

09

Особенности изменения с течением времени оптических характеристик нано-, мезо- и макропористого кремния

© А.С. Леншин, В.М. Кашкаров, П.В. Середин, Д.А. Минаков, Э.П. Домашевская

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

(Поступило в Редакцию 26 июня 2014 г.)

Обсуждены особенности изменения состава и оптических характеристик пористого кремния с различным размером пор с течением времени. Для создания нано-, мезо- и макропористого кремния, а также многослойных пористых структур варьировались ориентация подложки, тип проводимости и состав раствора травления. Показано сохранение корреляции между интенсивностью фотолюминесценции (ФЛ) образцов после длительного хранения на атмосфере и интенсивностью полосы поглощения их ИК-спектров (полоса 616 см^{-1}), обусловленной наличием связей Si–Si. Установлено, что самой высокой ФЛ через 120 day хранения обладает образец нанопористого кремния.

В настоящее время в России и за рубежом проводится достаточно большое количество исследований, посвященных применению разных типов пористого кремния в оптоэлектронике, сенсорике, в медицине, там, где пористый кремний перспективен для применения в качестве материалов для точечной доставки маркеров и лекарств, а также в других смежных областях [1–5]. Широкий диапазон возможных функциональных характеристик пористого кремния, таких как люминесценция в видимом диапазоне, высокая адсорбционная и реакционная способность, биосовместимость, различный размер и морфология пор, обеспечивает значительный уровень внимания научной общественности к исследованию данных объектов. При этом варьирование параметрами получения пористого кремния и способами его последующей обработки позволяет управлять функциональными характеристиками пористого слоя в целях его оптимизации под конкретное практическое применение [6]. Такое большое разнообразие видов пористого кремния, с разными размерами пор, составом и площадью удельной поверхности, различными функциональными характеристиками, в свою очередь подверженного

изменениям при естественном старении или внешних воздействиях, часто вызывает значительные затруднения в интерпретации результатов экспериментов и научные споры о тех или иных наблюдаемых частных эффектах в данном материале. В частности, продолжается обсуждение природы ФЛ пористого кремния, механизмов его старения, газочувствительности и др. [7–9]. В связи с этим представляется полезным периодически проводить обобщающие экспериментальные исследования по различным видам пористого кремния, в которых ведется их сравнение по интересующей функциональной характеристике. Так, в нашей предыдущей работе [6] была установлена корреляция между интенсивностью фотолюминесценции образцов нано-, мезо- и макропористого кремния и соотношением интенсивностей основных особенностей его ИК-спектра, на основе которой предложена экспресс-методика контроля качества полученных образцов для применения в оптоэлектронике. Цель настоящей работы — проверка сохранения корреляции с течением времени между ФЛ различных видов пористого кремния и их составом по данным ИК-спектроскопии.

Характеристики исследуемых образцов por-Si [6]

| Маркировка образца | Исходная пластина, удельное сопротивление $\rho, \Omega \cdot \text{cm}$ | Размер пор по данным РЭМ, nm |
|--------------------------------------|--|---|
| 3 „Мезопористый“ | КЭФ (100), 0,3 | 50–100 |
| 7 „Мезопористый“ | КЭФ (111), 1,0 | 50–100 |
| 18 „Мезопористый“, нелюминесцирующий | КЭФ (100), 0,3 | 150–200 |
| 29 „Нанопористый“ | КЭФ (111), 10 | Менее 10 |
| 30 а) „Макропористый“ | многослойный p -/ n : | а) p -слой ~ 1000 – 2000 |
| б) „Нанопористый“ | p -слой: КДБ (111), 0,4 n -слой: КЭФ (111), 10 | б) n -слой под p -слоем — поры различного диаметра. Мелкие меньше 30 nm, крупные до 2000 nm |

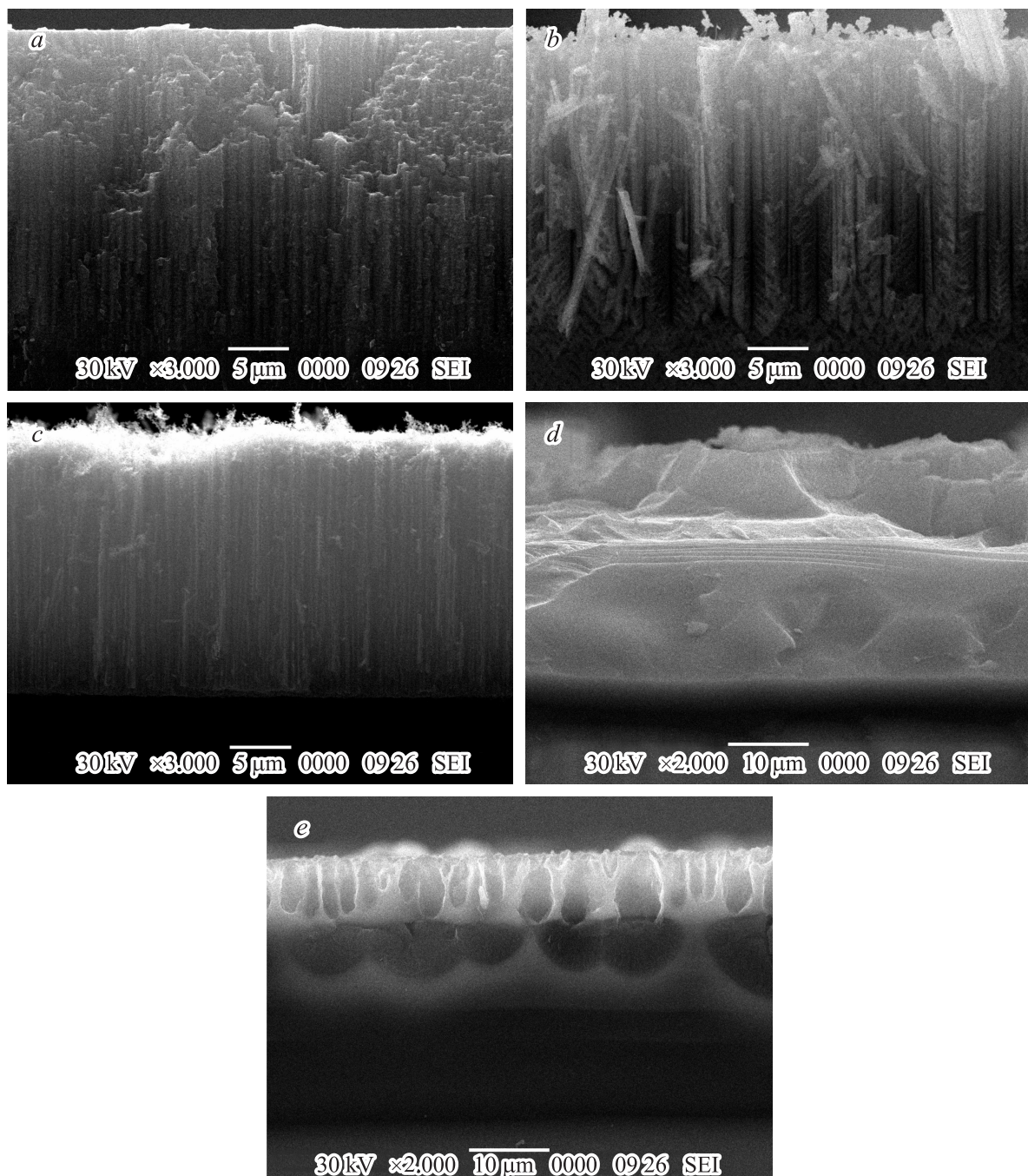


Рис. 1. РЭМ-изображения сколов образцов пористого кремния, полученного на подложке: *a* — образец № 3, *b* — № 7, *c* — № 18, *d* — № 29, *e* — № 30.

Пористый кремний получали электрохимическим травлением монокристаллических пластин кремния, а также кремниевых структур с *p-n*-переходами в растворах плавиковой кислоты. Состав спиртового раствора плавиковой кислоты и параметры анодирования варьировались незначительно с учетом специфики электрохимического травления пластин с *p-n*-переходами. Особенности получения исследуемых образцов и их основные характеристики приведены в работе [6].

Все образцы пористого кремния были получены в один день, после чего они хранились на воздухе в лабораторных условиях в течение 30 day, а после проведения измерений ФЛ- и ИК-спектров — еще 90 day. Технологические параметры образцов непосредственно после их получения представлены в таблице. Морфология исследуемых образцов по данным растровой электронной микроскопии со временем не изменялась. Образцам были присвоены номера в соответствии с

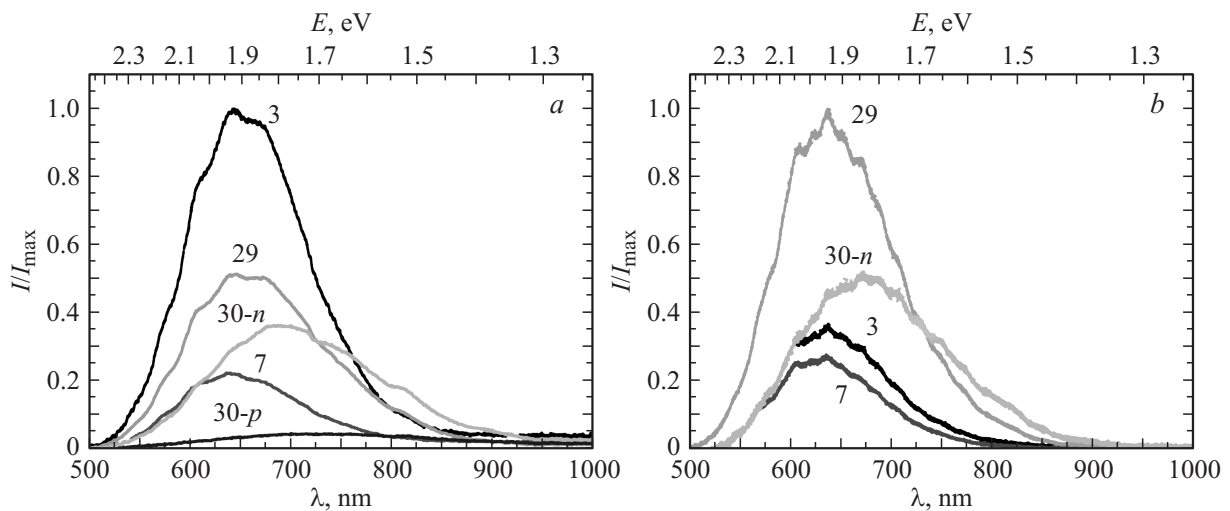


Рис. 2. Спектры ФЛ образцов пористого кремния при возбуждении их источником с длиной волны 405 nm, выдержка на атмосфере: *a* — 30, *b* — 120 day.

порядком их получения. Для удобства и улучшения наглядности описания образцов и их свойств в таблице также представлены условные обозначения образцов в зависимости от размера наблюдаемых пор, а именно „нанопористый“, „мезопористый“ и „макропористый“.

Измерения спектров ФЛ проводились на автоматическом спектрально-люминесцентном комплексе на основе монохроматора МДР-4. Для возбуждения ФЛ на образцах, хранившихся в лабораторных условиях 30 и 120 day, дней был использован лазер с длиной волны излучения 405 nm. ИК-спектры пропускания образцов пористого кремния были получены на ИК-фурье спектрометре Vertex70 (Bruker) с использованием приставки для спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Глубина исследования с помощью данной методики образцов пористого кремния на волновых числах до 2000 cm^{-1} не превышает $1.5\text{ }\mu\text{m}$, а в диапазоне $2000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ не превышает $10\text{ }\mu\text{m}$. Таким образом, мы получаем данные о химических связях непосредственно в пределах пористого слоя [10,11].

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения сколов полученных образцов пористого кремния с различным размером пор. Рисунок демонстрирует, что, используя различные исходные подложки кристаллического кремния и варьируя параметры травления, можно получать образцы со значительно отличающимися друг от друга размерами пор и морфологией.

Спектры фотолюминесценции образцов, полученные при возбуждении лазером с длиной волны 405 nm, представлены на рис. 2. Значения интенсивности ФЛ образцов приводятся относительно интенсивности образца с максимально яркой ФЛ в данной съемке. Образец 18 во время исследований не проявлял ФЛ-свойства в видимом диапазоне.

Следует отметить, что в настоящей работе мы не рассматриваем вопросы изменения интенсивности лю-

минесценции каждого образца во времени, однако в работах [9,12] нами были проведены подобные исследования для образцов, аналогичных № 7, показывающие снижение интенсивности ФЛ-пористого кремния и сдвига полосы ФЛ в коротковолновую область с течением времени вследствие процессов самоорганизации и фазовых переходов между аморфным и нанокристаллическим кремнием и общего окисления поверхности. При этом наиболее интенсивные процессы окисления протекают в течение первых нескольких суток со времени получения образцов [9,12]. Таким образом, при обсуждении результатов ФЛ для различных образцов пористого кремния мы исходим из того, что их оптические свойства со временем деградируют со скоростью, зависящей от морфологии и состава поверхности образцов при одинаковых лабораторных условиях хранения.

Анализ данных ФЛ образцов после 30 day выдержки на атмосфере при возбуждении лазером с длиной волны 405 nm показывает, что наиболее интенсивную ФЛ проявляют образцы № 3, 29, 30-*n*. При этом положение пика люминесценции для всех образцов находится в области $\sim 1.65\text{--}2.0\text{ eV}$. Отдельно отметим многослойный образец № 30, для которого положение пиков интенсивности ФЛ смещено в сторону больших длин волн (меньших энергий) по сравнению с другими образцами. Так, для верхнего макропористого слоя 30-*p* пик ФЛ находится в области 750 nm, что хорошо объясняется в рамках модели квантово-размерного эффекта в нанокластерах кремния в качестве причины ФЛ в пористом кремнии. Поскольку поверхность образца 30-*p* представляет собой систему далеко отстоящих друг от друга макропор, то весьма вероятно, что данный образец будет иметь самый большой размер излучающих нанокристаллов кремния среди образцов исследуемой серии. Для образца 30-*n*, представляющего собой скрытый тонким слоем образца 30-*p* сдвиг в сторону

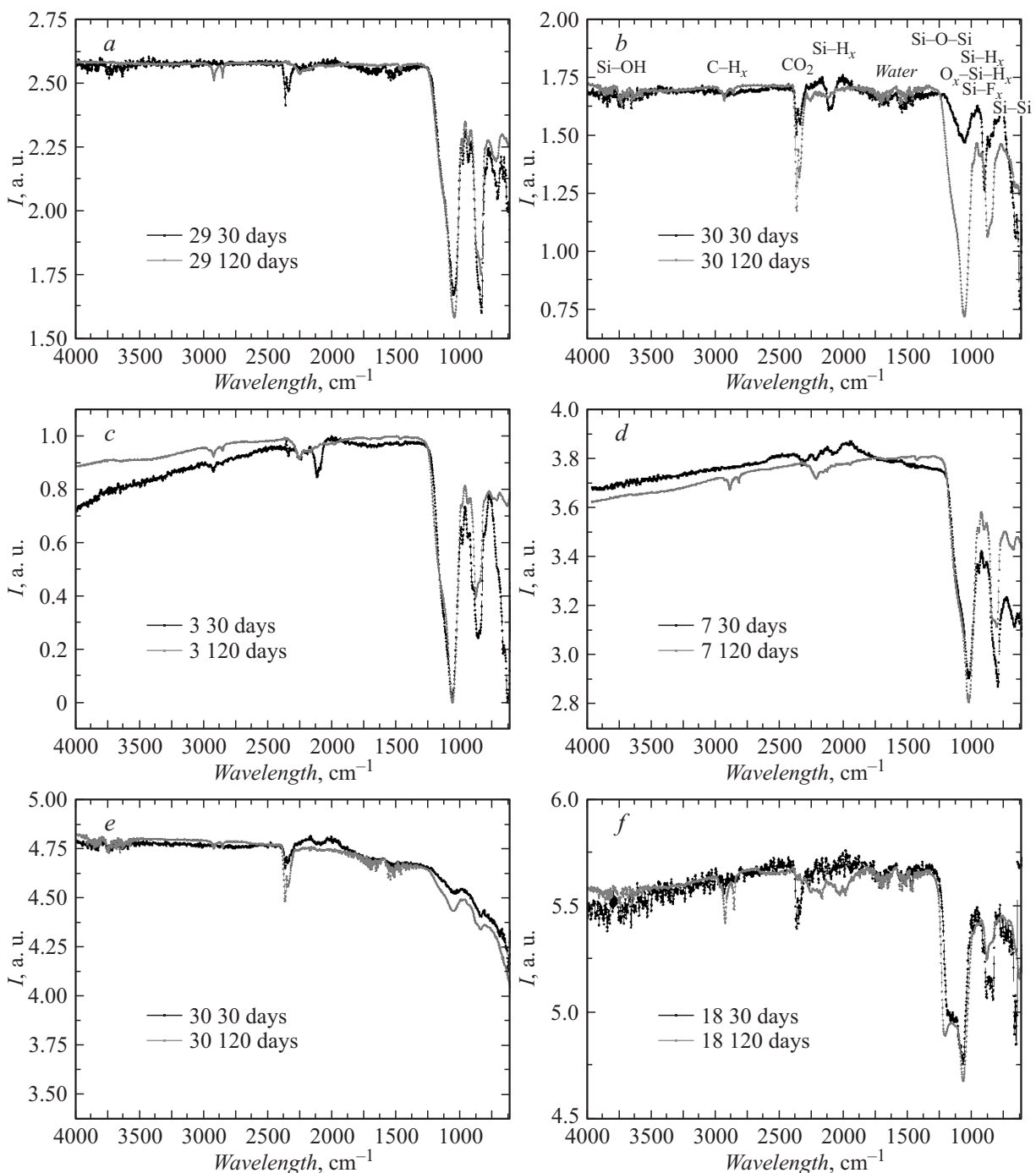


Рис. 3. ИК-спектры пропускания образцов пористого кремния с различным размером пор после выдержки на атмосфере 30 и 120 day (*b* — отмечены типичные для пористого кремния полосы поглощения).

больших длин волн по сравнению с другими образцами, можно объяснить меньшим по времени контактом с атмосферой, который начался только после частичного механического вскрытия верхнего слоя 30-*p* во время первых экспериментов.

После выдержки на атмосфере в течение 120 day среди всех образцов наибольшая интенсивность ФЛ наблюдалась у образца нанопористого кремния № 29. Относительно образца № 29 образцы № 30-*n* и № 3

имели меньшую интенсивность ФЛ, а у образцов № 7 и № 30-*p*, изначально имевших самую низкую ФЛ, ситуация осталась практически неизменной. При этом сдвига положения пика ФЛ с течением времени у образцов не обнаружено.

Для исследования процессов изменения состава пористого слоя были проведены съемки ИК-спектров образцов методом НПВО после 30 и 120 day хранения на атмосфере (рис. 3).

На ИК-спектрах пропускания образцов пористого кремния 30 day выдержки присутствуют характерные для данного материала особенности [6,11], соответствующие колебаниям Si–Si (616 cm^{-1}), Si–H (664, 804, 906, $2100\text{--}2140\text{ cm}^{-1}$), Si–O ($1060\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$). Кроме того, на спектрах образцов присутствуют полосы поглощения, соответствующие адсорбированному CO_2 (2360 cm^{-1}), который растет со временем хранения образцов на воздухе, $\text{O}_2\text{--Si--OH}$ -связям ($\sim 830\text{ cm}^{-1}$), Si–OH-связи (3680 cm^{-1}) и следам загрязнения поверхности раствором травления и различной органикой, а именно связи Si–F (~ 850 и 950 cm^{-1}), а также в области связи C–H_x $2750\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$.

При этом на ИК-спектрах образцов пористого кремния после 30 day выдержки на атмосфере, имеющих наиболее яркую ФЛ в оптическом диапазоне (№ 3, 29, 30-н), в значительной степени выражена широкая полоса $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ с пиком в области 616 cm^{-1} , характерным для связей Si–Si (рис. 3, а–с), подтверждающая присутствие значительного количества нанокристаллов/кластеров кремния в пористом слое [9,12].

После выдержки на атмосфере в течение 120 day у образцов № 3 и № 30-н, обладавших самой яркой люминесценцией среди других образцов, интенсивность указанной полосы ИК-спектра образцов значительно уменьшается одновременно со снижением ФЛ относительно нанопористого кремния № 29, у которого интенсивность полосы ИК-спектра в области 616 cm^{-1} изменилась в меньшей степени (рис. 3). Аналогичная ситуация наблюдается и для образца № 7.

На ИК-спектрах пропускания образцов № 30-р, № 18, обладающих низкой ФЛ в течение всего эксперимента, наиболее выражена полоса Si–O, и форма этих спектров и соотношение интенсивностей полос с течением времени существенно не изменились. Для макропористого образца № 30-р низкую ФЛ в видимой области можно объяснить малым количеством центров излучательной рекомбинации — нанокластеров кремния при значительном количестве объемного нелюминесцирующего кристаллического кремния в пористом слое, а для образца № 18 — наличием значительного количества нестехиометрического оксида кремния, содержащего, согласно [9], центры безызлучательной рекомбинации, негативно влияющего на ФЛ пористого кремния, и о чем свидетельствует форма полосы $1060\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$.

В целом же для образцов пористого кремния, сохранивших фотолюминесцентные свойства после 120 day естественного старения, наиболее заметно снижение интенсивности полосы поглощения ИК-спектра в области $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ (связи Si–Si и частично Si–H), и рост полосы $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, соответствующее связям Si–O–Si, что подтверждает выводы нашей предыдущей работы [6] о корреляции между интенсивностью ФЛ различных видов пористого кремния и соотношением интенсивностей основных полос его ИК-спектра.

Исходя из всего вышесказанного, отсутствие сдвига полосы ФЛ всех представленных образцов пористого

кремния в промежутке от 30 до 120 day выдержки на атмосфере можно объяснить тем, что и первый и второй эксперименты в течение сравнительно большого промежутка времени с момента получения образцов, для которых процессы естественного старения поверхности, включающие различные перестройки связей кремний–кремний и общее окисление, менее интенсивны, чем в первые дни. Мы считаем, что на данном этапе процессы уменьшения кремниевых кластеров поверхностных слоев протекают более медленно за счет постепенного формирования более плотной оксидной оболочки на их поверхности и, кроме того, происходит окисление более глубоких слоев пористого кремния. При этом уменьшение размеров нанокластеров кремния на поверхности в процессе длительного естественного окисления и/или их исчезновение компенсируется формированием аналогичных кластеров в более глубоких слоях. Уменьшение же интенсивности ФЛ может быть связано как с увеличением количества дефектов, вследствие образования неполных оксидов кремния уже в более глубоких слоях ПК, так и в целом с уменьшением количества нанокристаллов на самой поверхности вследствие полного окисления кремниевых нанокластеров.

Работа выполнена в рамках Государственного задания вузам при поддержке грантов президента РФ (МК-4535.2014.2) и программы стратегического развития Воронежского государственного университета.

Список литературы

- [1] Лазарук С.К. и др. // ФТП. 2005. Т. 39. № 1. С. 149–152.
- [2] Акипетров О.А. и др. // ФТП. 2005. Т. 47. № 1. С. 150–152.
- [3] Kashkarov V.M. et al. // Phys. Stat. Sol. C. 2009. Vol. 6. N 7. P. 1656–1660.
- [4] Ксенофонтова О.И. и др. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 1. С. 67–78.
- [5] Moshnikov V.A. et al. // J. Non-Crystal. Sol. 2012. Vol. 358. N 3. P. 590–595.
- [6] Леньшин А.С. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 2. С. 70–75.
- [7] Canham L.T. // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 57. N 10. P. 1046–1048.
- [8] Белолитецкий А.В. и др. // ФТП. 2014. Т. 48. № 2. С. 249–252.
- [9] Леньшин А.С. и др. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 2. С. 150–152.
- [10] Леньшин А.С. и др. // ФТП. 2012. Т. 46. № 8. С. 1101–1107.
- [11] Леньшин А.С. и др. // ФТП. 2011. Т. 45. № 9. С. 1229–1234.
- [12] Turishchev S.Yu. et al. // Phys. Stat. Sol. C. 2009. Vol. 6. N 7. P. 1651–1655.