

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СИГНАЛОМ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ПОВЕРХНОСТНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, В ТОМ ЧИСЛЕ «СВОБОДНЫХ» ПЛЕНОК ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

© А.И.Белогорохов, В.А.Караванский,* Л.И.Белогорохова†

Государственный институт редких металлов,
109017 Москва, Россия

*Институт общей физики Российской академии наук,
117942 Москва, Россия

†Московский государственный университет,
119899 Москва, Россия

(Получена 11 января 1995 г. Принята к печати 7 июня 1995 г.)

Исследовались спектральные зависимости фотолюминесценции и оптического инфракрасного поглощения в слоях на подложках и в свободных пленках пористого кремния от времени экспозиции и плотности тока анодирования. Для получения пористого кремния использовался монокристаллический кремний марки КЭС-0.01 с ориентацией (111). В процессе выращивания слоев пористого кремния в ряде случаев использовалась дополнительная подсветка образцов. Обсуждаются форма полос, «тонкая» структура, немонотонное поведение и значительная трансформация спектров оптического инфракрасного поглощения в зависимости от условий приготовления, а также их взаимосвязь с появлением сигнала фотолюминесценции в видимой области спектра. Резкая метаморфоза полос оптического поглощения в связях водород-кремний не обязательно приводит к появлению или исчезновению сигнала фотолюминесценции. Полученные люминесцирующие свободные пленки пористого кремния проявляют стабильные свойства.

С момента обнаружения интенсивной фотолюминесценции пористого кремния в видимой области спектра [1] многочисленные исследования с привлечением различных экспериментальных методов стали проводиться для того, чтобы выяснить ее природу. Тем не менее однозначного ответа на этот вопрос еще не получено. Вероятно, это связано с тем обстоятельством, что имеет место большой разброс как технологических режимов получения образцов, так и используемых исходных пластин Si. Кроме того, как правило, отсутствует достаточно полный набор измеряемых характеристик образцов, которые дают нам представление о микростроении, энергетической структуре, состоянии поверхности изучаемых объектов. В дополнение к этому следует сказать, что к настоящему времени нет данных, позволяющих проследить переход одних свойств пористого кремния (ПК) в другие при изменении процедуры формирования ПК. В связи с этим представляется

интересным проведение комплексных исследований на последовательных рядах образцов пористого кремния, полученных при различных, но достаточно близких условиях анодного травления, чтобы можно было проследить характер и, возможно, механизм изменения свойств ПК. В данной работе предлагаются результаты измерений, выполненных для различных серий образцов ПК, выращенных методом электрохимического травления кристаллического кремния *n*-типа в 49% растворе HF : C₂H₅OH в соотношении 1 : 1. Серии представляли из себя образцы, для которых менялся только один из параметров процесса приготовления: или плотность тока, или время экспозиции, а также наличие или отсутствие освещения. Все исследованные образцы приготавливались из пластин монокристаллического Si марки КЭС-0.01 с ориентацией (111) и односторонней полировкой. Слои ПК формировались в двухкамерной ячейке с платиновыми электродами при комнатной температуре как в темноте, так и при использовании дополнительной подсветки от лампы накаливания мощностью 500 Вт, расположенной на расстоянии 30 см от поверхности образца. Исследовались слои ПК, отделенные от исходной подложки (free-standing) с помощью кратковременного значительного увеличения тока (в 5–6 раз), и без отделения. После анодирования все образцы промывались в этаноле и высушивались в струе сухого воздуха.

В работе использовались экспериментальные методы инфракрасной фурье-спектроскопии (FTIR) и фотолюминесценции (ФЛ). Спектры оптического поглощения регистрировались с помощью быстросканирующего фурье-спектрометра IFS-113v (Bruker) в спектральном интервале (30–15000) см⁻¹ с разрешением по волновым числам не хуже 0.5 см⁻¹. Спектры фотолюминесценции измерялись с использованием двойного монохроматора ДФС-24 с ФЭУ-79 при возбуждении стабилизированным аргоновым лазером.

В результате электрохимического травления кремния в HF при определенных условиях происходит формирование ПК. Этот процесс, не изученный достаточно подробно и не нашедший к настоящему времени однозначной интерпретации, сопровождается цепочкой реакций с участием водорода, кислорода, фтора, кремния [1], фтористо-водородной кислоты, их различных соединений, а также носителей заряда. Кроме того, при отмывке, сушке и хранении слоев ПК дополнительно происходят реакции окисления. В конечном итоге пористый кремний представляет из себя сложное образование, которое в зависимости от режимов получения может проявлять свойства, характерные для аморфной фазы Si [2], нанокристаллического или кластерного композита со сложной структурой поверхности [3], допускающей присутствие различных состояний после пассивации поверхности водородом или адсорбции других элементов (например, легирующих), участвующих в процессе электрохимического травления. В том числе, могут образовываться поверхностные фазы, состоящие из полисиланов или силоксеновых групп [4,5]. Проведение исследований состояния поверхности ПК представляет, таким образом, сложную задачу решение которой требует использования целого комплекса различных методов анализа. Фурье-спектроскопия представляет из себя в этом плане эффективный метод, позволяющий детально анализировать полосы оптического поглощения, соответствующие резонансным колебательным и вращательным возбуждениям молекулярных связей

в химических комплексах, образовавшихся как на поверхности, так и в объеме исследуемого материала, с высоким разрешением, одинаковым во всем спектральном интервале волновых чисел.

В данной работе представлены результаты проведенных измерений, выполненных на следующих сериях образцов ПК: (А) — свободные пленки: при фиксированной плотности тока, $I = 7 \text{ мА/см}^2$, продолжительность процедуры анодирования составляла $t = 20, 25, 42, 60, 100, 130, 180$ и 200 мин; (В) — слои на подложке: фиксированная продолжительность анодирования $t = 4$ мин, $I = 2, 8, 20, 40, 80, 160 \text{ мА/см}^2$; (С) — при фиксированной плотности тока, $I = 60 \text{ мА/см}^2$, времена экспозиции составляли, соответственно, $t = 1, 3, 20$ и 30 мин. Все образцы формировались в темноте. Дополнительно к этому исследовалась серия (D) свободных пленок ПК, сформированных при использовании внешней подсветки с фиксированной продолжительностью, $t = 4$ мин, и следующим набором значений плотности тока: $I = 1, 2, 3, 4 \text{ мА/см}^2$. И еще одна серия свободных пленок (F) была приготовлена для проведения исследований: три пленки (f_1-f_3) ПК с параметрами $I = 7 \text{ мА/см}^2$ и $t = 20, 25, 60$ мин, f_4 получена при $I = 14 \text{ мА/см}^2$, $t = 30$ мин, f_5 — $I = 30 \text{ мА/см}^2$, $t = 5$ мин. В случае образцов серии (F) дополнительная подсветка не использовалась. В результате проведенных измерений было получено, что сигнал ФЛ наблюдается только на образцах ПК, сформированных при дополнительной подсветке. В противном случае при всех значениях $I = (2-160) \text{ мА/см}^2$ и $t = (2-210)$ мин сигнал ФЛ в диапазоне длин волн $400-800 \text{ нм}$ отсутствует.

Результаты проведенных исследований изменения интенсивностей полос поглощения в зависимости от времени экспозиции в процессе электрохимического травления и при плотности тока через образец $I = 7 \text{ мА/см}^2$ без дополнительного освещения (серия А) представлены на рис. 1. При этом анализировались интенсивности и форма полос оптического поглощения в области волновых чисел, соответствующих так называемым «растянутым» вибрационным модам Si-H_n (соответственно 2086 см^{-1} — SiH , 2110 см^{-1} — SiH_2 , 2136 см^{-1} — SiH_3). В этом же спектральном интервале регистрировалось поглощение на связях с участием ионов кислорода, таких как SiOH и $\text{H-SiO}_x\text{Si}_{3-x}$ ($x = 1-3$). Указанные на рисунке частоты 628 и 668 см^{-1} соответствуют деформационным модам SiH , а полоса на частоте 912 см^{-1} — поглощению на связях SiH_2 , которая расщепляется на две: 910 см^{-1} — так называемую «оборванную» и 914 см^{-1} — «напряженную» полосы поглощения [6]. Как видно из приведенного рисунка, имеют место немонотонные зависимости изменения интенсивности указанных выше полос поглощения от времени травления. Исключение составляет лишь поглощение на частоте 2136 см^{-1} (SiH), где мы имеем практически линейную зависимость увеличения оптической плотности. На остальных частотах наблюдается первоначальный рост с увеличением времени анодирования вплоть до $t = 130$ мин, а затем уменьшение оптической плотности при дальнейшем увеличении t вплоть до $t = 200$ мин. Следует напомнить, что на данных образцах не наблюдалась фотолюминесценция в видимом диапазоне длин волн. В дополнение к этому, по положению интерференционных максимумов в спектрах отражения, для этих пленок были проведены оценки значений $n \cdot d$ (где n — показатель пре-

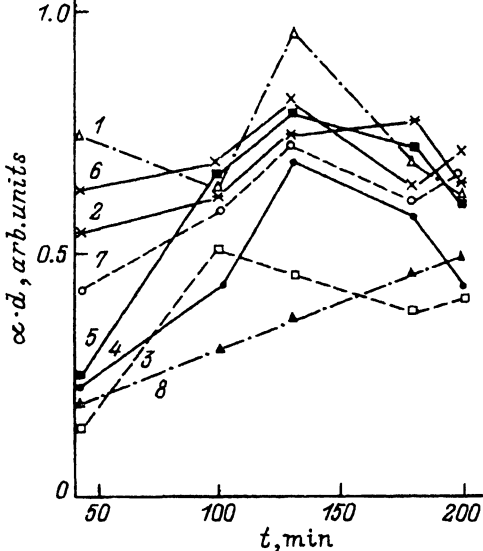


Рис. 1. Зависимости величин интенсивности оптического поглощения от времени травления образцов пористого кремния (серия А) в характерных точках спектра. ν, cm^{-1} : 1 — 628, 2 — 668, 3 — 912, 4 — 1067, 5 — 1120, 6 — 2086, 7 — 2110, 8 — 2136.

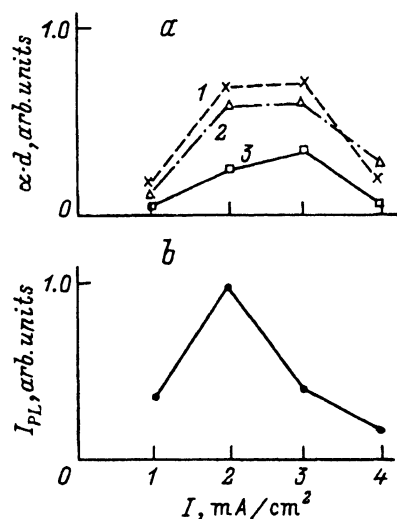


Рис. 2. Зависимость величины интенсивности оптического поглощения на связях типа Si-H_n (а): 1 — 2086 cm^{-1} , 2 — 2110 cm^{-1} , 3 — 2136 cm^{-1} и сигнала фотолюминесценции на длине волны 680 nm (б) от плотности тока для образцов из серии (D) (полученных при дополнительном освещении образцов).

ломления, d — толщина слоя) изменения толщины слоя ПК, d , в процессе травления. Было получено, что имеет место линейная зависимость увеличения d от времени t (серия А) и от t, I (серия D). Необходимо отметить, что процессы резонансного поглощения света на связях Si-H в слоях ПК, сформированных с дополнительным освещением, протекают аналогично таковым в образцах ПК, полученных без засветки. Кроме того, на образцах серии (D) наблюдалось наличие интенсивной фотолюминесценции; при этом внешний квантовый выход составлял порядка 0.1. Сигнал ФЛ можно наблюдать непосредственно без инструментальных методов регистрации. Здесь уместно установить взаимосвязь между изменением интенсивности сигнала ФЛ и интенсивности поглощения на связях SiH_n . Необходимо отметить, что в отличие от результатов, приведенных в работе [7], в нашем случае данная корреляция имеет место на всех связях SiH . На рис. 2, а, б приведены данные, иллюстрирующие изменение интенсивности оптического поглощения (рис. 2, а) и интенсивности сигнала ФЛ (рис. 2, б) в зависимости от плотности протекающего через образец тока. Нетрудно заметить, что имеет место хорошая корреляция этих двух функциональных кривых.

Подводя итог сказанному, можно утверждать, что использование дополнительной засветки образцов приводит к линейному увеличению толщины d слоев ПК как при варьировании времени t , так и плотности тока I в процессе анодирования материала. Кроме того, максимальное значение интенсивности фотолюминесценции хорошо коррелирует с максимальным оптическим поглощением на связях Si-H_n .

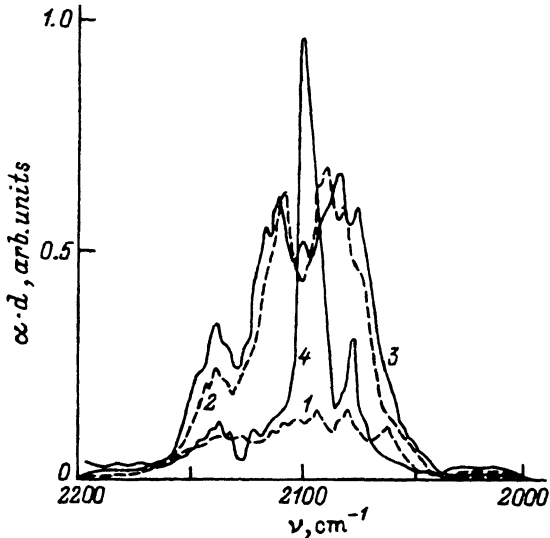


Рис. 3. Спектральные зависимости ИК поглощения в образцах ПК серии (D). Цифры у кривых соответствуют плотности тока анодирования в mA/cm^2 .

Из этого можно сделать вывод, быть может, о необходимом, но явно недостаточном условии наличия химических связей адсорбированных молекул с атомами Si для появления сигнала ФЛ. В дополнение к этому отметим, что при увеличении плотности тока от значения $I = 3$ до $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ при том же времени $t = 4$ мин (серия D) и дополнительной подсветке спектры оптического поглощения в полосе частот ($\nu = 2000\text{--}2200$) cm^{-1} претерпевают значительную трансформацию: имеет место сильное уменьшение поглощения на связях Si-H и Si-H₂ (2086 и 2110 cm^{-1} соответственно). Вместо этого появились две пассивные полосы на частотах 2098 и 2079 cm^{-1} . Все сказанное проиллюстрировано на рис. 3. Следует также отметить, что поглощение на частоте 2098 cm^{-1} проявляется и при $I = 3 \text{ mA}/\text{cm}^2$, но со значительно меньшей интенсивностью. Авторы работы [8] провели модельные расчеты для смешанных гибридных поверхностных водородных состояний. Согласно их классификации, частота 2070 cm^{-1} (M) отвечает смешанным связям SiH между атомными слоями кремния, частота 2084 cm^{-1} соответствует поглощению на связях Si-H (M'), 2132 cm^{-1} и 2138 cm^{-1} — SiH₃ в направлении [111] (T_{AS}) («оборванные» связи), 2086.5 cm^{-1} (M''_{AS}) и 2098 cm^{-1} (M''_{SS}) — смешанным асимметричным и симметричным SiH, а 2106 cm^{-1} (D_{SS}) и 2116 cm^{-1} (D_{AS}) — смешанным колебаниям SiH₂ в плоскости (100). Из рис. 3 видно, что при всех значениях I, начиная с $I = 2 \text{ mA}/\text{cm}^2$, в спектрах проявляется тонкая структура на частотах, указанных выше, а при $I = 4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ произошло перераспределение интенсивности оптического поглощения на поверхностных химических связях в этом спектральном интервале. Дополнительным доказательством этому могут служить экспериментальные данные, полученные на слоях ПК из серии (A), которые проиллюстрированы на рис. 4. Из рисунка видно, что и в этом случае в оптических спектрах присутствует тонкая структура, аналогичная таковой, пока-

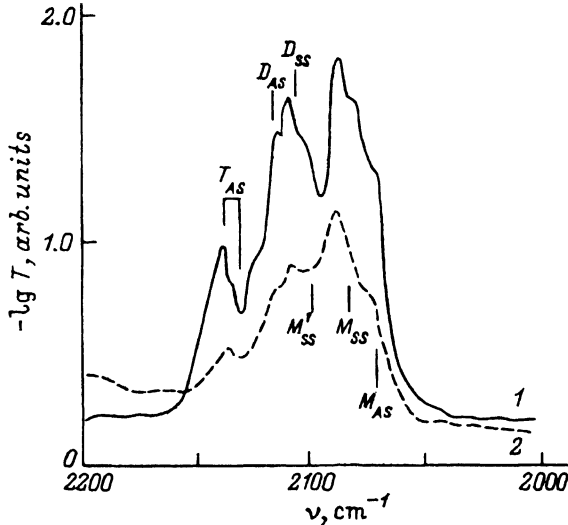


Рис. 4. Спектральные зависимости ИК поглощения в свободных пленках ПК (серия А): образцы 1 и 2 получены при $I = 7 \text{ мА/см}^2$ и $t = 130 \text{ мин}$. Образец 2 дополнительно в течение 20 мин промывался в 5% растворе AgNO_3 . Вертикальные линии показывают положения классификационных мод, описанных в тексте.

занной на предыдущем рисунке (тем не менее сигнал ФЛ на образцах из серии (А) отсутствует). Отличительной особенностью в данном случае, на наш взгляд, является тот факт, что имеет место различный частотный сдвиг колебания M' в зависимости от условий приготовления слоев ПК. Так, например, при изменении плотности тока от 2 до 3 мА/см^2 (рис. 3) происходит существенное уменьшение поглощения света на связях типа M'' и увеличение поглощения на M' . При дальнейшем изменении I от 3 до 4 мА/см^2 имеет место смещение частоты M' и сильное поглощение на этих связях. Авторы работы [9] трактовали проявление данного эффекта с позиций значительного уменьшения содержания фтора по поверхности ПК. А так как исследованные образцы промывались в дистиллированной воде в течение одного и того же времени, можно предположить, что при указанных плотностях тока, $I = 1-4 \text{ мА/см}^2$, имеет место изменение суммарной поверхности ПК. Тем не менее в нашем случае не происходит расщепления колебания на частоте, соответствующей поглощению на связях T_{AS} , как это наблюдалось в работе [9]. Это можно объяснить тем, что в нашем случае время промывания образцов было более чем достаточным для практически полного удаления фтора с поверхности ПК. Более того, сильное поглощение на частоте моды M' указывает на то, что водород занимает «качающиеся» связи кремния, расположенные перпендикулярно к поверхности (111). Как видно из рис. 3, при значениях плотности тока $I = 4 \text{ мА/см}^2$ по сравнению со случаем, когда $I = 1, 2, 3 \text{ мА/см}^2$, значительно уменьшается поглощение света на связях Si-H_3 и в то же время имеет место преимущественное образование связей типа M' и M''_{AS} .

Трансформация спектральной зависимости поглощения, показанная на рис. 3, происходит и при других условиях процесса получения

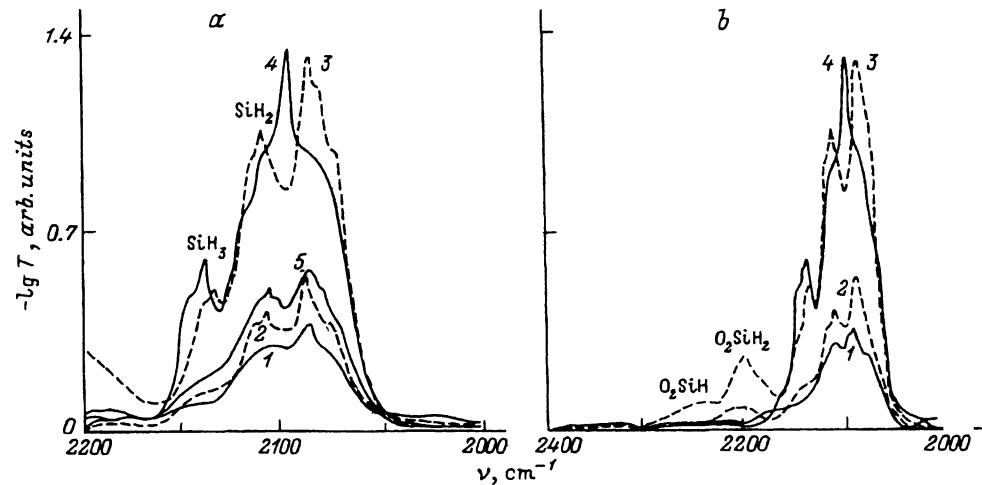


Рис. 5. Спектральные зависимости ИК поглощения: а — на связях Si-H_n, б — на комбинированных связях типа кремний-кислород и кремний-водород в свободных пленках ПК из серии (F): 1 — f1, 2 — f2, 3 — f3, 4 — f4, 5 — f5.

свободных пленок пористого кремния. Так, например, подобная метаморфоза имеет место и при $I = 14 \text{ mA/cm}^2$, $t = 30 \text{ мин}$ (серия F). Эти результаты показаны на рис. 5, а, б, из которых хорошо видно, что и в этом случае при определенном значении плотности тока, $I = 14 \text{ mA/cm}^2$, мы имеем преимущественное образование связей типа M''_{SS} и существенное уменьшение поглощения на колебаниях Si-H_{1,2} (в отличие от образцов серии (D) в случае (F) не применялась дополнительная подсветка при выращивании свободных пленок ПК; также необходимо вспомнить, что образец f4, о котором идет речь в данном случае, не люминисцирует).

Следует иметь в виду, что на процесс образования сложной пористой поверхности, развитой по различным направлениям, может оказывать существенную роль и кислород. Особенно это касается начальной стадии образования слоя пористого кремния, когда включение атомов кислорода в цепочку Si-Si идет селективно [9]. Развитие этого процесса можно проследить по трансформации полос поглощения на связях -SiOH и HSi-O-Si после анодирования в HF с дальнейшим длительным промыванием в дистиллированной воде. В соответствии с результатами работы [10], полученными на основании проведенных экспериментов по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, количество фтора на поверхности ПК становится менее 1 ат% после промывания в воде в течение 3 мин. Но в этот же момент происходит реакция окисления кремния. Скорее всего этот процесс протекает одинаково как на поверхности (100), так и на поверхности (111) [10]. Причем наиболее активными должны быть связи ди- и тригидридного (-SiH₂, -SiH₃) типа; именно они в первую очередь вытесняются или замещаются гидроксильными связями. Химия этого процесса до сих пор детально не изучена [10]. В нашем случае на примере серии образцов (F) мы можем проследить за изменением поглощения на связях O₃Si-H и O₂Si-H₂ (2200-2250 см⁻¹, рис. 5, б). Из рисунка видно, что при увеличении общего заряда на поверхности кремния увеличивается и погло-

дение на связях с участием кислорода. Это имеет место вплоть до момента, когда $I = 14 \text{ мА/см}^2$ и $t = 30$ мин. Тогда, как и в случае серии (D), происходит метаморфоза полосы поглощения на связях Si-H_n. Считается [11], что атомы водорода, адсорбированные на поверхности кремния, могут замещаться атомами кислорода с образованием связей типа Si-O-Si. В случае образцов из серии F ($f3$ и $f4$) видно (рис. 5), что связи M''_{SS} , доминирующие в полосе SiH_n поглощения после метаморфозы слоя ПК, настолько сильны, что на поверхности образца $f4$ не происходит заметного образования связей Si-OH или Si-O-Si.

Из сказанного можно сделать вывод о том, что образование связей типа Si-H_n в ПК преимущественно по выделенным направлениям и, помимо этого, имеет место изменение соотношения между типами связей в процессе роста пористого кремния. Причиной этому может служить и тот факт, что образование «нитей» или пор при определенных условиях подготовки образцов происходит по приоритетным кристаллографическим направлениям. Или, что тоже вероятно, при некоторых пороговых значениях плотности тока меняется структура слоя ПК: резко увеличивается площадь поверхности (100). Могут также иметь место и пробои между микрокристаллическими нитями внутри слоя ПК при накоплении определенного заряда в процессе анодирования.

Интересно отметить, что в случае обработки поверхности кремния (100) кислотой HF (1.5%) с последующей длительной отмывкой в дистиллированной воде имеет место доминирующее поглощение света на связях SiH₂. Значительно меньшее в этом случае поглощение на связях SiH и SiH₃ трактуется авторами работы [12] как наличие микронеоднородностей на поверхности (100) кремния. Что понимать в случае ПК под термином «микронеоднородность», не совсем понятно, скорее всего для пористого кремния лучше говорить о формировании развитой поверхности по различным кристаллографическим направлениям Si. Как хорошо видно из сопоставления данных, приведенных на рис. 3 и 5, a , суммарное поглощение на колебаниях SiH_n идентично для образцов под третьими номерами, за исключением того факта, что в случае образца $f3$ не было смещения пика поглощения на колебаниях типа M' и на частоте 2098 см^{-1} (M''_{SS}) поглощение не такое сильное, как в случае $d3$ (рис. 3). Тем не менее процессы, сопровождающие рост слоя ПК для образцов $f3$ и $d3$, идентичны. Здесь уместно еще раз вспомнить о том, что $f3$ в отличие от $d3$ не люминесцирует.

Впервые полученные на образцах ПК подобные результаты интересно было бы сравнить с результатами измерений, выполненных на слоях ПК, приготовленных из монокристаллического Si с другой ориентацией.

Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [2] R.P. Vasquez, R.W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov, T.L. Lin. Appl. Phys. Lett., **60**, 1004 (1992).
- [3] E. Tsai, K.-H. Li, J. Sarathy, S. Shih, J.C. Campbell. Appl. Phys. Lett., **59**, 2814 (1991).
- [4] M.S. Brandt, H.D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber, M. Cardona. Sol. St. Commun., **81**, 307 (1992).
- [5] T. Ibo, H. Kamija, T. Yasumatsu, H. Watanabe, A. Hiraki. Physica B, **170**, 535 (1991).
- [6] J.E. Olsen, E. Shimura. J. Appl. Phys., **66**, 1353 (1989).
- [7] C. Tsai, K.-H. Li, D.S. Kinosky et al. Appl. Phys. Lett., **60**, 1700 (1992).

- [8] V.A. Burrows, Y.J. Chabal, G.S. Higashi, K. Raghavachari, S.B. Christman. Appl. Phys. Lett., **53**, 998 (1988).
- [9] Y. Nagasawa, H. Ishida. Sol. St. Electron., **33** (supplement), 129 (1990).
- [10] S. Watanabe, N. Nakajama, T. Ito. Appl. Phys. Lett., **59**, 1458 (1991).
- [11] T. Takahagi, A. Ishitani, H. Kuroda, Y. Nagasawa, H. Ito, S. Wakas. J. Appl. Phys., **68**, 2187 (1990).
- [12] L. Ling, S. Kuwabara, T. Abe, F. Shimura. J. Appl. Phys., **73**, 3018 (1993).

Редактор В.В. Чалдышев

An interrelationship between intensive photoluminescence and surface state in a porous silicon including «free-standing» films of porous silicon

A.I. Belogorokhov, V.A. Karavanskii, L.I. Belogorokhova†*

State institute of Rare Metals, 109017 Moscow, Russia

*Institute for General Physics, Russian Academy of Sciences, 117942 Moskow, Russia

†M.V. Lomonosov Moscow State University, 119899 Moskow, Russia
