

Инфракрасное поглощение в пористом кремнии, полученном в электролитах, содержащих этанол

© А.А. Копылов, А.Н. Холодилов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет, 197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 24 мая 1996 г. Принята к печати 10 сентября 1996 г.)

Исследовано влияние обработок в плавиковой кислоте и отжига при $T = 350^\circ\text{C}$ на оптические свойства пористого кремния в инфракрасной области спектра. Дана интерпретация наблюдавшихся полос поглощения. Получена оценка коэффициента преломления и толщины пористого слоя.

Методы молекулярной спектроскопии оказываются полезными при изучении свойств пористого кремния [1–5]. Это объясняется тем, что условия получения в электролите способствуют адсорбции квазимолекулярных групп на развитой поверхности.

Нами исследовались слои пористого кремния, полученные в электролите, состоящем из равных частей 48 % раствора HF и 96 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, на подложках кремния p -типа электропроводности с ориентацией [111] при плотности тока 7.5 mA/cm^2 и времени травления 30 мин, обладавшие эффективной фотолюминесценцией в видимой области спектра. Исследуемые образцы подвергались обработкам в 40 % растворе HF продолжительностью 15–20 мин. После каждой обработки образцы промывались в дистиллированной воде и сушились на воздухе в течение суток. Перечисленные выше операции проводились при комнатной температуре. Отжиг производился при температуре $350\text{--}400^\circ\text{C}$ в течение 3 ч на воздухе.

Измерение ИК спектров пропускания осуществлялось при комнатной температуре на фурье-спектрометре ЛАФС-02 в диапазоне $450\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ на фурье-спектрометре ЛАФС-1000 в диапазоне $100\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$, спектральное разрешение составляло 4 cm^{-1} . Камеры прибора откачивались до давления 1 Торр для уменьшения влияния атмосферного поглощения.

Примеры полученных спектров приведены на рис. 1 и 2. Кривая 1 показывает спектр пропускания исходного образца. Наряду с линиями, наблюдавшимися ранее другими исследователями, в нашем случае в спектре присутствуют дополнительные линии в основном в области $1200\text{--}1500$ и $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$. Данные о положении линий и их интерпретация приводятся в табл. 1. Анализ линий, не наблюдавшихся в предшествующих работах, показывает, что большинство из них относятся к молекулярным комплексам, содержащим углерод.

Повторные измерения, проведенные после 6 месяцев хранения образца на воздухе (кривая 2), показали заметное изменение крупномасштабной структуры спектра при сохранении интенсивности большинства линий поглощения, связываемых с квазимолекулярными комплексами. Одним из возможных объяснений этого может служить изменение свойств пористого слоя в результате естественного окисления кислородом воздуха [11]. Вид

спектров в области $150\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$ сохранялся практически одинаковым на всех этапах обработок.

После проведения обработки в HF (кривая 3) помимо изменения крупномасштабной структуры спектра, наблюдается существенное уменьшение поглощения на комплексах, содержащих углерод. Последующая аналогичная обработка (кривая 4) привела в значительной степени к восстановлению формы спектра, наблюдавшейся до обработки в HF (кривая 2). Дальнейшие обработки пористого кремния не приводили к существенным изменениям спектров пропускания. Проведенный затем отжиг образца привел к почти полному исчезновению линий поглощения, связанных с молекулярными комплексами, содержащими углерод (кривая 5), а также к существенному ослаблению фотолюминесценции.

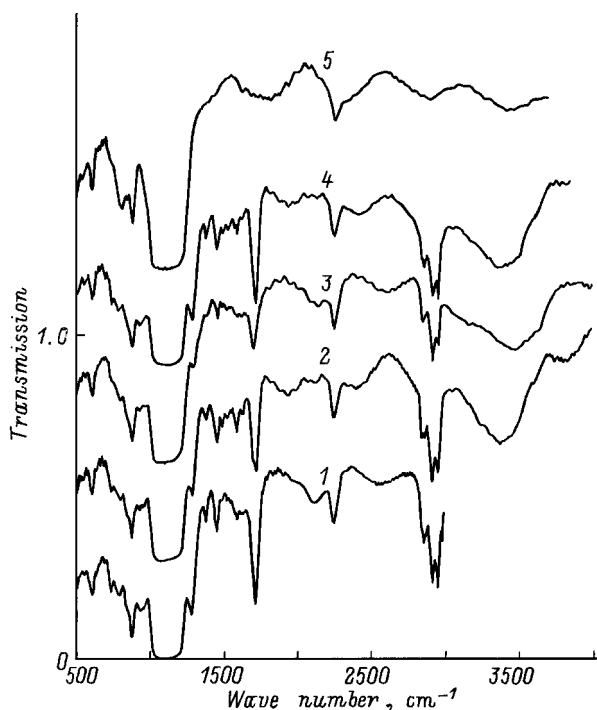


Рис. 1. Спектры оптического пропускания образцов пористого кремния. 1 — исходный образец, 2 — 6 месяцев хранения на воздухе, 3 — 1-я обработка в HF, 4 — 2-я обработка в HF, 5 — после отжига. Спектры 2–5 смещены вдоль вертикальной оси.

Таблица 1. Спектральное положение и интерпретация линий поглощения, связываемых с адсорбированными молекулярными комплексами

Положение линий поглощения, см ⁻¹	Интерпретация	Ссылки
450	$\delta(\text{Si-O-Si})$	[6]
664	$\delta(\text{Si-H}_2), \delta(\text{Si-H})$	[1]
744	$\nu_{as}(\text{Si-C})$	[7]
800	$\nu_s(\text{Si-O-Si})$	[6]
882	Si-H, Si-OH, Si-O	[3,6]
908	Si-H ₂ , ножничное	[1,3]
940	Si-OH	[6]
1070	$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$	[1,6]
1288	$\delta_s(\text{Si-CH}_3), \delta_s[\text{Si-(CH}_3)_2]$	[8,9]
1385	$\delta_s(\text{C-CH}_3)$	[8,9]
1460	$\delta_{as}(\text{C-CH}_3)$	[8,9]
1578	Вероятно, $\delta(\text{H-OH})$	[10]
1705	$\nu(\text{C=O})$ связанных групп	[10]
1725	$\nu(\text{C=O})$ свободных групп	[10]
2120	Si-H, Si-H ₂	[1,3]
2250	Si-H, O ₃ -Si-H	[3,6]
2850	$\nu_s(\text{C-H}_2), \nu_s(\text{C-H}_3)$	[9]
2925	$\nu_{as}(\text{C-H}_2)$	[8,9]
2959	$\nu_{as}(\text{C-H}_3)$	[8,9]
3400	H ₂ O, Si-OH	[6]

Примечание. ν — валентное колебание; δ — деформационное; s — симметричное; as — антисимметричное.

Наблюдающаяся крупномасштабная структура спектров, представленных на рис. 1, обусловлена интерференцией в некотором слое на поверхности исследуемой структуры подложка-пористый кремний, что особенно хорошо видно для кривой 5. Чтобы получить количественную оценку параметров этого слоя, была использована модель однородного непоглощающего слоя на подложке из высокоомного кремния. В этом случае амплитудный коэффициент отражения от поверхности образца со стороны слоя равен

$$r = \frac{r_l + r_{ls} \exp(i4\pi n_l h \sigma)}{1 + r_l r_{ls} \exp(i4\pi n_l h \sigma)}, \quad (1)$$

где

$$r_l = (1 - n_l)/(1 + n_l), \quad r_{ls} = (n_l - n_s)/(n_l + n_s),$$

n_l — коэффициент преломления слоя, n_s — коэффициент преломления подложки (для кремния $n = 3.42$). Пропускание структуры рассчитывалось по формуле

$$T = \frac{(1 - R)(1 - R_s)}{1 - RR_s}, \quad (3)$$

где

$$R = r^* r, \quad R_s = r_s^* r_s, \quad r_s = (n_s - 1)/(n_s + 1).$$

Формула (2) учитывает интерференцию внутри слоя и многократные некогерентные отражения в подложке.

Результаты анализа интерференционной структуры спектров пропускания сведены в табл. 2, а примеры спектров пропускания, скорректированных с учетом интерференции, представлены на рис. 3. Погрешность определения толщины слоя составляет ~ 0.1 мкм, коэффициента преломления — 0.1. Как показано в табл. 2, существуют два набора физически реализуемых значений толщины слоя и коэффициента преломления в нем, позволяющих эквивалентным образом описать форму спектров. Выбор единственного решения может быть сделан только при использовании дополнительной информации об исследуемых структурах.

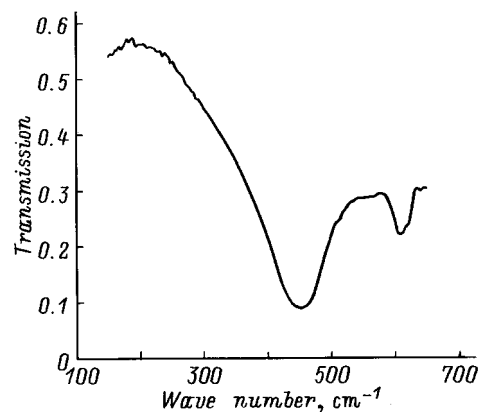


Рис. 2. Спектр оптического пропускания образца пористого кремния в области 150–650 см⁻¹. Спектр соответствует исходному образцу.

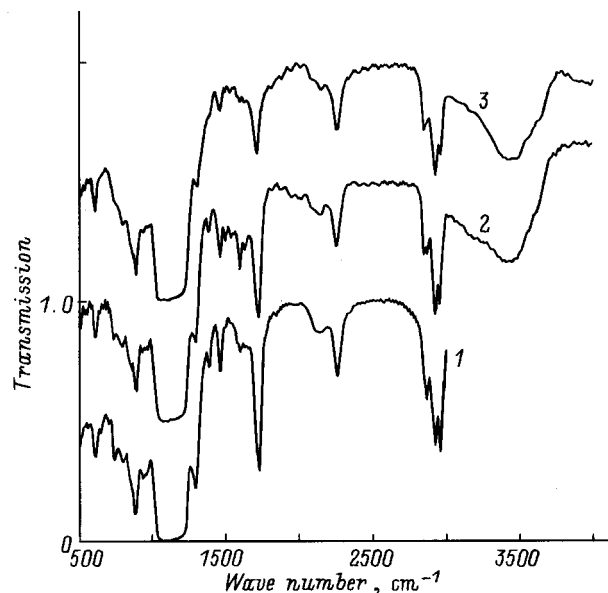


Рис. 3. Спектры оптического пропускания образцов пористого кремния, скорректированные с учетом интерференции. Спектры получены делением исходных спектров пропускания на результат расчета по формуле (2) при значениях параметров, приведенных в табл. 2. Номера на кривых соответствуют рис. 1. Спектры 2, 3 смещены вдоль вертикальной оси.

Таблица 2. Результаты анализа параметров слоя пористого кремния

Состояние образца	Набор 1		Набор 2	
	h , мкм	n_i	h , мкм	n_i
Исходный образец	3.35	2.9	8.45	1.15
6 месяцев на воздухе	3.95	2.65	8.05	1.3
1-я обработка в HF	3.3	2.9	8.35	1.15
2-я обработка в HF	3.73	2.8	8.15	1.28
3-я обработка в HF	4.11	2.55	7.87	1.33
Отжиг при 350 °С	3.15	2.7	6.6	1.28

Известно, что слои пористого кремния, обладающие эффективной люминесценцией, имеют сравнительно низкие значения коэффициента преломления, например $n = 1.4$ по данным [12]. Кроме того, как следует из спектров пропускания, в исследованных структурах велико содержание окислов кремния, коэффициент преломления которых $n \approx 1.4$. Поэтому из двух имеющихся вариантов следует выбрать меньшие значения коэффициента преломления, т. е. набор 2 (табл. 2).

Заметим, что в приведенных спектрах линии углерод-содержащих комплексов выражены гораздо сильнее линий комплексов, содержащих водород ($2120, 2250 \text{ см}^{-1}$). Оценка эффективной толщины слоя углеродсодержащих соединений по полосе поглощения $2850-2960 \text{ см}^{-1}$ дает величину порядка 1 мкм. Тот же порядок имеют изменения эффективной толщины пористого слоя в результате обработок. Наличие большого количества углеродсодержащих соединений может быть следствием электрохимического окисления этанола на поверхности пористого кремния, приводящего к появлению групп $C = O$, взаимодействующих с гидроксильными группами. Об этом свидетельствует значительная интенсивность линий 1705 и 1725 см^{-1} , а также слабое поглощение на линиях 744 см^{-1} (Si-C) и 1288 см^{-1} (Si-CH₃).

Основываясь на полученных данных, можно предположить, что в процессе обработок происходит изменение морфологии пористого слоя, что может приводить к перераспределению адсорбированных молекул продуктов окисления этанола по модифицируемой поверхности пористого слоя и, следовательно, влиять на вклад молекулярных комплексов в оптическое поглощение. Такое предположение согласуется с наблюдающимся характером изменения интенсивности линий поглощения, который говорит о том, что концентрация молекулярных комплексов слабо меняется вплоть до проведения отжига.

Авторы благодарят А.В. Андрианова за полезное обсуждение затронутых в работе вопросов.

Список литературы

- [1] C. Tsai, K.-H. Li, J. Sarathy, S. Shih, J.C. Campbell. Appl. Phys. Lett., **59**, 2814 (1991).
- [2] M.A. Tischler, R.T. Collins, J.H. Stathis, J.C. Tsang. Appl. Phys. Lett., **60**, 639 (1992).
- [3] N. Ookubo, H. Ono, Y. Ochiai, Y. Mochizuki, S. Matsui. Appl. Phys. Lett., **61**, 940 (1992).
- [4] R. Kumar, Y. Kiton, K. Hara. Appl. Phys. Lett., **63**, 3032 (1993).
- [5] H.D. Fuchs, M. Stutzmann, M.S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breischwerdt, P. Deak, M. Cardona. Phys. Rev. B, **48**, 8172 (1993).
- [6] A.C. Adams, F.B. Alexander, C.D. Capio, T.E. Smith. J. Electrochem. Soc., **128**, 1545 (1981).
- [7] И.Ф. Ковалев, Л.А. Озолин, М.Г. Воронков, Л.А. Жарат. Оптика и спектроскопия. Сб. ст., III *Молекулярная спектроскопия* (Л., Наука, 1987) с. 301.
- [8] S.P. Mukherjee, P.E. Evans. Thin Sol. Films, **14**, 105 (1972).
- [9] Л. Литтл. *Инфракрасные спектры адсорбированных молекул* (М., Мир, 1969).
- [10] А.В. Киселев, В.И. Лыгин. *Инфракрасные спектры поверхностных и адсорбированных веществ* (М., Наука, 1972).
- [11] F. Kozlowski, W. Lang. J. Appl. Phys., **72**, 5401 (1992).
- [12] G.W't Hooft, Y.A.R.R. Kessener, G.L.J.A. Rikken, A.H.J. Venhuizen. Appl. Phys. Lett., **61**, 2344 (1992).

Редактор В.В. Чалдышев

Infrared absorption in porous silicon prepared in ethanol-containing solutions

A.A. Kopylov, A.N. Kholodilov

St.Petersburg State Electrotechnical University,
197376 St.Petersburg, Russia

Abstract Influence of etching and thermal annealing at 350 °C on infrared absorption spectra of porous silicon is investigated. Assignment of the observed absorption lines is discussed. Refraction index and thickness of the porous layer are estimated.