

05;07;12

## Влияние естественного старения на фотолюминесценцию пористого кремния

© А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, С.Ю. Турицев, М.С. Смирнов, Э.П. Домашевская

Воронежский государственный университет,  
394006 Воронеж, Россия  
e-mail: ftt@phys.vsu.ru

(Поступило в Редакцию 1 февраля 2011 г.)

Исследовано влияние естественного старения на интенсивность и положение пика фотолюминесценции пористого кремния (por-Si) *n*-типа. Изменение фазового состава и относительного содержания аморфных и оксидных фаз кремния в por-Si в процессе старения определялось моделированием экспериментальных ультрамягких рентгеновских эмиссионных Si  $L_{2,3}$ -спектров с помощью спектра эталонных фаз.

### Введение

В настоящее время значительное число работ посвящено исследованию пористого кремния благодаря его сенсорным, каталитическим и фотолюминесцентным (ФЛ) свойствам, перспективным для практического применения. Обобщенный интерес представляют стабилизация и модификация указанных свойств пористого кремния, а также создание новых композитных материалов на его основе. Известно, что пористый кремний (por-Si) представляет собой достаточно сложную многофазную систему, состав и свойства которой изменяются с течением времени.

Пористый слой включает в себя кристаллический кремний (в наноформе), различные формы аморфного и разупорядоченного кремния, а также дефектные оксиды SiO<sub>x</sub> и стехиометрический диоксид кремния SiO<sub>2</sub> [1–3]. Метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии USXES (Ultrasoft X-ray Emission Spectroscopy) широко используется для изучения электронной структуры неупорядоченных систем, поскольку представляет информацию о ближайшем химическом окружении атомов в материале [4]. Методика USXES на практике позволяет определять химические связи, характерные для указанных выше фаз и их соотношение [5].

На данный момент существует несколько общих гипотез о механизмах и моделях ФЛ пористого кремния. Одной из наиболее ранних и широко используемых моделей ФЛ является квантоворазмерная модель [6,7]. Существует модель, в которой предполагается, что люминесценция — следствие существования Si–H-связей, образующихся в процессе образования аморфного слоя на поверхности (нано)столбов пористого кремния и его гидрированием [8]. Также известна модель ФЛ из-за наличия границ Si–SiO<sub>2</sub> в пористом кремнии, в которой предполагается, что за возникновение ФЛ ответственна граница Si–SiO<sub>x</sub>, насыщенная дефектами [9,10]. Цель настоящей работы — установление влияния изменений фазового состава пористого кремния при естественном старении и осаждении металлов группы железа на его излучательные свойства.

### Методика

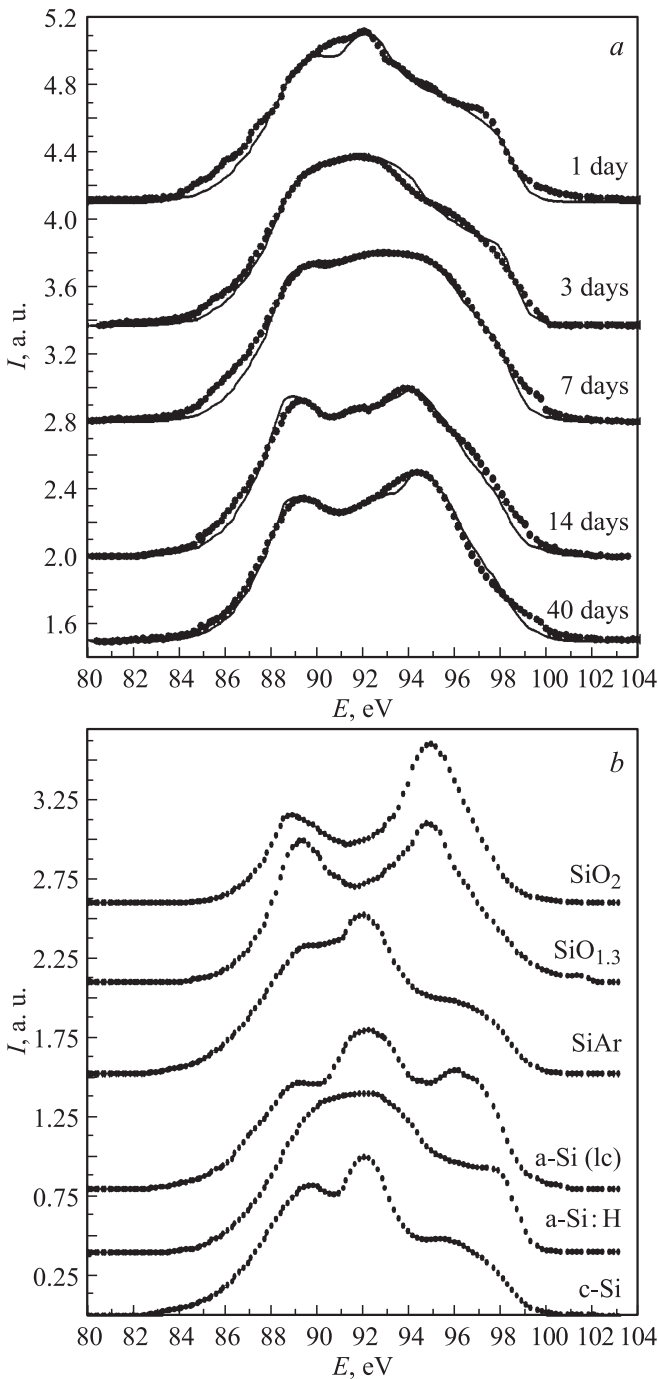
Образцы пористого кремния были получены электрохимическим анодным травлением пластин кремния *n*-типа КЭФ (111) с использованием плавиковой кислоты, изопропилового спирта и перекиси водорода [1,2]. Образцы пористого кремния были выдержаны на воздухе в течение 1, 3, 7, 14 и 40 дней. В процессе естественного старения образцов, выдержанных на воздухе от 1 до 40 дней, были проведены исследования распределения плотности состояний в валентной зоне por-Si по методу USXES и фотолюминесцентных свойств.

Si  $L_{2,3}$ -спектры образцов пористого кремния были получены на рентгеновском спектрометре-монокроматоре PCM-500, который позволяет исследовать спектры в диапазоне длин волн 0.5–50 nm. Глубина анализа образцов составляла 20 nm при энергии электронов 1.5 keV, возбуждающих рентгеновское излучение. Моделирование USXES-спектров проводилось весовыми коэффициентами с помощью оригинальной программы [5]. При моделировании Si  $L_{2,3}$ -спектров образцов por-Si использовались следующие эталонные спектры: монокристаллического кремния c-Si; аморфного гидрированного кремния a-Si:H; низкокоординированного кремния Si(*lc*), который наблюдался в аморфных пленках Si [11] (координационное число  $\sim 2.5-3$ ); разупорядоченного кремния после имплантации аргоном SiAr; субоксида кремния SiO<sub>x</sub>, где  $x \sim 1.3$ , и двуокиси кремния SiO<sub>2</sub> [11–13]. Погрешность моделирования определялась как разница площадей под экспериментальным и смоделированным Si  $L_{2,3}$ -спектрами и не превышала 10%. Отметим, что приведенные фазы отбирались на основе многолетних комплексных исследований с учетом данных других методов исследования пористого кремния [5,14].

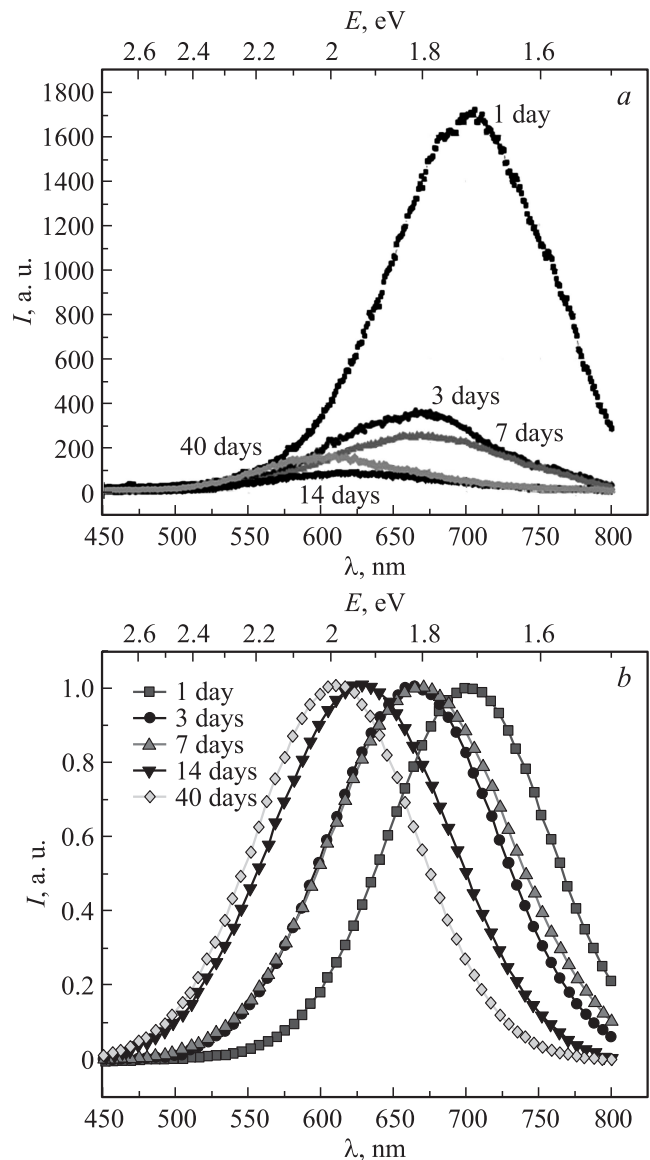
Исследования ФЛ-образцов проводились на автоматическом спектрально-люминесцентном комплексе на основе монокроматора МДР-4. Согласно оценкам, для кремниевых структур глубина возбуждения ФЛ при воздействии лазерного излучения  $\lambda = 337$  nm с временем импульса  $\tau \sim 10$  ns и энергией в импульсе  $20 \mu\text{J}$  составляет  $\sim 10-20$  nm, что сопоставимо с глубиной анализа с помощью метода USXES.

**Результаты**

Экспериментальные Si  $L_{2,3}$ -USXES-спектры образцов por-Si (точечные линии) с выдержкой на воздухе от 1 до 40 дней и спектры, полученные в результате моделирования (тонкая сплошная линия), представлены на рис. 1, *a*. На рис. 1, *b* приведены спектры эталонных образцов, которые использовались для получения модель-



**Рис. 1.** Si  $L_{2,3}$ -спектры образцов пористого кремния, полученных на подложках КЭФ (111) и выдержанных на воздухе от 1 до 40 дней (*a*); Si  $L_{2,3}$ -USXES-спектры эталонных образцов (*b*).



**Рис. 2.** Спектры ФЛ-образцов пористого кремния *n*-типа, выдержанных на воздухе от 1 до 35 дней: *a* — без нормировки, *b* — нормированные на единицу.

ных спектров суммированием с различными весовыми коэффициентами.

Сравнивая экспериментальные спектры por-Si со спектрами эталонных фаз (рис. 1, *b*) по наличию и форме особенностей, спектры можно условно разделить на 2 группы: в свежеприготовленных образцах 1, 3 и 7 дней естественного старения на воздухе значителен вклад аморфных и кристаллической фаз кремния, а в образцах с выдержкой 14 и 40 дней велика доля оксидов кремния.

Анализ данных моделирования Si  $L_{2,3}$ -USXES-спектров показал (см. таблицу), что в поверхностном слое пористого кремния менее 20 nm присутствуют кристаллический кремний, для фазы аморфного кремния и оксиды, и субоксиды кремния, что в целом характерно для подобных структур. С увеличением времени выдержки

Сводная таблица фазового состава и характеристик ФЛ-образцов пористого кремния *n*-типа, выдержанных на воздухе от 1 до 40 дней

Дни	Фазовый состав por-Si%							Характеристика ФЛ			
	„a-Si“			c-Si	SiO <sub>x</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>x</sub> + SiO <sub>2</sub>	погрешность, %	пик E, eV	полуширина пика, eV	I, а.е.
	a-Si : H	a-Si( <i>lc</i> )	a-Si : H + a-Si( <i>lc</i> )								
1	43	5	48	42	0	10	10	7	1.76	0.34	1700
3	72	6	78	0	22	0	22	6	1.85	0.39	370
7	37	17	54	0	23	23	46	8	1.85	0.41	260
14	11	26	37	0	63	0	63	7	1.95	0.46	100
40	9	34	43	0	30	27	57	6	2	0.44	160

образцов на воздухе происходит окисление пористого слоя, что выражается в изменении соотношения фаз кристаллического, аморфного кремния и оксидных фаз в пользу последних.

Спектры фотолюминесценции исследуемых образцов пористого кремния представлены на рис. 2; на рис. 2, *b* они нормированы на единицу. Это сделано для того, чтобы наглядно показать как изменение интенсивности ФЛ (рис. 2, *a*), так и изменение положения пика ФЛ-образцов (рис. 2, *b*) в процессе естественного старения. У свежеприготовленных образцов интенсивность *I* ФЛ максимальна, затем 3 дня она значительно снижается, и в течение последующих 40 дней падение интенсивности замедляется (см. таблицу). При этом пик ФЛ-образцов с течением времени сдвигается в сторону больших энергий (меньших длин волн) с 1.75 до 2 eV при незначительном уширении полос ФЛ пористого кремния с 0.35 до 0.45 eV.

Сопоставление данных USXES и ФЛ показывает (см. таблицу), что одновременно с появлением дефектного оксида кремния в фазовом составе пористого кремния происходит снижение интенсивности ФЛ-образцов, при этом интенсивность ФЛ минимальна при максимальном вкладе SiO<sub>x</sub> в фазовый состав образцов и максимальна при отсутствии дефектного оксида в поверхностном слое свежеприготовленного пористого кремния. Можно предположить, что в данном случае дефекты SiO<sub>x</sub> в поверхностном слое пористого кремния являются центрами безызлучательной рекомбинации, преимущественно негативно влияющей на его излучающие свойства в видимом диапазоне. Доля оксидных фаз кремния с течением времени выдержки на воздухе увеличивается. Подобная ФЛ в области 1.75–2 eV характерна для пористого кремния и кремниевых наноструктур, включающих в себя кристаллы/кластеры размерами ~ 3–4 nm [13]. Изменение положения пика ФЛ в сторону больших энергий по результатам моделирования Si L<sub>2,3</sub>-USXES-спектров пористого кремния происходит одновременно с уменьшением содержания кристаллической фазы кремния по отношению к оксидным фазам и аморфным в процессе естественного старения.

## Заключение

В работе показано влияние фазового состава пористого кремния *n*-типа на интенсивность и положение пика фотолюминесценции образцов. Установлено, что положение пика ФЛ меняется в пределах 1.75–2 eV в зависимости от соотношения нанокристаллической и аморфных фаз кремния в por-Si.

Увеличение относительного содержания аморфного кремния и дефектных оксидов при естественном старении пористого кремния приводит к значительному снижению интенсивности ФЛ.

Работа выполнена в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг.

## Список литературы

- [1] Кашкаров В.М., Леньшин А.С. и др. // Известия РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 4. С. 484–490.
- [2] Turishchev S.Yu. et al. // Phys. Stat. Sol. C. 2009. Vol. 6. N 7. P. 1651–1655.
- [3] Кашкаров В.М., Леньшин А.С. и др. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 17. С. 89–96.
- [4] Зимкина Т.М., Фомичев В.А. Ультратонкая рентгеновская спектроскопия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1971. 132 с.
- [5] Terekhov V.A. et al. // J. Electron. Spectrosc. 2001. Vol. 114–116. P. 895–900.
- [6] Canham L.T. // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 57. N 10. P. 1046–1048.
- [7] Корсунская Н.Е. и др. // ФТП. 2010. Т. 44. Вып. 1. С. 82–86.
- [8] Salonen J. et al. // Appl. Surf. Sci. 1997. Vol. 120. P. 191–198.
- [9] Bao X. et al. // Sol. Stat. Commun. 1999. Vol. 109. P. 169–172.
- [10] Turishchev S.Yu. et al. // J. Electron. Spectrosc. 2007. Vol. 156–158. P. 445–451.
- [11] Машин А.И., Домашевская Э.П. и др. // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 8. С. 995–1000.
- [12] Domashevskaya E.P. et al. // J. Electron. Spectrosc. 1998. Vol. 88–91. P. 969–972.
- [13] Ledoux G. et al. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. N 23. P. 15 943–15 951.
- [14] Соцкая Н.В., Леньшин А.С. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 5. С. 643–652.