

Модификация оптоэлектронных свойств пористого кремния, приготовленного в электролите на основе тяжелой воды

© Б.В. Каменев[†], Е.А. Константинова, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

(Получена 9 декабря 1999 г. Принята к печати 28 декабря 1999 г.)

Методами инфракрасной спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса и фотолюминесценции исследованы слои пористого кремния, сформированные посредством электрохимической обработки Si в растворе HF:D₂O. В отличие от образцов, приготовленных в обычном электролите (HF:H₂O), обнаружено монотонное увеличение интенсивности фотолюминесценции в процессе естественного окисления образца при сохранении водородного покрытия поверхности кремниевого скелета. Предложен механизм аномального окисления слоев пористого кремния, полученного в смеси HF и тяжелой воды.

1. Введение

Одним из важных направлений исследования пористого кремния (*por-Si*) является изучение влияния окружающей среды на характер его фотолюминесценции (ФЛ). Представляет интерес как теоретический аспект данной проблемы, так и ее прикладное значение, связанное в первую очередь с вопросами стабильности поверхности *por-Si* и возможностью использования *por-Si* в качестве газовых сенсоров.

На сегодняшний день установлено, что *por-Si*, благодаря развитой поверхности (до 600 м²/см³ [1]), весьма восприимчив к различным химическим обработкам. При этом наблюдаются существенные изменения его оптических свойств [2]. Отметим, что в процессе приготовления поверхность *por-Si* преимущественно покрыта атомами водорода. Однако такое покрытие неустойчиво к внешним воздействиям. В частности, при экспозиции на воздухе свежеприготовленного *por-Si* происходит частичная замена атомов водорода на атомы кислорода и образуется оксидное покрытие. Формирование такого покрытия сопровождается увеличением концентрации поверхностных дефектов ("оборванных связей") — эффективных центров безызлучательной рекомбинации, вследствие чего наблюдается деградация ФЛ *por-Si*.

В некоторых работах [3] предпринимались попытки осуществить замену водородного покрытия на дейтериевое. При этом было установлено, что максимум ФЛ заметно сдвигается в коротковолновую область и существенно замедляется деградация ФЛ. В работе [4] обнаружено резкое возрастание скорости окисления *por-Si* в тяжелой воде по сравнению с обычной. Роль дейтерия в таком процессе осталась до конца не выясненной. Поэтому мы поставили перед собой цель — исследовать оптоэлектронные свойства *por-Si*, приготовленного в электролите, содержащем тяжелую воду.

2. Методика эксперимента

Исследуемые образцы *por-Si* были изготовлены путем электрохимического травления Si в электролите, содержащем тяжелую воду, HF (48%):D₂O = 1:1 при плотности тока $j = 50$ мА/см². Время травления составляло 5 мин. Толщина приготовленных таким образом слоев пористого кремния (*por-Si:D*) была примерно 5 мкм при пористости $p \sim 70-75\%$.

Спектры инфракрасного (ИК) пропускания *por-Si* регистрировались ИК спектрометром Perkin-Elmer в диапазоне 200–4000 см⁻¹. Для измерения ФЛ использовалась автоматизированная установка на базе монохроматора МДР-23 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-136. Возбуждение ФЛ осуществлялось излучением азотного лазера (длина волны $\lambda = 337$ нм, длительность импульса $\tau = 10$ нс). Концентрация поверхностных дефектов измерялась методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при помощи стандартного ЭПР-спектрометра типа СП-100Х с рабочей частотой 9.45 ГГц и чувствительностью $5 \cdot 10^{10}$ спин/Гс.

3. Результаты и обсуждение

ИК спектры пропускания свежеприготовленных образцов *por-Si:D* свидетельствовали о наличии Si–H_x-связей (~ 2100 см⁻¹) и Si–D_x-связей ($\sim 1510-1530$ см⁻¹) с незначительным содержанием кислорода (~ 1000 см⁻¹) (рис. 1). Образцы характеризовались ФЛ относительно слабой интенсивности I_{PL} с максимумом на длине волны ~ 660 нм (рис. 2). Экспозиция на воздухе образцов в течение 1 месяца приводила к росту кислородной полосы при сохранении концентрации водорода (рис. 1). При этом интенсивность ФЛ *por-Si:D* оставалась стабильной в отличие от ФЛ пористого кремния, приготовленного в стандартных электролитах (*por-Si:H*). Для таких образцов при экспозиции на воздухе происходит уменьшение концентрации Si–H-связей и одновременно наблюдается заметная деградация ФЛ, связанная с ростом концентрации поверхностных дефектов [5]. Таким образом,

[†] Tel: (095) 939-3660

E-mail: boris@ofme.phys.msu.ru

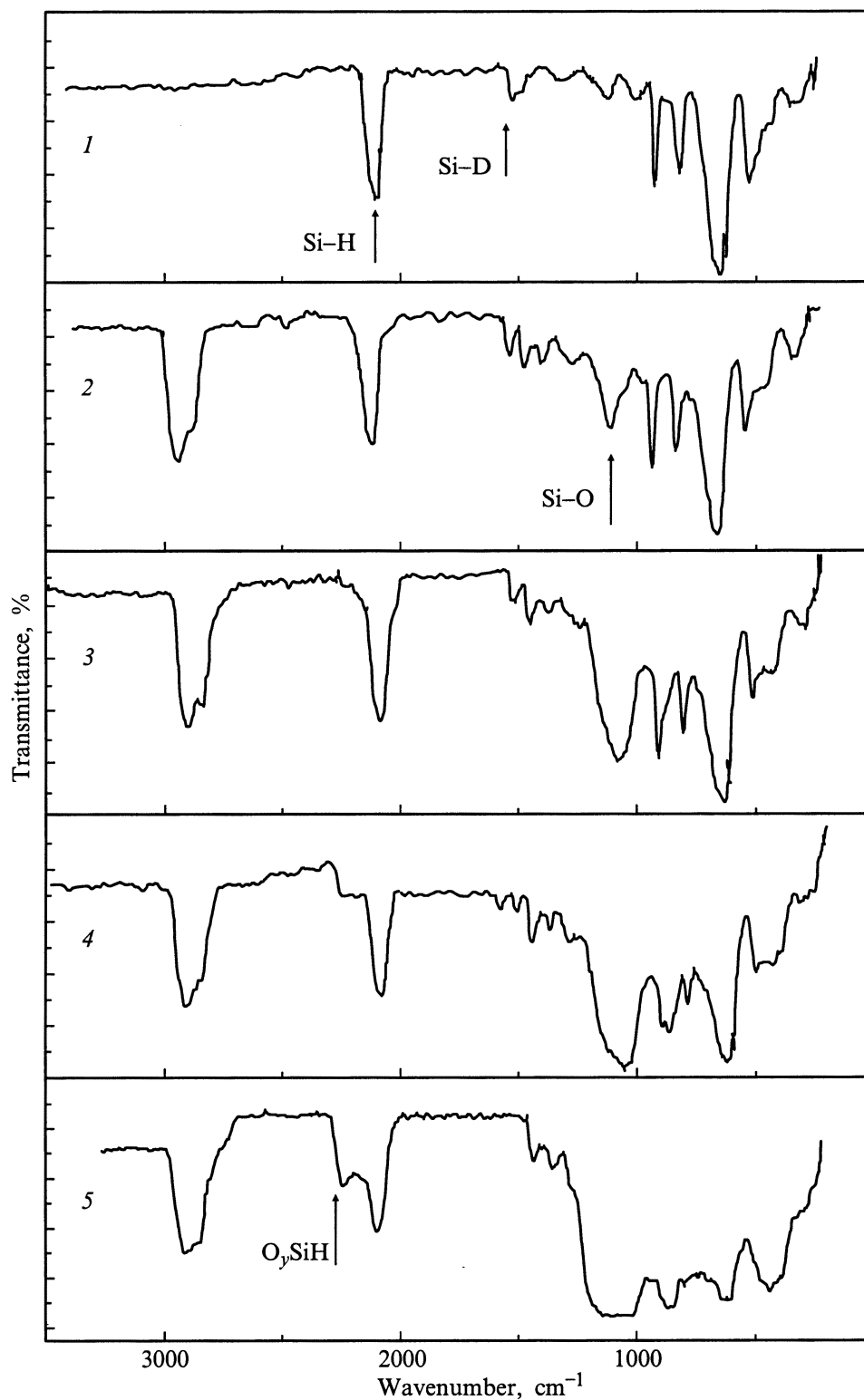


Рис. 1. Спектры ИК пропускания исходного *por-Si* (1) и после экспозиции на воздухе в течение 5 (2), 30 (3), 90 (4) и 450 (5) дней.

присутствие дейтерия на поверхности *por-Si* приводит к сохранению водородного покрытия.

При дальнейшем естественном окислении наблюдалось заметное разгорание ФЛ и появление в ИК спектре полосы в области $\sim 2250 \text{ cm}^{-1}$, связанной с комплексами

O_xSiH (рис. 1). Параллельно регистрировалось уменьшение интенсивности сигнала ЭПР I_{EPR} , что указывает на снижение концентрации поверхностных дефектов. Отметим, что по сравнению с *por-Si:H* концентрация дефектов в *por-Si:D* оказалась меньше примерно на

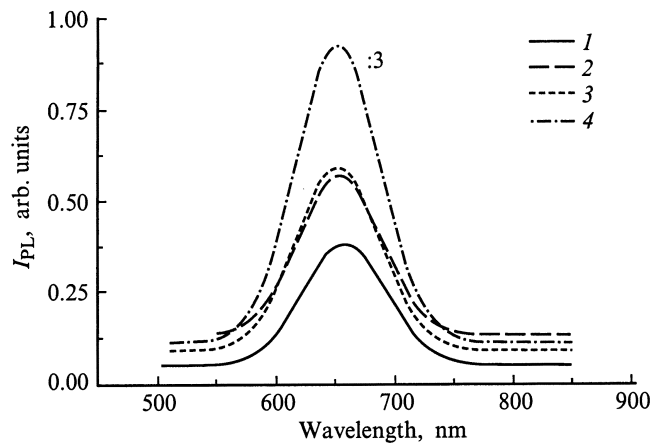


Рис. 2. Спектры ФЛ исходного *por-Si* (1) и после экспозиции на воздухе в течение 5 (2), 30 (3) и 90 (4) дней.

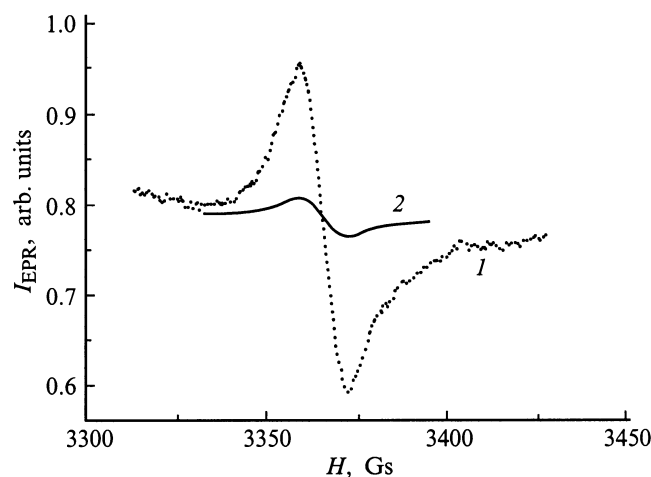


Рис. 3. Сигнал ЭПР от *por-Si*, приготовленного в стандартных условиях (1) и в электролите на основе тяжелой воды (2) после экспозиции на воздухе в течение 450 дней. H — магнитное поле.

порядок (рис. 3). Приведенные данные свидетельствуют, по-видимому, о качественно ином механизме окисления *por-Si:D*. Процесс не затрагивает Si–H-связи. В данном случае кислород, по всей видимости, разрывает преимущественно “обратные” кремниевые связи, что ведет к формированию комплексов O_3SiH .

Рассмотрим возможные причины столь аномально-го окисления *por-Si:D*. Для свежеприготовленного пористого кремния различают два возможных канала окисления [6,7]: во-первых, происходит окисление на Si–H-связях (энергия связи ~ 72.1 ккал/моль [8]) с образованием поверхностных комплексов Si–OH и SiO_x , во-вторых, кислород разрывает обратные Si–Si-связи (энергия связи ~ 74.4 ккал/моль [8]), приводя к формированию комплексов O_3SiH (рис. 4, *a*). При окислении на воздухе для *por-Si:H* преобладает первый тип реакций, который сопровождается увеличением концен-

трации поверхностных дефектов и соответственно деградацией ФЛ [5]. Учитывая особенности, наблюдающиеся в наших ИК спектрах (рис. 1), можно предположить, что для образцов *por-Si:D* наряду с водородом на поверхности присутствует дейтерий в виде отдельных локализованных комплексов Si–D (рис. 4, *b*). Как уже отмечалось, скорость окисления *por-Si* в тяжелой воде значительно превышает скорость окисления в обычной воде [4]. Поэтому на начальном этапе окисления, по-видимому, происходит быстрое образование комплексов Si–OD (рис. 4, *c*). Однако, отсутствие в ИК спектрах линий, приписываемых комплексам Si–OD (~ 1634 см $^{-1}$), (рис. 1) позволяет предположить, что такой комплекс неустойчив и быстро теряет дейтерий. В результате атом кремния, первоначально связанный с дейтерием,

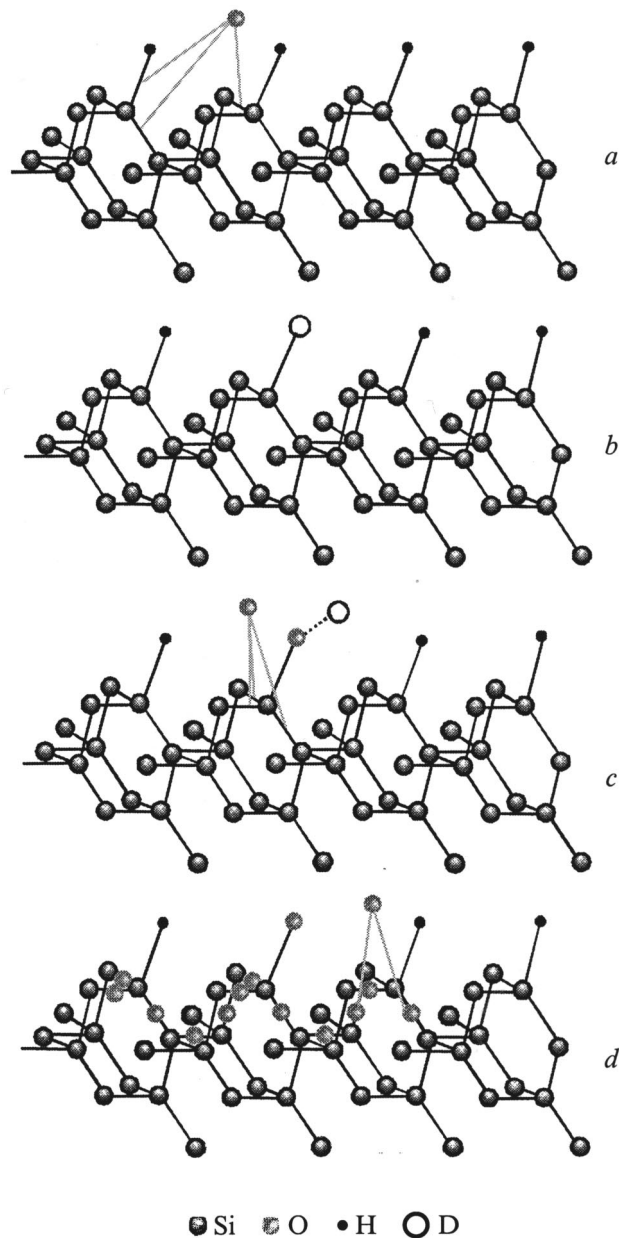


Рис. 4. Схема окисления *por-Si*.

окисляется (рис. 4, *c*). Электронная плотность смещается при этом от атома кремния в сторону более электроотрицательного атома кислорода. В результате энергия Si–Si-связей уменьшается. Вполне вероятно, что она становится меньше, чем энергия Si–H-связей. Тогда процесс окисления реализуется преимущественно с участием обратных Si–Si-связей (рис. 4, *d*). Если соседний атом кремния имеет связь с водородом (Si–H), то происходит деформация электронного облака в сторону кислорода [9], которая ведет к увеличению энергии связи Si–H и образованию на поверхности *por*-Si:D комплексов O_2SiH (рис. 4, *d*). Следовательно, локализованные Si–D-связи служат своеобразными ”затравочными” центрами процесса окисления обратных Si–Si-связей. В результате такой процесс становится доминирующим, и водородное покрытие *por*-Si сохраняется.

Заключение

Обнаружено, что окисление на воздухе *por*-Si:D приводит к разгоранию ФЛ и сокращению числа поверхностных дефектов. Концентрация дефектов становится примерно на порядок меньше, чем для *por*-Si, приготовленного в стандартных условиях. Высказано предположение о причине столь аномального окисления, основанное на участии локализованных на поверхности кремниевых наноструктур комплексов Si–D в процессе окисления обратных Si–Si-связей. Для близлежащих Si–H-комплексов такой процесс ведет к увеличению энергии связи Si–H и сохранению водородного покрытия образцов. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о модификации оптоэлектронных свойств пористого кремния, приготовленного в электролите, содержащем тяжелую воду, по сравнению с *por*-Si:H.

Данная работа финансировалась в рамках гранта РФФИ № 99-02-16664 и ГНТП Министерства науки РФ ”Поверхностные атомные структуры”, проект № 4.1.99.

Список литературы

- [1] М.С. Бресслер, И.Н. Ясиевич. ФТП, **27**, 871 (1993).
- [2] Б.В. Каменев, В.Ю. Тимошенко. Поверхность, N 11, 91 (1998).
- [3] T. Matsumoto, Y. Masumoto, S. Nakashima, N. Koshida. Thin Sol. Films, **297**, 31 (1997).
- [4] Д.Н. Горячев, Г. Полиский, О.М. Сресели. ФТП, **32**, 1016 (1998).
- [5] П.К. Кашкаров, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко. ФТП, **30**, 1479 (1996).
- [6] D. Mawhinney, J. Glass, Jr., T. Yates. J. Phys. Chem., **B101**, 1202 (1997).
- [7] W. Theiß. Surf. Sci. Rep., **29**, 91 (1997).
- [8] Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев, Ю.А. Лебедев, В.А. Медведев, В.К. Потапов, Ю.С. Ходеев. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону (М., Наука, 1977) с. 116.

- [9] A. Borghesi, G. Guizzetti, A. Sassela, O. Bisi, L. Pavesi. Sol. St. Commun., **89**, 615 (1994).

Редактор Л.В. Шаронова

Modification of optoelectronic properties of porous silicon prepared in D₂O-based electrolyte

B.V. Kamenev, E.A. Konstantinova, P.K. Kashkarov, V.Yu. Timoshenko

M.V. Lomonosov Moscow State University,
Physics Department,
119899 Moscow, Russia

Abstract Layers of porous silicon prepared by an electrochemical treatment of Si in HF:D₂O solution have been investigated by infrared absorption, electron paramagnetic resonance and photoluminescence techniques. In contrast with samples prepared in a regular electrolyte (HF:H₂O), monotonic increase of photoluminescence intensity accompanied by conservation of hydrogen coverage of the silicon skeleton was observed during natural oxidation of the samples. A mechanism of such anomalous oxidation of porous silicon layers obtained in the mixture of HF and heavy water is suggested.