

06;07

Влияние естественного старения на фотолюминесценцию пористого кремния

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

Воронежский государственный университет
E-mail: ftt@phys.vsu.ru

Поступило в Редакцию 6 апреля 2011 г.

Исследовано влияние естественного старения на интенсивность и положение пика фотолюминесценции (ФЛ) 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.

В данное время значительное число работ посвящено исследованию пористого кремния благодаря его сенсорным, каталитическим и фотолюминесцентным свойствам, перспективным для практического применения. Особый интерес представляет 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_x и стехиометрический диоксид кремния

SiO₂ [1–3]. Метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии USXES (Ultrasoft X-ray Emission Spectroscopy) широко используется для изучения электронной структуры неупорядоченных систем, поскольку предоставляет информацию о ближайшем химическом окружении атомов в материале [4]. Методика USXES на практике позволяет нам определять химические связи, характерные для указанных выше фаз, и их соотношение [5].

На данный момент существует несколько общих гипотез о механизмах и моделях фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния. Одной из наиболее ранних и широко используемых моделей ФЛ является квантово-размерная модель [6,7]. Существует модель, в которой предполагается, что люминесценция — следствие существования Si–H-связей, появляющихся в процессе образования аморфного слоя на поверхности (нано)столбов пористого кремния и его гидрирования [8]. Также известна модель фотолюминесценции из-за наличия границ Si–SiO₂ в пористом кремнии, в которой предполагается, что за возникновение ФЛ ответственна граница Si–SiO_x, насыщенная дефектами [9,10]. Цель данной работы — установление влияния изменений фазового состава пористого кремния при естественном старении и осаждении металлов группы железа на его излучательные свойства.

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 атмосфере в течение 1, 3, 7, 14 и 40 дней. В процессе естественного старения образцов, выдержанных на атмосфере от 1 до 40 дней, были проведены исследования распределения плотности состояний в валентной зоне *por*-Si методом USXES и их фотолюминесцентных свойств.

Si L_{2,3}-спектры образцов пористого кремния были получены на рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-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 эталонные спектры монокристаллического кремния *c*-Si, аморфного гидрированного кремния *a*-Si:H, низкокоординированного кремния Si(1c) (с координационным числом ~ 2.5–3 наблюдалась в

аморфных пленках Si [11]), разупорядоченного кремния после имплантации аргоном SiAr, субоксида кремния SiO_x ($x \sim 1.3$) и двуоксида кремния SiO_2 [11–13]. Погрешность моделирования определялась как разница площадей под экспериментальным и смоделированным Si $L_{2,3}$ -спектром и не превышала 10%. Отметим, что приведенные фазы отбирались на основе многолетних комплексных исследований с учетом данных других методов исследования пористого кремния [3,5].

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

Экспериментальные Si $L_{2,3}$ -USXES спектры образцов por-Si (точечные линии) с выдержкой на атмосфере 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 нами для получения модельных 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 на атмосфере 14 и 40 дней велика доля оксидов кремния. Следует учитывать то, что методика USXES позволяет определять локальную парциальную плотность состояний, характерную для связей в первой координационной сфере данного атома, соответствующую определенной фазе вещества. Поэтому по результатам анализа образцов, выдержанных на атмосфере 1 и 3 дня, мы получаем процентное содержание атомов кремния, имеющих между собой связи, характерные для фазы кристаллического кремния, которые распределены в определенном объеме и при этом могут не образовывать полностью сформированных стабильных нанокристаллов. В естественных условиях по мере окисления возможно изменение параметров этих связей в поверхностном слое, обусловленных влиянием напряжений при перестройке поверхности пористого слоя. В результате происходит увеличение содержания разупорядоченного кремния.

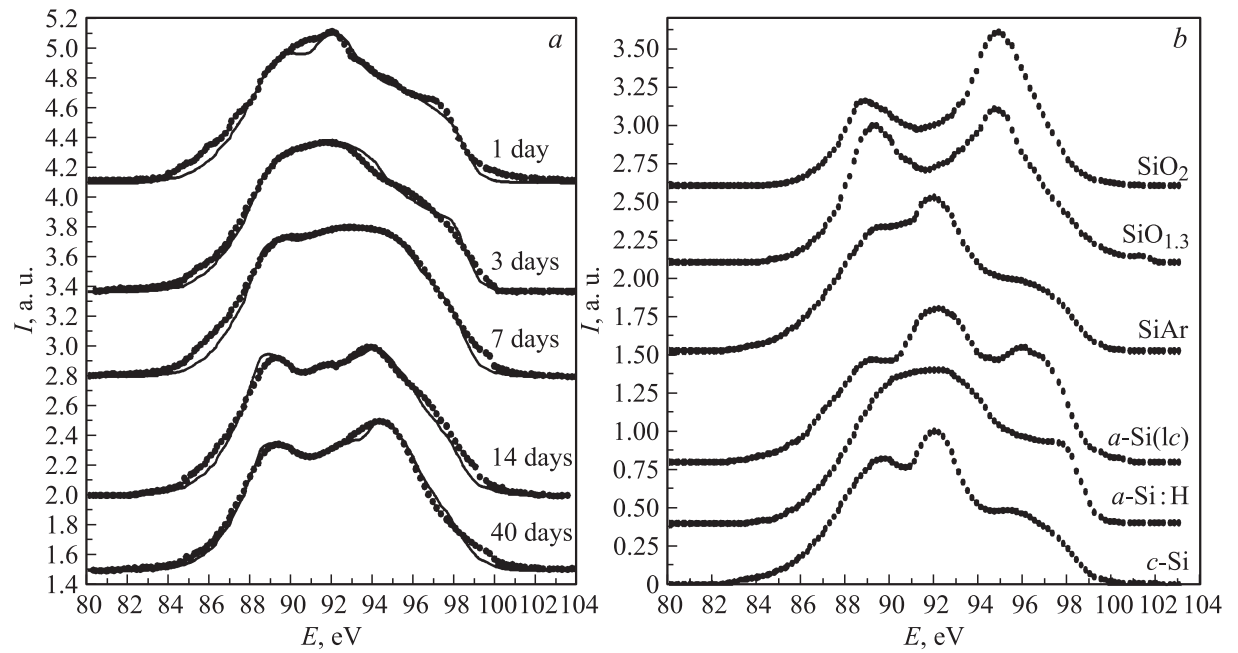


Рис. 1. Si L_{2,3}-USXES-спектры образцов пористого кремния, полученных на подложках КЭФ (111) и выдержанных на атмосфере от 1 до 40 дней (а), Si L_{2,3}-USXES-спектры эталонных образцов (б).

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

Дни	Фазовый состав por-Si, %						Характеристика ФЛ		
	<i>a</i> -Si			<i>c</i> -Si	SiO _x +	Погреш- ность, %	Пик ФЛ <i>E</i> , eV	Полуши- рина пика ФЛ, eV	<i>I</i> ФЛ, а.у.
	<i>a</i> - Si:H	<i>a</i> - Si _{1c}	<i>a</i> -Si:H+ <i>a</i> -Si _{1c}						
1	43	5	48	42	10	7	1.76	0.34	1700
3	72	6	78	0	22	6	1.85	0.39	370
7	37	17	54	0	46	8	1.85	0.41	260
14	11	26	37	0	63	7	1.95	0.46	100
40	9	34	43	0	57	6	2	0.44	160

Анализ данных моделирования Si L_{2,3}-USXES-спектров показал (см. таблицу), что в поверхностном слое пористого кремния толщиной менее 20 nm присутствуют кристаллический кремний, две фазы аморфного кремния и оксиды и субоксиды кремния, что в целом характерно для подобных структур. С увеличением времени выдержки образцов на атмосфере происходит окисление пористого слоя, что выражается в изменении соотношения фаз кристаллического, аморфного кремния и оксидных фаз в пользу последних. Полученные результаты согласуются с данными, полученными научными коллективами [14].

Спектры ФЛ исследуемых образцов пористого кремния представлены на рис. 2, *a* и *b*. У свежеприготовленных образцов интенсивность *I* ФЛ максимальна, затем через 3 дня она значительно снижается и в течение последующих сорока 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_x в фазовый состав образцов и максимальна при отсутствии дефектного оксида в поверхностном слое свежеприготовленного пори-

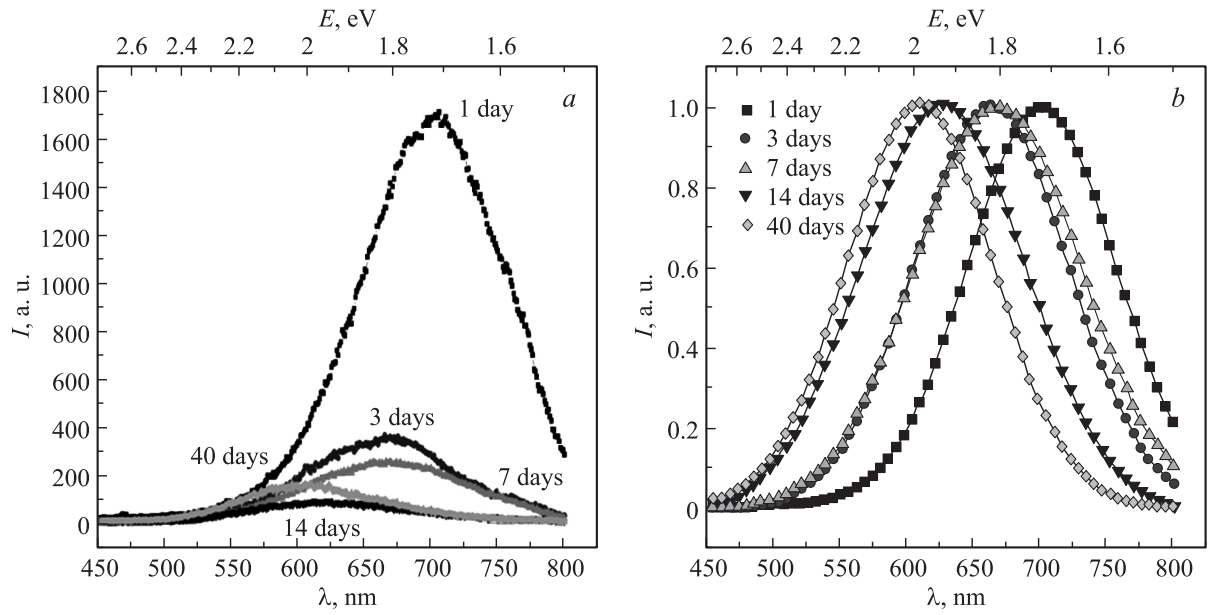


Рис. 2. Спектры ФЛ образцов пористого кремния *n*-типа, выдержанных на атмосфере от 1 до 35 дней: *a* — без нормировки, *b* — нормированные на единицу.

стого кремния. Можно предположить, что в данном случае дефекты SiO_x 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 атмосфере увеличивается. Подобная ФЛ в области 1.75–2 eV характерна для пористого кремния и кремниевых наноструктур, включающих в себя кристаллы/кластеры размерами $\sim 3\text{--}4\text{ nm}$ [13]. Изменение положения пика ФЛ в сторону больших энергий, по результатам моделирования $\text{Si L}_{2,3}$ -USXES-спектров пористого кремния, происходит одновременно с уменьшением содержания кристаллической фазы кремния по отношению к оксидным фазам и аморфным в процессе естественного старения.

Таким образом, 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 годы.

Список литературы

- [1] *Кашкаров В.М., Леньшин А.С.* и др. // Известия РАН. Сер. Физ. 2008. Т. 72. N 4. С. 484–490.
- [2] *Turishchev S.Yu.* et al. // Phys. Status Solidi C. 2009. V. 6. N 7. P. 1651–1655.
- [3] *Кашкаров В.М., Леньшин А.С.* и др. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 17. С. 89–96.
- [4] *Зимкина Т.М., Фомичев В.А.* Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1971. С. 132.
- [5] *Terekhov V.A.* et al. // J. Electron Spectr. and Rel. Phen. 2001. V. 114–116. P. 895–900.
- [6] *Canham L.T.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. N 10. P. 1046–1048.
- [7] *Корсунская Н.Е.* и др. // ФТП. 2010. Т. 44. В. 1. С. 82–86.
- [8] *Salonen J.* et al. // Appl. Surf. Science. 1997. V. 120. P. 191–198.
- [9] *Bao X.* et al. // Solid State Communications. 1999. V. 109. P. 169–172.

- [10] *Turishchev S.Yu.* et al. // J. Electron Spectr. and Rel. Phen. 2007. V. 445. P. 156–158.
- [11] *Машин А.И., Домашевская Э.П.* и др. // ФТП. 2001. Т. 35. В. 8. С. 995–1000.
- [12] *Domashevskaya E.P.* et al. // J. Electr. Spectr. and Rel. Phen. 1998. V. 88–91. P. 969–972.
- [13] *Ledoux G.* et al. // Physical Review. B. 2000. V. 62. N 23. P. 15 943–15 951.
- [14] *Ратников В.В., Сорокин Л.М., Соколов В.И., Калмыков А.Е.* // ФТТ. 2009. Т. 51. В. 12. С. 2289–2295.