04,09,12,13

Фотолюминесценция и электронный парамагнитный резонанс ультратонких слоев наноразмерного пористого кремния

© Е.С. Демидов[1], Д.А. Афанасьев[1], Н.Е. Демидова[2], А.В. Нежданов[1], А.И. Машин[1]

[1] Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
[2] Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: demidov@phys.unn.ru

Поступила в Редакцию 23 августа 2025 г.
В окончательной редакции 24 октября 2025 г.
Принята к публикации 20 ноября 2025 г.

Впервые экспериментально исследовано изменение фотолюминесценции и электронного парамагнитного резонанса с увеличением времени электрохимического формирования наноразмерного пористого кремния начиная с ультратонких слоев на монокристаллических пластинах Si p- и n^+-типа. При этом для обоих вариантов Si обнаружено красное смещение спектров фотолюминесценции. Предложена квантово-размерная модель как механизма каскадного роста слоев пористого кремния, так и красного смещения фотолюминесценции. По данным электронного парамагнитного резонанса P_b — центров безизлучательной рекомбинации установлен близкий к линейному рост общей массы кремниевых наноразмерных включений с толщиной слоя пористого кремния на Si-n^+. Обсуждается возможность разработки актуальной сегодня технологии изготовления из пористого кремния системы кремниевых нанопроволок, погруженных в диэлектрическую среду.

Ключевые слова: анодное травление, пористый кремний, ультратонкие слои, фотолюминесценция, электронный парамагнитный резонанс, размерное квантование, кремниевые нанопроволоки.

DOI: 10.61011/FTT.2026.01.62578.238-25

1. Введение

Для разных перспективных, перечисленных в работах [1–4], применений пористого кремния (ПК) важны сведения об изменении морфологии и структуры этого материала с ростом толщины пористых слоев. Общепринятым условием для протекания реакции анодного формирования пор в растворе плавиковой кислоты является возможность поступления дырок из объемного кремния к его поверхности [1, p. 10]. Общим для слоев ПК на кремнии n- и p-типа является рост пористости с увеличением времени их формирования и плотности тока анодного травления [1, p. 13]. Наиболее детально механизм формирования пор и их модификации в процессе анодного травления кремния разработан для случая макропористого ПК, когда диаметр пор превышает 50 nm [5–7]. В частности, в этой теории рост длины пор по мере продолжения анодного травления связан с наибольшей напряженностью электрического поля в районе дна поры. Прекращение удлинения части пор объясняется блокирующим скоплением ионов водорода на дне поры.

Для определения механизма роста слоев наноразмерных слоев ПК с диаметром пор и расстояния между ними в единицы нанометров (мезопористый кремний по терминологии [8,9]) в настоящее время не хватает экспериментальных данных изменения свойств этого материала, начиная с ранней стадии кинетики формирования сверхтонких пленок ПК. Как это ни странно, несмотря на очень большое количество публикаций по ПК, совсем не исследовано изменение спектров фотолюминесценции (ФЛ) с ростом толщины ультратонких слоев наноразмерного ПК. По части других свойств ПК есть лишь одна работа [10], в которой с применением рентгеновской рефлектометрии (XRR) авторы изучали изменение свойств ультратонких слоев ПК по мере анодного травления кремния p-типа ($3-6\,\Omega\cdot$cm) от 10 s до 100 s, чему соответствовал рост толщины пористого слоя от 40 nm до 380 nm. Получен важный результат, и в случае ультратонких слоев по мере утолщения слоя ПК его пористость увеличивалась (от 46 % до 75 %). В настоящей работе представлены данные измерения спектров ФЛ и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в зависимости от времени анодного формирования ПК начиная с ультратонких пористых слоев на монокристаллах кремния p- и n^+-типа в растворе HF:C_2H_5OH. При этом для обоих вариантов Si обнаружено красное смещение спектров ФЛ. Предложена квантово-размерная модель как механизма роста слоев пористого кремния, так и красного смещения ФЛ. По результатам ЭПР известных P_b — центров безизлучательной рекомбинации [1] установлен близкий к линейному рост доли кремниевых наночастиц в ПК с ростом толщины пористого слоя на Si-n^+.

2. Образцы и методика эксперимента

Пористые слои электрохимически формировались на пластинах монокристаллического кремния промышленных марок КЭС-0.01 с удельным сопротивлением $0.01\,\Omega\cdot$cm и ориентацией (111) и КДБ-2 с удельным сопротивлением $2\,\Omega\cdot$cm и ориентацией (111) в смеси 55% плавиковой кислоты HF и этилового спирта C_2H_5OH в соотношении 1 : 1 при средней плотности тока 10 mA/cm^2. Время формирования ПК t_f изменялось от 6 s до 600 s. При этом по данным сферического среза или измерений на эллипсометре ЛЭФ-3М-1 за 600 s образовывались слои ПК толщиной $\approx 1\,\mu$m на кремнии КДБ-2 и $\approx 2\,\mu$m на КЭС-0.01. Была применена неравномерная шкала роста t_f с наименьшим шагом изменения этого параметра в начале, в интервале главного интереса работы — ультратонких слоев ПК. Перед формированием слоев ПК пластины кремния полировались механически и химически. После анодного травления образцы дважды промывались в этиловом спирте. Спектры ФЛ исследовались при комнатной температуре на комплексе рамановской спектроскопии NTEGRA Spectra производства компании NT-MDT (г. Зеленоград) с применением лазера с длиной волны 473 nm и в качестве детектора — охлаждаемой до -55°C кремниевой матрицей ПЗС. Спектры ЭПР снимались на 3 cm спектрометре EMX 10/12 фирмы Брукер при 293 K. Перед измерениями образцы около двух недель хранились на воздухе.

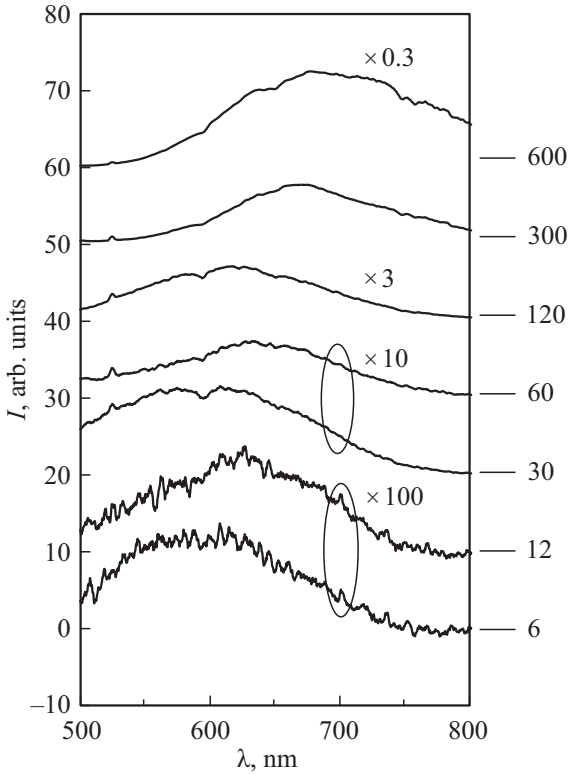


Рис. 1. Спектры ФЛ образцов ПК на КДБ-2 при 293 K для разных времен t_f формирования, показанных цифрами справа в секундах.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры ФЛ образцов ПК на КДБ-2 при 293 K для разных времен формирования пористых слоев в интервале t_f от 6 до 120 s, соответствующем ультратонким слоям ПК с толщиной d_{PS} от 10 до 200 nm, и далее до 1000 nm. Как видно, удалось наблюдать ФЛ образцов ПК с изменением времени формирования на два порядка.

Полученные из спектров рис. 1 зависимости положения максимума λ_{max}, ширины линии спектра $\Delta\lambda$ на полувысоте и интенсивности в максимуме I_{max} спектра ФЛ от t_f слоев ПК на монокристаллах КДБ-2 представлены на рис. 2. Сплошными кривыми тренда показано, что в среднем имеет место красный сдвиг на 100 nm максимума ФЛ λ_{max} (рис. 2, *a*), на $\sim 5\%$ увеличение ширины линии спектра $\Delta\lambda$ (рис. 2, *b*) и близкий к параболическому рост $I_{max} \sim t_f^2$ по мере роста толщины пористого слоя (рис. 2, *c*). Измеренный интервал изменения максимума ФЛ ПК λ_{max} на рис. 1 располагается в длинноволновой части известной S-полосы (S-band) 400–800 nm [1,2,11], которая описывается моделью квантового конфайнмента или размерного квантования.

Для объяснения как ФЛ, так и формирования наноразмерного ПК учитываем явление размерного квантования. Квантово-размерная модель ФЛ предложена в [9]. Как и в [9] используем идеализированный вид сверху на слой ПК, образованный до окисления (показанный на рис. 3, *a*). Здесь R — радиус поры, L — расстояние между центрами пор, h — минимальная толщина кремниевой стенки между соседними порами. К этой картине нами добавлен вид окисленного ПК как в [12] на рис. 3, *b*. Известно, что на воздухе при комнатной температуре на плоской поверхности кремниевого монокристалла вырастает естественный оксид кремния толщиной 2–5 nm. В ПК, выдерживаемом на воздухе по мере окисления внутренних стенок пор с некоторого момента времени оксидные внутренние окружения пор, смыкаются и оставшиеся части неокисленного кремния в ПК оказываются в виде кремниевых нитей (квантовых проволок) с поперечным размером в единицы нанометров. На рис. 3, *b* величина d — толщина оксидного слоя внутри поры. Поскольку объем образовавшего оксида кремния приблизительно в два раза превышает объем исходного кремния, прежняя граница сечения поры проходит приблизительно посредине оксидного слоя в каждой поре, как показано пунктирной линией на рис. 3, *b*. Система кремний — оксид кремния стремится к минимуму свободной энергии, достигаемой при минимуме протяженности границы между этими двумя фазами, т. е. энергетически невыгодное сечение кремниевых нитей в виде квадратов с вогнутыми сторонами заменим на круглое сечение с той же площадью

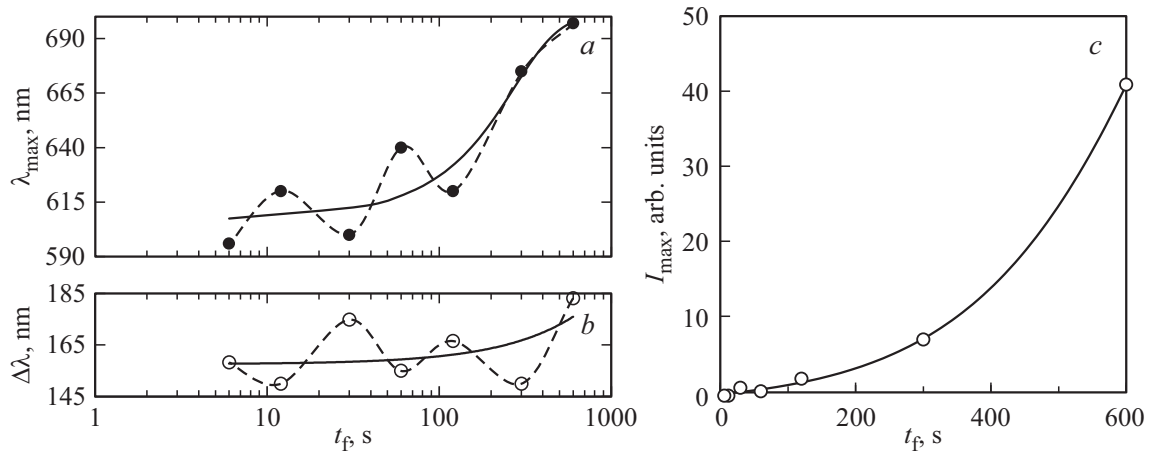


Рис. 2. Зависимости параметров спектров ФЛ при 293 K от времени формирования t_f слоев ПК на монокристаллах КДБ-2: *a* — положения максимума ФЛ λ_{max}, *b* — ширины спектра $\Delta\lambda$, *c* — максимума интенсивности ФЛ I_{max}. Сплошными кривыми показаны линии тренда. Пунктиром на графиках *a* и *b* обозначено отклонения экспериментальных точек от линии тренда.

как на рис. 3, *c*. Поперечный размер кремниевых нитей определяет длину волны λ_{max} максимума ФЛ [11,13] и диапазону λ_{max} на рис. 2, *a* 600–700 nm согласно [11] соответствует диаметр нити около 2 nm.

Между параметрами на рис. 3 имеются следующие соотношения. Расстояние между центрами пор $L = 2R + h$, $(2R + h)^2 = L^2$ — площадь сечения одной элементарной ячейки периодической структуры пор, пористость в долях единицы $P = \pi R^2/L^2$. С учетом этих соотношений радиус кремниевой нити на рис. 3, *c* определяется формулой

$$r = \sqrt{\frac{4L^2 + 16Ss - \pi(L - h + d)^2}{4\pi}}, \qquad (1)$$

где

$$Ss = \frac{(L-h)^2}{8}\left(2\arccos\left(\frac{L-d}{L-h}\right) - \sin\left(2\arccos\left(\frac{L-d}{L-h}\right)\right)\right).$$

По данным рентгеновской рефлектометрии [10] с увеличением толщины ультратонкого пористого слоя возрастает пористость P. При этом, как показано на рис. 3, *d*, с ростом пористости P при неизменном расстоянии между центрами пор L после окисления ПК радиус кремниевой нити $r(P)$ уменьшается ($r(P)$ на рис. 3, *d*) вследствие увеличения радиуса пор по соотношению $P = \pi R^2/L^2$, т. е. должен быть голубой сдвиг ФЛ, что противоречит экспериментально наблюдаемому красному сдвигу на рис. 2, *a*. Красный сдвиг ФЛ при росте пористости возможен, если с увеличением времени формирования ПК происходит увеличение расстояния между порами, что приводит к увеличению радиуса кремниевых нитей (см. $r(L)$ на рис. 3, *d*). Здесь, как и в случае образования макропор [5–7], вероятно прекращение удлинения части пор блокирующим скоплением ионов водорода на дне поры. В результате увеличивается среднее расстояние между порам и после окисления ПК увеличивается средний поперечный размер кремниевых нитей, приводящие к красному сдвигу ФЛ. Отметим, что увеличение среднего расстояния между порами в результате слияния двух соседних пор вряд ли возможно. При слишком близком расстоянии между порами в тонкой стенке между ними из-за квантово-размерного повышения барьера для дырок резко ограничивается их поступление в эту область, что останавливает реакцию анодного травления кремния в этом месте и разрушение стенки между порами. Вероятен квантово-размерный механизм искривления пор, увеличения их диаметра и выравнивания расстояний между ними после прекращение удлинения части пор. Например, в областях с увеличенным расстоянием между соседними порами понижен квантово-размерный барьер для дырок, что благоприятствует их повышенному поступлению в это место. Это способствует искривлению и сближению пор за счет расширения поры в сторону соседней наиболее удаленной поры. Сильнее „притягиваются“ наиболее удаленные соседние поры.

На рис. 2, *a* пунктирной немонотонной кривой обозначено отклонение экспериментальных точек λ_{max} от линии тренда, которое существенно превышает ошибку измерений и уровень шума. Разумеется, это приблизительная экспериментальная зависимость $\lambda_{max}(t_f)$, поскольку не хватает промежуточных точек. Важно, что есть чередующиеся интервалы с красным и голубым сдвигом пика ФЛ относительно линии тренда. Согласно схеме строения окисленного ПК на рис. 3, *c*, на участке голубого сдвига имеется каскад растущих по длине и диаметру приблизительно одинаковых пор, нет выпадающих пор из-за водородной пассивации. В результате окисления происходит утонение кремниевых нитей ($r(P)$ на рис. 3, *d*) и сдвиг λ_{max} в сторону меньших значений. Затем наступает этап разрежения плотности пор из-за водородной пассивации части пор и отклонение λ_{max} в сторону больших значений ($r(L)$ на рис. 3, *d*). И эти этапы или каскады удлинения

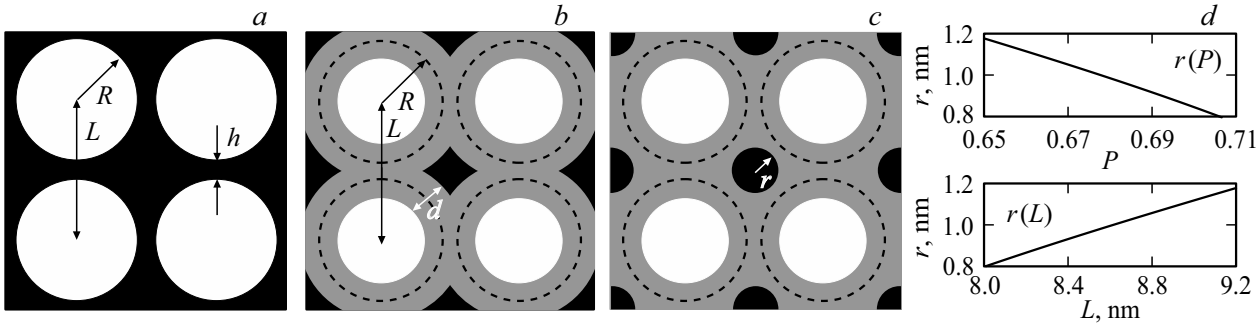


Рис. 3. Идеализированный вид сверху на слой a — исходного ПК с пористостью около 65 % до окисления, b — окисленного ПК как в [11] с образованием кремниевых нитей и c — окисленного ПК с кремниевыми нитями круглого сечения (здесь на фрагментах $a-c$ белый цвет — воздух, серый — оксид кремния, черный — кремний); d — определяемые формулой (1) тенденции в изменении радиуса кремниевой нити $r(P)$ с ростом пористости P при фиксированных толщине оксидного слоя $d = 2.5$ nm и расстояния между центрами пор $L = 9.6$ nm или радиуса кремниевой нити $r(L)$ с увеличением расстояния между порами L при фиксированных $d = 2.5$ nm и минимальной толщине кремниевой стенки $h = 1.0$ nm между соседними порами (рис. 3, a).

и последующего разрежения плотности пор согласно рис. 2, a повторяются. Противофазные к $\lambda_{\max}$ колебания ширины спектра ФЛ $\Delta\lambda$ на рис. 2, b объясняются тем, что на этапе формирования каскада, например, в интервале t_f от 12 до 30 s происходит уширение спектра ФЛ в результате наложения спектра от областей между остановившимися порами с $\lambda_{\max} = 620$ nm на предыдущем этапе от 6 до 12 s и спектра от областей между порами в каскаде с голубым сдвигом до $\lambda_{\max} = 600$ nm. Вероятно, начальному участку красного сдвига с $t_f = 6$ s до 12 s на рис. 2, a предшествует каскадный участок голубого сдвига.

Рост максимума интенсивности ФЛ Imax с t_f на рис. 2, c обусловлен увеличением толщины ПК. Ускорение этого роста, вероятно, связано с неоднородностью плотности пор. В районах с пониженной плотностью пор с увеличением их диаметра окисление приводит к образованию новых квантовых нитей кремния, которые привносят дополнительный вклад в ФЛ.

Известны шесть моделей объяснения ФЛ ПК [1, секция 5.3]. Кроме квантово-размерной модели излучательной рекомбинации в объеме наноразмерного фрагмента кремниевой квантовой проволоки в ПК все остальные модели связаны с ФЛ внешних образований на поверхности кремниевой нити (гидрогенизированный аморфный кремний, поверхностные гидриды, поверхностные дефекты, поверхностные молекулы, поверхностные состояния). В недавней статье [14] отмечается отсутствие единого мнения в отношении природы ФЛ в ПК. Как упоминалось выше с увеличением толщины пористого слоя растет его пористость, следовательно, при увеличении диаметра пор уменьшается удельная площадь совокупной поверхности кремниевых нитей. Это означает, что поверхностная модель должна приводить к сублинейной зависимости интенсивности ФЛ от времени формирования t_f слоев ПК. Наблюдаемый экспериментально сверхлинейной рост интенсивности ФЛ от t_f на рис. 2, b свидетельствует в пользу объемной квантово-размерной модели.

Имеются общие особенности спектров ФЛ ПК и кремниевых наночастиц, вкрапленных в оксид кремния SiO_2. В том и другом случаях наблюдались вышеупомянутая S-полоса, F-, ИК-полосы и рассмотренная в случае нанокристаллов кремния — полоса горячей ФЛ (Hot PL band) [1,2,11,15,16]. F-ФЛ 420–470 nm слабо зависит от размера Si-наночастиц, относится к дефектам и примесям в оксиде кремния, характеризуется низким квантовым выходом до 0.1 % и располагается вне диапазона наших измерений на рис. 1. ИК-полоса (IR band) 1100–1500 nm связана с состояниями на границе Si-SiO_2, предположительно оборванные связи кремния и располагается вне диапазона наших измерений на рис. 1. Горячая ФЛ 425–603 nm описывается в модели квантового конфайнмента в кремниевых нанокристаллах, характеризуется прямыми межзонными переходами, отличается необычным для квантового конфайнмента красным сдвигом ФЛ с уменьшением размера нанокристаллов, очень низкой, много меньшей чем у ПК, квантовой эффективностью и необходимостью очень высокого уровня возбуждения, далекого от применённого в настоящей работе.

Отметим еще объемные центры люминесценции, связанные с дислокациями в кремнии [17,18,19]. Это семейство так называемых линий D1-D4, при длинах волн при низких гелиевых температурах 1524, 1414, 1314 и 1236 nm, соответственно. Однако, эти линии находятся далеко в инфракрасной области спектра и скорее невозможен 2–2.5-кратный голубой сдвиг их в исследуемую нами область видимого спектра ФЛ ПК. Наиболее интенсивные линии D1, D2 связаны с точечными дефектами вблизи дислокаций, слабо зависят от изменения ширины запрещенной зоны кремния и спадают по амплитуде с ростом температуры до 300 K на два порядка. Эти точечные дефекты — глубокие центры с радиусом электронной локализации порядка

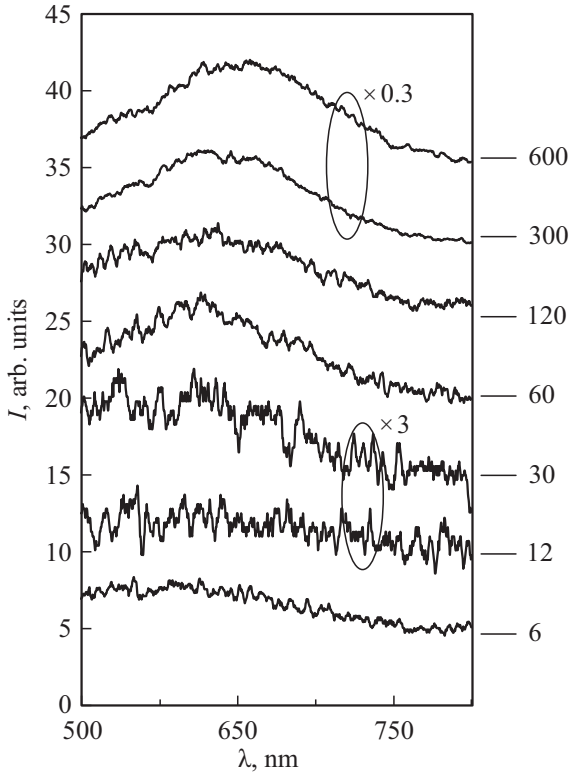


Рис. 4. Спектры ФЛ образцов ПК на КЭС-0.01 при 293 K для разных времен t_f формирования, показанных цифрами справа в секундах.

межатомного расстояния 0.2 nm И их состояние вряд ли существенно изменится при внешнем ограничении областью диаметром ~ 2 nm.

Таким образом, в наших анализах данных ФЛ ПК на КДБ-2 на рис. 1 актуальна лишь модель квантового конфайнмента для S-полосы ФЛ. То же относится и к данным ФЛ ПК на КЭС-0.01 ниже на рис. 4.

На рис. 4 приведены спектры ФЛ образцов ПК на КЭС-0.01 при 293 K для разных времен t_f формирования пористых слоев с увеличенным усилением спектрометра в сто раз по сравнению с данными рис. 1 для КДБ-2. Как и в случае КДБ-2 на рис. 1, удалось наблюдать ФЛ образцов ПК с изменением времени формирования на два порядка от 6 s до 600 s, что в приближении линейного роста толщины d_{PS} ПК соответствует изменению d_{PS} от 20 nm до 2000 nm.

Полученные из спектров рис. 4 зависимости от времени формирования t_f слоев ПК на монокристаллах КЭС-0.01 положения максимума ФЛ λ_{max}, ширины линии ФЛ на полувысоте $\Delta\lambda$ и интенсивности ФЛ Imax представлены на рис. 5. Как и в случае КДБ-2 имеет место красный сдвиг максимума ФЛ и рост интенсивности I_{max}, но с замедлением после $t_f = 300$ s, по мере роста толщины пористого слоя. Как и в случае ПК на КДБ-2 имеются признаки каскадного механизма роста слоев ПК на КЭС-0.01. На кривой $\lambda_{max}(t_f)$ рис. 4, *a* чередуются участки с положительной и отрицательной кривизной и на рис. 4, *b* по крайне мере до $t_f = 120$ s имеются противофазные изменения $\Delta\lambda(t_f)$.

Также как в случае ПК на *p*-Si природа ФЛ и механизм формирование наноразмерного ПК возможны в рамках модели размерного квантования. Образуются наноразмерные кремниевые нити, поперечный размер которых определяет длину волны λ_{max} максимума ФЛ. Диапазон изменения λ_{max} 610–655 нм здесь несколько уже, чем в случае КДБ-2 (600–697 nm), но того же порядка. Это означает, что образующиеся квантовые нити в ПК на КДБ-2 и КЭС-0.01 имеют близкое сечение. Замедление роста I_{max} после $t_f = 300$ s на рис. 5, *b* по мере роста толщины пористого слоя может быть связано с наличием области пространственного заряда в кремнии вблизи границы кремний–электролит. Отличие механизма роста слоев ПК на Si-n^+ состоит в том, что дырки на границу кремний–электролит поставляются не из объемного кремния, а из области пространственного заряда, где они генерируются в результате электрического пробоя этой области. Кремнию КЭС-0.01 с удельным сопротивлением $0.01\,\Omega \cdot$ cm соответствует концентра-

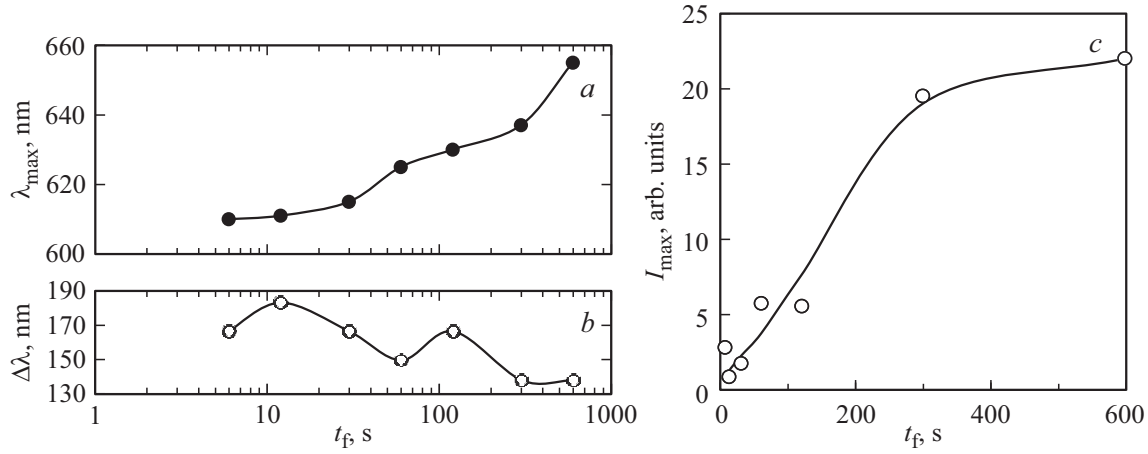


Рис. 5. Зависимости параметров спектров ФЛ при 293 K от времени формирования t_f слоев ПК на монокристаллах КЭС-0.01: *a* — положения максимума ФЛ λ_{max}, *b* — ширины спектра $\Delta\lambda$, *c* — максимума интенсивности ФЛ I_{max}.

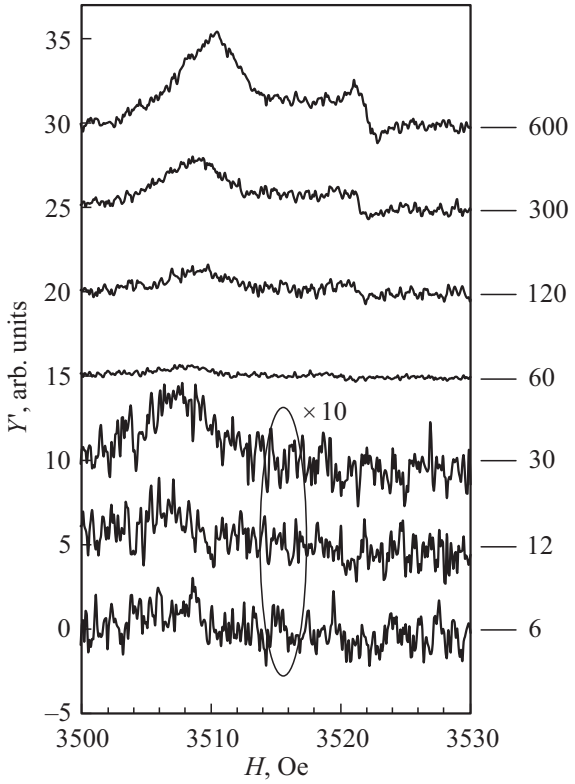


Рис. 6. Семейство спектров ЭПР слоев ПК на монокристаллах КЭС-0.01, измеренных при 293 K.

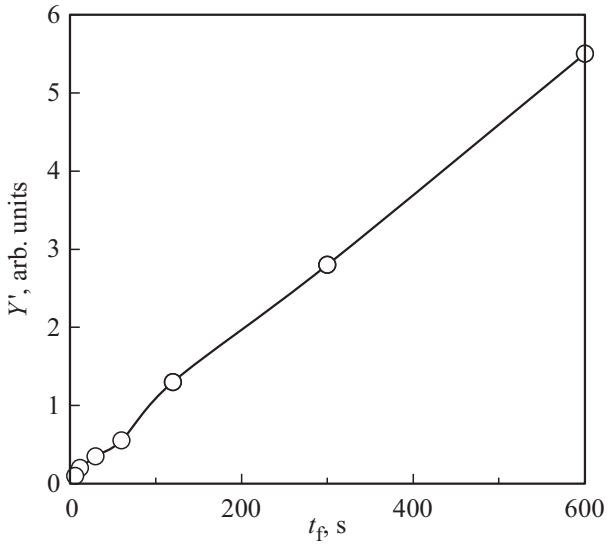


Рис. 7. Зависимость амплитуды Y' первой производной спектра поглощения ЭПР P_b — центров от времени формирования ПК на КЭС-0.01.

ция доноров $5 \cdot 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$, длина экранирования Дебая около 2 nm [20]. Это означает сужение пространства между порами областями пространственного заряда и ограничение для электро-переноса дырок.

На рис. 6 приведено семейство спектров ЭПР слоев ПК на КЭС-0.01 при 293 K. Во всем диапазоне t_f от 6 s до 600 s наблюдался спектр ЭПР известных [1,19] P_b-центров безизлучательной рекомбинации. Наличие этих спектров означает присутствие наночастиц кремния в ПК, окисление на воздухе в согласии с данными ФЛ не привело к полному превращению включений кремния в оксид кремния. Как оказалось амплитуда этих спектров Y' практически линейно зависит времени формирования ПК (рис. 7).

Если считать, что толщина слоя ПК линейно растет с временем формирования, линейный график на рис. 6 означает равномерное распределение P_b-центров по объему слоев ПК не зависимо от их толщины. В работе [19] были приведены доводы, что природа P_b-центров связана не с оборванными связями на границе $Si\text{-}SiO_2$, а с внутренними дефектами, предполагаемыми дислокациями в нановключениях кремния в ПК. Наблюдаемый экспериментально линейной рост интенсивности ФЛ от t_f на рис. 7 свидетельствует близком к линейному росту общей массы кремниевых нитей с ростом толщины слоя ПК на Si-n^+.

Отметим, что на два порядка более слабое свечение ПК на Si-n^+ по сравнению с Si-p связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, неблагоприятным для ФЛ положением уровня Ферми в кремнии с высоким содержанием мелких доноров и, во-вторых, благоприятным этим же положением уровня Ферми для проявления P_b-центров, подавляющих ФЛ.

В статье [12] было высказано предположение, что вследствие гигантских механических напряжений при окислении ПК, кремниевые нити наверняка разрываются на фрагменты длиной от одного до несколько их диаметров, как схематично показано на рис. 7 в работе [21]. Гигантские напряжения обусловлены тем, что, как говорилось выше, объем образующегося оксида кремния в два раза превышает объем исходного кремния. Промежутки между фрагментами нити заполняются оксидом кремния. Т. е., согласно вышеописанной модели как ФЛ, так и формирования наноразмерного ПК, на самом деле мы наблюдали ФЛ от ПК с разорванными квантовыми проволоками–гирляндами, состоящими из отрезков кремниевых нитей и гранул кремния, вкрапленных в оксид кремния. По данным ширины запрещенной зоны квантовых проволок [1, tabl. 4], энергии экситонов от размера нанокристалла [15 рис. 3] и согласно [11] оценки положения максимума ФЛ в зависимости от диаметра нитей и гранул близки. Так что вышеприведенная оценка диаметра нитей в 2 nm подходит и к диаметру гранул кремния в ПК. Очевидно, что все вышеприведенные рассуждения о красном сдвиге ФЛ применимы и к фрагментам разорванных кремниевых нитей.

В недавней статье [22] говорится об актуальной сегодня технология изготовления системы кремниевых нанопроволок (NWs), погруженных в диэлектрическую среду. В свете изложенного в этой статье можно предложить технологию изготовления таких систем NWs из ПК. Как сказано выше, образующиеся в ПК при

его окислении кремниевые нанопроволоки разрываются механическими напряжениями. Вероятно, возможно избежать разрыва кремниевых нитей путем многостадийного процесса окисления ПК и растворения оксида в плавиковой кислоте. При этом каждая стадия окисления должна быть достаточно короткой по времени, чтобы предотвратить разрывы в кремниевом каркасе ПК и затем в кремниевых нанопроволоках в ПК. По окончании промежутки между нанопроволоками заполняются неким диэлектриком, предотвращающим дальнейшее окисление нанопроволок и обеспечивающим механическую прочность структуры NWs.

Заключение

Исследовано влияние времени анодного формирования t_f от 6 s до 600 s на фотолюминесценцию и электронный парамагнитный резонанс пористого кремния на монокристаллах p- и n^+-типа. Впервые наблюдались фотолюминесценция и электронный парамагнитный резонанс на ультратонких слоях пористого кремния на Si-p толщиной от 10 nm и Si-n^+ толщиной от 20 nm. В результате окисления на воздухе в пористом кремнии образуются наноразмерные кремниевые нити, окруженные оксидом кремния. По данным фотолюминесценции поперечные сечения кремниевых нитей в пористого кремния на монокристаллах p- и n^+-типа являются близкими по величине, их диаметр около 2 nm. Предложен каскадный квантово-размерный механизм роста мезапористого кремния, который объясняет красный сдвиг фотолюминесценции при увеличении пористости ПК. Вследствие гигантских механических напряжений при окислении ПК, кремниевые нити разрываются на фрагменты длиной от одного до несколько их диаметров. Это не отменяет предложенный квантово-размерный механизм роста мезапористого кремния и объяснение красного сдвига ФЛ. По данным электронного парамагнитного резонанса P_b-центров общая масса кремниевых фрагментов разорванных нанопроволок в слое ПК растет практически линейно с увеличением толщины этого слоя на Si-n^+. Обсуждается возможность разработки актуальной сегодня технологии изготовления системы кремниевых нанопроволок, погруженных в диэлектрическую среду.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Surf. Sci. Rep. **38**, 1 (2000).
[2] Handbook of Porous Silicon, Leigh Canham Editor, Springer International Publishing Switzerland (2014). 1012 p.
[3] В.В. Трегулов. Влияние особенностей формирования пленок пористого кремния на характеристики полупроводниковых барьерных структур. Автореф. докт. дисс., РГУ им. В.Ф. Уткина, Рязань (2022). 39 с.
[4] А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, П.В. Середин, Б.Л. Агапов, Д.А. Минаков, В.Н. Ципенюк, Э.П. Домашевская. ЖТФ **84**, *2*, 70 (2014).
[5] X.G. Zhang. J. Electrochem. Soc. **138**, 3750 (1991).
[6] V. Lehmann, H. Fôll. J. Electrochem. Soc. **137**, 653 (1990).
[7] S. Matthias, F. Muller, J. Schilling, U. Gösele. Appl. Phys. **A80**, 1391–1396 (2005).
[8] S.J. Gregg, K.S.W. Sing. Adsorption Surface Area and Porosity. Academic, N.Y. (1982).
[9] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
[10] N. Ennejah, S. Aouida, B. Bessais. Phys. Status Solidi **C8**, *6*, 1931 (2011).
[11] L.T. Canham. Faraday Discuss. **222**, 10 (2020).
[12] Е.С. Демидов, А.С. Абросимов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов. ФТТ **61**, *3*, 419 (2019).
[13] A.J. Read, R.J. Needs, K.J. Nash, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, A. Qteish. Phys. Rev. Letters **69**, 1232 (1992).
[14] А.В. Кожемяко, А.А. Шемухин, А.В. Назаров, Ю.М. Спивак, Е.Н. Муратова, В.В. Черныш. ВМУ. Серия 3. Физика. Астрономия **6**, 69–74 (2020).
[15] О.Б. Гусев, А.Н. Поддубный, А.А. Прокофьев, И.Н. Яссиевич. ФТП **47**, *2*, 147 (2013).
[16] W.D.A.M. de Boer, D. Timmerman, K. Dohnalova, I.N. Yassievich, H. Zhang, W.J. Buma, T. Gregorkiewicz. Nature Nanotechnology **5**, 878 (2010).
[17] Н.А. Соболев. ФТП **44**, *1*, 3 (2010).
[18] V. Kveder, M. Kittler. In: Advances in Light Emitting Materials, ed. by H.G. Grimmeiss, B. Monemar, M. Kittler, ch. 3. Mater. Sci. Forum **590**, 29 (2008). (Trans. Tech. Publications, Switzerland, 2008)
[19] Н.Е. Демидова, Е.С. Демидов, В.В. Карзанов. ФТТ **63**, *3*, 370 (2021).
[20] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов. Мир, М. (1984). С. 28, 85. (пер. с англ. S.M. Sze. Physics of Semiconductor Devises, 1981)
[21] Н.Е. Демидова. Автореф. канд. дис. ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород (2010). 18 с.
[22] Manuel F. Gallego, Rosa M. de la Cruz, Clément Kanyinda-Malu. Academia Nano: Science, Materials, Technology **2**, *2*, 1-12 (2025).

Редактор Т.Н. Василевская