

*Р.М. БАЛАБАЙ*, канд. фіз.-мат. наук, КДПУ (м. Кривий Ріг),  
*О.Ю. ЧЕРНОГОГ*, КДПУ (м. Кривий Ріг)

## **АДСОРБЦІЙНІ ЗМІНИ НА ПОВЕРХНІ СТІНОК ПОР ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ В ПРОЦЕСІ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СТАРІННЯ: КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ**

Досліджуються зміни в атомній будові поверхні стінок пор поруватого кремнію з кисневим адсорбентом при підвищенні температури від 300 К до 1200 К статистичним методом Монте-Карло. Активні перебудови починаються з температур порядку 500 К. Перебудови, що відповідають плавленню – з температури 1100 К.

Alterations in the atomic arrangement of the surface of the pore walls of the porous silicon with oxygen adsorbent under raising temperature from 300 K to 1200 K are studied by the statistic Monte-Carlo method. Active atomic reconstructions are began off 500 K. Atomic reconstructions that corresponding to melting are began off 1100 K.

**Постановка задачі і аналіз літератури.** На початку 90-х років шляхом електрохімічного травлення осколку кремнієвого кристалу в HF кислоті була отримана сітка вільних кремнієвих ниток [1 – 3]. Нитки сформувалися рівномірно з великим відношенням висоти до ширини. Висоти були порядку мікрометрів, тоді як типові ширини були порядку нанометра, приводячи їх до співвідношення 1000 : 1. Після опромінювання цих кремнієвих шарів зеленим світлом аргонного лазера згенеровані електронно-діркові пари рекомбінували через заборонену зону з червоним світінням. Ця здатність квантово-розмірних шарів, створених певним чином, до емісії видимого світла може привести до розвитку дешевої оптоелектроніки, що базується на використанні кремнію.

До теперішнього часу розроблено багато моделей, що намагаються пояснити цей ефект. Найбільш авторитетних серед них дві. Одна, створена Тенхеном, зв'язує люмінесценцію із захопленням екситонів кремнієвими кластерами квантових розмірів [1]. Інша – світіння, що спостерігається, приписує активним хімічним сполукам, що утворюються на сильно розвинутій поверхні кремнієвих нанокристалів [4]. У будь-якому випадку очевидно, що визначальну роль у цьому процесі відіграє атомна будова одержуваних зразків.

**Мета цієї роботи** – дослідження змін в атомній будові пористого кремнію при підвищенні його температури.

**Суть досліджень.** В процесі досліджень було використано статистичний метод Монте-Карло. Міжатомна взаємодія описувалася трьохцентровим потенціалом Кіттінга:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{3\alpha}{8(d_1)^2} [|x_i - x_j|^2 - (d_1)^2]^2 + \sum_{ijk} \frac{3\beta}{8d_1d_2} [(x_j - x_i)(x_k - x_i) - d_1d_2 \cos \theta]^2,$$

де  $d_1, d_2$  – відстані відповідно між атомами  $i$  і  $j$ ,  $i$  і  $k$ ;  $\theta$  – кут зв'язку;  $x_n$  – позиція  $n$ -го атома;  $\alpha$  і  $\beta$  – силові константи, що характеризують розтягуючі і згинаючі властивості зв'язку. Об'єм моделювався стандартними періодичними граничними умовами, що накладалися на грані куба зі стороною 21.68 Å, який містив 514 атомів.

Комп'ютерний експеримент починався з кімнатної температури, при якій «виготовлявся» поруватий кремній у такий спосіб.

Спочатку досліджуваний куб був заповнений атомами кремнію в позиціях випадково зміщених від ідеальних кристалічних не більше ніж на 10 % у кількості, що відповідає щільності кристалічного кремнію –  $2.42 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Потім випадковим чином вилучалося з куба 25 % атомів і така атомна система релаксувалась процедурою Монте-Карло протягом 10000 кроків до структури, при якій енергія системи змінювалась в межах обраної похибки. Отримана в результаті атомна конфігурація вважалася поруватим кремнієм і являла собою суміш двох фаз кристалічного кремнію і порожнеч, що спостерігалось на перетинах куба уздовж площин (100), (110), (111) і збігалось з результатами інших комп'ютерних експериментів [5] і експериментальними фактами [6].

Наступним кроком нашого моделювання було покриття стінок пор атомами кисню, який є найбільш ймовірним адсорбентом і на стадії електрохімічних реакцій при створенні пористого кремнію, і при подальшому його природному старінні. Для цього «сканувалася» атомна система кремнію і при відсутності на відстані зв'язку, що відповідає величині  $d_{\text{Si-Si}}$  із потенціалу Кітінга, одного з чотирьох атомів, вакансія замінювалась киснем.

Далі така система знову піддавалась релаксації по процедурі Монте-Карло при температурі 300 К, після чого починалося моделювання термічного впливу на пористий кремій. У процесі нагрівання через кожні 50 К виконувалося 10000 зсувів атомної системи. При цьому амплітуда зсувів для кожної температури вибиралася відповідно до емпіричної формули  $\delta(\text{Å}) = \delta_0 \sqrt{T/T_0}$ , де  $T_0 = 0.0025$  абс. од.,  $\delta_0^{\text{Si}} \approx 0.25$  Å,  $\delta_0^{\text{O}} \approx 0.40$  Å. Використання цієї формули забезпечує те, що приймається приблизно 1/3 зрушень атомів при кожній температурі, що вважається найбільш оптимальною часткою для процесу релаксації по методу Монте-Карло.

Протягом усього процесу нагрівання з метою фіксування змін в атомній конфігурації спостерігався один раз обраний фрагмент стінки пори.

Описаний вище експеримент починався кілька разів. Сумарні результати приводяться на рис. 1 – 3. Із вигляду кривих зміни енергії системи з температурою (рис. 1) можна зробити висновок про температуру плавлення пористого кремнію, вона нижче температури плавлення кристалічного кремнію і складає 1100 К.

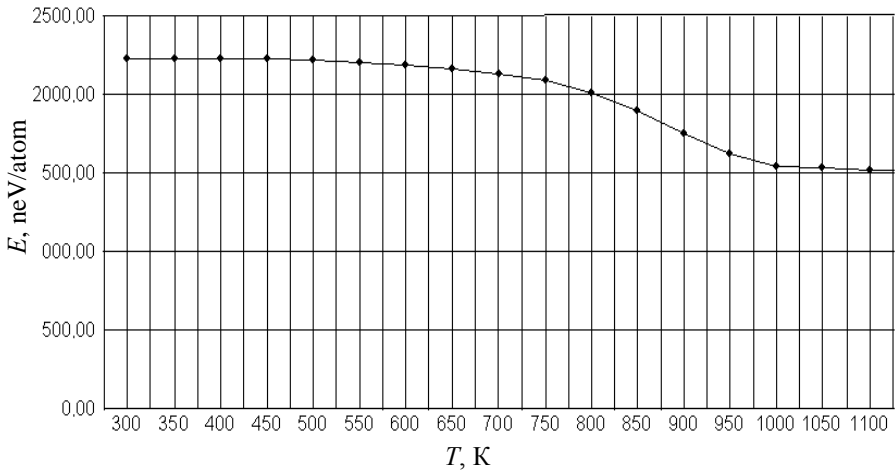


Рис. 1. Еволюція повної енергії системи атомів поруватого кремнію з підвищенням температури

Грунтуючись на отриманих даних, можна припустити, що активні зміни будови поверхні стінок пор спостерігаються після температури 500 К (див. рис. 2a, 3a). До температури 500 К позиції атомів Si і O поблизу поверхні пори досить стабільні, після неї – відбувається помітне перегрупування атомів (див. рис. 2b, 3b).

Зміни, що спостерігаються, у геометричних характеристиках зв'язків типу O-Si-O, O-Si-Si є причиною зміни коливальних властивостей таких атомних ланцюжків, що приводить до модифікації спектрів випромінювання і поглинання поруватого кремнію.

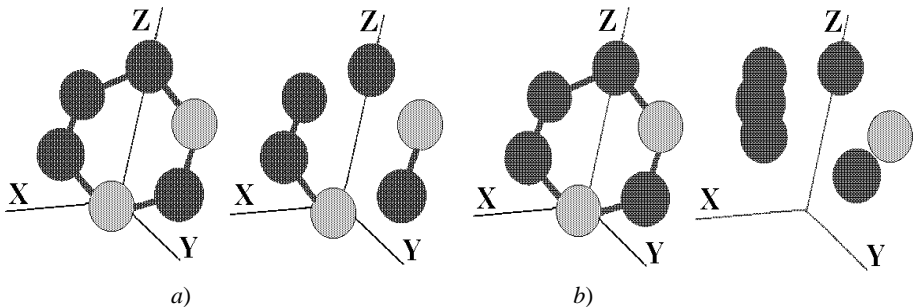


Рис. 2. Зміни в розташуванні атомів на поверхні стінки пори з підвищенням температури (результати однієї з серій моделювання). Лінія, що зображає зв'язок між атомами приводилась, якщо відстань між ними була меншою за  $0.3d_{Si-Si}$

Отримані нами результати не суперечать дослідженням методами адсорбційної ІК-спектроскопії, люмінесцентної спектроскопії та ОЖЕ-спектрального аналізу адсорбційних змін (адсорбенти: кисень, вуглець, ОН-група) на поверхні поруватого кремнію в процесі природного і високотемпературного старіння [7, 8], у яких спостерігалися зміни в спектральних характеристиках досліджуваних зразків.

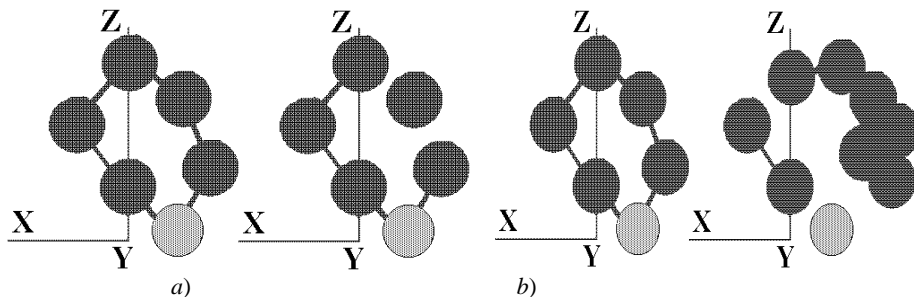


Рис. 3. Зміни в розташуванні атомів на поверхні стінки пори з підвищенням температури (результати іншої серії моделювання)

**Висновок.** Таким чином, результати комп'ютерного моделювання дозволяють припустити, що активна зміна в атомній будові поверхні стінок пор починається при температурі 500 К, фазовий перехід, що відповідає плавленню поруватого кремнію, при температурі 1100 К.

**Список літератури:** 1. Iyer S.S., Collins R.T., Canham L.T. Light emission from porous silicon // Mol. Res. Sain., Pittsburgh. – 1992. – P. 54 – 68. 2. Takagahara T., Takeda K. Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect gap materials // Phys. Rev. B. – 1992. – № 46. – P. 15578 – 15581. 3. Teschke O., Alvarez F., Tessler L., Kleinke M.U. Nanosize structures connectivity in porous silicon and its relation to PL efficiency // Appl. Phys. Lett. – 1996. – № 63. – P. 1927 – 1929. 4. Takeda Y., Hyodo S., Suzuki N., Motohiro T., Hioki T., Noda S. An oligosilane bridge model for the origin of the intense visible photoluminescence of porous silicon // J. Appl. Phys. – 1993. – № 33. – P. 581 – 585. 5. Балабай Р.М., Бобылев А.В., Волошин В.А. Исследование атомной структуры пористого кремния методом Монте-Карло // Тезисы докладов 1-ой Украинской научной конференции по физике полупроводников (с международным участием). – ОГУ, Одесса. – 2002. – С. 130. 6. Kanemitsu Y., Uto H., Masumo Y., Matsumoto T., Fukagi T., Mimura H. Microstructure and optical properties of free standing porous silicon films // Phys. Rev. B. – 1993. – № 48. – P. 2827 – 2831. 7. Орлов А.М., Скворцов А.А., Клементьев А.Г., Синдяев А.В. Адсорбционные изменения на поверхности пористого кремния в процессе естественного и высокотемпературного старения // Письма в Журн. теорет. физики. – 2001. – № 27. – С. 76 – 83. 8. Кашкаров П.К., Константинова Е.А., Петрова С.А. и др. К вопросу о температурной зависимости фотолуминесценции пористого кремния // Физика техн. проц. – 1997. – № 31. – С. 745 – 748.

Надійшла до редакції 14.04.2006