

Краткие сообщения

07

Оптические свойства пористого кремния, обработанного в тетраэтилортосиликате

© А.С. Леншин, В.М. Кашкаров, В.Н. Ципенюк, П.В. Середин, Б.Л. Агапов, Д.А. Минаков, Э.П. Домашевская

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия
e-mail: lenshinas@phys.vsu.ru

(Поступило в Редакцию 25 апреля 2012 г.)

Исследовано изменение состава и оптических свойств пористого кремния (*por-Si*), полученного электрохимическим травлением пластины монокристаллического кремния *n*-типа (111), под воздействием высокотемпературного отжига и обработки в тетраэтилортосиликате (ТЭОС). Показано, что и обработка в ТЭОС, и отжиг препятствуют загрязнению образцов при длительном хранении на атмосфере. При этом обработка пористого кремния в ТЭОС оставляет неизменным положение пика фотолуминесценции (ФЛ) и меньше гасит ФЛ по сравнению с результатами отжига *por-Si*. Это обстоятельство повышает надежность оптоэлектронных устройств на пористом кремнии.

Введение

Одной из перспективных возможностей применения пористого кремния является использование его в качестве чувствительного элемента в различных датчиках. Достижения кремниевой технологии расширяют возможности для создания сенсорных устройств. Пористый кремний не всегда является наилучшим материалом для чувствительных элементов датчиков, однако возможность интеграции с элементами электроники в едином устройстве предоставляет существенные преимущества по сравнению с другими подходами. Методы электрохимического травления позволяют управлять параметрами пористого слоя в целях оптимизации его адсорбционных свойств.

При использовании пористого кремния в качестве активного элемента различных сенсоров существует ряд требований, которым должен удовлетворять материал. Среди них высокая удельная поверхность для обеспечения лучшей чувствительности, возможность одновременного измерения различных параметров для повышения селективности, высокая стабильность свойств во времени для получения воспроизводимых результатов измерений, химическая стойкость по отношению к атмосферным газам и газам в исследуемых смесях, возможность интеграции с другими приборами микроэлектроники и др.

Пористый кремний удовлетворяет не всем из перечисленных критериев, поскольку его поверхность сразу после получения содержит слабые кремний-водородные связи, что обеспечивает их нестабильность во времени. Постепенное окисление пористого слоя за счет разрушения связей Si-H и их замена кремний-кислородными связями, а также гидроксильными группами приводит к

деградации фотолуминесценции [1], ухудшает сорбционные характеристики материала и не позволяет создавать качественные сенсоры на основе пористого кремния [2].

В связи с этим в последнее время ведутся активные поиски способов пассивации поверхности пористого кремния. Это позволяет подавить деградацию поверхностных слоев в порах. С другой стороны, модификация поверхности *por-Si* позволяет получить определенные параметры, которые важны при разработке сенсорных устройств и подложек, которые используются для фиксирования биологических объектов микронных и субмикронных размеров — бактерий, вирусов и даже фрагментов ДНК. Один из эффективных способов пассивации поверхности *por-Si* — карбонизация [3]. Цель — сформировать на поверхности пор слой, обогащенный связями Si-C, которые являются стабильными во времени, не ухудшают фотолуминесцентные свойства и уменьшают гидрофобность материала. Также возможно использовать покрытие его полимерными пленками и термическое окисление *por-Si* [4].

Вышеуказанные способы требуют непростых технологических операций, а также воздействия высоких температур, что нежелательно с учетом относительно невысокой механической прочности и химической стойкости пористого кремния по отношению к нагреву.

Более простым и удобным является вариант обработки поверхности пористого кремния в различных кремнийорганических соединениях. Одним из таких соединений является тетраэтилортосиликат (ТЭОС, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). ТЭОС применяется для получения матовых стекол, для нанесения на оптические детали покрытий, в синтезе органических и элементоорганических материалов, диоксида кремния особой чистоты, в качестве связующего компонента в жаростойких, химически

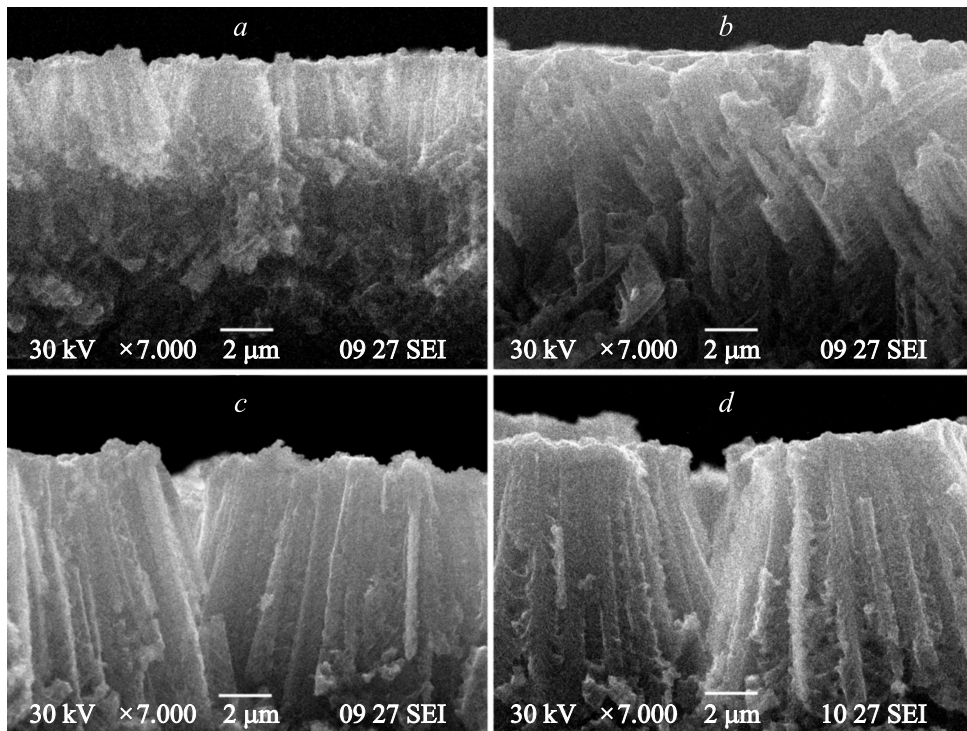


Рис. 1. *a* — исходный пористый кремний (111); *b* — *por*-Si, обработанный в ТЭОС; *c* — *por*-Si, отожженный при 600°C в течение 30 min; *d* — *por*-Si, обработанный в ТЭОС и затем отожженный при 600°C в течение 30 min.

и атмосфероустойчивых покрытиях, как добавка к лакам и краскам для повышения их адгезии к стеклу, увеличения атмосферо- и термостойкости, придания им блеска, грязе- и пылеотталкивающих свойств, для приготовления высокоэффективных фосфоресцирующих и флюоресцирующих материалов, в полупроводниковой технике. ТЭОС отличается высокой термостабильностью, может использоваться при температурах от -50°C до $+60^{\circ}\text{C}$. Под воздействием высоких температур ($> 600^{\circ}\text{C}$) ТЭОС переходит в диоксид кремния: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ с образованием летучего диэтилового эфира [5].

Методика получения образцов и их исследование

Состав и морфология поверхности пористого кремния, направление роста пор и толщина пористого слоя зависят от типа легирования и кристаллической ориентации монокристаллической пластины Si, состава раствора и режима травления. Пористый кремний получали электрохимическим травлением кремниевых монокристаллических пластин *c*-Si (111) *n*-типа проводимости, с удельным сопротивлением $1 \Omega \cdot \text{cm}$. Использовался стандартный раствор на основе плавиковой кислоты, изопропилового спирта и перекиси водорода [2]. Анодное травление пластин проводили в течение 10 min при плотности тока 15 mA/cm^2 . Затем на часть образцов

наносился раствор ТЭОС, часть из которых отжигалась при 600°C на атмосфере вместе с необработанными ТЭОС пластинами *por*-Si.

Растровые изображения поверхности образцов были получены с помощью электронного микроскопа JEOL-JSM 6380LV. ИК-спектры пропускания были получены на ИК-фурье спектрометре Vertex 70 (Bruker) с использованием приставки для спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Оценочные расчеты позволяют нам предположить, что глубина исследования данной методикой образцов пористого кремния на волновых числах до 2000 cm^{-1} не превышает $1.5 \mu\text{m}$, а в диапазоне $2000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ не превышает $10 \mu\text{m}$. Таким образом мы получаем данные о химических связях только пористого слоя.

Для всех образцов были проведены исследования фотолюминесценции. Измерения спектров ФЛ проводились на автоматическом спектрально-люминесцентном комплексе на основе монохроматора МДР-4. Для возбуждения фотолюминесценции был использован лазер с длиной волны излучения 405 nm , что соответствует энергии 2.79 eV . Ширина запрещенной зоны *por*-Si составляла $1.8\text{--}2.9 \text{ eV}$ [6] в зависимости от размера пор. При получении спектров использовался светофильтр, отсекающий длины волн до 500 nm . Исследования образцов проводились после выдержки на атмосфере в лабораторных условиях в течение 6 месяцев.

Для определения влияния обработки в ТЭОС и отжига на морфологию исследуемых образцов на рис. 1 приведе-

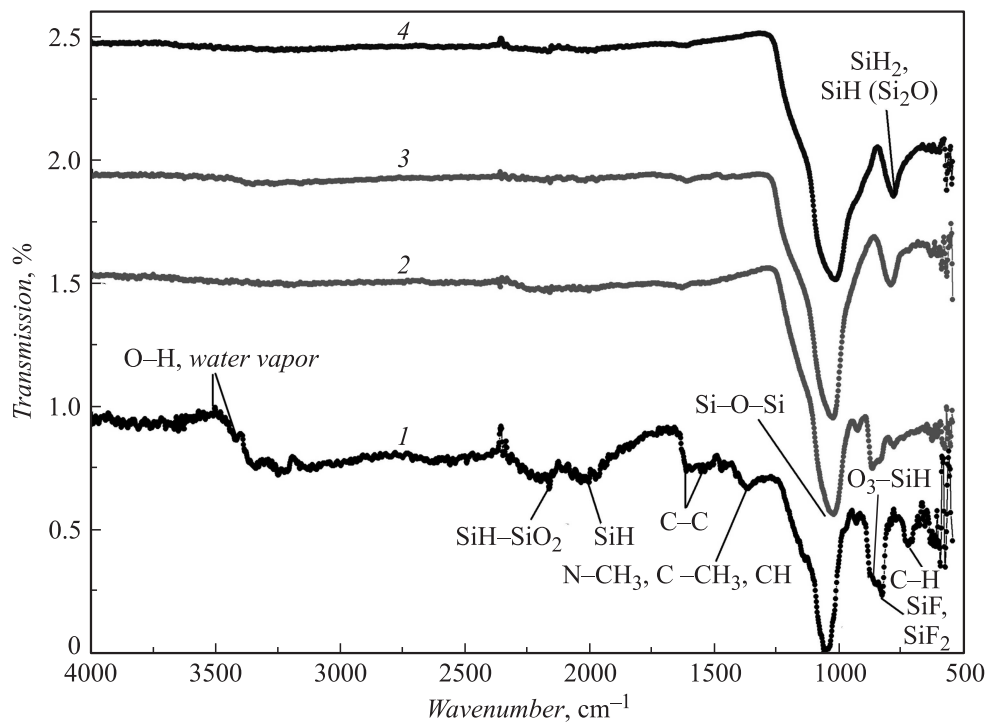


Рис. 2. ИК-спектры пропускания 1 — исходного *por-Si*, 2 — *por-Si* после обработки в ТЭОС, 3 — *por-Si*, обработанного в ТЭОС, а затем отожженного при 600°C. Выдержка образцов на атмосфере в течение 6 месяцев.

Таблица 1. Полосы пропускания, наблюдаемые в ИК-спектрах пористого кремния

Положение линий поглощения, cm^{-1}	Интерпретация	<i>por-Si</i>	<i>por-Si</i> + ТЭОС	<i>por-Si</i> 600°C	<i>por-Si</i> + ТЭОС, 600°C
515	Si—O—Si продольные валентные колебания мостикового кислорода	+	+	+	+
616	Si—Si валентные симметричные	+	+	+	+
624	SiH ₂ веерные	+	+	+ -	-
804	SiH ₂ скручивающие, SiH (Si ₂ O)	-	-	+	+
832	SiF ₂ валентные продольные, O ₂ —Si—OH	+	+	-	-
880	O ₃ —SiH скручивающие	+	+	-	-
946	SiF ₃ валентные продольные	+	+	-	-
1060	Si—O—Si валентные (TO)	+	+	+	+
1105	Si—O—Si асимметричные колебания мостикового кислорода	+	+	+	+
1170	Si—O—Si валентные (LO)	+	+	+	+
1370	Ножничные N—CH ₃ , деформационные N—CH ₃ , C—H	+	-	-	-
2106 (2140)	SiH ₂ валентные продольные	+	-	-	-
2190	SiO—SiO ₂ структурная группа	+	-	-	-
3400—3500	O—H валентные продольные Si—OH, пары воды	+	-	-	-

ны РЭМ-изображения сколов образцов. Они показывают, что *por-Si* на подложке *c-Si* (111) имеет разветвленную систему пор, направленных преимущественно вдоль кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$. Толщина пористого слоя составляет $\sim 10 \mu\text{m}$ при диаметре крупных пор $\sim 1 \mu\text{m}$. Ни покрытие образцов ТЭОС, ни отжиг при 600°C не изменяют их морфологию (рис. 1).

Для установления влияния последующих обработок *por-Si* в ТЭОС и отжига на состав его химических связей исследованы ИК-спектры пропускания образцов (рис. 2).

По результатам анализа особенностей ИК-спектров пропускания полученных нами образцов пористого кремния была составлена сводная таблица характерных полос пропускания (табл. 1) [7,8].

Анализ ИК-спектров пропускания образцов пористого кремния после 6 месяцев их хранения на атмосфере показывает, что обработка исходных образцов *por-Si* в ТЭОС приводит к тому, что на ИК-спектре *por-Si* после обработки в ТЭОС не проявляются моды, соответствующие колебаниям C—H (725, 1370 cm^{-1}), N—CH₃ (1370 cm^{-1}), C—C-связей (1500–1600 cm^{-1}) и

характерные для различных загрязнений поверхности, а также моды Si–H (2000 cm^{-1}), SiH–SiO₂ (2165 cm^{-1}) и адсорбированной воды ($3000\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$) [7].

Отжиг образцов *por*-Si при 600°C приводит к тому, что на ИК-спектре исчезают характерные для различных загрязнений моды C–H, SiF и SiF₂, N–CH₃, C–C и адсорбированной воды. Также исчезают моды, соответствующие O₃–SiH валентным продольным SiH (2000 cm^{-1}), структурной группе SiH–SiO₂ (2165 cm^{-1}). После отжига появляются линии скручивающих колебаний SiH₂ и деформационных SiH (Si₂O) (795 cm^{-1}).

Отжиг образцов *por*-Si, обработанных в ТЭОС, приводит к исчезновению линий на ИК-спектре, соответствующих продольным колебаниям SiF₃ (931 cm^{-1}), продольным SiF и SiF₂ (832 cm^{-1}), скручивающим O₃–SiH (880 cm^{-1}), а также к появлению линий скручивающих колебаний SiH₂ и деформационных SiH (Si₂O). ИК-спектры обработанного и необработанного в ТЭОС образцов *por*-Si после отжига практически одинаковы.

Таким образом, после обработки пористого кремния в ТЭОС образцы значительно меньше загрязняются при хранении, что можно объяснить уменьшением площади поверхности образцов *por*-Si, изначально содержащем большое количество оборванных связей кремния, в результате чего адсорбционная способность поверхности снижается. В процессе отжига как обработанных в ТЭОС, так и не обработанных образцов исчезают загрязнения поверхности, происходит образование оксида кремния. Под воздействием высокой температуры 600°C слабые связи разрушаются, уступая место устойчивым связям Si–O.

Для того чтобы установить влияние обработки в ТЭОС на излучательные свойства образцов, были про-

Таблица 2. Сводная таблица характеристик спектров ФЛ

	I_{\max} , a.u.	E_{\max} , nm (eV)	Полуширина, nm
<i>por</i> -Si	1030	600 (2.06)	158
<i>por</i> -Si + ТЭОС	580	600 (2.06)	160
<i>por</i> -Si 600°	360	560 (2.2)	170
<i>por</i> -Si + ТЭОС 600°C	290	175	

ведены исследования ФЛ при возбуждении источником с $\lambda = 405\text{ nm}$ (рис. 3).

Отожженные образцы, сначала обработанные в ТЭОС, имеют то же положение пика ФЛ и примерно такую же интенсивность и полуширину спектра ФЛ, как и необработанные образцы, что согласуется с данными ИК-спектроскопии. Основные параметры спектров ФЛ всех образцов представлены в табл. 2.

Анализ данных фотолюминесценции показывает, что после обработки исходных образцов в ТЭОС не происходит сдвига пика ФЛ (2.06 eV), следовательно, механизм и структуры, ответственные за ФЛ, остаются прежними. В то же время происходит значительное снижение интенсивности ФЛ (с 1030 до 580 a.u.).

После отжига как необработанных, так и обработанных образцов происходит сдвиг максимума ФЛ в коротковолновую область ($\sim 2.2\text{ eV}$), что согласуется с данными [9–11]. Одновременно падает интенсивность ФЛ до 360 и 290 г.и. для необработанных и обработанных в ТЭОС образцов соответственно. Если излучательными центрами в данном случае являются нанокристаллы кремния [12], то сдвиг максимума объясняется частичным окислением нанокристаллов с уменьшением их размеров.

Уменьшение интенсивности ФЛ образцов может быть обусловлено как в случае с покрытием ТЭОС без отжига, так и в случае с отжигом, увеличением количества дефектов — центров безызлучательной рекомбинации при образовании оксидной пленки SiO_x–SiO₂ на поверхности пористого кремния [9].

В результате работы показано, что обработка пористого кремния в ТЭОС позволяет защитить поверхность от загрязнений без изменения энергии спектра ФЛ данного материала. В отличие от процедуры простого отжига *por*-Si обработка в ТЭОС не только оставляет неизменным положение пика ФЛ, но и меньше гасит ее интенсивность, что способствует более эффективному использованию пористого кремния в современной оптоэлектронике.

Работа выполнена в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг.

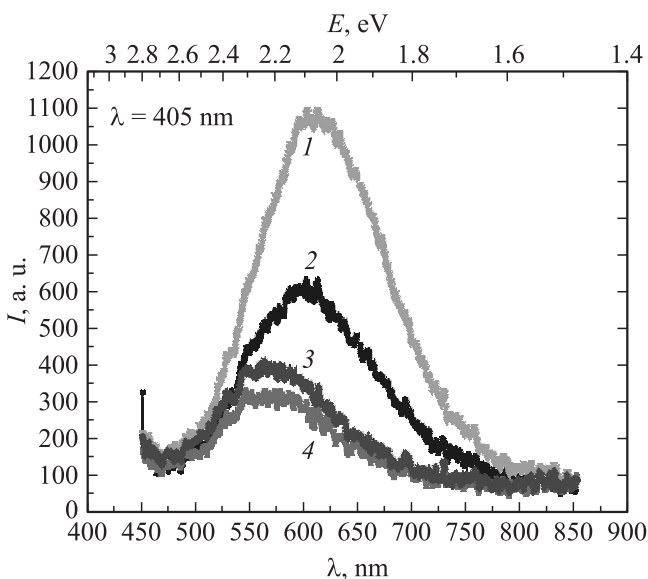


Рис. 3. 1 — спектр ФЛ образцов исходного пористого кремния; 2 — *por*-Si после обработки в ТЭОС; 3 — *por*-Si, отожженного при 600°C ; 4 — *pro*-Si, обработанного в ТЭОС и затем отожженного при 600°C .

Список литературы

- [1] Тимохов Д.Ф. // Uzhhorod University Scientific Herald. 2009. N 24. P. 185–191.
- [2] Turishchev S.Yu., Lenshin A.S., Domashevskaya E.P. // Phys. Stat. Sol. C. Vol. 6. N 7. P. 1651–1655.
- [3] Сресели О.М., Горячев Д.Н., Осипов В.Ю., Беляков Л.В., Вуль С.П., Серенков И.Т., Сахаров В.И., Вуль А.Я. // ФТП. 2002. Т. 36. Вып. 5. С. 604–610.
- [4] Нагорнов Ю.С., Костишко Б.М., Миков // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 8. С. 135.
- [5] Коваленко Д.Л., Гайшун В.Е., Ли Киёнг-Хванг // Изв. Гомельского гос. ун-та. 2011. № 6 (69). С. 92–95.
- [6] Romstad F.P., Veje E. // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55. N 8. P. 20–25.
- [7] Tolstoy V.P., Chernyshova Irina V., Skryshevsky Valeri A. Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films. Hoboken: New Jersey, by John Wiley & Sons, Inc., 2003. P. 739.
- [8] Леньшин А.С., Кашкаров В.М., Середин П.В. // ФТП. 2011. Т. 45. Вып. 9. С. 1229–1234.
- [9] Леньшин А.С., Кашкаров В.М., Турищев С.Ю. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 2. С. 150–152.
- [10] Becerril-Espinoza F.G., Torchynskaa T.V., Rodriguez Morales M. // Microelectronics Journ. 2003. N 34. P. 759–761.
- [11] Wu X.L., Xiong S.J., Fan D.L. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. N 12. P. 59–62.
- [12] Головань Л.А., Кашкаров П.К., Тимошенко В.Ю. // Химия и жизнь. 2008. № 4. С. 6–11.