

Роль синглетного кислорода при образовании нанопористого кремния

© Л.В. Беляков[¶], Д.Н. Горячев, О.М. Сресели

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 21 мая 2007 г. Принята к печати 28 мая 2007 г.)

Исследовано влияние синглетного кислорода на образование нанопористого кремния при фотоэлектрохимическом травлении кремния *p*-типа. Для дискриминации химических и электрохимических процессов использовался импульсный электролиз. Импульсное травление кремния сопровождалось импульсным же освещением как в периоды, совпадающие с периодами прохождения тока, так и в бестоковые периоды. Анализ результатов показал, что при освещении по мере увеличения количества нанокристаллитов кремния начинается генерация синглетного кислорода из растворенного в электролите молекулярного кислорода. Этот процесс приводит к окислению поверхности нанокристаллитов кремния и изменению характера ее пассивации.

PACS: 61.43.Gt, 78.55.Mb, 81.05.Rm

1. Введение

Основным методом получения нанопористого кремния (НПК) на протяжении нескольких десятилетий остается электрохимическое (анодное) травление монокристаллического кремния в водно-спиртовых растворах плавиковой кислоты [1]. Свойства образующегося НПК в значительной степени определяются параметрами электролиза и, в частности, освещением кремния в ходе его травления.

Электрохимическая стадия образования НПК описывается суммарным уравнением



и, следовательно, требует расходования двух дырок на каждый атом кремния [2]. Дальнейшее окисление Si^{2+} до Si^{4+} происходит в отсутствие тока разными путями (см., например, [3]). В случае травления кремния *n*-типа для генерации электронно-дырочных пар и обеспечения процесса травления неосновными носителями заряда — дырками — необходимо освещение. Однако, как было показано в [4], и при травлении *p*-Si, когда равновесная концентрация дырок достаточно велика, освещение также играет значительную роль, в частности существенно увеличивая интенсивность фотолюминесценции (ФЛ) образующегося НПК.

В последние годы было обнаружено, что нанокристаллиты кремния служат фотосенсибилизатором для перехода молекулярного кислорода в возбужденное синглетное состояние [5,6]. В [7] доказано, что этот эффект наблюдается и в водных растворах при наличии растворенного в воде кислорода. Электрохимическое травление кремния практически всегда сопровождается выделением значительного количества кислорода (за счет разложения молекул воды). Поэтому можно ожидать, что при освещении процесс образования НПК будет сопровождаться появлением синглетного кислорода.

Будучи значительно более сильным окислителем, чем обычный (триплетный) кислород, синглетный кислород должен энергично взаимодействовать как с кремнием, так и с НПК и другими продуктами электролиза, окисляя их. Другими словами, параллельно с электрохимическим травлением должно происходить и химическое травление кремния.

В данной работе исследовано влияние синглетного кислорода на образование НПК при фотоэлектрохимическом травлении кремния *p*-типа. Для дискриминации химических и электрохимических процессов использовался импульсный (прерывистый) электролиз. Импульсное травление кремния сопровождалось импульсным же его освещением как в периоды, совпадающие с периодами прохождения тока (синфазное облучение), так и в бестоковые периоды (антифазное облучение).

Возможности импульсного электролиза при получении НПК обследованы очень мало. Однако в [8,9] было показано, что интенсивность ФЛ полученного таким образом НПК возрастает в несколько раз по сравнению с ФЛ НПК, полученного при непрерывном электролизе.

2. Методика эксперимента

2.1. Методика изготовления НПК

В качестве исходного материала использовались пластины *p*-Si(B), (100), 10 Ом · см. Для создания электрического омического контакта обратная сторона образца шлифовалась, и на нее наносился слой химически осажденной меди. Электролит — HF (46%): этанол с соотношением объемных частей 1:1. Импульсный режим анодирования и освещения с частотой в 1 Гц обеспечивался релейной схемой, соотношение длительности прохождения тока и паузы 1:1. Амплитуда плотности тока J составляла 40 мА/см², прошедший заряд $Q = 12$ Кл/см².

В качестве источника света применялась галогенная лампа мощностью 20 Вт; в большинстве экспериментов

[¶] E-mail: Ludvig.Belyakov@mail.ioffe.ru

максимальная освещенность образцов составляла около 0.1 Вт/см^2 . Инфракрасная область спектра излучения (с длиной волны более 0.65 мкм) обрезалась с помощью тепловых фильтров. Использовались следующие режимы:

- режим *dark* — импульсный ток в темноте,
- режим *light* — импульсный ток при постоянном освещении,
- режим *in-phase* — импульсы тока и света совпадают по фазе,
- режим *anti-phase* — импульс света в паузе между импульсами тока.

2.2. Методика измерений

Измерялись время-разрешенные спектры фотолюминесценции с использованием компьютеризированной установки на базе монохроматора МДР-2 и фотоумножителя ФЭУ-79 при возбуждении ФЛ светом импульсного УФ-лазера ($\lambda = 337 \text{ нм}$, 10 нс , 100 Гц). С помощью стробоскопического преобразователя напряжения В9-5 (*box-car*) регистрировалась как быстрая ФЛ (в максимуме импульса возбуждения), так и медленная ФЛ в квазистационарном режиме — при задержках порядка 1 мкс между приходом лазерного импульса и моментом регистрации импульса ФЛ.

Измерялись также спектры стационарной ФЛ при возбуждении ее непрерывным лазером ЛГ-104 с $\lambda = 488 \text{ нм}$, при комнатной температуре. Спектры пропускания слоев НПК в дальней инфракрасной области измерялись с помощью фурье-спектрометра (FTIR-спектры) в интервале от 400 до 6000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} .

3. Экспериментальные результаты

3.1. Интенсивность и спектры фотолюминесценции

На рис. 1 представлены стационарные спектры ФЛ образцов, изготовленных во всех четырех режимах.

При травлении *p-Si* в темноте (режим *dark*) образуется НПК со сравнительно небольшой интенсивностью ФЛ, максимум которой лежит в области $700\text{--}800 \text{ нм}$ (рис. 1, кривая 1). Если в бестоковые промежутки времени освещать ячейку (режим *anti-phase*), то максимум ФЛ полученного НПК (рис. 1, кривая 2) остается примерно на том же месте (слегка сдвигаясь в длинноволновую сторону), а интенсивность ФЛ уменьшается, что наиболее наглядно проявляется при возбуждении ФЛ непрерывным лазером, — ФЛ уменьшается примерно в 2 раза.

Когда травление кремния происходит в режиме *light* и тем более, если импульсы освещения совпадают с токовыми импульсами (режим *in-phase*), вид спектров ФЛ существенно изменяется (рис. 1, кривые 3 и 4). Возрастает интенсивность ФЛ, а максимум ее сдвигается в коротковолновую область на $80\text{--}100 \text{ нм}$. При этом в

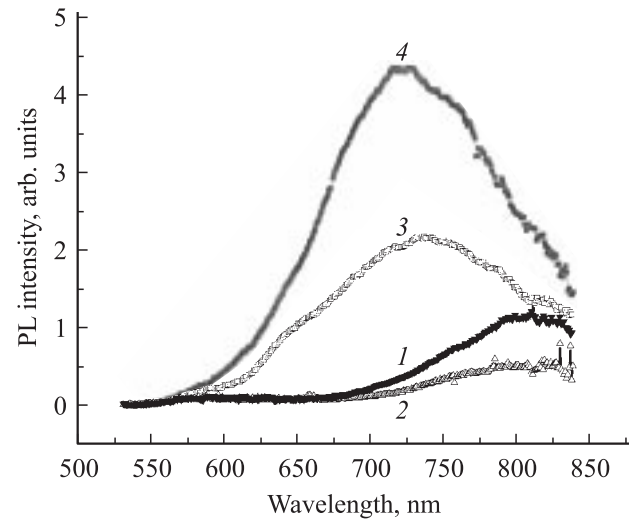


Рис. 1. Спектры стационарной фотолюминесценции образцов НПК, приготовленных импульсным анодированием в разных режимах: 1 — *dark*, 2 — *anti-phase*, 3 — *light*, 4 — *in-phase*. Спектры нормированы с учетом спектральной чувствительности и параметров (напряжение ФЭУ и ширины щелей монохроматора) установки.

режиме *in phase* интенсивность ФЛ возрастает больше, чем на порядок.

Различия в спектрах быстрой ФЛ образцов, приготовленных в разных режимах, в основном повторяют различия стационарных спектров.

3.2. FTIR-спектры пропускания

Спектры фурье-спектроскопии показаны на рис. 2. Хорошая пассивация НПК водородом наблюдается только в том случае, когда электролиз происходит в темноте (режимы *dark* и *anti-phase* — кривые 1 и 2). В высокоэнергетической части рис. 2 на этих кривых четко пропи-

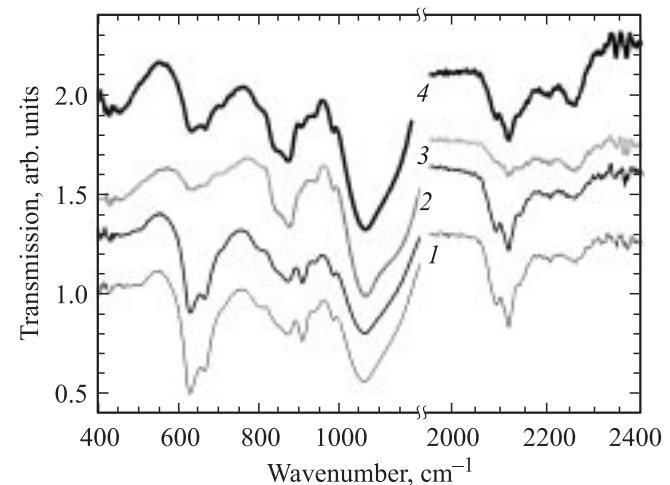


Рис. 2. Спектры пропускания тех же образцов в дальней ИК области (FTIR-спектры). 1 — *dark*, 2 — *anti-phase*, 3 — *light*, 4 — *in-phase*.

сывается триплет валентных колебаний $\text{Si}-\text{H}_x$ ($x = 1, 2, 3$) — 2090, 2115, 2140 cm^{-1} , а в низкоэнергетической — полосы, связанные с деформационными колебаниями связей $\text{Si}-\text{H}$ (628 cm^{-1} — *wagging*) и $\text{Si}-\text{H}_2$ (665 cm^{-1} — *bending* и 910 cm^{-1} — *scissors*). Освещение в антифазе приводит к незначительному уменьшению амплитуд всех этих полос, включая триплет, с сохранением соотношений их интенсивностей.

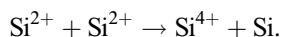
На FTIR-спектрах наблюдаются также полосы поглощения, вызванные присутствием кислорода. Широкая полоса 1070–1170 cm^{-1} приписывается обычно симметричным и антисимметричным колебаниям связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, а полоса 840–875 cm^{-1} — деформационным (*bending*) колебаниям этих же связей, а также связи $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ (850 cm^{-1}).

Освещение при протекании тока (рис. 2, кривые 3 и 4) ухудшает водородную пассивацию: существенно ослабляются полосы поглощения 628 и 665 cm^{-1} и почти полностью пропадает полоса $\text{Si}-\text{H}_2$ на 910 cm^{-1} .

В то же время возрастает степень окисления поверхности нанокристаллитов. Усиливаются полосы поглощения, связанные с кислородом — 1070–1170 cm^{-1} и особенно 840–875 cm^{-1} . В области больших энергий существенно ослабляются полосы поглощения на валентных колебаниях $\nu(\text{Si}-\text{H}_x)$, при этом появляются полосы поглощения на 2200 и 2250 cm^{-1} , которые объясняются обычно внедрением атомов кислорода в кремний — SiO_2-SiH (2197 cm^{-1}) и O_3-SiH (2248 cm^{-1}), так называемые *oxide-back-bonded stretching* SiH [10]. Надо отметить, что изменения, вызванные увеличением количества кислорода, ярче выражены в режиме *light* при непрерывном освещении и импульсном токе (кривые 3), чем в режиме *in-phase* при импульсных токе и освещении (кривые 4).

4. Обсуждение результатов

Приведенные спектры ФЛ подтверждают наблюдавшееся нами ранее существенное увеличение ФЛ при непрерывном освещении кремния *p*-типа в процессе получения НПК [4]. Механизм протекающих при этом процессов может быть пояснен в рамках модели, описанной в [4,11]. В соответствии с (1) электрохимическое растворение кремния происходит с образованием малоустойчивых дважды заряженных ионов кремния Si^{2+} , входящих в состав комплексного аниона $(\text{SiF}_4)^{2-}$. Дальнейшие чисто химические превращения малоустойчивых ионов Si^{2+} могут осуществляться по нескольким конкурирующим каналам [3]. Одним из этих каналов является окисление их ионами водорода H^+ с образованием ионов Si^{4+} (в виде SiF_6^{2-}) и газообразного водорода. Другим каналом служит окисление ионов Si^{2+} кислородом, в значительных количествах образующимся на аноде за счет электролитического разложения воды. И наконец, может иметь место реакция диспропорционирования ионов Si^{2+} :



При этом два иона Si^{2+} , сохраняя свой суммарный заряд, превращаются — один в ион Si^{4+} , а другой образует нейтральный атом кремния. Эти вновь образующиеся атомы рекристаллизуются на поверхности ранее образовавшегося НПК, давая начало росту вторичных квантово-размерных образований. Согласно теории полупроводникового катализа [12], диспропорционирование ионов Si со значительно большей вероятностью происходит с каталитическим участием поверхности кремния, чем непосредственно в объеме электролита. Освещение резко усиливает этот процесс независимо от типа проводимости исходного кремния. Генерированные светом электронно-дырочные пары переходят из объема на адсорбированные на поверхности ионы Si^{2+} . При этом один из них получает два электрона из зоны проводимости, а другой — две дырки из валентной зоны кремния, и, таким образом, осуществляется процесс диспропорционирования. Вторичная кристаллизация кремния увеличивает число наиболее мелких кристаллитов на поверхности НПК, что приводит к заметному коротковолновому смещению спектров ФЛ.

Однако усиление диспропорционирования ионов Si^{2+} при освещении не может объяснить ряд особенностей НПК при импульсном электролизе. Увеличение, по данным FTIR-спектров, количества хемосорбированного кислорода на поверхности НПК свидетельствует об ухудшении пассивации и усилении безызлучательного канала рекомбинации. Кроме того, сдвиг максимума ФЛ на 80–100 нм в коротковолновую сторону свидетельствует о существенном уменьшении размеров нанокристаллитов. Это уменьшение в соответствии с квантово-размерной моделью [13] должно сопровождаться значительно большим увеличением интенсивности стационарной ФЛ, чем мы наблюдаем. В то же время изменения в спектрах быстрой (время-разрешенной) ФЛ, повторяя качественно изменения стационарных спектров, количественно их превышают. Все эти факты свидетельствуют о возникновении при освещении еще одного ранее не учитываемого процесса, влияющего на свойства НПК, причем не требующего протекания тока.

Мы предполагаем, что под действием света из растворенного в электролите кислорода в присутствии НПК образуется синглетный кислород [5–7]. В силу своей более высокой, чем у атомарного кислорода окисляющей способности, синглетный кислород должен влиять на характер пассивации поверхности НПК и приводить к химическому травлению кремния, т.е. уменьшать размеры кристаллитов. Усиление кислородных связей во FTIR-спектрах образцов НПК, полученных при освещении, не может быть объяснено усилением реакции диспропорционирования, а скорее всего связано с влиянием синглетного кислорода. Время жизни синглетного кислорода в водных растворах крайне мало (~ 3 мкс) [7], и поэтому его действие может проявляться исключительно в периоды освещения кремния.

Этот процесс может происходить и в присутствии тока, и без него, о чем свидетельствуют FTIR-спектры

поглощения — при освещении ухудшается водородная пассивация и возрастает количество кислородных связей.

Антифазное освещение в промежутках между токовыми импульсами в темноте значительно слабее влияет на свойства поверхности НПК. Это вполне объяснимо в рамках предложенного процесса, так как резонансная передача энергии от нанокристаллитов молекулам кислорода требует наличия достаточного количества кристаллитов, эффективная запрещенная зона которых должна быть не менее энергии триплет–синглетного перехода для кислорода — 1.63 эВ. Другими словами, должны быть кристаллиты с размерами, обеспечивающими ФЛ на длине волны 0.76 нм и меньше, а как видно из спектра ФЛ (рис. 1, кривая 1, режим *dark*), таких кристаллитов очень мало.

5. Заключение

Таким образом, анализ FTIR-спектров и спектров ФЛ нанопористого кремния, полученного в различных условиях импульсного травления и освещения, показал, что при освещении по мере увеличения количества нанокристаллитов кремния начинается генерация синглетного кислорода из растворенного в электролите кислорода. Этот процесс приводит к окислению поверхности нанокристаллитов кремния и изменению характера ее пассивации.

Авторы благодарны М.А. Парфеновой и Ю.С. Вайнштейн за помощь в измерениях.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта президента РФ „Ведущие научные школы“ НШ-5920-2006-2.

Список литературы

- [1] A.G. Gullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. (Review). *J. Appl. Phys.*, **82** (3), 909 (1997).
- [2] V. Lehmann, U. Goesele. *Appl. Phys. Lett.*, **58** (8), 856 (1991).
- [3] R.L. Smith, S.D. Collins (Review). *J. Appl. Phys.*, **71** (8), R1 (1992).
- [4] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, И.Д. Яроцкий. *ФТП*, **27**, 1961 (1993).
- [5] D. Kovalev, E. Gross, N. Kuentzer, F. Koch, V.Yu. Timoshenko, M. Fujii. *Phys. Rev. Lett.*, **89** (13), 137401 (2002).
- [6] D. Kovalev, M. Fujii. (Review). *Adv. Mater.*, **17**, 1 (2005).
- [7] M. Fujii, N. Nishimura, H. Fumon, S. Hayashi, D. Kovalev, B. Goller, J. Diener. *J. Appl. Phys.*, **100**, 124302 (2006).
- [8] X. Hou, H. Fan, L. Xu, F. Zhang, M. Li, M. Yu, X. Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **68** (17), 2323 (1996).
- [9] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели. *Письма в ЖТФ*, **22** (3), 14 (1996).
- [10] Z. Gaburro, N. Dalosso, L. Pavesi. *Porous Silicon*. In: *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, ed. by F. Bassani, J. Liedl and P. Wyder (Elsevier Ltd, 2005).

- [11] Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели. *ФТП*, **34** (9), 1130 (2000).
- [12] Ф.Ф. Волькенштейн. *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции* (М., Наука, 1987).
- [13] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue. *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1), 197 (1999).

Редактор Л.В. Беляков

Role of singlet oxygen in nanoporous silicon formation

L.V. Belyakov, D.N. Goryachev, O.M. Sreseli

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The effect of singlet oxygen on nanoporous silicon formation during photoelectrochemical etching of *p*-type silicon has been investigated. Pulse electrolysis was used to discriminate between chemical and electrochemical processes. Light pulses were coincident either with the current pulses or with the current pauses in another experiments. It was shown that singlet oxygen generation from dissolved molecular oxygen under illumination starts to grow as the quantity of silicon nanocrystallites increases. This process leads to the oxidation of nanocrystallite surface and to changing its passivation.