапазоне. Учитывая биосовместимость и биорезистивность пористого кремния, фотодиодную матрицу такого типа можно использовать, как основу искусственной сетчатки глаза. Плотность микро-фотодиодов в матрице на основе структуры с рабочим слоем из пористого кремния порядка 10^4 мм^{-2} , что превышает плотность таких элементов в существующей матрице для искусственной сетчатки глаза более чем в 8 раз (1115 мм^{-2}). Допированные эрбием структуры с рабочим слоем из пористого кремния проявляют устойчивую люминесценцию с пиком на 1,5 мкм при комнатной температуре, при этом электрические характеристики структуры допускают возбуждение люминесценции электрическим током.

Таким образом, проведенное исследование процессов порообразования на поверхностях с микрорельефом может быть положено в основу методов изготовления диодных структур для новых приборов: ФЭП для солнечных элементов с расширенным спектром фоточувствительности, ИК-светодиодов на кремниевой подложке с пиком излучения 1,5 мкм при температуре 300 К, искусственной сетчатки глаза с плотностью чувствительных элементов 10^4 мм^{-2} .

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ¹

Статьи, опубликованные в изданиях, рекомендуемых ВАК РФ

1. Берлова, Е.В. Спектральные исследования нанокмозитов на основе пористого кремния / Е.В. Берлова, А.В. Жукова, Н.В. Латухина, **Г.А. Писаренко** // Вестник Самарского университета. Естественнонаучная серия. - 2013. - № 3(104). - С. 75-85.
2. Латухина, Н.В. Многослойные наноструктуры на базе пористого кремния для оптоэлектроники / Н.В. Латухина, Д.А. Лизункова, **Г.А. Рогожина**, И.М. Жильцов, М.В. Степихова, В.И. Чепурнов // Фотоника. - 2018. - № 5. - С. 508-513.
3. Латухина, Н.В. Фоточувствительная матрица на основе пористого микрокристаллического кремния / Н.В. Латухина, **Г.А. Писаренко** // Вестник Самарского университета. Естественнонаучная серия. - 2011. - № 5 (89). - С. 115-122.*
4. Латухина, Н.В. Новые перспективы старых материалов: кремний и карбид кремния / Н.В. Латухина, В.И. Чепурнов, Г.А. Рогожина // Электроника: наука, технология, бизнес. - 2013. - № 4. - С. 104-110.
5. Kirsanov, N.Y. Multilayer photosensitive structures based on porous silicon and rare-earth-element compounds: Study of spectral characteristics / N.Y. Kirsanov, N.V. Latukhina, **G.A. Rogozhina** etc. // Semiconductors 2017. - Vol. 51. Issue 3. - P. 353-356.
6. Latukhina, N. The influence of technological parameters on the optical properties of photosensitive structures based on porous silicon / N. Latukhina, D. Lizunkova, V. Parandin and **G. Rogozhina** // The IV International Conference on Information Technology and Nanotechnology IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. - 2018. - Vol. 1096. Issue 1.
7. Латухина, Н.В. Контактные и бесконтактные методы измерения параметров пористого кремния / Н.В. Латухина, С.П. Кобелева, **Г.А. Рогожина**, И.А. Шишкин, И.В. Щемеров // Физические свойства и методы исследования. Известия Вузов. Материалы электронной техники. - 2018. - Т. 21, №5. - С. 112-121.

Прочие публикации

1. Жильцов, И.М. Перспективы пористого кремния как материала для оптоэлектронных приложений / И.М. Жильцов, Н.В. Латухина, Д.А. Лизункова, **Г.А. Рогожина** // Сборник тезисов докладов российской конференции по актуальным проблемам полупроводниковой фотоэлектроники (с участием иностранных ученых) «Фотоника 2019». - Новосибирск: ООО «Офсет-ТМ», 2019. - С. 69
2. Латухина, Н.В. Влияние неконтролируемых факторов на свойства пористого кремния / Н.В. Латухина, Д.А. Лизункова, **Г.А. Рогожина** и др. // Сборник докладов VIII Международной научной конференции. - М: Ковчег, 2018. - Т. 3. - С. 63-65.
3. Латухина, Н.В. Фотоэлектрические свойства структур на базе пористого кремния / Н.В. Латухина, Д.А. Лизункова, **Г.А. Писаренко**, А.С. Рогожин, А.А. Гаршин // Тезисы докладов X конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе. - Иркутск, 2014. - С. 172-173.
4. Латухина, Н.В. Фоточувствительная матрица на основе пористого микрокристаллического кремния для искусственной сетчатки глаза / Н.В. Латухина, **Г.А. Писаренко** // XIII всероссийская молодежная конференция по физике

¹ Фамилия автора изменена с Писаренко Г. А. на Рогожину Г. А. в соответствии со свидетельством о регистрации брака серия П -ЕР № 590632 от 27.09.2013г.

полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике: Тезисы докладов. - СПб: Изд-во СПбГУ, 2011. - С. 102.

5. Латухина, Н.В. Спектральные исследования нанокompозитов на основе пористого кремния / Н.В. Латухина, Е.В. Берлова, **Г.А. Писаренко** // Сборник тезисов IX Международной конференции и VIII школы молодых ученых «Кремний 2012». - СПб.: АУ НОЦНТ РАН, 2012. - С. 252-253.

6. Латухина, Н.В. Контактные и бесконтактные методы измерения параметров пористого кремния / Н.В. Латухина, С.П. Кобелева, **Г.А. Рогожина** // XII Международная конференция КРЕМНИЙ-2018. - Новосибирск, 2018. - С. 99.

7. Латухина, Н.В. Многослойные фоточувствительные структуры на основе пористого кремния и соединений редкоземельных элементов / Н.В. Латухина, Д.А. Лизункова, **Г.А. Рогожина**, Н.Ю. Кирсанов, М.В. Степихова // Материалы XX международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника». - Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2016. - Т. 2 - С. 646-647.

8. Латухина, Н.В. Спектральные характеристики многослойных фоточувствительных структур на базе пористого кремния / Н.В. Латухина, Д.А. Лизункова, **Г.А. Рогожина** и др. // Тезисы докладов XI конференции и X школы молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний-2016». - Новосибирск, 2016. - С. 207.

9. Латухина, Н.В. Биологическое применение фоточувствительной матрицы дискретных диодов на основе пористого микрокристаллического кремния / Н.В. Латухина, **Г.А. Писаренко** // Сборник тезисов IX Международной конференции и VIII школы молодых ученых «Кремний-2012». - СПб.: АУ НОЦНТ РАН, 2012. - С. 252-253.

10. Латухина, Н.В. Кремний и карбид кремния: новые перспективы развития / Н.В. Латухина, А.С. Рогожин, **Г.А. Писаренко** // XII международная научная школа-конференция «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». - Саранск: Изд-во Мордовского ун-та, 2013. - С. 35.

11. Латухина, Н.В. Фоточувствительные структуры с пористым кремнием / Н.В. Латухина, Г.А. Писаренко // Сборник материалов IV Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2011». - Москва, 2011. - С. 324.

12. Латухина, Н.В. Пористый кремний как материал в электронике, энергетике, медицине / Н.В. Латухина, Д.А. Лизункова, **Г.А. Писаренко** и др. // Сборник материалов V Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2013». - Звенигород, 2013 г. - С. 422-423.

13. Латухина, Н.В. Спектральные характеристики фоточувствительных структур на базе пористого кремния с различными типами рабочей поверхности / Н.В. Латухина, **Г.А. Рогожина** и др. // Сборник конкурсных докладов XIV Всероссийского молодежного Самарского конкурса-конференции научных работ по оптике и лазерной физике. - Москва, 2016. - С. 95-100.

14. Латухина, Н.В. Многослойные структуры на базе пористого кремния для солнечных элементов / Н.В. Латухина, Д.А. Лизункова, **Г.А. Рогожина** // Материалы XV международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». - Саранск: Изд-во Мордовского университета, 2016 г. - С. 32.

15. **Писаренко, Г.А.** Технология изготовления фотодиодной матрицы на основе пористого микрокристаллического кремния для искусственной сетчатки глаза / Г.А. Писаренко // Сборник Всероссийского конкурса научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области физических наук». - Томск: Изд-во ТПИ, 2011. - С. 242-243.

16. Чепурнов, В.И. Многослойные структуры на базе пористого кремния для практических приложений: энергетика, электроника, медицина / В.И. Чепурнов, Н.В. Латухина, Д.А. Лизункова, **Г.А. Рогожина** // Сборник докладов международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ – 2016). - Минск, 2016. - Т. 3. - С. 80-82.

17. Latukhina, N. Photosensitive structures on the basis of porous silicon / N. Latukhina, A. Rogozhin, **G. Pisarenko** // Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics Moscow-Samara, July 4-8. - 2011.

18. Latukhina, N. Photosensitive and Luminescence Porous Silicon Based Structures / N. Latukhina, A. Rogozhin, V. Timoshenko, **G. Pisarenko** // Book of Abstracts of the II International Conference on Modern Problems in Physics of Surface and Nanostructures. Yaroslavl, Russia. - 2012. - P. 132-133.

19. Latukhina, N. Proceedings of International Conference on Advanced Materials / N. Latukhina, D. Lizunkova, I. Shishkin, **G. Rogozhina** // 6th and 7th March, 2019. - P. 169.