

05;06;11;12

Адсорбционные изменения на поверхности пористого кремния в процессе естественного и высокотемпературного старения

© А.М. Орлов, А.А. Скворцов, А.Г. Клементьев, А.В. Синдяев

Ульяновский государственный университет

Поступило в Редакцию 3 августа 2000 г.

Анализируются фото- и термостимулированные адсорбционно-десорбционные процессы на поверхности пористого кремния в процессе естественной и высокотемпературной деградации. Методами адсорбционной ИК-спектроскопии, люминесцентной спектроскопии и Оже-спектрального анализа установлено, что активное изменение морфологии пористого кремния продолжается длительное время (более 74 суток) после его формирования и сопровождается перераспределением адсорбированных молекул в пользу кислорода, углерода и, предположительно, ОН-группы.

Высокотемпературная (1149 К) обработка пористого кремния в парах ацетона способствует образованию карбонизированного слоя с присущим ему спектром фотолюминесценции с максимумом интенсивности в области 458 nm. ИК-спектроскопия указывает на присутствие фазы карбида кремния, которая может быть идентифицирована как кубическая модификация β -SiC с типичным для нее значением $\nu \approx 800 \dots 833 \text{ cm}^{-1}$. Сильный сдвиг высокочастотного крыла ИК-спектра поглощения объясняется заменой одного из атомов кислорода в трехцентровой связке O-Si-O на углерод.

Нанопористые структуры из-за уникальных физических и химических свойств находят все большее практическое применение в самых различных областях современных технологий и технике. Обладая чрезвычайно развитой поверхностью, такие материалы являются не только прекрасными адсорбентами, но и радикально меняют свои физические свойства, отражая квантовую размерность развитых структур. Наглядным примером может служить пористый кремний (ПК), обладающий нетипичной для монокристаллического кремния интенсивной красно-оранжевой фотолюминесценцией (ФЛ) и резко возросшим удельным

сопротивлением [1]. Несмотря на это, в настоящее время часто оспаривается не только доминирующая роль совместного проявления квантово-размерных эффектов и адсорбата в ФЛ ПК [2,3], но и природа самого адсорбата, ответственного за видимую ФЛ [3–6]. Большую ясность в этом вопросе может внести информация о фото- и термостимулированных адсорбционно-десорбционных процессах на поверхности ПК, которая крайне ограничена [7,8]. Еще хуже обстоят дела в области высокотемпературной управляемой адсорбции, где комплексных исследований, по-видимому, не проводилось. Предлагаемые ниже результаты попытаются восполнить этот пробел.

Основная задача наших исследований заключалась как в анализе поверхностного состояния ПК после различных видов высокотемпературных и естественных воздействий, так и в оценке роли адсорбционных покрытий на ФЛ пористого кремния. В качестве основного управляемого адсорбата был выбран простейший кетон (ацетон CH_3COCH_3), молекулы которого характеризуются чрезвычайно высокой поверхностной активностью, а продукты его пиролизического разложения ($700 \dots 1000^\circ\text{C}$) могут способствовать карбонизации стенок ПК. При выполнении исследований основные диагностические методы представлены адсорбционной ИК-спектроскопией ($400 \dots 4000 \text{ cm}^{-1}$), электронной Оже-спектроскопией, спектральным анализом ($300 \dots 850 \text{ nm}$). Для получения качественных ИК-спектров толщина исходных пластин не превышала $200 \mu\text{m}$. Ее корректировка перед формированием пористого слоя осуществлялась травлением бездислокационного p -Si (В) в стандартном СР травителе. Пористый слой на обеих сторонах Si ($\rho \approx 2.8 \Omega \cdot \text{cm}$) формировался в плоскости {111} 40-минутным электрохимическим травлением ($j = 20 \text{ mA/cm}^2$) при погружении необходимого фрагмента пластины ($\sim 10 \times 20 \times 0.2 \text{ mm}$) в раствор плавиковой кислоты и этилового спирта. Подобная технология анодного травления не нуждалась в использовании парафина, воска или другого уплотнителя и исключала появление паразитных пиков герметизаторов при съемке ИК-спектров. Для стабилизации оптических свойств [7] свежеприготовленный ПК подвергался термовакуумному отжигу: 1 h при $200 \dots 215^\circ\text{C}$ и остаточном давлении $133 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$.

Карбонизация пористого слоя в парах ацетона (140 s при 1131 K и $p \leq 2.4 \cdot 10^4 \text{ Pa}$) совмещалась с его пиролизическим разложением до элементарного углерода в отсутствие атмосферного кислорода.

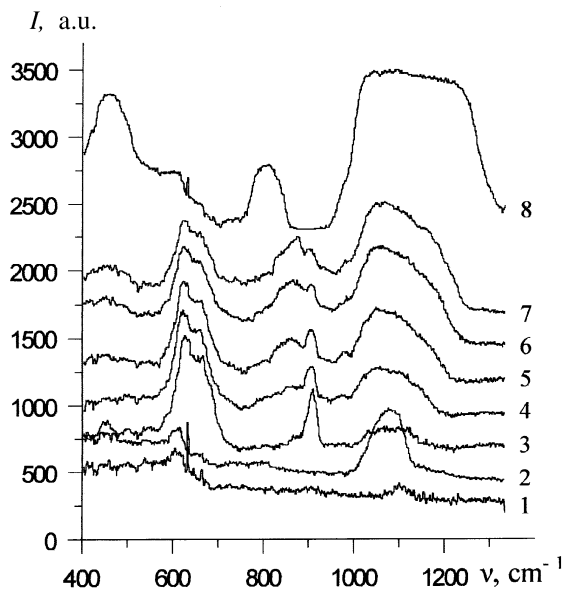


Рис. 1. ИК-спектры поглощения: 1 — исходная подложка монокристаллического *p*-Si; 2 — после ее окисления в течение 1 h при 1273 K; 3 — свежеприготовленный ПК, сформированный на той же подложке; 4–7 — адсорбционные изменения на поверхности ПК в процессе естественного старения на воздухе после 5, 15, 46 и 74 суток; 8 — ПК, карбонизированный в парах ацетона. Все спектры смещены относительно кривой 1; промежуточный интервал между (1–7) составляет 250 а.е., между кривыми 1 и 2 — 2200 а.е.

Типичные ИК-спектры исходной кремниевой пластины и свежеприготовленного ПК, сформированного на той же подложке, представлены кривыми 1 и 3 (рис. 1). Отчетливо фиксируемые две полосы ИК-поглощения (~ 610 и $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$) являются типичными для монокристаллического Si. Первая из них (610 cm^{-1}) представлена комбинацией полос, включающих два или более фонона с одинаковыми волновыми векторами, но принадлежащих к различным линиям колебательного спектра [10]. Вторая полоса с волновым числом 1080 cm^{-1} связана с валентными колебаниями молекул кислорода и кремния, объединенных в структуру типа O–Si–O [8,9,11]. Этот пик отражает

состояние естественного окисла на поверхности Si и растворенного в нем кислорода. Его амплитуда возрастает с температурой и продолжительностью окисления. Так, после 60-минутного окисления при 1273 К она увеличивается на 230% и на ИК-спектре отчетливо начинает проявляться новая полоса в районе 460 cm^{-1} (2, рис. 1), связанная, по-видимому, с деформационными колебаниями O–Si–O. Отсутствие этого пика в исходном Si не позволяет относить его к валентным колебаниям связанных в такую цепочку атомов, как это сделано для пористого кремния авторами работы [8], поскольку энергия деформационных колебаний значительно меньше валентных и они (деформационные колебания) проявляются при более низких частотах.

Формирование пористого слоя при анодном травлении кремния в растворах плавиковой кислоты сопровождается активной адсорбцией водорода на стенках ПК (3, рис. 1). Именно с водородом связано появление новых полос в ИК-спектре ПК: ~ 626 и $\sim 904\text{ cm}^{-1}$ –SiH₂, ~ 660 и $\sim 2087\text{ cm}^{-1}$ –SiH, что согласуется с данными других авторов, сконцентрированных в [8,9]. Повышенное же внимание привлекает модификация спектров в процессе последующего старения ПК на воздухе. Так, возрастающая роль кислорода особенно отчетливо проявляется на частоте 1080 cm^{-1} (связь O–Si–O) с постепенным смещением наиболее интенсивных полос поглощения к 1030 cm^{-1} (3–6, рис. 1). Менее ярко это выражено на 460 cm^{-1} .

Интенсивность связанного с кислородом основного пика, следовательно, и оптическое поглощение на рассматриваемой частоте возрастают со временем по закону, указывающему на диффузионные ограничения при формировании окисного слоя ПК. Так, после 46 из 74 суток естественного старения на воздухе интенсивность полосы с исходным волновым числом 1080 cm^{-1} плавно увеличивается на 344%. Однако наблюдаемые изменения сопровождаются синхронным снижением водородных пиков, указывающих на медленную десорбцию водорода. Интенсивности совмещенных полос SiH₂ (626 cm^{-1}) и SiH (660 cm^{-1}) за этот же период времени понижаются соответственно на 8,9 и 3%. Обращает на себя внимание и интенсивный рост полосы поглощения на частоте 860 cm^{-1} (на 313% за этот же период), очень слабо проявляющийся в исходном ПК. Ее присутствие не может быть связано с кислородом, поскольку плазмохимическая обработка (ПХО), в отличие от кислородных пиков, способствует полной ее ликвидации. Очевидно, эта полоса поглощения связана с гидроксильной группой OH, постепенно преобразующей центры Si–H_x в Si–OH.

Высокотемпературная карбонизация приводит к радикальной перегруппировке компонентов адсорбции ПК (8, рис. 1). На подобных ИК-спектрах прежде всего фиксируется полное отсутствие водорода и резкое повышение значимости кислородных ($\nu \approx 460$ и 1080 cm^{-1}) и связанных с углеродом (~ 806 и $1150 \dots 1220 \text{ cm}^{-1}$) пиков. Так, значительное увеличение интенсивности полосы поглощения в области 1080 cm^{-1} сопровождается сильным ее уширением ($\sim 1030 \dots 1230 \text{ cm}^{-1}$), далеко выходящим за многократно проверенные пределы ($1065 \dots 1100 \text{ cm}^{-1}$ [8,9,11]). Если незначительный сдвиг низкочастотного крыла можно связать со структурными дефектами типа разорванных (деформированных) связей или с избыточными атомами в Si, появившимися из-за недостатка кислорода при тепловой агрегации или плазменного воздействия [11], то сильный сдвиг высокочастотного крыла может быть оправдан повышением резонансной частоты колебания за счет частичной замены кислорода на более легкие атомы углерода. В этом не трудно убедиться, если воспользоваться известным уравнением [12] для частоты валентных колебаний ν двух связанных центров с молекулярными массами M_x и M_y :

$$\nu = \frac{1}{2\pi C} \cdot \left(KN_a \cdot \frac{M_x + M_y}{M_x M_y} \right)^{0.5},$$

где C — скорость света; K — силовая постоянная связи (при ординарной связи $K \approx 5 \cdot 10^2$, двойной — $K \approx 1 \cdot 10^3 \text{ N/m}$), N_a — число Авогадро.

При оценочных расчетах трехцентровую связку приведем к двухцентровой, для чего массу первых двух атомов в O–Si–O заменим эффективной массой $M_x = 13.34 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$, легко оцениваемой по вышеприведенному уравнению и известному предельному значению $\nu = 1080 \text{ cm}^{-1}$, предопределенному валентными колебаниями атомов O–Si–O. Последующая замена кислорода (M_y) на углерод в приведенной двухцентровой связке позволяет получить результат ($\nu = 1159 \text{ cm}^{-1}$), хорошо согласующийся с экспериментом. Это согласие подтверждается нарастающей асимметрией высокочастотной полосы (1080 cm^{-1}) в процессе естественного старения ПК (рис. 1), вызванной более отчетливым проявлением линии на частоте $\sim 1155 \text{ cm}^{-1}$, связываемой нами (позиции 1 и 2, см. таблицу) с активной адсорбцией углерода.

Пиролитическое разложение ацетона до элементарного углерода, совмещенное с высокотемпературной карбонизацией, способствует обра-

Результаты Оже-спектрального анализа поверхностных слоев ПК (at.%)

№ п/п	Образцы пористого кремния	Химические элементы			ФЛ
		Si	C	O	
1	Свежеприготовленный ПК	40.2	47.0	12.8	Красная
2	После 6 месяцев хранения на воздухе	11.2	71.6	14.2	Красная
3	После вакуум-термического отжига (1 h, 490 K)	9.3	72.5	18.2	Красная
4	После ПХО (40 min) в кислородсодержащей атмосфере	49.7	На пределе чувствительности	50.3	Красная (очень слабая)
5	После карбонизации ПК (процесс № 4 исключен)	2.4	94.5	3.1	Голубая
6	После 40-минутной ПХО карбонизированного ПК (процесс № 4 исключен)	39	27.5	33.5	Красная

Примечание. Номера в первом столбце указывают последовательность технологического маршрута.

зованию поверхностной пленки карбида кремния. Ее толщина, по видимому, не превышает нескольких нанометров, поскольку новая фаза не фиксируется методами комбинационного рассеяния и рентгеноструктурного анализа. Лишь ИК-спектроскопия указывает на присутствие фазы карбида кремния (8, рис. 1), которая, судя по положению полосы поглощения (806 cm^{-1}), может быть идентифицирована как кубическая модификация $\beta\text{-SiC}$ с типичным для нее значением $\nu \approx 800 \dots 833 \text{ cm}^{-1}$ [13,14], зависящим от условий формирования. Этот пик не может быть связан с кислородом, поскольку высокотемпературный окислительный отжиг (2, рис. 1) не дает подобной полосы поглощения. Косвенным подтверждением наличия карбидной фазы служат и спектры ФЛ (рис. 2), которые обеспечивают голубую люминесценцию с $\lambda_{\text{max}} = 458 \text{ nm}$, смещенным в коротковолновую область более чем на 230 nm относительно ПК, не подвергшегося карбонизации (1, рис. 2). Кинетическая кривая ФЛ при этом не характеризуется экстремальным изменением $I(t)$, типичным для свежеприготовленных образцов ПК [15].

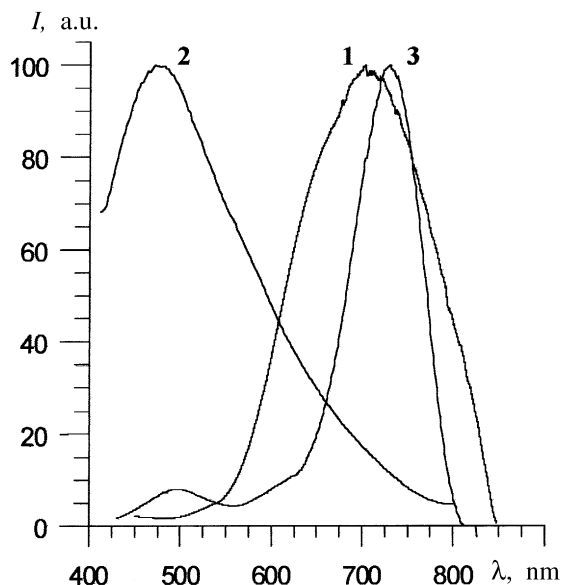


Рис. 2. Спектральные характеристики исследуемых образцов: 1 — свежеприготовленный ПК после 60-минутной термовакуумной обработки при 488 К; 2 — ПК после карбонизации в парах ацетона; 3 — карбонизированный ПК после ПХО в кислородсодержащей атмосфере.

ПХО радикально влияет на химический состав (позиции 4, 5 и 6, см. таблицу) и ФЛ (3, рис. 2) карбонизированного ПК. На спектре люминесценции проявляются две отчетливые линии: первая из них указывает на остаточное присутствие карбонизированного слоя SiC с $\lambda_{\max} \approx 492$ nm, вторая (основная) — на оптический отклик ПК с $\lambda_{\max} \approx 723$ nm. Однако его появление связано не с адсорбцией водорода, а с усилением кислородной составляющей в ранее образовавшейся связке O-Si-C ($\nu \approx 1030 \dots 1220$ cm⁻¹) и доокисления кремния до SiO₂ ($\nu \approx 460$ cm⁻¹), что полностью подтверждается Оже-спектральным анализом (позиции 5, 6, см. таблицу).

Таким образом, основываясь на полученных данных, можно предположить, что активное изменение морфологии пористого слоя продолжается еще длительное время (>74 суток) после его электрохими-

ческого формирования. Этот процесс сопровождается активным перераспределением адсорбированных молекул в пользу кислорода, фтора и углерода. Высокотемпературная карбонизация ПК и ПХО приводит к радикальному изменению адсорбционного покрытия кремниевого скелета и характера люминесценции, связанного с образованием тончайшей пленки карбида кремния. Установлено, что природа сильного сдвига высокочастотного крыла ИК-спектра поглощения определяется заменой одного из атомов кислорода в трехцентровой связке O–Si–O на углерод.

Список литературы

- [1] *Gullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.G.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. N 3. P. 909–965.
- [2] *Kanemitsu Yoshihiko* // J. Crystallogr. Soc. Jap. 1996. V. 38. N 2. P. 144–150.
- [3] *Qin G.G., Song H.Z., Zhang B.R.* et al. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. N 4. P. 2548–2555.
- [4] *Chang C.S., Lue J.T.* // Thin Solid Films. 1995. V. 259. N 2. P. 275–280.
- [5] *Zoubir N. Hadj, Vergnat M., Delatour T.* et al. Natural oxidation of annealed chemically etched porous silicon: / Pap. Present. Eur. Mater. Res. Soc. Spring. Conf.: Symp. F: Porous Silicon and Relat. Mater., Strasbourg. May 24–27, 1994 // Thin Solid Films. 1995. V. 255. N 1–2. P. 228–230.
- [6] *Shimizu-Iwayama T., Terao Y., Kamiya A.* et al. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 5. N 3. P. 307–318.
- [7] *Кашкаров П.К., Константинова Е.А., Тимошенко В.Ю.* // ФТП. 1996. Т. 30. В. 8. С. 1479–1490.
- [8] *Быковский Ю.А., Караванский В.А., Котковский Г.Е.* и др. // Поверхность. 1999. № 9. С. 23–29.
- [9] *Копылов А.А., Холодилов А.Н.* // ФТП. 1997. Т. 31. № 5. С. 556–558.
- [10] *Полупроводники* / Под ред. Н.Б. Хеннея. Пер. с англ. под ред. Б.Ф. Ормонта. М.: ИЛ, 1962. 668 с.
- [11] *Румак Н.В., Хатько В.В.* Диэлектрические пленки в твердотельной микроэлектронике / Под ред. В.Е. Борисенко. Минск: Навука і тэхніка, 1990. 191 с.
- [12] *Джон Р. Дайер* Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений / Пер. с англ. В.Т. Иванова. М.: Химия, 1970. 164 с.
- [13] *Вавилов В.С., Кисилев В.Ф., Мукашев Б.Н.* Дефекты в кремнии и на его поверхности. (Физика полупроводников и полупроводниковых приборов). М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1990. 216 с.
- [14] *Yong Sun Tatsuro Miyasato* // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. P. 5485–5489.
- [15] *Орлов А.М., Сундяев А.В.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. В. 6. С. 135–137.