

УДК 621.315.592

Д.Ф. Тимохов

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

65026, Одесса, ул. Дворянская, 2, Украина

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

## СТАБИЛИЗИРУЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Предложена методика изготовления люминесцирующих структур пористого кремния не деградирующих на открытом воздухе с течением времени. Для получения стабильных структур из пористого кремния применялся низкотемпературный отжиг и добавление в электролит HCl и FeCl<sub>3</sub>.

**Ключевые слова:** люминесцирующие структуры, пористый кремний, электролит.

### Введение

Люминесцирующий пористый кремний (ПК) привлекает внимание исследователей из-за потенциальной возможности применения его в оптоэлектронике, фотонике, а также создания газовых и биологических сенсоров [1-4]. В частности, ПК обладает уникальными термическими, механическими и электрическими свойствами, что обеспечивает хорошие перспективы его использования в производстве наноэлектроники, термоэлектрических устройств, солнечных батарей, электродов аккумуляторов, световодов. Однако, пористый кремний обладает очень высокой удельной поверхностью (300-600 м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup> для мезопористого кремния), что приводит к высокой химической активности в окислительной среде. Химическая активность ПК приводит к аномальной долговременной деградации открытых слоев ПК даже при нормальных условиях хранения, что делает невозможным создание стабильных оптоэлектронных устройств и сенсоров на его основе [5]. В связи с этим, для проектирования прототипов будущих оптоэлектронных устройств необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать различные методы пассивации и обработки поверхности ПК во время и после анодизации для увеличения

квантового выхода фотолюминесценции и снижения степени деградации.

2. Создать покрытия препятствующие деградации ПК на открытом воздухе.

В данной работе сделана попытка улучшить и стабилизировать оптические свойства ПК путем низкотемпературного отжига и непосредственного введения соединений железа и соляной кислоты в состав электролита.

### Методика эксперимента

Исходным материалом для получения слоев пористого кремния служили кремниевые пластины марки 100-2ВК ЭКДБ (111) толщиной 450 мкм, с удельным сопротивлением 10 Ом·см. Образцы пористого кремния изготавливались методом анодного электро-химического травления. Травление проводилось при комнатной температуре без подсветки в двухкамерной ячейке с платиновым электродом и площадью рабочей области 0,6 см<sup>2</sup> [6]. Для приготовления тестового образца (№1) использовался раствор 1:1 HF(49%):C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, плотность анодного тока составляла 7 мА/см<sup>2</sup>, время травления 35 минут. Образец (№2), полученный аналогично тестовому образцу, подвергался отжигу при температуре 200°C в течении 10 часов. Образцы №3 и 4 были получены в растворе 1:1 HF(49%):C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH с добавлением в него HCl (5:1 по объёму) и FeCl<sub>3</sub> (35 мМ)

соответственно. Образцы выдерживались на открытом воздухе около одной недели для стабилизации образовавшихся пористых слоев, после чего были получены спектры их фотолюминесценции (ФЛ). Затем образцы хранились на открытом воздухе (при нормальных условиях) в течении одного года и периодически регистрировались спектры их ФЛ с целью изучения долговременной деградации. Спектральные зависимости фотолюминесценции образцов пористого кремния были получены с помощью кварцевого монохроматора СФ-4, фотозлектронного 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 [7], 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 рис. 1.

Таблица 1

**Изменение параметров фотолюминесценции образцов ПК и среднего значения диаметра кластеров кремния в процессе долговременной деградации на открытом воздухе**

№ образца	Через неделю			Через 12 месяцев			Абсолютное изменение исследуемых величин	
	I, отн.ед.	$\lambda_{\max}$ , nm	$D_{\text{ср}}$ , Å	I, отн.ед.	$\lambda_{\max}$ , nm	$D_{\text{ср}}$ , Å	$\Delta\lambda_{\max}$ , nm	$\Delta D_{\text{ср}}$ , Å
1	2,33	765	44,4	67,5	38,1	55	90	6,3
2	1,6	749	43	2,2	740	42,2	9	0,8
3	32	735	41,5	32	735	41,5	–	–
4	65	688	38,7	65	688	38,7	–	–

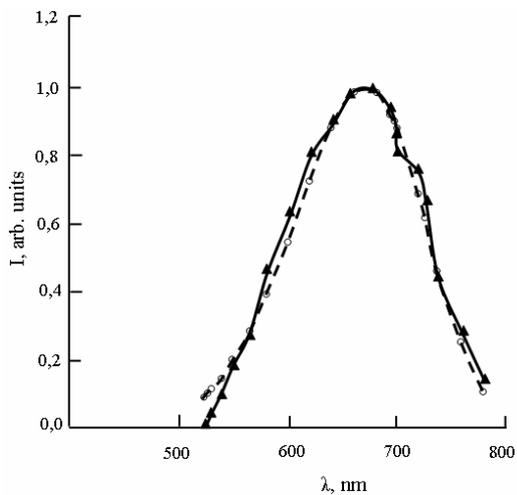


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции пористого кремния (сплошная линия), полученного на подложке p-типа с кристаллической ориентацией (111), аппроксимированный гауссианом (штриховая линия).

**Обсуждение результатов**

Спектры ФЛ контрольного и исследуемых образцов ПК представлены на рис. 2 и рис. 3. Как видно из рисунков все спектры контрольного и исследуемых образцов ПК имеют гауссоподобную форму с одним максимумом, без каких либо особенностей, что позволило нам применить методику расчета средних диаметров кластеров кремния и сделать более детальный анализ полученных результатов (см. табл. 1).

Рассмотрим, как изменяются ФЛ свойства полученных нами образцов при длительном хранении на воздухе. Образец ПК под номером два имеет интенсивность ФЛ примерно вдвое меньшую по сравнению с тестовым образцом

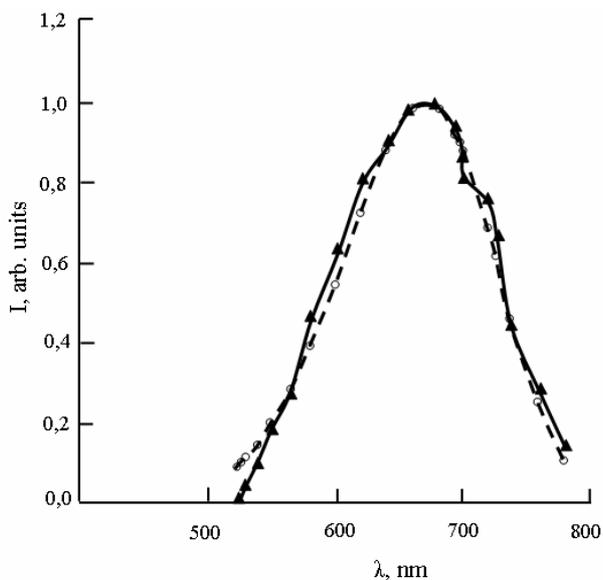


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции пористого кремния через неделю с момента получения. Спектр образца 2 увеличен в 10 раз.

полученным по стандартной методике (рис. 2).

Из рис. 3 видно, что рассматриваемый образец является достаточно стабильным. Спектр его ФЛ претерпел лишь незначительные изменения в процессе долговременной деградации. Меньшее значение интенсивности ФЛ данного образца по сравнению с тестовым логично связать с тем, что в процессе низкотемпературного отжига на поверхности образца формируется нестехиометрический оксид кремния  $\text{SiO}_x$  приводящий к гашению ФЛ. Незначительное увеличение интенсивности ФЛ и небольшой сдвиг максимума ФЛ в коротковолновую сторону спектра (рис. 2) связывается с доокислением поверхности и увеличением доли оксида  $\text{SiO}_2$  на поверхности ПК при длительном хранении на воздухе.

Образец ПК под номером три имеет идентичные спектры ФЛ до и после долговременной деградации. Как видно из рис. 2 интенсивность ФЛ выше, а положение максимума сдвинуто в коротковолновую область спектра по сравнению с тестовым образцом. Наблюдаемое усиление ФЛ можно объяснить следующим образом. Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  являются по отношению к кремнию сильным окислителем, и их присутствие приводит к

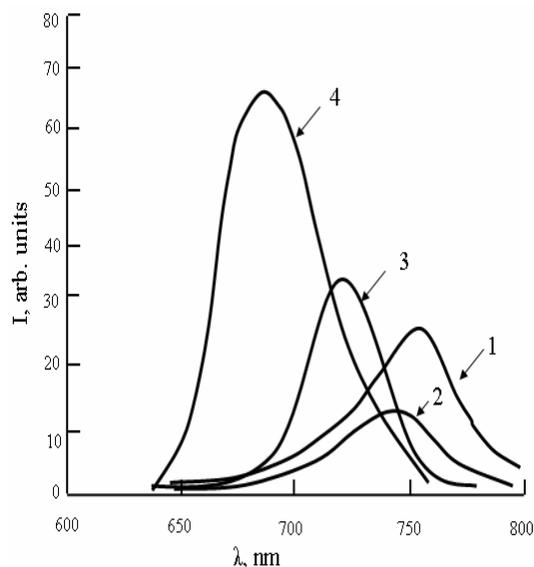


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции пористого кремния через 12 с момента получения. Спектры образцов 1 и 2 увеличены в 10 раз.

добавлению химического травления к электрохимическому. Это способствует увеличению скорости травления. Кристаллиты становятся более мелкими (табл. 1), что приводит к увеличению излучательной рекомбинации. Из рис. 3 видно, что образец, пассивированный железом, сохраняет свои свойства в отличие от контрольного образца, что может быть связано с присутствием на поверхности ПК оксидов железа, препятствующих окислению ПК при длительном хранении после его изготовления. Таким образом, исследование временного характера изменения ФЛ пористого кремния подтверждает предположение, что присутствие солей железа в растворе электролита контролирует процесс окисления ПК, формируя на его поверхности устойчивые соединения железа, стабилизирующие его фотолюминесцентные свойства.

Образец ПК под номером четыре также имеет идентичные спектры ФЛ до и после долговременной деградации. Изначально высокую интенсивность и стабильность ФЛ данного образца можно объяснить тем, что добавление  $\text{HCl}$  в стандартный электролит способствует образованию на поверхности ПК стехиометрического оксида  $\text{SiO}_2$ . Образование слоя  $\text{SiO}_2$  на поверхности ведет к эффективной

пассивации и существенному уменьшению количества оборванных связей, т.е. центров безызлучательной рекомбинации на поверхности ПК.

### Выводы

В настоящей работе продемонстрированы методы изготовления люминесцирующих структур пористого кремния не деградирующих на открытом воздухе с течением времени. Наилучшие результаты, соответствующие цели данной работы, были получены на образце ПК, полученном в электрохимическом растворе с добавлением HCl. Добавление HCl в

стандартный электролит способствует образованию на поверхности ПК стехиометрического оксида SiO<sub>2</sub>. Добавление FeCl<sub>3</sub> в электролит приводит к формированию на поверхности ПК устойчивых соединения железа, стабилизирующих его фотолюминесцентные свойства.

Низкотемпературный отжиг образца тоже приводит к стабилизации ФЛ свойств ПК, но существенным недостатком этого метода является образование на поверхности ПК нестехиометрического оксида кремния SiO<sub>x</sub>, приводящего к гашению ФЛ пористого кремния.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Canham L.T. Appl. Phys. Lett., 57, 1046 (1990).
2. U.S. Patent 5,324,965 (1994).
3. U.S. Patent 5,552,328 (1996).
4. Timokhov D.F., Timokhov F.P. Microelectron. Eng., 81, 288 (2005).
5. Тимохов Д.Ф. Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика, 24, 185 (2009).
6. Тимохов Д.Ф. Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика, 14, 113 (2003).
7. Chen X.S., Zhao J.J., Wang G.G. Phys. Lett. A, 212(4), 285 (1996).

Стаття надійшла до редакції 30.05.2011

D.F. Timokhov

I.I. Mechnikov Odesa State University  
65100, Odesa, 2, Dvoryans'ka Str., Ukraine

## STABILIZING COATING OF LUMINESCENT LAYERS OF POROUS SILICON

The technique preparation luminescent structures of porous silicon not degrading on open air in the course of time are proposed. Low-temperature annealing and addition HCl and FeCl<sub>3</sub> in electrolyte for reception of stable structures of porous silicon were used.

**Key words:** luminescent structures, porous silicon, electrolyte.

Д.Ф. ТИМОХОВ

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова  
65026, Одеса, вул. Дворянская, 2, Украина

## СТАБІЛІЗУЮЧЕ ПОКРИТТЯ ЛЮМІНЕСЦІРУЮЧИХ ШАРІВ ПОРИСТОГО КРЕМНІЮ

Запропонована методика виготовлення люмінесцуючих структур пористого кремнію, що не деградують на відкритому повітрі з часом. Для отримання стабільних структур пористого кремнію було застосовано низькотемпературний відпал і додавання в електроліт HCl і FeCl<sub>3</sub>.

**Ключові слова:** люмінесцуючі структури, пористий кремній, електроліт.