

# СТРУКТУРНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ХРАНЕНИИ НА ВОЗДУХЕ

**Д.Ф. Тимохов**

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,  
ул. Дворянская 2, Одесса, 65026  
*e-mail*: Timokhov\_D\_F\_UA@rambler.ru

Исследованы процессы деградации фотолюминесценции в слоях пористого кремния при длительном хранении на воздухе. Обнаружено возрастание квантового выхода фотолюминесценции и сдвиг максимума в коротковолновую область оптического спектра. Предложен механизм влияния исходной кристаллографической ориентации подложки кремния на степень долговременной деградации фотолюминесценции пористого кремния.

## **Введение**

Пористый кремний привлекает внимание ученых всего мира в связи с возможностью создания на его основе светоизлучающих устройств, совместимых с существующей кремниевой технологией, а также газовых и биологических сенсоров [1-4]. Однако, пористый кремний является нестабильным материалом. Это затрудняет его исследование и практическое использование. Согласно принятым представлениям, поглощение возбуждающего света происходит в объеме нанокластеров, составляющих пористый кремний, но на излучательную рекомбинацию сильно влияет пассивация поверхности [5-10]. Светоизлучающие свойства пористого кремния могут изменяться в течении долгого времени при нахождении в кислородосодержащей среде (эффект “старения”). С технологической точки зрения для получения эффективных и стабильных светоизлучающих устройств на основе пористого кремния важнейшим фактором является изучение процессов его старения на воздухе [11-13]. Изучению процессов деградации в свежеприготовленных образцах пористого кремния посвящено большое число эксперимен-

тальных работ и предложены различные механизмы, объясняющие эти процессы [14–18]. Несмотря на это, систематические исследования долговременной деградации для установления корреляции между параметрами структуры пористого кремния и его фотолюминесцентными свойствами при хранении на воздухе в течении длительного времени не проводились.

Цель данной работы - исследование влияния деградационных процессов на структурные и фотолюминесцентные свойства пористого кремния при длительном хранении на открытом воздухе.

## **Методика эксперимента**

Исходным материалом для получения слоев пористого кремния служили кремниевые пластины марки 100-2ВК ЭКДБ (111), (100) и 100-2ВК ЭКДБ (111) толщиной 450 мкм, с удельным сопротивлением 10 Ом·см. Образцы пористого кремния изготавливались методом анодного электрохимического травления. Травление проводилось при комнатной температуре без подсветки в двухкамерной ячейке с платиновым электродом и площадью рабочей области 0,6 см<sup>2</sup> [19]. Плотность

анодного тока изменялась от 5 до  $40 \text{ mA/cm}^2$ , время травления - от нескольких минут до одного часа. Использовался раствор 1:1  $\text{HF}(49\%):\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Образцы выдерживались на открытом воздухе около одной недели для стабилизации образовавшихся пористых слоев, после чего были получены спектры их фотолюминесценции. Затем образцы хранились на открытом воздухе (при нормальных условиях) в течении одного года и вновь были получены спектры фотолюминесценции.

Спектральные зависимости фотолюминесценции образцов пористого кремния были получены с помощью кварцевого монохроматора СФ-4, фотоэлектронного умножителя ФЭУ-79, селективного усилителя У2-8 и самописца Н-307 при возбуждении азотным лазером ИЛГИ-501 (длина волны 337 нм, длительность импульса 10 нс, частота повторения 50 Гц, средняя мощность 3 мВт).

При помощи программы, составленной на основе результатов работы [20], полученные спектры аппроксимировались гауссианом для вычисления средних размеров наноразмерных кластеров кремния. Эта программа позволяет подобрать оптимальные параметры (диаметр кластеров и дисперсию) по теоретической кривой. Программа дает хороший результат, если экспериментальная кривая симметрична относительно максимума интенсивности. Пример графика, выводимого на экран компьютера, представлен на рисунке 1.

### Обсуждение результатов

Полученные нами результаты исследования долговременной деградации фотолюминесценции представлены в табл. 1 и 2.

Для серии образцов пористого кремния, полученных на подложках с ориентациями (111) (табл. 1) и (100) (табл. 2), наблюдаются общие закономерности: сдвиг максимумов фотолюминесценции ( $\Delta\lambda$ ) в коротковолновую область оптического спектра, уменьшение среднего диа-

метра кластеров ( $D_{cp}$ ) и увеличение интенсивности фотолюминесценции ( $I$ ) (рисунк 2).

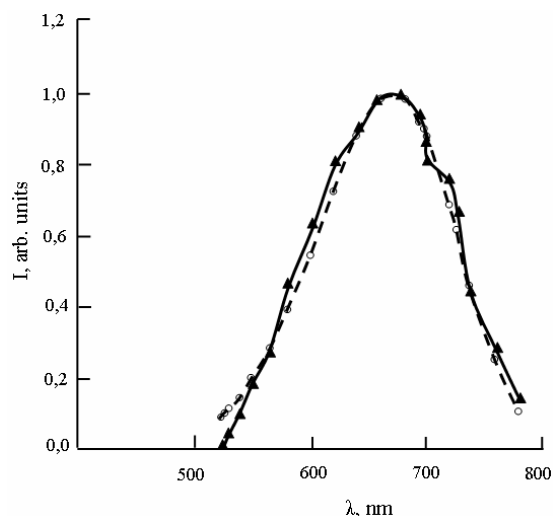


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции пористого кремния (сплошная линия), полученного на подложке *p*-типа с кристаллической ориентацией (111), аппроксимированный гауссианом (штриховая линия).

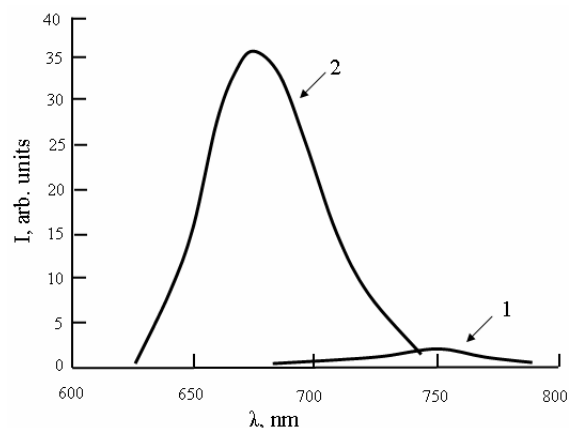


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции образца пористого кремния (ориентация (111), время травления – 40 мин., плотность анодного тока  $-15 \text{ mA/cm}^2$ ): 1 – через неделю, 2 – через 12 месяцев после получения.

Данные процессы естественно связать с воздействием атмосферного кислорода на поверхность пористого кремния. Окисление поверхности пористого кремния приводит к тому, что:

а) уменьшается средний размер кластеров кремния, т.е. увеличивается число кластеров кремния малых размеров, спо-

собных излучать кванты света в видимом диапазоне длин волн.

б) увеличивается толщина окисного слоя, что препятствует туннельному переходу возбужденных носителей заряда

из малых кластеров в более крупные или на центры безызлучательной рекомбинации. Таким образом, окисный слой изолирует кластеры кремния от каналов безызлучательной рекомбинации.

Таблица 1. Долговременная деградация фотолуминесценции образцов ПК, полученных на кремниевых подложках с кристаллографической ориентацией (111).

| Параметры анодизации |                       | Через неделю |                             |                     | Через 12 месяцев |                             |                     | Абсолютно изменение исследуемых величин |                            |
|----------------------|-----------------------|--------------|-----------------------------|---------------------|------------------|-----------------------------|---------------------|---|----------------------------|
| t, мин               | j, mA/cm <sup>2</sup> | I, отн.ед.   | $\lambda_{\text{max}}$ , nm | D <sub>ср</sub> , Å | I, отн. ед.      | $\lambda_{\text{max}}$ , nm | D <sub>ср</sub> , Å | $\Delta\lambda_{\text{max}}$ , nm       | $\Delta D_{\text{ср}}$ , Å |
| 25                   | 7                     | 0,27         | 730                         | 41,1                | 63,19            | 695                         | 38,7                | 35                                      | 2,4                        |
| 30                   | 7                     | 0,89         | 745                         | 42,9                | 58,33            | 690                         | 38,4                | 55                                      | 4,5                        |
| 35                   | 7                     | 2,33         | 765                         | 44,4                | 77,08            | 675                         | 38,1                | 90                                      | 6,3                        |
| 40                   | 7                     | 2,26         | 760                         | 42,2                | 31,94            | 695                         | 39,3                | 65                                      | 2,9                        |
| 40                   | 15                    | 1,96         | 740                         | 42,4                | 50,7             | 650                         | 37                  | 90                                      | 5,4                        |
| 40                   | 17                    | 1,58         | 690                         | 41,3                | 103,5            | 655                         | 37,7                | 35                                      | 3,6                        |
| 40                   | 20                    | 3,44         | 700                         | 39,2                | 21,45            | 665                         | 37,4                | 35                                      | 1,8                        |
| 40                   | 22                    | 2,42         | 710                         | 40                  | 25,42            | 665                         | 37,6                | 45                                      | 2,4                        |
| 40                   | 25                    | 2,39         | 670                         | 40,1                | 22,29            | 645                         | 37                  | 25                                      | 3,1                        |
| 40                   | 30                    | 1,83         | 665                         | 38                  | 19,76            | 640                         | 36,4                | 25                                      | 1,6                        |
| 40                   | 40                    | 1,31         | 700                         | 42,3                | 15,21            | 630                         | 36,3                | 70                                      | 6                          |

Наибольшие изменения в положении максимумов фотолуминесценции и средних диаметров кластеров наблюдаются в образцах пористого кремния с изначально большим средним размером кластеров. Следует отметить, что средние диаметры кластеров кремния для образцов с кристаллографической ориентацией подложки (111) во втором эксперименте находят-

ся возле среднего значения 37Å, хотя начальный разброс по образцам был 38–43 Å.

Для образцов с кристаллографической ориентацией подложки (100) наблюдается схожая картина, однако средним значением диаметра здесь будет 38Å. Это выравнивание параметров образцов пористого кремния (положение максимума фотолу-

минесценции и среднее значение диаметра кластеров пористого кремния) можно объяснить, учитывая тот факт, что чем меньше размер кристаллита, тем больше его химическая устойчивость. При дос-

тижении размеров кристаллитов 38 Å и меньше дальнейшие процессы окисления поверхности пористого кремния существенно замедляются.

Таблица 2. Долговременная деградация фотолуминесценции образцов ПК, полученных на кремниевых подложках с кристаллографической ориентацией (100).

| Параметры анодизации |                       | Через неделю |                       |                     | Через 12 месяцев |                       |                     | Абсолютное изменение исследуемых величин |                     |
|----------------------|-----------------------|--------------|-----------------------|---------------------|------------------|-----------------------|---------------------|--|---------------------|
| t, мин               | j, mA/cm <sup>2</sup> | I, отн.ед.   | $\lambda_{\max}$ , nm | D <sub>ср</sub> , Å | I, отн. ед.      | $\lambda_{\max}$ , nm | D <sub>ср</sub> , Å | $\Delta\lambda_{\max}$ , nm              | $\Delta D_{ср}$ , Å |
| 10                   | 7                     | 0,17         | 696                   | 40,3                | 10,67            | 705                   | 40,1                | 9  | –                   |
| 20                   | 7                     | 0,38         | 740                   | 42,6                | 22,88            | 715                   | 39,9                | 35                                       | 2,7                 |
| 30                   | 7                     | 0,41         | 746                   | 43                  | 20,34            | 690                   | 39,6                | 56                                       | 3,4                 |
| 40                   | 5                     | 0,99         | 720                   | 39,7                | 7,69             | 700                   | 39,1                | 20                                       | 0,6                 |
| 40                   | 7                     | 0,16         | 728                   | 42,7                | 9,32             | 700                   | 39,4                | 28                                       | 3,3                 |
| 40                   | 17                    | 0,36         | 745                   | 41                  | 80,13            | 670                   | 37,8                | 75                                       | 2,2                 |
| 40                   | 25                    | 0,47         | 720                   | 41,2                | 29,61            | 665                   | 38,6                | 55                                       | 2,6                 |
| 40                   | 40                    | 0,05         | 780                   | 42,3                | 35,19            | 665                   | 38,3                | 115                                      | 4                   |
| 60                   | 7                     | 0,13         | 760                   | 44                  | 9,83             | 700                   | 40                  | 60                                       | 4                   |

При сравнении интенсивности фотолуминесценции образцов полученных при одинаковых параметрах анодизации, но на подложках с различной кристаллической ориентацией, интенсивность образцов полученных на подложках с кристаллографической ориентацией (111) как в первом, так и во втором эксперименте была больше. Полученные экспериментальные данные можно объяснить, принимая во внимание тот факт, что электрохимическое травление кремния является анизотропным, что в свою очередь при-

водит к различию морфологии и микропараметров внутренней структуры образцов пористого кремния, полученных на подложках с различными кристаллографическими ориентациями. Для образцов пористого кремния, полученных на подложках с кристаллографической ориентацией (111), в процессе анодизации образуется сложная микроструктура с развитой системой пор, большой удельной поверхностью и большим количеством нанокластеров, ответственных за фотолуминесценцию.

Для пористого кремния, полученного на подложках с кристаллографической ориентацией (100), в процессе анодизации структура пор приобретает правильную геометрическую форму. Поры расположены преимущественно вдоль кубической оси (100). Внутренняя поверхность таких образцов меньше, средние размеры nanoобразований больше, а их количество меньше, чем для образцов, полученных на подложках с кристаллографической ориентацией (111) при идентичных параметрах анодизации.

Большая внутренняя поверхность образцов пористого кремния, полученного на подложках с кристаллографической ориентацией (111), по сравнению с образцами с кристаллографической ориентацией подложки (100), обуславливает более значительные результаты окисления – увеличение интенсивности фотолюминесценции и сдвиг ее максимума в коротковолновую сторону, а также изменение среднего диаметра кластеров кремния.

### Выводы

Методом электрохимического травления получены люминесцирующие слои пористого кремния на пластинах кремния р-типа с кристаллографической ориентацией подложки (100) и (111).

Показано, что для обеих кристаллографических ориентаций, варьируя про-

должительность анодизации и плотность анодного тока, можно изменять в достаточно широких пределах как положение максимума спектра фотолюминесценции слоев пористого кремния (от 580 до 780 нм), так и её квантовый выход.

Усовершенствована методика и произведен расчёт размеров наноразмерных кластеров кремния в исследуемых слоях пористого кремния. Для наших образцов, средние значения диаметра кластеров кремния находятся в диапазоне 36–45 Å.

Средние значения диаметра кластеров для всех образцов пористого кремния уменьшаются при их длительном хранении на воздухе, что приводит к аномальной долговременной деградации фотолюминесценции, которая проявляется в значительном увеличении интенсивности фотолюминесценции и сдвиге ее максимума в коротковолновую область оптического спектра.

Процессы деградации более значительны в случае образцов, полученных на подложках с кристаллографической ориентацией (111), что связано с их большой удельной поверхностью.

Для стабилизации фотолюминесценции пористого кремния следует использовать принудительное окисление или покрытие его поверхности материалами, препятствующими его окислению на открытом воздухе.

### Литература

1. L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
2. A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, J. Appl. Phys. **82**, 909 (1997).
3. D.F. Timokhov, F.P. Timokhov, Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics **6**, 307 (2003).
4. D.F. Timokhov and F.P. Timokhov, Microelectron. Eng. **81**, 288 (2005).
5. Л.В. Беляков, Т.Л. Макарова, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, О.М. Сресели, ФТП. **32**, 1122 (1998).
6. Е.А. Шелонин, М.В. Найденкова, А.М. Хорт, А.Г. Яковенко, А.А. Гевелесияни, И.Е. Марончук, ФТП. **32**, 494 (1998).
7. Б.Р. Джумаев, ФТП. **33**, 1379 (1999).
8. С.А. Гаврилов, А.И. Белогорохов, Л.И. Белогорохова, ФТП. **36**, 104 (2002).
9. М.Г. Лисаченко, Е.А. Константинов, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров, ФТП. **36**, 344 (2002).
10. Э.Б. Каганович, И.М. Кизяк, С.И. Кириллова, Э.Г. Манойлов, В.Е. Примаченко, ФТП. **36**, 1105 (2002).
11. Е.В. Астрова, В.В. Ратников, Р.Ф. Витман, А.А. Лебедев, А.Д. Ременюк, Ю.В. Рудь, ФТП. **31**, 1261 (1997).

12. В.Ф. Агемян, А.М. Апрельев, Р. Лайхо, Ю.А. Степанов, ФТТ, 42, 1393 (2000)
13. А.М. Орлов, А.А. Скворцов, А.Г. Клементьев, А.В. Синяев, Письма в ЖТФ., 27, 76 (2001)
14. Л.Л. Федоренко, А.Д. Сардарлы, Э.Б. Каганович, С.В. Свечников, С.П. Дикий, С.В. Баранец, ФТП, 31, 6 (1997).
15. В.В. Филиппов, В.П. Бондаренко, П.П. Першукевич, ФТП, 31, 1135 (1997).
16. Ю.П. Припятинский, В.А. Семенович, Н.И. Ключ, А.Г. Рожин, ЖТФ, 68, 83 (1998).
17. А.М. Орлов, А.В. Синдяев, ЖТФ, 69, 135 (1999).
18. Е.В. Астрова, В.Б. Воронков, А.Д. Ременюк, В.А. Толмачев, В.Б. Шуман, ФТП, 33, 1264 (1999).
19. Д.Ф. Тимохов, Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика, 14, 113 (2003).
20. X.S. Chen, J.J. Zhao, G.G. Wang., Phys. Lett. A, 212(4), 285 (1996)

## **STRUCTURAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF POROUS SILICON AT LONG STORAGE IN AIR**

**D.F. Timokhov**

Mechnikov National University of Odessa, Dvorjanskaja str. 2, Odessa,  
650026

e-mail: Timokhov\_D\_F\_UA@rambler.ru

Processes of photoluminescence degradation in porous silicon layers at long storage in air are investigated. A shift of photoluminescence maximum towards shorter wavelengths and an increase of photoluminescence quantum efficiency are observed. The mechanism of influence of initial silicon substrate crystallographic orientation on the degree of the porous silicon photoluminescence long-term degradation is proposed.

