

# Аномальная долговременная деградация фотолюминесценции слоев пористого кремния

© Д.Ф. Тимохов<sup>¶</sup>, Ф.П. Тимохов

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,  
65026 Одесса, Украина

(Получена 11 августа 2010 г. Принята к печати 15 ноября 2010 г.)

Исследованы основные закономерности деградации фотолюминесценции слоев пористого кремния при длительном хранении на воздухе. Обнаружено значительное увеличение интенсивности фотолюминесценции всех образцов, а также смещение максимума фотолюминесценции в коротковолновую сторону оптического спектра. Обнаружена зависимость степени деградации от исходной кристаллографической ориентации кремниевой подложки. Уменьшение средних диаметров нанокластеров кремния в образцах пористого кремния связывается с химическими процессами, происходящими на развитой пористой поверхности с участием атмосферного кислорода.

## 1. 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 течение долгого времени при нахождении в кислородсодержащей 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 экспериментальных 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 течение длительного времени не проводились.

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

## 2. 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>. Плотность анодного тока ( $j$ ) изменялась от 5 до 40 мА/см<sup>2</sup>, время травления ( $t$ ) изменялось от нескольких минут до 1 ч. Использовался раствор HF(49%):C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1:1. 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 течение 1 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 излучением азотного лазера 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 [19], 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 положения максимума интенсивности. Пример аппроксимации, выводимой на экран компьютера, представлен на рис. 1.

## 3. Результаты и обсуждение

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

<sup>¶</sup> E-mail: Timokhov\_D\_F\_UA@rambler.ru

**Таблица 1.** Долговременная деградация фотолюминесценции образцов пористого кремния на кремниевых подложках с кристаллографической ориентацией (111)

Параметры анодирования		Через 1 неделю			Через 12 месяцев			Абсолютное изменение исследуемых величин	
$t$ , мин	$j$ , мА/см <sup>2</sup>	$I$ , отн.ед.	$\lambda_{\max}$ , нм	$D_{av}$ , Å	$I$ , отн.ед.	$\lambda_{\max}$ , нм	$D_{av}$ , Å	$\Delta\lambda_{\max}$ , нм	$\Delta D_{av}$ , 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

Примечание.  $\Delta\lambda_{\max}$  — изменение длины волны максимума,  $\Delta D_{av}$  — изменение среднего размера нанокластеров.

**Таблица 2.** Долговременная деградация фотолюминесценции образцов пористого кремния на кремниевых подложках с кристаллографической ориентацией (100)

Параметры анодирования		Через 1 неделю			Через 12 месяцев			Абсолютное изменение исследуемых величин	
$t$ , мин	$j$ , мА/см <sup>2</sup>	$I$ , отн.ед.	$\lambda_{\max}$ , нм	$D_{av}$ , Å	$I$ , отн.ед.	$\lambda_{\max}$ , нм	$D_{av}$ , Å	$\Delta\lambda_{\max}$ , нм	$\Delta D_{av}$ , 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

Примечание.  $\Delta\lambda_{\max}$  — изменение длины волны максимума,  $\Delta D_{av}$  — изменение среднего размера нанокластеров.

Для серии образцов пористого кремния, полученных на подложках с ориентациями (111) (табл. 1) и (100) (табл. 2), наблюдаются общие закономерности: сдвиг максимума фотолюминесценции (длина волны  $\lambda_{\max}$ ) в коротковолновую область оптического спектра, уменьшение среднего диаметра кластеров  $D_{av}$  и увеличение интенсивности фотолюминесценции  $I$  (рис. 2).

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

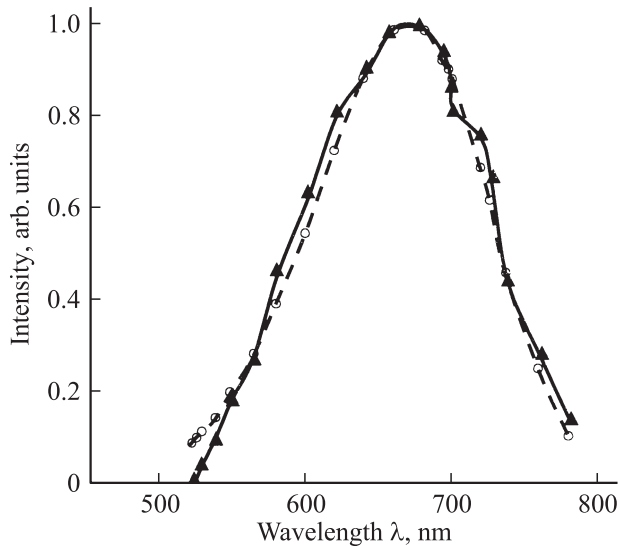
а) уменьшается средний размер кластеров кремния  $D_{av}$ , т.е. увеличивается число кластеров кремния малых размеров, способных излучать кванты света в видимом диапазоне длин волн;

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,

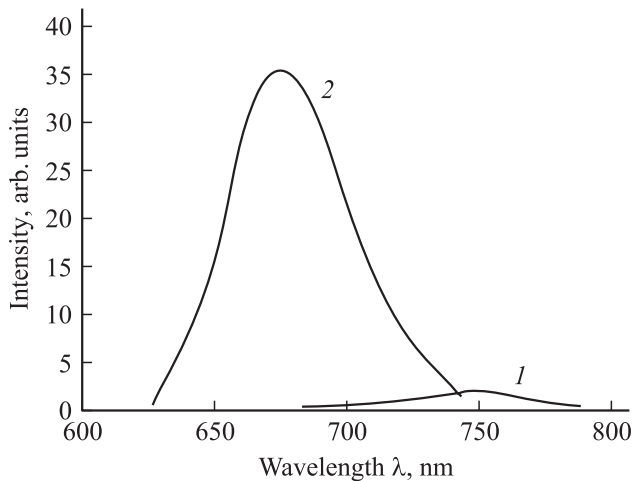
окисный слой изолирует кластеры кремния от каналов безызлучательной рекомбинации.

Наибольшие изменения в положении максимумов фотолюминесценции 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 находятся вблизи значения 37 Å, хотя начальный разброс по образцам был 38–43 Å.

Для образцов с кристаллографической ориентацией подложки (100) наблюдается схожая картина, однако среднее значение диаметра составляет 38 Å. Это выравнивание параметров образцов пористого кремния (положения максимума фотолюминесценции и среднего диаметра кластеров пористого кремния) можно объяснить, учитывая тот факт, что чем меньше размер кристаллита, тем больше его химическая устойчивость.



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



**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции образца пористого кремния через 1 неделю (1), через 12 месяцев после получения (2). Ориентация (111), время травления 40 мин, плотность анодного тока 7 мА/см<sup>2</sup>.

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

Из сравнения фотолюминесценции образцов, полученных при одинаковых параметрах анодирования, но на подложках с различной кристаллической ориентацией, видно, что интенсивность фотолюминесценции образцов на подложках с 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. Это в свою очередь приводит к различию морфологии и микропараметров

внутренней структуры образцов пористого кремния, полученных на подложках с различными кристаллографическими ориентациями. Для образцов пористого кремния на подложках с ориентацией (111) в процессе анодирования образуется сложная микроструктура с развитой системой пор, большой удельной поверхностью и большим количеством нанокластеров, ответственных за фотолюминесценцию.

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

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

#### 4. Заключение

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

Показано, что для обеих кристаллографических ориентаций, варьируя продолжительность анодирования 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 ее квантовый выход.

Усовершенствована методика и произведен расчет 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 существенном 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 окислению на открытом воздухе.

## Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [2] A.G. Gullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. J. Appl. Phys., **82**, 909 (1997).
- [3] D.F. Timokhov, F.P. Timokhov. Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron., **6**, 307 (2003).
- [4] D.F. Timokhov, F.P. Timokhov. Microelectron. Eng., **81**, 288 (2005).
- [5] Л.В. Беляков, Т.Л. Макарова, В.И. Сахаров, И.Е. Серенков, О.М. Сресели. ФТП, **32**, 1122 (1998).
- [6] Е.А. Шелонин, М.В. Найденова, А.М. Хорт, А.Г. Яковенко, А.А. Гевелесиани, 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. Агекян, 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 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. Клюй, 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] X.S. Xhen, J.J. Zhao, G.G. Wang. Phys. Lett. A, **212** (4), 285 (1996).

*Редактор Л.В. Шаронова*

## Anomalous long-time photoluminescence degradation of porous silicon layers

*D.F. Timokhov, F.P. Timokhov*

Mechnikov National University of Odessa,  
65026 Odessa, Ukraine

**Abstract** The basic regularities of photoluminescence degradation of porous silicon layers at a long storage in air were investigated. The shift of the photoluminescence maximum to short-wave region of the optical spectrum and substantial increase of the intensity were observed. It was observed the dependence of the degradation degree on initial crystallographic orientation of the silicon substrate. The reduction of average diameters of silicon nanoclusters in the porous silicon samples is explained by chemical processes occurring on the developed porous surface with participation of atmospheric oxygen.