ВЛИЯНИЕ ТИПА ПОВЕРХНОСТНЫХ СВЯЗЕЙ В МЕЗОПОРИСТОМ КРЕМНИИ НА КИНЕТИКУ ЕГО ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ХРАНЕНИИ

¹ГАЛКИН Н. Г., ²ЯН Д. Т., ¹ГАЛКИН К. Н., ¹ЧУСОВИТИНА С. В.

¹ Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения РАН, 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5

² Дальневосточный государственный университет путей сообщения, 680021, г. Хабаровск, ул. Серышева, 47

АННОТАЦИЯ. Представлены результаты исследования структуры поверхностных связей мезопористого кремния, обработанного в сухом азоте, при хранении в течение 200 суток в атмосферных условиях при комнатной температуре. Установлено, что рост интенсивности фотолюминесценции мезопористого кремния сопровождается замещением связей кремний-водород на связи O_3-SiH и $Si-OH$. Процесс замещения связей стабилизируется после 135 дней хранения, а заканчивается к 200 дням хранения. Показано, что в мезопористом кремнии отсутствует заметный «голубой» сдвиг пика фотолюминесценции за счет эффекта квантово-размерного ограничения. Предложен основной механизм фотолюминесценции в мезопористом кремнии при длительном хранении, состоящий в излучательной рекомбинации в формируемом оксиде кремния с кислородными дефектами и снижении плотности безызлучательных состояний за счет формирования связей O_3-SiH и $Si-OH$.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: мезопористый кремний, фотолюминесценция, хранение, поверхностные связи, дефекты, оксид кремния.

ВВЕДЕНИЕ

К основным теоретическим подходам, определяющим видимую фотолюминесценцию пористого кремния (ПК), относятся проявление квантово-размерное ограничение (эффект КРО) и излучение кремниевых соединений на поверхности (модель силоксена). Преимущества и недостатки этих моделей подробно рассмотрены в работах: [1 – 5] (эффект КРО), [6 – 11] (модель силоксена). Также предполагалось, что причиной возникновения фотолюминесценции являются гидриды [12, 13] или нестехиометрические оксиды на поверхности [14]. Таким образом, до настоящего времени формирование единого подхода, объясняющего видимое излучение пористого кремния, не завершено. Это также касается и мезопористого кремния, в котором размер нанокристаллов больше, чем в микропористом кремнии [7]. Необходимо отметить, что определение механизмов, лежащих в основе рассматриваемого явления, является важным как с теоретической точки зрения, так и с целью технологического применения.

В представленной статье приведены результаты исследования кинетики поверхностных связей мезопористого кремния (мезо-ПК) в процессе его длительного хранения в атмосферных условиях при комнатной температуре и проанализировано влияние сформированных связей на интенсивность фотолюминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для получения мезопористого кремния был использован двухсторонне полированный монокристаллический кремний р-типа с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 1 – 10 Ом·см. На обратную сторону подложки осаждали в вакууме при комнатной температуре слой алюминия толщиной не менее 100 нм, который затем отжигали при температуре 450 °С в течение 30 минут. Образцы мезо-ПК с размерами 10×12 мм² были

получены в результате анодного травления в растворе $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$ при плотности тока 10 мА/см^2 в течение 10 мин в соответствии с методикой [15]. Затем образцы промывали в деионизованной воде и сушили в струе сухого чистого азота при комнатной температуре. Визуальные наблюдения равномерности фотолюминесценции по площади образца контролировали с использованием светодиода с длиной волны 385 нм и диаметром пучка 6 мм, что показало равномерность свечения по всей площади образца. Это свидетельствует об однородности анодирования образцов и возможности измерения спектров фотолюминесценции в одной выбранной точке. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) образцов возбуждали лазерным диодом с длиной волны излучения $\lambda = 405 \text{ нм}$ (диаметр пучка 0.5 мм), а их регистрацию проводили с использованием монохроматора MS-3504i в диапазоне длин волн 400 – 900 нм. Спектры пропускания образцов мезо-ПК регистрировались на Фурье-спектрофотометре Bruker Vertex 80v в диапазоне длин волн 400 – 4000 см^{-1} после травли слоя алюминия с обратной стороны подложки. В процессе хранения образцов мезо-ПК (от 0 до 200 суток) регулярно проводилась запись спектров фотолюминесценции и ИК-спектров пропускания при комнатной температуре. Точность регистрации спектров пропускания определялась точность Фурье-спектрофотометра и не превышала $\pm 0.1 \%$. Точность измерения сигнала ФЛ зависела от точности позиционирования пучка лазера диаметром 0.5 мм на образце площадью $5 \times 5 \text{ мм}^2$ при повторных регистрациях спектра ФЛ и равномерности полученной пленки мезо-ПК. Погрешность измерения интенсивности спектра ФЛ не превышала 1 – 2 %. Погрешность в расчете поглощения в слое мезо-ПК (произведения коэффициента поглощения на толщину слоя мезо-ПК) для различных пиков поглощения не превышала 5 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Необходимо отметить, что исследуемые образцы пористого кремния, полученные в результате анодного травления, представляли мезопористый кремний (с размерами кристаллитов 30 – 50 нм и пористостью до 55 % [16]), для которого влияние эффекта КРО на излучательный процесс проявляется незначительно. Поэтому в качестве основных моделей, определяющих видимую фотолюминесценцию в мезопористом кремнии, были выбраны модели силоксена [6 – 11] и нестехиометрического оксида [14]. Проанализировать оба подхода для мезопористого кремния можно путем установления корреляции между изменением структуры поверхностных связей мезопористого кремния и интенсивностью и положением пика видимой фотолюминесценции в процессе длительного хранения.

На рис. 1, а приведена подборка спектров ФЛ для образца мезо-ПК для различных дней хранения от 1 до 200. Видно, что для всех дней хранения наблюдается постепенное увеличение максимума в спектре ФЛ. До 53 дней хранения положение максимума находится в районе 700 нм, а после этого наблюдается незначительный «голубой» сдвиг на 20 нм.

На рис. 1, б приведена зависимость интенсивности пика в спектре ФЛ образца мезо-ПК от длительности хранения. Ход кривой, описывающей излучение мезо-ПК от времени, характеризуется 3 участками с различным наклоном. На первом участке (0 – 53 дня) наблюдается квазилинейный характер, что связано с начальными стадиями адсорбции кислорода. Интенсивность ФЛ на участке растет медленно. Второй участок (74 – 135 дней) характеризуется нелинейной зависимостью с большей скоростью роста интенсивности ФЛ. На третьем участке (135 – 200 дней) наблюдается постепенный выход к насыщению роста интенсивности ФЛ. В целом зависимость можно удовлетворительно описать полиномиальной зависимостью пятого порядка, что подчеркивает сугубо нелинейный характер протекающих адсорбционных процессов в слое мезо-ПК.

Рис. 1. Спектры ФЛ (а) и зависимость интенсивности пик в спектре ФЛ (б) образца мезопористого кремния от длительности хранения в течение 200 дней

Рассмотрим, какие произошли изменения в спектре пропускания мезо-ПК (рис. 2) с момента анодирования до выхода на участок насыщения сигнала фотолуминесценции (174 дня).

Рис. 2. Спектры пропускания в средней инфракрасной области спектра для образца мезопористого кремния сразу после анодирования (0 дней) и после хранения в течение 174 дней в атмосферных условиях. Спектры приведены без смещения по оси ординат

После анодирования, промывки в деионизованной воде, сушки в потоке сухого азота при комнатной температуре в спектре пропускания имеются пики поглощения на поверхностных связях с кремния с различными атомами и группами атомов и углеводородов [17, 18]: Si-H₂ (622 см⁻¹), Si-H (664 см⁻¹), O₃-SiH (880 см⁻¹), Si-O-Si (1070 см⁻¹), Si-H (2087 см⁻¹), Si-H₂ (2106 см⁻¹), CH (2865 см⁻¹), CH₂ (2926 см⁻¹), CH₃ (2975 см⁻¹) и Si-OH (3660 см⁻¹). Максимальную интенсивность показывали пики гидрида (SiH) и дигидрида (SiH₂) кремния. А вклады пиков от связей O₃-SiH и Si-O-Si были незначительными по интенсивности и ширине. Пик 3500 – 3660 см⁻¹ относится к O-H связи [16], которые все

равно сформировались в процессе травления, промывки в воде и сушки. Но интенсивность пика была незначительной. То есть сушка в потоке сухого азота пористого кремния минимизировала активное окисление в отличие от случая, рассмотренного в статье [19], когда сушка проводилась потоком горячего воздуха (50 – 60 °C). Приведенные в статье [19] спектры показали существенное окисление и формирование заметной плотности связей $\text{O}_3\text{-SiH}$ (2250 см^{-1}), которая затем не изменялась при длительном хранении. Приведенный спектр пропускания после 174 дней хранения мезо-ПК в атмосферных условиях показывает существенные изменения в интенсивностях обозначенных пиков. Наибольший вклад дают пики, характеризующие связи Si-O-Si (470 см^{-1} и 1070 см^{-1} [17]), что свидетельствует о сильном окислении структуры пористого кремния в процессе окисления при комнатной температуре. Также видны (рис. 2) заметные увеличения интенсивности связей $\text{O}_3\text{-SiH}$ при 880 см^{-1} и 2250 см^{-1} [17] и уменьшение плотности связей гидрида (SiH , 2087 см^{-1}) и дигидрида (SiH_2 , 2106 см^{-1}) кремния. После длительного хранения мезо-ПК увеличилось поглощение на связях карбонильной группы (C=O) и гидрокарбонатах (CH (2865 см^{-1}), CH_2 (2926 см^{-1}), CH_3 (2975 см^{-1})) [17], что связано с постепенным загрязнением образца в процессе хранения в полиэтиленовых пакетах. Но углеводородные загрязнения не влияют на фотолюминесценцию мезо-ПК. Поскольку наблюдалась различная динамика изменения связей кремния с кислородом и водородом в наноструктуре пористого кремния, то проследим за подробными изменениями в поглощении на основе зависимости интенсивности вышеуказанных пиков поглощения от длительности хранения в атмосферных условиях.

На рис. 3 приведены зависимости интенсивности поглощения (произведения коэффициента поглощения на толщину слоя ПК) для различных видов химических связей на поверхности мезо-ПК в условиях длительного хранения до 174 дней. Ход кривых поглощения для ряда связей демонстрирует отчетливую тенденцию к увеличению от продолжительности хранения, а интенсивности поглощения на связях в гидридах и дигидридах кремния заметно снижаются при хранении (рис. 3, б). Кривая, соответствующая связям Si-O-Si (деформационные крутильные колебания при 470 см^{-1} и валентные растягивающие колебания при 1070 см^{-1}) (рис. 3, а), показывает рост поглощения в течение всего периода хранения. Линейный рост кривой поглощения для связей Si-O-Si (470 см^{-1}) соответствует увеличению площади поверхности, занимаемой оксидом, но не его толщиной, поскольку эти связи отвечают за деформационные (крутильные) колебания связей Si-O на поверхности. За рост толщины диоксида кремния отвечает пик валентных связей Si-O-Si (1070 см^{-1}) [17]. При полном заполнении поверхности мезо-ПК оксидом (более 50 дней хранения) начинается его рост в толщину, поскольку далее наблюдается насыщение интенсивности пика поглощения (рис. 3, а) по полиномиальной зависимости третьего порядка. В наших экспериментах обнаружен устойчивый рост интенсивности ФЛ мезо-ПК в процессе хранения в атмосферных условиях и при комнатной температуре, что коррелирует с данными зависимостями растущей интенсивности пиков в ИК спектроскопии для связей Si-O-Si (рис. 3, а), $\text{O}_3\text{-SiH}$ (рис. 3, з) и Si-OH (рис. 3, д) от длительности хранения. Увеличение поглощения пика Si-O-Si (1070 см^{-1}) соответствует росту толщины оксида (рис. 3, а), в том числе – стехиометрического [17]. Но стехиометрический диоксид кремния не может давать сигнал ФЛ в видимой области спектра. Поэтому можно рассматривать вклад в сигнал ФЛ в мезопористом кремнии от нестехиометрического оксида.

Другой особенностью образца с мезопористым кремнием в наших экспериментах является разрыв связей кремний – водород при хранении, что отличает в этом вопросе от результатов работы [19], где при длительном хранении связи кремний – водород сохранялись. Кривые поглощения для моногидрида кремния (SiH) (рис. 3, б) и дигидрида кремния (SiH_2) (рис. 3, в) показывают уменьшение концентраций этих соединений на поверхности, в то время как поглощение на связях $\text{O}_3\text{-SiH}$ (880 см^{-1} и 2250 см^{-1} , рис. 3, з) нелинейно растет с увеличением продолжительности хранения.

Рис. 3. Интенсивность поглощения химических связей на поверхности мезо-ПК при хранении:
 (а) Si-O-Si (470 см^{-1} ; 1070 см^{-1}); (б) Si-H (664 см^{-1} ; 2087 см^{-1}); (в) Si-H₂ (622 см^{-1} ; 2115 см^{-1});
 (г) O₃-SiH (880 см^{-1} ; 2250 см^{-1}); (д) Si-OH (3400 см^{-1})

Необходимо отметить, что поглощение O_3-SiH в конце срока хранения образца мезо-ПК приблизительно равно первоначальному суммарному поглощению соединений SiH и SiH_2 . Установление этого факта указывает на то, что в течение 53 дней с момента анодирования в основном заканчивается процесс замещения связей $Si-H$ и $Si-H_2$ на комплекс связей O_3-SiH , где каждый атом кремния соединен с тремя атомами кислорода и одним атомом водорода [20]. Наиболее сильный вклад в поглощение оказывают валентные продольные колебания O_3-SiH (880 см^{-1}) [17]. Их интенсивность растет в начальный период хранения (до 53 суток), а затем быстро насыщается (рис. 3, *з*). Это соответствует замещению большей части атомов водорода на поверхности за счет диффузии кислорода в первый слой кремниевых атомов и формирования объемных связей O_3-Si-H . Растягивающие колебания (2250 см^{-1}) имеют меньший вклад (рис. 3, *з*) и быстро насыщаются при хранении (30 суток). Это позволяет предположить, что их вклад определяется остаточным водородом, который связан с атомом кремния и находится на поверхности. Но вклад их в сигнал ФЛ должен быть крайне незначителен, поскольку по характеру зависимостей интенсивности ФЛ (рис. 1, *а*) и поглощения в области среднего ИК диапазона (рис. 3, *з*) от длительности хранения они не совпадают. Следовательно, комплекс связей O_3-SiH является приповерхностным нестехиометрическим соединением, которое не является оксидом, но его образование совпадает с частичной десорбцией водорода и предшествует диффузии кислорода внутрь кремния для образования стехиометрического диоксида кремния.

Рост интенсивности ФЛ в период 74 – 135 дней (рис. 1, *б*) соответствует продолжению процессов окисления и замещения связей $Si-H$ и $Si-H_2$ на связь O_3-SiH . Последнее происходит не на поверхности, а внутри разветвленной наноструктуры на всю толщину слоя мезо-ПК, к которой ограничена диффузия атомов кислорода и осложнена десорбция водорода при комнатной температуре. Как видно из рис. 1, *б*, это также коррелирует с выходом на насыщение интенсивности ФЛ в те же сроки хранения. Однако влияние связей O_3-SiH на усиление сигнала ФЛ не является доказанным пока фактом, несмотря на увеличение оптического поглощения на них. Увеличение оптического поглощения только в прямозонном полупроводнике является причиной появления фотолюминесценции за счет прямозонных переходов [21]. Следует обратить внимание на то, что зависимость роста поглощения на связи $Si-OH$ от времени хранения имеет линейный характер (рис. 3, *д*). Однако, низкая величина поглощения $Si-OH$ (3400 см^{-1}), сравнимая по величине с интенсивностью поглощения на растягивающих связях O_3-SiH (2250 см^{-1}), свидетельствует о незначительном или отсутствующем вкладе в увеличение в спектр ФЛ от слоя мезо-ПК. Это связано также с поверхностным характером связей $Si-OH$ и линейным возрастанием интенсивности поглощения на связи (рис. 3, *д*), что не совпадает с полиномиальной зависимостью для интенсивности ФЛ от длительности хранения (рис. 1, *б*).

При увеличении длительности хранения (135 – 200 дней) происходит стабилизация интенсивности пика ФЛ (рис. 1, *б*), что коррелирует практически полным замещением связей $Si-H$ и $Si-H_2$ на связи O_3-SiH и $Si-OH$. При этом диффузия кислорода внутрь кремниевой решетки продолжается, и толщина оксида кремния растет (рис. 3, *а*, связь $Si-O-Si$, 1070 см^{-1}). Но на поверхности всегда остается нестехиометрический комплекс O_3-SiH , а под ним нестехиометрический оксид с кислородными дефектами, который, по-видимому, и отвечает за формирование сигнала ФЛ. Обнаруженное увеличение окисления, а значит и небольшое уменьшение размеров нанокристаллов в полученном в эксперименте слое мезо-ПК, подтверждается слабым «голубым» сдвигом пика ФЛ (на 20 нм, рис. 1, *а*). Обычно такой эффект наиболее характерен при окислении нанокристаллов в микропористом кремнии и уменьшении их размеров, что приводит к реализации квантово-размерного ограничения и увеличению эффективной ширины запрещенной зоны («голубой» сдвиг) в остовах кремниевых нанокристаллов [1].

ОБСУЖДЕНИЕ

Проанализируем полученные результаты на основе литературных данных, посвященных исследованию корреляции спектров ФЛ и оптических ИК-спектров пропускания и других характеристик в процессе длительного хранения слоев пористого кремния (ПК). Известно [22], что со временем хранения в атмосферных условиях при комнатной температуре и при одновременном лазерном освещении в среде кислорода происходит увеличение плотности оборванных связей в слоях ПК, что сопровождается уменьшением интенсивности ФЛ на два порядка по величине. При этом хранение ПК в условиях инертного газа (N_2) не приводило к заметному уменьшению интенсивности ФЛ [22]. То есть среда хранения оказывает влияние на процессы деградации или сохранения интенсивности ФЛ. В работе [19] старение микропористого кремния в атмосферных условиях, наоборот, сопровождалось увеличением интенсивности ФЛ, которая коррелировала с ростом интенсивности пика Si–O–Si (1070 см^{-1}), но не демонстрировала изменения интенсивности пиков O_3 –SiH при сохранении интенсивности пиков гидрида и дигидрида кремния. Отсутствие корреляции между оптическим поглощением одинаково анодированных образцов люминесцирующего ПК и концентрациями химических элементов и связей обнаружено в работе [23], где это показали данные вторичной ионной масс-спектрографии и просвечивающей спектроскопии в средней ИК-области спектра для пористого кремния после анодирования и длительного хранения. То есть в ряде работ высказываются взаимоисключающие мнения о роли связей на поверхности ПК после анодирования и после хранения, но без дополнительного отжига. Это обусловлено, как условиями анодирования и пористостью в слое ПК, так и процессом предварительной обработки-сушки, когда возможно интенсивное окисление ПК в парах воды. Ситуация с отжигами пористого кремния после анодирования усложняет картину корреляции между интенсивностью сигнала ФЛ и оптического поглощения на связях кремний – кислород и кремний – водород для ПК в работах [18, 24–28], поэтому полученные в них данные сложно сравнивать с результатами хранения при комнатной температуре в проделанной нами работе.

С другой стороны в работах [29, 30] показано, что при старении образцов ПК, анодированных в стандартных растворах, промытых в деионизованной воде и высушенных на воздухе, в атмосферных условиях наблюдается «голубой» сдвиг пика ФЛ. Авторы применили методику разложения пиков ФЛ на составляющие низкоэнергетические (НЭ) и высокоэнергетические (ВЭ) составляющие и установили, что НЭ пики не сдвигаются при хранении, а ВЭ пики имеют «голубой» сдвиг. Моделирование результатов работы [30] в рамках феноменологической модели [31] показало, что «голубой» сдвиг в спектре ФЛ объясняется проявлением эффекта КРО для ВЭ пиков. Вклад НЭ пиков не связан с эффектом КРО и объясняется вкладом поверхностных дефектов, которые обеспечивают излучательные переходы и не зависят от размеров нанокристаллов в ПК, что совпадает с выводами работы [32]. Более того показано, что оптическое поглощение в ПК напрямую связано с проявлением эффекта КРО в нанокристаллах при их окислении [30]. То есть независимо от условий получения и без дополнительной стабилизации окислением, например, выдержкой в среде H_2O_2 [30], в слоях ПК с различной пористостью реализуется два механизма ФЛ: 1) – через прямую излучательную рекомбинацию за счет эффекта КРО в высокоэнергетической части спектра ФЛ и 2) – через поверхностные состояния и состояния дефектов в оксиде кремния, которые обеспечивают излучательную рекомбинацию в низкоэнергетической области спектра ФЛ [29–32].

В наших экспериментах спектры ФЛ являются симметричными, сохраняют форму в процессе длительного хранения (рис. 1, а) и имеют максимальный «голубой» сдвиг спектра ФЛ на 20 нм. Это значительно меньше, чем «голубой» сдвиг на 50–100 нм в работах [29, 30]. Разложение спектра ФЛ от слоя мезо-ПК на НЭ и ВЭ пики в процессе хранения (в среде ORIGIN, не показано) не дало смещения более чем на 25 нм для ВЭ пика, а НЭ пик

остался практически без изменения. Поэтому вклад эффекта КРО в наших слоях мезо-ПК является очень незначительным. Следовательно, основное увеличение интенсивности ФЛ в процессе длительного хранения связано с изменением плотности связей, которые могут обеспечить излучательную рекомбинацию в слое мезо-ПК. Сравнение с литературными данными показало, что в наших экспериментах основным фактором стабилизации поверхности мезо-ПК является формирование связей Si–ОН и O₃–SiH за счет замещения водорода в гидриде и дигидриде кремния, а также формирование оксида кремния под слоем внешних связей. Связям Si–ОН в работе [28] был приписан основной вклад в сигнал ФЛ при 640 – 670 нм. Однако в мезо-ПК оптическое поглощение на них незначительно (рис. 3, *з*) и линейный их рост от времени хранения (рис. 3, *з*) не коррелирует с полиномиальным ростом интенсивности ФЛ (рис. 1, *б*). Поэтому они не могут оказать прямое влияние на увеличение интенсивности ФЛ. Информации о влиянии колебаний связей O₃–SiH на формирование излучательной рекомбинации в ПК нами не обнаружено. Поэтому в наших экспериментах они могут только пассивировать поверхность нанокристаллов в мезо-ПК и таким образом снижать плотность оборванных связей и увеличивать излучательную рекомбинацию через уровни дефектов в оксиде кремния, поглощение в котором демонстрирует полиномиальный рост от времени хранения (рис. 3, *а*) и коррелирует с полиномиальным ростом интенсивности ФЛ (рис. 1, *б*).

Таким образом, при длительном хранении в атмосферных условиях при комнатной температуре свежеприготовленного мезопористого кремния, обработанного потоком сухого азота, процесс роста интенсивности ФЛ насыщается при замещении большинства связей кремний-водород на связи нестехиометрического комплекса O₃–SiH, уменьшая, таким образом плотность центров безызлучательной рекомбинации. Данный слой всегда остается на поверхности увеличивающегося по толщине слоя объемного оксида кремния, распространяющегося внутрь нанокристаллов в структуре пористого кремния за счет примесей из электролита в процессе анодирования и медленной диффузии атомов кислорода внутрь кремния при длительном хранении. Это приводит к формированию некоторой плотности кислородных дефектов, которые являются центрами излучательной рекомбинации в слое нестехиометрического оксида кремния. Механизм фотолюминесценции через эффект КРО в мезопористом кремнии не является значимым, поскольку размеры нанокристаллов в нем лишь незначительно уменьшаются при окислении, не приводя к заметному «голубому» сдвигу в спектре ФЛ при хранении. Наиболее вероятным механизмом усиления ФЛ при длительном хранении при комнатной температуре слоев мезо-ПК в наших экспериментах является излучательная рекомбинация в формируемом оксиде кремния, имеющего ряд кислородных дефектов [28 – 32], а также снижение плотности безызлучательных состояний за счет формирования связей O₃–SiH и Si–ОН. Определенное стабилизирующее влияние и блокировку быстрого окисления мезо-ПК в парах воды выполнила сушка образца в потоке сухого азота после анодирования и промывки в деионизованной воде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мезопористый кремний (мезо-ПК) формировали на пластинах кремния Si(100) с удельным сопротивлением 1 – 10 Ом·см методом анодирования в растворе HF:C₂H₅OH = 1:1 при плотности тока 10 мА/см² в течение 10 мин с последующей промывкой в деионизованной воде и обработкой в потоке сухого азота при комнатной температуре. Методами спектроскопии фотолюминесценции и просвечивающей ИК спектроскопии был исследован процесс длительного хранения мезо-ПК в атмосферных условиях. В процессе длительного хранения происходит замещение водорода в гидратах водорода на связи O₃–SiH и Si–ОН, которые снижают плотность оборванных связей и плотность центров безызлучательной рекомбинации сгенерированных светом носителей в нанокристаллах мезо-ПК. Процесс замещения связей стабилизируется после 135 дней хранения, а при 200

днях хранения на воздухе мезо-ПК приобретает максимальную интенсивность и стабильность сигнала фотолюминесценции.

Установлено, что мезо-ПК в процессе хранения не подвержен заметному сдвигу пика ФЛ за счет эффекта квантово-размерного ограничения. Среди факторов, определяющих видимую фотолюминесценцию в мезо-ПК после длительного хранения, основное значение имеет нестехиометрический оксид кремния, поскольку со временем хранения в атмосферных условиях толщина данного оксида растет и насыщается, что совпадает с ростом и насыщением амплитуды ФЛ. Основным механизмом фотолюминесценции в мезо-ПК после длительного хранения является излучательная рекомбинация в формируемом оксиде кремния, имеющего ряд кислородных дефектов.

Работа выполнена в 2020 году при финансовой поддержке государственного бюджета по теме ИАПУ ДВО РАН (№0262-2018-0019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Canham L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // *Applied Physics Letters*, 1990, vol. 57, iss. 10, pp. 1046-1048.
2. Gulis A. G. and Canham L. T. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon // *Nature*, 1991, vol. 353, pp. 335-338.
3. Biesey A., Vial J. C., Gaspard F., Herino R., Ligeon M., Muller F., Romestain R., Wasiela A., Halimaoui A., and Bomchil G. Photoluminescence of high porosity and of electrochemically oxidized porous silicon layers // *Surface Science*, 1991, vol. 254, iss. 1-3, pp. 195-199.
4. Lehmann V. and Gösele U. Porous silicon formation: A quantum wire effect // *Applied Physics Letters*, 1991, vol. 58, iss. 8, pp. 856-858.
5. Furukawa S. and Miyasato T. Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline Si:H // *Physical Review B*, 1988, vol. 38, iss. 8, pp. 5726-5729.
6. Ren S. Y. and Dow J. D. Hydrogenated Si clusters: Band formation with increasing size // *Physical Review B*, 1992, vol. 45, iss. 12, pp. 6492-6496.
7. Ohmer K. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Third Ed. Wiley, New York, 2002. 434 p.
8. Bustarett E., Ligeon M., and Ortega L. Visible light emission at room temperature from partially oxidized amorphous silicon // *Solid State Communication*, 1992, vol. 83, iss. 7, pp. 461-464.
9. Brandt M. S., Fuchs H. D., Stutzmann M., Weber J. and Cardona M. The origin of visible luminescence from "porous silicon": A new interpretation // *Solid State Communication*, 1992, vol. 81, pp. 307-312.
10. Deak P., Rosenbauer M., Stutzmann M., Weber J., and Brandt M. S. Siloxene: Chemical quantum confinement due to oxygen in a silicon matrix // *Physical Review Letters*, 1992, vol. 69, no. 17, pp. 2531-2534.
11. McCord P., Yau S.-L., and Bard A. L. Chemiluminescence of Anodized and Etched Silicon: Evidence for a Luminescent Siloxene-Like Layer on Porous Silicon // *Science*, 1992, vol. 257, pp. 68-69.
12. Prokes S. M., Glembocki O. J., Bermudez V. M., Kaplan R., Friedersdorf L. E., and Searson P. C. SiH_x excitation: An alternate mechanism for porous Si photoluminescence // *Physical Review B*, 1992, vol. 45, no. 23, pp. 13788-13791.
13. Tsai C., Li K.-H., Kinosky D. S., Quin R. Z., Hsu T.-C., Irby J. T., Banerjee S. T., Tasch A. F., and Campbell J. C. Correlation between silicon hydride species and the photoluminescence intensity of porous silicon // *Applied Physics Letters*, 1992, vol. 60, iss. 14, pp. 1700-1702.
14. Блонский И. В., Бродин М. С., Вахнин А. Ю., Жугаевич А. Я., Кадан В. Н., Кадашук А. К. Влияние неоднородности структуры на люминесцентные свойства кремниевых нанокристаллитов // *Физика низких температур*. 2002. Т. 28, № 8-9. С. 978-987.
15. Галкин Н. Г., Ян Д. Т., Галкин К. Н., Боженко М. В. Влияние погружения слоев пористого кремния в водные растворы Fe(NO₃)₃ на фотолюминесценцию в процессе длительного хранения // *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 125, № 2. С. 191-196. <https://doi.org/10.21883/OS.2018.08.46358.81-18>
16. Галкин Н. Г., Ян Д. Т., Галкин К. Н., Чусовитин Е. А., Боженко М. В. Воздействие погружения слоев пористого кремния в водные растворы бромида лития и нитрата железа на стабильность и интенсивность фотолюминесценции // *Химическая физика и мезоскопия*. 2018. Т. 20, № 2. С. 188-201.
17. Borghesi A., Sassella A., Pivac B., and Pavesi L. Characterization of porous silicon inhomogeneities by high spatial resolution infrared spectroscopy // *Solid State Communication*, 1993, vol. 87, iss. 1, pp. 1-4.
18. Tsubeskov L. and Fauchet P. M. Correlation between photoluminescence and surface species in porous silicon: Low-temperature annealing // *Applied Physics Letters*, 1994, vol. 64, iss. 15, pp. 1983-1985.
19. Fukuda Y., Furuya K., Ishikawa N., and Saito T. Aging behavior of photoluminescence in porous silicon // *Journal of Applied Physics*, 1997, vol. 82, iss. 11, pp. 5718-5721.

20. Kinoshita H., Hirose F., Miya H., Hirahara K., Kimura Y., and Niwano M. The Infrared Study of Tris(dimethylamino)silane Adsorption and Ozone Irradiation on Si(100) Surfaces for ALD of SiO₂ // *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2007, vol. 10, no. 10, pp. G80-G83.
21. Pankov J. I. *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Books on Physics), 2nd Revised Ed., New York, 2010. 448 p.
22. Tischler M. A., Collins R. T., Stathis J. H., and Tsang J. C. Luminescence degradation in porous silicon // *Applied Physics Letters*, 1992, vol. 60, iss. 5, pp. 639-641.
23. Hilliard J., Andsager D., Hassan L. A., Nayfeh H. M., and Nayfeh M. H. Infrared spectroscopy and secondary ion mass spectrometry of luminescent, nonluminescent, and metal quenched porous silicon // *Journal of Applied Physics*, 1994, vol. 76, iss. 4, pp. 2423-2428.
24. Gardelis S. and Hamilton B. The effect of surface modification on the luminescence of porous silicon // *Journal of Applied Physics*, 1994, vol. 76, iss. 9, pp. 5327-5333.
25. Prokes S. M. Study of the luminescence mechanism in porous silicon structures // *Journal of Applied Physics*, 1993, vol. 73, iss. 1, pp. 407-413.
26. Lee H. J., Seo Y. H., Oh D. H., Nahm K. S., Hahn Y. B., Jeon I. C., Suh E. K., Lee Y. H., and Lee H. J. Light-emission phenomena from porous silicon: Siloxene compounds and quantum size effect // *Journal of Applied Physics*, 1994, vol. 75, iss. 12, pp. 8060-8065.
27. Chang I. M. and Chen Y. F. Light emitting mechanism of porous silicon // *Journal of Applied Physics*, 1997, vol. 82, iss. 7, pp. 3514-3518.
28. Абрамова Е. Н., Хорт А. М., Яковенко А. Г., Цыганкова М. В., Сыров Ю. В., Сорокин Т. А., Швец В. И. Природа пиков фотолюминесценции пористого кремния в интервале длин волн 460-700 нм // *Доклады Академии наук*. 2018. Т. 481, № 5. С. 503-506. <https://doi.org/10.31857/S086956520002132-8>
29. Karacali T., Cakmak B. and Efeoglu H. Aging of porous silicon and the origin of blue shift // *Optics Express*, 2003, vol. 11, iss. 10, pp. 1237-1242.
30. Cooke D. W., Muenchausen R. E., Bennett B. L., Jacobsohn L. G., and Nastasi M. Quantum confinement contribution to porous silicon photoluminescence spectra // *Journal of Applied Physics*, 2004, vol. 96, iss. 1, pp. 197-202.
31. Islam M. N. and Kumar S. Influence of surface states on the photoluminescence from silicon nanostructures // *Journal of Applied Physics*, 2003, vol. 93, iss. 3, pp. 1753-1759.
32. Allan G., Delerue C., and Lannoo M. Nature of Luminescent Surface States of Semiconductor Nanocrystallites // *Physical Review Letters*, 1996, vol. 76, iss. 16, pp. 2961-2964.

Influence of the Type of Surface Bonds in Mesoporous Silicon on the Kinetics of its Photoluminescence During Long Storage

¹Galkin N. G., ²Yan D. T., ¹Galkin K. N., ¹Chusovitina S. V.

¹ Institute of Automation and Control Processes, Far Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia

² Far Eastern State Transport University, Khabarovsk, Russia

SUMMARY. The results of studying the structure of surface bonds of mesoporous silicon treated in dry nitrogen during storage for 200 days under atmospheric conditions at room temperature are presented. It was found that an increase in the photoluminescence intensity of mesoporous silicon is accompanied by the replacement of silicon – hydrogen bonds with O₃ – SiH and Si – OH bonds. The process of substitution of bonds is stabilized after 135 days of storage, and ends by 200 days of storage. It is shown that in mesoporous silicon there is no noticeable “blue” shift of the PL peak due to the quantum-size confinement effect. The main mechanism of photoluminescence in mesoporous silicon during long-term storage is proposed, which consists in radiative recombination in the formed silicon oxide with oxygen defects and a decrease in the density of nonradiative states due to the formation of O₃ – SiH and Si – OH bonds.

KEYWORDS: mesoporous silicon, photoluminescence, storage, surface bonds, defects, silicon oxide.

REFERENCES

1. Canham L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, 1990, vol. 57, iss. 10, pp. 1046-1048. <https://doi.org/10.1063/1.103561>
2. Gulis A. G. and Canham L. T. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. *Nature*, 1991, vol. 353, pp. 335-338. <https://doi.org/10.1038/353335a0>
3. Biesey A., Vial J. C., Gaspard F., Herino R., Ligeon M., Muller F., Romestain R., Wasiela A., Halimaoui A., and Bomchil G. Photoluminescence of high porosity and of electrochemically oxidized porous silicon layers. *Surface Science*, 1991, vol. 254, iss. 1-3, pp. 195-199. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90652-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90652-9)

4. Lehmann V. and Gösele U. Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Applied Physics Letters*, 1991, vol. 58, iss. 8, pp. 856-858. <https://doi.org/10.1063/1.104512>
5. Furukawa S. and Miyasato T. Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline Si:H. *Physical Review B*, 1988, vol. 38, iss. 8, pp. 5726-5729. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.5726>
6. Ren S. Y. and Dow J. D. Hydrogenated Si clusters: Band formation with increasing size. *Physical Review B*, 1992, vol. 45, iss. 12, pp. 6492-6496. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.6492>
7. Ohmer K. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Third Ed. Wiley, New York, 2002. 434 p. <https://doi.org/10.1002/0471238961>
8. Bustarett E., Ligeon M., and Ortega L. Visible light emission at room temperature from partially oxidized amorphous silicon. *Solid State Communication*, 1992, vol. 83, iss. 7, pp. 461-464. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(92\)90039-C](https://doi.org/10.1016/0038-1098(92)90039-C)
9. Brandt M. S., Fuchs H. D., Stutzmann M., Weber J. and Cardona M. The origin of visible luminescence from "porous silicon": A new interpretation. *Solid State Communication*, 1992, vol. 81, pp. 307-312. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(92\)90815-Q](https://doi.org/10.1016/0038-1098(92)90815-Q)
10. Deak P., Rosenbauer M., Stutzmann M., Weber J., and Brandt M. S. Siloxene: Chemical quantum confinement due to oxygen in a silicon matrix. *Physical Review Letters*, 1992, vol. 69, no. 17, pp. 2531-2534. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.2531>
11. McCord P., Yau S.-L., and Bard A. L. Chemiluminescence of Anodized and Etched Silicon: Evidence for a Luminescent Siloxene-Like Layer on Porous Silicon. *Science*, 1992, vol. 257, pp. 68-69. <https://doi.org/10.1126/science.257.5066.68>
12. Prokes S. M., Glembocki O. J., Bermudez V. M., Kaplan R., Friedersdorf L. E., and Searson P. C. SiH_x excitation: An alternate mechanism for porous Si photoluminescence. *Physical Review B*, 1992, vol. 45, no. 23, pp. 13788-13791. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13788>
13. Tsai C., Li K.-H., Kinosky D. S., Quin R. Z., Hsu T.-C., Irby J. T., Banerjee S. T., Tasch A. F., and Campbell J. C. Correlation between silicon hydride species and the photoluminescence intensity of porous silicon. *Applied Physics Letters*, 1992, vol. 60, iss. 14, pp. 1700-1702. <https://doi.org/10.1063/1.107190>
14. Blonskiĭ I. V., Brodyn M. S., Vakhnin A. Yu., Zhugayevych A. Ya., Kadan V. M., and Kadashchuk A. K. Influence of structural inhomogeneity on the luminescence properties of silicon nanocrystallites. *Low Temperature Physics*, 2002, vol. 28, iss. 8, pp. 706-712. <https://doi.org/10.1063/1.1511717>
15. Galkin N. G., Yan D. T., Galkin K. N., Bozhenko M. V. The Influence of Immersion of Porous Silicon in Aqueous Solutions of Fe(NO₃)₃ on Photoluminescence during Long Storage. *Optics and Spectroscopy*, 2018, vol. 125(2), pp. 199-204. <https://doi.org/10.1134/S0030400X18080064>
16. Galkin N. G., Yan D. T., Galkin K. N., Chusovitina E. A., Bozhenko M. V. Vozdeystvie pogrucheniya sloev poristogo kremniya v vodnye rastvory bromida litiya i nitrata zheleza na stabil'nost' i intensivnost' fotoluminescentssii [Effect of immersion of the porous silicon layer in aqueous solutions of lithium bromide and iron nitrate on the stability and intensity of photoluminescence]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2018, vol. 20, no. 2, pp. 188-201.
17. Borghesi A., Sassella A., Pivac B., and Pavesi L. Characterization of porous silicon inhomogeneities by high spatial resolution infrared spectroscopy. *Solid State Communication*, 1993, vol. 87, iss. 1, pp. 1-4. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90524-Q](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90524-Q)
18. Tsubeskov L. and Fauchet P. M. Correlation between photoluminescence and surface species in porous silicon: Low-temperature annealing. *Applied Physics Letters*, 1994, vol. 64, iss. 15, pp. 1983-1985. <https://doi.org/10.1063/1.111714>
19. Fukuda Y., Furuya K., Ishikawa N., and Saito T. Aging behavior of photoluminescence in porous silicon. *Journal of Applied Physics*, 1997, vol. 82, iss. 11, pp. 5718-5721. <https://doi.org/10.1063/1.366435>
20. Kinoshita H., Hirose F., Miya H., Hirahara K., Kimura Y., and Niwano M. The Infrared Study of Tris(dimethylamino)silane Adsorption and Ozone Irradiation on Si(100) Surfaces for ALD of SiO₂. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2007, vol. 10, no. 10, pp. G80-G83. <https://doi.org/10.1149/1.2763959>
21. Pankov J. I. *Optical Processes in Semiconductors (Dover Books on Physics)*, 2nd Revised Ed., New York, 2010. 448 p.
22. Tischler M. A., Collins R. T., Stathis J. H., and Tsang J. C. Luminescence degradation in porous silicon. *Applied Physics Letters*, 1992, vol. 60, iss. 5, pp. 639-641. <https://doi.org/10.1063/1.106578>
23. Hilliard J., Andsager D., Hassan L. A., Nayfeh H. M., and Nayfeh M. H. Infrared spectroscopy and secondary ion mass spectrometry of luminescent, nonluminescent, and metal quenched porous silicon. *Journal of Applied Physics*, 1994, vol. 76, iss. 4, pp. 2423-2428. <https://doi.org/10.1063/1.357591>
24. Gardelis S. and Hamilton B. The effect of surface modification on the luminescence of porous silicon. *Journal of Applied Physics*, 1994, vol. 76, iss. 9, pp. 5327-5333. <https://doi.org/10.1063/1.357184>
25. Prokes S. M. Study of the luminescence mechanism in porous silicon structures. *Journal of Applied Physics*, 1993, vol. 73, iss. 1, pp. 407-413. <https://doi.org/10.1063/1.353863>
26. Lee H. J., Seo Y. H., Oh D. H., Nahm K. S., Hahn Y. B., Jeon I. C., Suh E. K., Lee Y. H., and Lee H. J. Light-emission phenomena from porous silicon: Siloxene compounds and quantum size effect. *Journal of Applied Physics*, 1994, vol. 75, iss. 12, pp. 8060-8065. <https://doi.org/10.1063/1.356547>

27. Chang I. M. and Chen Y. F. Light emitting mechanism of porous silicon. *Journal of Applied Physics*, 1997, vol. 82, iss. 7, pp. 3514-3518. <https://doi.org/10.1063/1.365669>
28. Abramova E. N., Khort A. M., Yakovenko A. G., Tsygankova M. V., Syrov Yu. V., Sorokin T. A., Shvets V. I. Origin of Porous Silicon Photoluminescence Peaks in the Wavelength Range 460-700 nm. *Doklady Chemistry*, 2018, vol. 481, pp. 166-169. <https://doi.org/10.1134/S0012500818080037>
29. Karacali T., Cakmak B. and Efeoglu H. Aging of porous silicon and the origin of blue shift. *Optics Express*, 2003, vol. 11, iss. 10, pp. 1237-1242. <https://doi.org/10.1364/OE.11.001237>
30. Cooke D. W., Muenchausen R. E., Bennett B. L., Jacobsohn L. G., and Nastasi M. Quantum confinement contribution to porous silicon photoluminescence spectra. *Journal of Applied Physics*, 2004, vol. 96, iss. 1, pp. 197-202. <https://doi.org/10.1063/1.1756217>
31. Islam M. N. and Kumar S. Influence of surface states on the photoluminescence from silicon nanostructures. *Journal of Applied Physics*, 2003, vol. 93, iss. 3, pp. 1753-1759. <https://doi.org/10.1063/1.1535254>
32. Allan G., Delerue C., and Lannoo M. Nature of Luminescent Surface States of Semiconductor Nanocrystallites. *Physical Review Letters*, 1996, vol. 76, iss. 16, pp. 2961-2964. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.2961>
-

Галкин Николай Геннадьевич, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, научный руководитель лаборатории оптики и электрофизики ИАПУ ДВО РАН, тел. (4232)310421, e-mail: ngalk@iacp.dvo.ru

Ян Дмитрий Тхякбонович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ДВГУПС, тел. (4212)407376, e-mail: dmitry_yan@mail.ru

Галкин Константин Николаевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории оптики и электрофизики ИАПУ ДВО РАН, тел. (4232)320682, e-mail: galkinkn@iacp.dvo.ru

Чусовитина Светлана Владимировна, кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник лаборатории оптики и электрофизики ИАПУ ДВО РАН, тел. (4232)320682, e-mail: sveta@iacp.dvo.ru