

Влияние параметров облучения ионами аргона на спектр фотолюминесценции пористого кремния

А. В. Кожемяко,^{1, a} А. П. Евсеев,^{1, 2} Ю. М. Спивак,³ Е. Н. Муратова,³
Ю. В. Балакшин,^{2, 4} А. В. Назаров,² А. А. Шемухин,^{2, 4} В. С. Черныш^{1, 2}

¹ *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физической электроники. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

² *Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

³ *Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина). Россия, 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5.*

⁴ *Центр квантовых технологий Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

Поступила в редакцию 18.03.2020, после доработки 17.06.2020, принята к публикации 17.06.2020.

Проведено облучение пористого кремния ионами Ar^+ с энергиями 100 и 200 кэВ и флюенсами от 10^{12} см^{-2} до $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Исследовано влияние ионного облучения при разных флюенсах и энергиях налетающих частиц на спектр фотолюминесценции пористого кремния. Увеличение флюенса облучения приводит к снижению интенсивности фотолюминесценции, не влияя при этом на размер сдвига максимума. Показано, что ионное облучение приводит к сдвигу максимума фотолюминесценции, который увеличивается с ростом энергии. Обсуждаются основные механизмы фотолюминесценции в пористом кремнии.

Ключевые слова: ионное облучение, пористый кремний, фотолюминесценция.

УДК: 539.534.9, 538.958. PACS: 79.20.Rf.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день проводится большое количество исследований свойств пористого кремния с целью разработки высокоэффективных оптических устройств, биосенсоров и оптоэлектронных светодиодов [1]. Возможность использования пористого кремния в таком широком диапазоне применений объясняется его уникальными свойствами. Пористый кремний демонстрирует фотолюминесценцию (ФЛ) в видимом диапазоне, является биосовместимым и биоразлагаемым, имеет высокое отношение площади поверхности к объему, вдобавок этот материал является дешевым и простым в производстве [2, 3].

Одним из способов получения пористого кремния является электрохимическое травление. Пластина монокристаллического кремния погружается в этаноловый раствор кислоты. После чего между пластиной и катодом прикладывается разность потенциалов. В результате в исходной матрице образуется сеть пор, а кремниевый остов (псевдорешетка) сохраняет кристаллическую структуру. Структура пористого слоя определяется плотностью тока, концентрацией кислоты в электролите и характером легирования исходной пластины. Полученная данным методом структура обладает большой удельной площадью поверхности (200–800 м²/г).

В большинстве работ [4, 5] фотолюминесцентный пик пористого кремния, находящийся в области длин волн 600–700 нм, объясняется присутствием в пористой структуре нанокристаллов, а сдвиг максимума пика ФЛ при различной обработке образцов — изменением размера нанокристаллов, то есть проявлением наноразмерного эффекта и изменением ширины запрещенной зоны. Однако существуют работы, в ко-

торых данный пик ФЛ соотносится с присутствием в структуре групп $\text{Si}-\text{H}_n$ и $\text{Si}-\text{OH}$ [6]. Данная гипотеза подтверждается последними исследованиями, в которых основной причиной фотолюминесценции в пористом кремнии называются поверхностные состояния [7].

Для проверки обеих гипотез в данной работе было проведено облучение макропористого кремния ионами аргона при различных параметрах (флюенс, энергия) и измерены спектры фотолюминесценции для всех полученных образцов. Средние размеры пор и кристаллов в макропористом кремнии превышают размеры, характерные для проявления наноразмерных эффектов. Ионная имплантация является одним из методов, позволяющим вносить изменения в состав и структуру образцов с высокой точностью и повторяемостью [8–11], таким образом меняя структуру поверхностных состояний. Чтобы исключить влияние на ФЛ химических связей, образованных примесными элементами, в качестве внедряемых частиц были выбраны ионы благородного газа аргона, что позволило исследовать влияние на ФЛ только ионно-индуцированных дефектов.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

Пленки макропористого кремния были получены методом анодной поляризации в специальных электрохимических ячейках с использованием в качестве анода кремниевой пластины Si (100), которая помещалась в стеклоглеродный тигель. Травление производили в растворе $\text{HF}(49\%):\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1:1 при плотности тока 10 мА/см² в течение 30 мин. Получаемая таким способом структура представляет собой столбчатые поры со средним диаметром 2 мкм и толщиной монокристаллической стенки примерно 200 нм. Подробное описание и изображение внутренней структуры макропористого кремния

^a E-mail: anastasija.kozhemyako@mail.ru

Таблица. Параметры облучения для проведенных экспериментов

| Тип иона | Энергия иона, кэВ | Флюенс | |
|-----------------|-------------------|-------------------------|----------------------|
| | | ДРА | см ⁻² |
| Ag ⁺ | 100 | 1.45 · 10 ⁻³ | 10 ¹² |
| | | 4.35 · 10 ⁻³ | 3 · 10 ¹² |
| | | 4.35 · 10 ⁻² | 3 · 10 ¹³ |
| | 200 | 1.34 · 10 ⁻³ | 10 ¹² |

приведено в [12]. Чтобы обеспечить однородность исследуемых образцов, для дальнейшего исследования отбирались удаленные от края области травления участки кремниевой пластины.

Облучение ионами аргона проводилось на ускорителе HVEE-500 [13]. Линия имплантации содержит системы фокусировки ионного пучка и сканирования мишени, а также ловушку нейтральных частиц. Рабочее давление в камере во время облучений не превышало 10⁻⁵ Па.

Для удобства сравнения процессов накопления дефектов, флюенсы облучения представлены не только в [см⁻²], но и в единицах дпа. Единицы измерения дпа (displacements per atom, число смещений на атом) являются универсальными. Использование этого метода позволяет сравнивать процессы дефектообразования, вызванные ионным облучением, при различных энергиях, флюенсах и массах налетающих частиц. Переход от флюенса [см⁻²] к дпа осуществлялся в соответствии с [14]. Параметры проведенных экспериментов приведены в таблице.

Спектры ФЛ были получены при комнатной температуре на установке «Зондовая нанолaborатория Интегра Спектра» с использованием лазера с длиной волны излучения 472.9 нм, мощность лазера при измерении составляла 7 мВт/см².

Количественный рентгеновский микроанализ исследуемых структур до и после облучения был проведен при помощи энергодисперсионного рентгеновского детектора Oxford Instrument INCA X-act, установленного на сканирующем электронном микроскопе LEO 1455VP.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования зависимости спектра ФЛ макропористого кремния от ионного флюенса была проведена имплантация ионов аргона Ag⁺ с энергией 100 кэВ и флюенсами 10¹²–3·10¹³ см⁻² (рис. 1). Максимум полосы ФЛ пористого кремния до облучения находится на длине волны 630 нм (кривая 1). После облучения с энергией 100 кэВ и флюенсом 10¹² см⁻² максимум сдвигается в область меньших длин волн и оказывается на длине волны 620 нм, а интенсивность возрастает в 10 раз (кривая 2, на графике приведен сигнал, уменьшенный в восемь раз). При увеличении флюенса до 3·10¹² см⁻² происходит снижение интенсивности ФЛ макропористого кремния примерно в два раза по сравнению с интенсивностью ФЛ необлученного образца (кривая 3). Максимум спектра при этом так же находится на длине волны 620 нм. При дальнейшем увеличении флюенса до 3·10¹³ см⁻² сигнал ФЛ снижается до уровня шума (на графике не приведен).

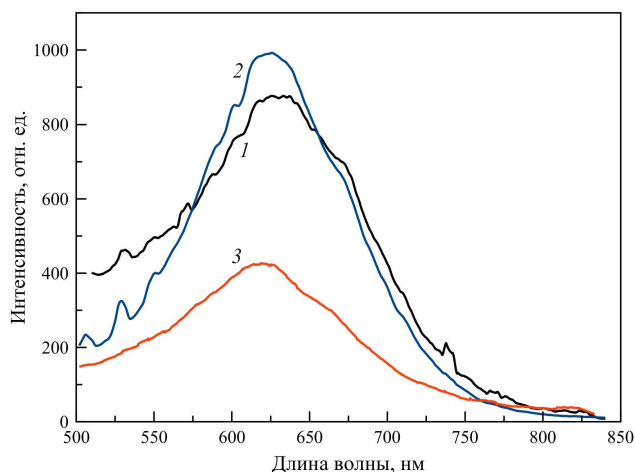


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции пористого кремния до и после облучения ионами Ag⁺ с энергией 100 кэВ. 1 — спектр ФЛ пористого кремния до облучения; спектры ФЛ пористого кремния поле облучения: 2 — с флюенсом 10¹² см⁻², интенсивность сигнала уменьшена в 8 раз; 3 — с флюенсом 3 · 10¹² см⁻²

Как правило, синий сдвиг полосы фотолюминесценции пористого кремния объясняется уменьшением размера нанокристалла в его структуре, то есть проявлением наноразмерного эффекта [4, 5]. Но в таком случае характерный размер нанокристалла в структуре пористого кремния должен быть менее 10 нм [15]. Для исследуемого макропористого кремния размер пор составляет 2 мкм, а характерный размер кристаллической части — 200 нм. Следовательно, синий сдвиг фотолюминесценции в макропористом кремнии не может объясняться проявлением наноразмерных эффектов, вызванных изменением среднего размера нанокристалла в его структуре.

Согласно [6, 16] на развитой поверхности пористого кремния могут образовываться центры излучения типа Si–H_n и Si–OH, наличием которых и может объясняться данный фотолюминесцентный пик.

При ионном облучении образуются дефекты в структуре пористого кремния и оборванные связи на его внутренней поверхности, что при контакте с атмосферой способствует более активной кислородной пассивации, из-за чего может происходить сдвиг пика ФЛ.

Для проверки данной гипотезы при помощи количественного рентгеновского микроанализа было проведено измерение содержания кислорода в образцах макропористого кремния до и после облучения. Было обнаружено, что в исходном образце концентрация кислорода составила 3.57 ат.%, а при флюенсах 3 · 10¹² см⁻² и 3 · 10¹³ см⁻² — 4.44 ат.% и 4.82 ат.% соответственно. То есть концентрация кислорода возрастает с ростом флюенса. Следовательно, сдвиг максимума и изменение интенсивности ФЛ может объясняться изменением типа связей на поверхности псевдорешетки, вызванным ионным облучением. Возрастание интенсивности фотолюминесценции после ионного облучения может быть вызвано значительным увеличением количества связей кремния с кислородом. Снижение интенсивности ФЛ с ростом ионного флюенса может объясняться

перестройкой электронной структуры псевдорешетки пористого кремния в результате аморфизации, что препятствует образованию уровней, с которых возможны излучательные переходы, в запрещенной зоне в результате кислородной пассивации.

Для исследования зависимости полосы ФЛ макропористого кремния от энергии внедряемых ионов образцы макропористого кремния были облучены ионами Ag^+ с энергиями 100 и 200 кэВ и флюенсом 10^{12} см^{-2} . Согласно таблице, данным энергиям и флюенсу соответствуют близкие значения dpa . Таким образом, можно считать, что в обоих случаях разупорядочение системы было практически одинаковым. Но при большей энергии профиль ионно-индуцированных дефектов оказывается шире, а его максимум сдвинут дальше от приповерхностной области по сравнению с образцом, облученным ионами меньшей энергии. Следовательно, при энергии 200 кэВ то же количество дефектов будет распределено по большей глубине, из-за чего снизится их объемная концентрация.

Как говорилось выше, после облучения с энергией 100 кэВ происходит сдвиг максимума полосы ФЛ в коротковолновую область до длины волны 620 нм (на рис. 2 интенсивность соответствующей кривой 1 уменьшена в пять раз). При увеличении энергии до 200 кэВ данная тенденция сохраняется, и максимум полосы фотолюминесценции находится на длине волны 611 нм (рис. 2). При этом данный образец также демонстрирует большую в 1.2 раза интенсивность ФЛ по сравнению с необлученным образцом.

Уменьшение интенсивности ФЛ объясняется уменьшением количества оборванных связей в единице объема, образованных в результате ионного облучения. Увеличение коротковолнового сдвига может быть вызвано увеличением вклада дефектов в полосу фотолюминесценции при данных параметрах эксперимента. Согласно [6] спектр ФЛ пористого кремния, кроме пика, находящегося в районе 640–670 нм,

содержит пик в области 540–560 нм, который авторы относят непосредственно к кремниевой матрице или, согласно [17], фотолюминесценция на указанных длинах волн связывается с излучением нефазовых включений кремния. Таким образом, широкий ФЛ пик с максимумом на длине волны 611 нм может являться суперпозицией двух пиков, находящихся примерно на 620 нм и 530 нм, относящихся соответственно к центрам излучения типа $\text{Si}-\text{H}_n$ и $\text{Si}-\text{OH}$ и к фотолюминесценции кремниевого остова, вызванной ионно-индуцированными дефектами (кривые 1 на рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены эксперименты по облучению макропористого кремния ионами Ag^+ с энергиями 100 и 200 кэВ и флюенсами в диапазоне $10^{12}-3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Исследована зависимость максимума спектра фотолюминесценции пористого кремния от флюенса и энергии облучения.

Показано, что ионное облучение приводит к сильному сдвигу полосы ФЛ. При имплантации ионов аргона с энергией 100 кэВ данный сдвиг составил 10 нм, а с энергией 200 кэВ — 19 нм. Этот эффект объясняется изменением типа пассивации и увеличением вклада дефектов кремниевой матрицы в спектр ФЛ. Также наблюдается возрастание интенсивности фотолюминесценции в 10 и 1.2 раза после имплантации при флюенсе 10^{12} см^{-2} и энергии 100 кэВ и 200 кэВ соответственно. Дальнейшее снижение интенсивности ФЛ с ростом дозы облучения объясняется вызванной аморфизацией перестройкой электронной структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-32-01040 мол-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Azaiez K., Zaghouni R. B., Meddeb H. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. **441**. P. 272.
2. Lim P. N., Konishi T., Wang Z. et al. // *Mater. Lett.* 2018. **212**. P. 90.
3. Tong W. Y., Sweetman M. J., Marzouk E. R. et al. // *Biomaterials*. 2016. **74**. P. 217.
4. Canham L. T., Houlton M. R., Leong W. Y. et al. // *J. of Appl. Phys.* 1991. **70**, N 1. P. 422.
5. Li X. J., Zhu J. De, Chen Q. W., Zhang Y. H. // *Appl. Phys. Lett.* 1999. **74**, N 3. P. 389.
6. Абрамова Е. Н., Хорт А. М., Яковенко А. Г. и др. // *ДАН.* 2018. **481**, № 5. С. 503.
7. Ramirez-Gutierrez C. F., Mosquera-Mosquera J. C., Rodríguez-García M. E. // *J. of Luminescence*. 2018. **201**. P. 11.
8. Yin-Yu Chen, Der-Sheng Chao, Hsu-Sheng Tsai, Jenq-Hong Liang // *Nucl. Instr. Meth. B.* 2016. **372**. P. 114.
9. Hernandez A. G., Escobosa-Echavarria A. E., Kudriavtsev Y. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. **428**. P. 1098.
10. Кожемяко А. В., Балакишин Ю. В., Шемухин А. А., Черныш В. С. // *ФТП.* 2017. **51**, № 6. С. 778.
11. Shemukhin A. A., Balakshin Yu. V., Evseev A. P., Chernysh V. S. // *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B.* 2017. **406**. P. 507.
12. Spivak Y. // *IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech)*. 2018. P. 244.

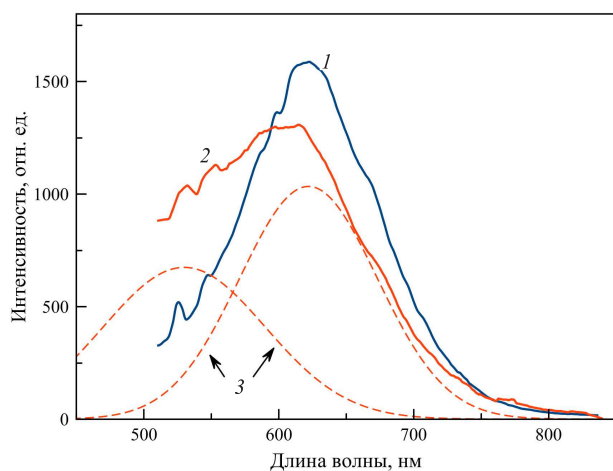


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции макропористого кремния после облучения ионами Ag^+ с флюенсом 10^{12} см^{-2} . 1 — спектр ФЛ пористого кремния после облучения ионами с энергией 100 кэВ, интенсивность сигнала уменьшена в 5 раз; 2 — спектр ФЛ пористого кремния после облучения ионами с энергией 200 кэВ, 3 — аппроксимация кривой 2

13. Balakshin Yu. V., Shemukhin A. A., Nazarov A. V. et al. // *Technical Physics*. 2018. **63**, N 12. P. 1861.
14. Кожемяко А. В., Евсеев А. П., Балакшин Ю. В., Шемухин А. А. // *ФТП*. 2019. **53**, № 6. С. 810. (Kozhemiako A. V., Evseev A. P., Balakshin Yu. V., Shemukhin A. A. // *Semiconductors*. 2019. **53**. P. 800.)
15. Гончар К. А., Мусабек Г. К., Таурбаев Т. И., Тимошенко В. Ю. // *ФТП*. 2011. **45**, № 5. С. 625.
16. Леньшин А. С., Каишкароев В. М., Середин П. В. и др. // *ФТП*. 2011. **45**, № 9. С. 1229.
17. Михайлов А. Н., Белов А. И., Костюк А. Б. и др. // *ФТТ*. 2012. **54**, № 2. С. 347.

The Effect of Argon Ion Irradiation Parameters on the Photoluminescence Spectrum of Porous Silicon

A. V. Kozhemiako¹, A. P. Evseev^{1,2}, Yu. M. Spivak³, E. N. Muratova³, Yu. V. Balakshin^{2,4}, A. V. Nazarov², A. A. Shemukhin^{2,4}, V. S. Chernysh^{1,2}

¹Department of physical electronics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.

²Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.

³Department of Micro- and Nanoelectronics Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI». Saint Petersburg, Russia.

⁴Center for Quantum Technologies, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia. E-mail: ^aanastasiia.kozhemyako@mail.ru.

In this paper, the irradiation of porous silicon with Ar⁺ ions with the energies of 100 and 200 keV and fluences from 10¹² cm⁻² up to 3 × 10¹³ cm⁻² has been performed and studied. The effect of ion irradiation at different fluences and energies of incident particles on the photoluminescence spectrum of porous silicon has been analyzed. It has been shown that ion irradiation leads to a shift of the photoluminescence maximum, which grows with increasing energy. An increase in the fluence reduces the photoluminescence intensity, but, at the same time, has no effect on the magnitude of the maximum shift. The main mechanisms of the photoluminescence in porous silicon are also discussed.

Keywords: ion implantation, porous silicon, photoluminescence.

PACS: 79.20.Rf.

Received 18 March 2020.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2020. **75**, No. 5. Pp. 465–468.

Сведения об авторах

1. Кожемяко Анастасия Владимировна — аспирант; тел: (495) 939-24-16, e-mail: anastasiia.kozhemyako@mail.ru.
2. Евсеев Александр Павлович — аспирант; e-mail: ap.evseev@physics.msu.ru.
3. Спивак Юлия Михайловна — канд. физ.-мат. наук, доцент; e-mail: ymspivak@etu.ru.
4. Муратова Екатерина Николаевна — канд. техн. наук, науч. сотрудник; e-mail: enmuratova@etu.ru.
5. Балакшин Юрий Викторович — науч. сотрудник; e-mail: balakshiny@gmail.com.
6. Назаров Антон Викторович — мл. науч. сотрудник; e-mail: av.nazarov@physics.msu.ru.
7. Шемухин Андрей Александрович — канд. физ.-мат. наук, зав. лабораторией; e-mail: shemuhin@gmail.com.
8. Черныш Владимир Савельевич — доктор физ.-мат. наук, зав. кафедрой; e-mail: chernysh@phys.msu.ru.