

Механизм кислородной пассивации пористого кремния в растворах HF : HCl : C₂H₅OH

© С.А. Гаврилов[¶], А.И. Белогорохов*, Л.И. Белогорохова[†]

Московский государственный институт электронной техники (Технический университет),
103498 Зеленоград, Москва, Россия

* ФГУП ГИЦ РФ "Гиредмет",
109017 Москва, Россия

[†] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (Физический факультет)
119899 Москва, Россия

(Получена 5 февраля 2001 г. Принята к печати 11 мая 2001 г.)

Изучена проблема стабильности свойств слоев пористого кремния. Представлен термодинамический анализ электрохимических процессов, протекающих при анодном растворении Si. Предложено новое описание электродной реакции взаимодействия кремния с плавиковой кислотой. Показано, что водородная пассивация поверхности Si определяет равновесный потенциал растворения кремниевого электрода. Проведенные термодинамические расчеты указывают на возможность замещения химически и термически нестабильных поверхностных групп типа SiH_x более стабильными кремний-кислородными соединениями непосредственно в процессе формирования пористого Si в электролитах с добавлением сильных галогеноводородных кислот. Полученные результаты позволили с позиций термодинамики объяснить стабилизирующее влияние добавки HCl в электролиты для формирования пористого Si на его химические и физические свойства.

Введение

Открытие видимой люминесценции пористого кремния [1] стимулировало проведение большого количества исследований, направленных на изучение возможности создания различных приборов на его основе [2,3]. В свою очередь возникла настоятельная необходимость выявить закономерности изменения фотолуминесцентных свойств и физико-химического состояния поверхности пористого кремния (ПК) при воздействии на него окружающей среды. Вместе с этим появилась задача обеспечить стабильность свойств ПК. Известно, что водородная пассивация поверхности кремниевых нанокристаллитов является термически и химически нестабильной [4,5]. В результате неконтролируемого изменения химического состава пористого слоя происходят непрогнозируемые изменения оптических свойств материала. Это затрудняет получение адекватных и воспроизводимых данных относительно строения пористого кремния во взаимосвязи с его люминесцентными и оптическими свойствами.

Для стабилизации физических и оптических характеристик пористого Si наиболее часто применяют быстрое термическое окисление [6] либо нанесение покрытий со специальными свойствами [2,3]. В последнее время определенное внимание уделяется способам повышения стабильности свойств поверхности кристаллитов путем модификации состава электролита, в котором формируют пористый Si. Известно, что стабильная кислородная пассивация ПК обеспечивается при добавлении H₂O₂ в стандартный водно-этанольный раствор HF [7]. Однако авторы указанной работы не привели данных о люминесцентных свойствах полученных слоев, что

не позволяет сделать выводы о применимости данного способа в технологии приготовления светоизлучающих структур. Нами ранее обнаружено повышение стабильности и интенсивности фотолуминесценции пористого Si, сформированного в растворах на основе смеси HF и HCl [8]. Механизм влияния HCl на свойства получаемого ПК обсуждался в ряде работ [9–11]. Детальный анализ реакций взаимодействия Si с электролитом, содержащим HCl, приведен в [11]. В последней работе предполагается, что снижение концентрации центров безызлучательной рекомбинации связано с образованием кремний-кислородных соединений активированным HCl.

В настоящей работе представлено описание механизма кислородной пассивации поверхности кремниевых нанокристаллов в растворах HF, содержащих определенное количество HCl, которое основано на рассмотрении условий электрохимического равновесия в водных растворах плавиковой кислоты. Предлагаемый подход позволил уточнить механизм анодного растворения Si и обосновать возможность образования стабильных кремний-кислородных соединений на поверхности кристаллитов, составляющих слой ПК при его формировании в плавиковой кислоте.

Приготовление образцов и методика измерений

В качестве исходного материала использовались полированные с двух сторон кремниевые пластины ориентации (100) марки КДБ-12. Формирование пористого Si проводили в гальваностатическом режиме при плотности анодного тока 10 мА/см² в течение 300 с. В экспериментах использовали растворы с различным содержанием HF, HCl и C₂H₅OH. После получения образцы

[¶] E-mail: pcfme@dpts.mice.ru

выдерживали в парах D₂O в течение 10 мин. Спектры поглощения в инфракрасном (ИК) диапазоне длин волн (300–5000 см⁻¹) регистрировали с помощью фурье-спектрометра (FTIR) типа IFS-113v (Bruker, Germany). Образцы в течение 2 мин сразу же после их изготовления помещали в вакуумированную камеру спектрометра.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры пропускания ИК излучения образцов, полученных в растворах с различными концентрациями HF и HCl. Обнаружено, что при низкой концентрации HF в растворе, содержащем HCl, появляется полоса поглощения на частоте 1075 см⁻¹. Эта полоса связана с поглощением квантов света на колебаниях типа Si–O, формирующих мостиковые связи Si–O–Si. При этом положение и форма пика поглощения оказываются аналогичными наблюдаемым в диоксиде кремния, который образуется при высокотемпературном окислении в сухом кислороде [12]. На рис. 2 представлены спектры пропускания образцов, подвергнутых воздействию паров D₂O. Из сравнения приведенных спектров можно видеть, что образцы, приготовленные в электролите без HCl, активно взаимодействуют с D₂O. Это подтверждается тем фактом, что в области 1532 см⁻¹ появляется полоса поглощения, обусловленная колебаниями (stretching) связей SiD_x [13,14] (для справки: соответствующее колебание SiH_x лежит в области 2166 см⁻¹, между SiH₃ и SiH₂).

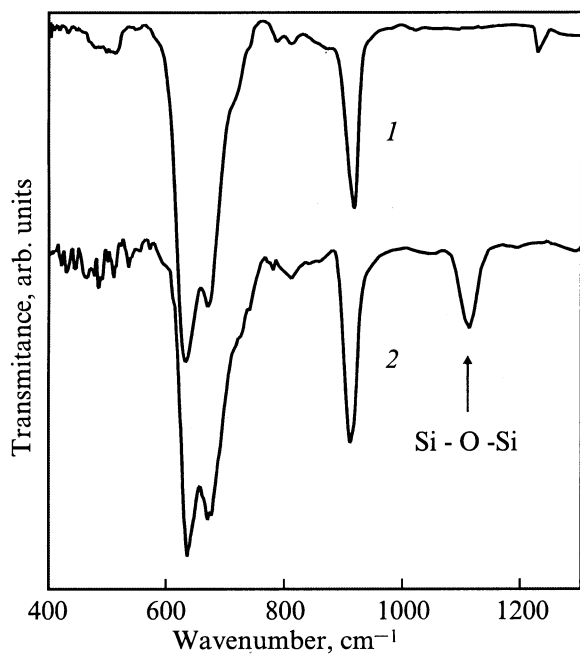


Рис. 1. Фурье-спектры пропускания свежизготовленных образцов пористого Si, сформированного в растворах с различным объемным соотношением компонентов: 1 — HF:C₂H₅OH = 1:5, 2 — HF:C₂H₅OH:HCl = 1:5:1.

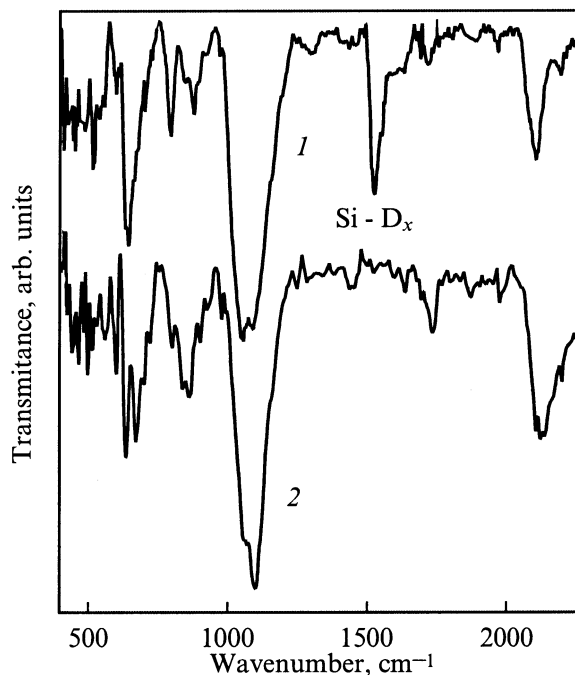


Рис. 2. Фурье-спектры пропускания образцов пористого Si, сформированного в растворах с различным объемным соотношением компонентов (1 — HF:C₂H₅OH = 1:5, 2 — HF:C₂H₅OH:HCl = 1:5:1) после взаимодействия с парами D₂O.

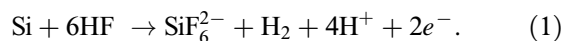
Следует отметить инертность по отношению к парам тяжелой воды образцов, пассивированных кислородом уже в процессе изготовления. Известно, что пары воды являются основным окисляющим агентом, входящим в состав окружающей атмосферы, по отношению к поверхности Si, покрытой SiH_x-группами. Образование естественного оксида при комнатной температуре протекает по механизму диссоциативной адсорбции [15]. В результате образуются в основном поверхностные группы Si–OH(D) и Si–H(D). Учитывая значительный изотопный сдвиг частот колебаний связей Si–D относительно Si–H, исследование взаимодействия пористого Si с тяжелой водой может служить информативным методом оценки химической стабильности пористого слоя. Следовательно, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что в разбавленных растворах HF образуется химически стабильная структура. При этом, как свидетельствуют полученные нами ранее результаты, эта химическая стабильность сохраняется даже при повышенных температурах, что делает возможным регистрацию спектров фотолюминесценции при высоких интенсивностях лазерной накачки [8].

Ранее нами также была обнаружена повышенная (близкая к идеальной) гидрофобность поверхности пористого кремния, сформированного в растворах, содержащих HCl [10]. Это может косвенно указывать на отсутствие оборванных поверхностных связей и заряженных хемосорбированных диполей, которые являются

центрами безызлучательной рекомбинации, что и объясняет обнаруженное в [8] увеличение интенсивности фотолюминесценции пористого кремния, полученного в нестандартном электролите.

Данные фурье-спектроскопии, приведенные выше, позволили установить решающую роль кислородной пассивации поверхности кремниевых нанокристаллитов в повышении стабильности и интенсивности фотолюминесценции. Однако принято считать, что кремний-кислородные соединения термодинамически нестабильны в водных растворах HF. Это противоречие снимается при детальном анализе и уточнении условий электрохимического равновесия в системе Si-(водный раствор HF).

Обычно предполагается [16], что образование пористого Si описывается следующей электродной реакцией:



Потенциал реакции (1) определяется уравнением вида

$$E = -2.241 - 0.1182pH - 0.1773 \lg[\text{HF}] + 0.0295 \lg \left\{ [\text{SiF}_6^{2-}] p_{\text{H}_2} \right\}. \quad (1a)$$

Здесь и далее величина потенциала E измеряется в В, концентрации — в моль/л, а величина $p_{\text{H}_2} = p'_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2}^0$, где p'_{H_2} — давление газообразного водорода в системе, $p_{\text{H}_2}^0 = 1.01325 \cdot 10^5$ Па. Теоретически предсказываемая величина равновесного потенциала реакции (1) не отражает наблюдаемых на практике явлений. Во-первых, при таком низком потенциале должно было бы наблюдаться самопроизвольное расположение кремния обоих типов проводимости в растворах HF. Это следует из энергетического положения краев зон разрешенных состояний кремния, равных 0.45 и 0.65 В (относительно стандартного водородного электрода) для дна зоны проводимости (E_C) и потолка валентной зоны (E_V) соответственно. Кроме того, водородная пассивация, всегда преобладающая на поверхности кремния в водных растворах HF, не вносит локальных состояний в запрещенную зону кремния [17]. Поэтому на границе раздела Si/HF имеет место закрепление краев зон, а энергетический барьер такого перехода всегда будет туннельно-тонким по отношению к потенциалу реакции (1).

Второй экспериментальный факт, противоречащий реакции (1), состоит в том, что установленный в ряде работ потенциал анодного разложения кремния лежит в диапазоне 0.1–0.3 В (относительно стандартного водородного электрода) [17–19].

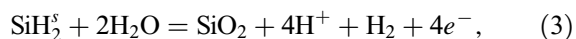
Для определения точного механизма анодного растворения кремния в плавиковой кислоте необходимо более детально рассмотреть реальную поверхность кристалла. Известно, что в водном растворе HF термодинамически наиболее выгодной является ее водородная пассивация [20], т.е. равновесный потенциал кремниевого электрода в водных растворах HF определяется потенциалом гидрированной поверхности. Поэтому анодную реакцию

растворения кремния можно представить в следующем виде:



$$E = 0.187 - 0.1182pH - 0.1773 \lg[\text{HF}] + 0.0295 \lg \left\{ [\text{SiF}_6^{2-}] p_{\text{H}_2} \right\}. \quad (2a)$$

Потенциал реакции (2) рассчитан с учетом энергии сублимации кремния, которая равна 112 ккал/моль [21]. Учет водородной пассивации поверхности позволил рассчитать потенциал образования анодного окисла кремния и определить потенциал перехода от формирования пористого Si к полирующему травлению. Эти 2 процесса описываются соответственно следующими реакциями:



$$E = 0.379 - 0.0591pH + 0.0148 \lg p_{\text{H}_2}, \quad (3a)$$



$$E = 0.56 + 0.1173 \lg[\text{HF}] - 0.0295 \lg \left\{ [\text{SiF}_6^{2-}] p_{\text{H}_2} \right\}. \quad (4a)$$

Адекватность описания реакций, протекающих при анодном растворении кремния в водных растворах HF, подтверждается *in situ* исследованиями фурье-спектров. Так, в [18] установлено, что связи Si–O–Si появляются на поверхности кремния при потенциале 0.7 В (относительно водородного электрода) при анодном растворении Si в HF. При меньших потенциалах поверхность характеризуется только водородной пассивацией.

Рассчитанные потенциалы реакций позволили построить диаграмму потенциал– pH , определяющую области стабильности растворенных и конденсированных веществ в системе Si-(водный раствор HF) (рис. 3). Линии 1, 2 и 3 на диаграмме отражают зависимость потенциала реакции (2) от pH и учитывают области преобладания диссоциированных форм плавиковой ки-

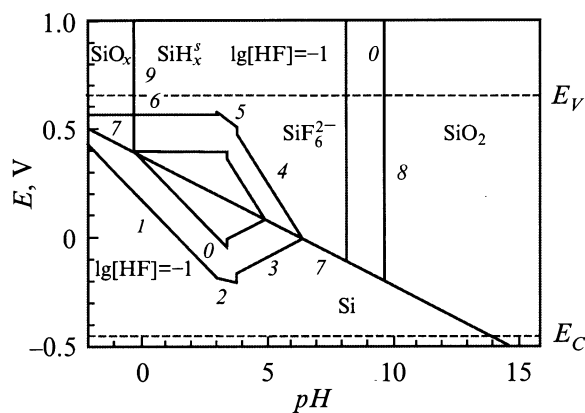


Рис. 3. Рассчитанная диаграмма электрохимического равновесия системы Si-(водный раствор HF). Цифрами 0 внутри рисунка обозначены линии равновесия, рассчитанные при $\lg[\text{HF}] = 0$. Остальные пояснения обозначений — в тексте.

слоты, таких как HF, HF₂⁻ и F⁻ соответственно. Подобным образом линии 4, 5 и 6 определяют условия перехода к электрохимическому полированию кремния в результате преобладающего образования SiO₂ (реакция (4)). Линия 7 демонстрирует потенциал возможного образования диоксида кремния в соответствии с реакцией (3). Линия 8 ограничивает слева область химической стабильности образующегося анодного SiO₂. На рис. 3 пунктирными прямыми показано расположение краев зон разрешенных состояний кремния E_C и E_V относительно электрохимической шкалы потенциалов.

Согласно диаграмме, при невысоких концентрациях HF и низких значениях pH наиболее выгодной является реакция образования соединений кремния с кислородом. На рис. 3 область стабильности кислородных соединений на поверхности кремния SiO₂ ограничена справа линией 9. Так как плавиковая кислота является кислотой средней силы, низкие значения pH могут быть обеспечены добавлением сильных кислот, например HCl. Следовательно, представленное описание электрохимических процессов обосновывает термодинамическую возможность образования оксидной фазы на поверхности кремния в кислых разбавленных растворах HF и позволяет объяснить обнаруженное в [8] повышение стабильности и интенсивности фотолюминесценции пористого Si, получаемого в растворах HF: HCl: C₂H₅OH. К сожалению, в рамках настоящей работы не удалось определить точное кристаллографическое строение окисной фазы, которая является стабильной в HF. Данная проблема представляет самостоятельный интерес для проведения дальнейших исследований.

Заключение

Полученные экспериментальные результаты позволили продемонстрировать определяющую роль химического состава поверхности кремниевых нанокристаллов в обеспечении стабильности физических и химических свойств пористого кремния (ПК). Представленный термодинамический анализ электрохимических процессов, протекающих при анодном растворении Si, позволил предложить новое описание электродной реакции взаимодействия Si с плавиковой кислотой. Показано, что водородная пассивация поверхности Si определяет равновесный потенциал растворения кремниевого электрода. Проведенные термодинамические расчеты указывают на возможность замещения химически и термически нестабильных поверхностных групп SiH_x более стабильными кремний-кислородными соединениями непосредственно в процессе формирования ПК в электролитах с добавлением сильных галогеноводородных кислот. Полученные результаты позволили с позиций термодинамики объяснить стабилизирующее влияние добавки HCl в электролиты для формирования ПК на его химические и физические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS.

Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [2] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели. ФТП, **34**, 1386 (2000).
- [3] S. Lazarouk, S. Katsouba, A. Tomlinson, S. Benedetti, C. Mazzoleni, V. Mulloni, G. Mariotto, L. Pavesi. Mater. Sci. Eng. B, **69–70**, 114 (2000).
- [4] Е.А. Шелонин, М.В. Найденова, А.М. Хорт, А.Г. Яковенко, А.А. Гвелесиани, И.Е. Марончук. ФТП, **32**, 494 (1998).
- [5] T. Arigane, K. Yoshida, T. Wadayama, A. Hatta. Surf. Sci., **427–428**, 304 (1999).
- [6] А.М. Орлов, А.В. Синдяев. ЖТФ, **69**, 135 (1999).
- [7] Z. Yamani, W.H. Thompson, L. AbuHassan, M.H. Nayfen. Appl. Phys. Lett., **70**, 3404 (1997).
- [8] A.I. Belogorokhov, R. Enderlein, A. Tabata, J.R. Leite, V.A. Karavanskii, L.I. Belogorokhova. Phys. Rev. B, **56**, 10 276 (1997).
- [9] S. Zangoorie, R. Jansson, H. Arwin. Appl. Surf. Sci., **136**, 123 (1998).
- [10] С.А. Гаврилов, Т.Н. Заварицкая, В.А. Караванский, Н.Н. Мельник, В.В. Подзоров, И.Н. Сорокин. Электрохимия, **33**, 1064 (1997).
- [11] J.L. Gole, J.A. De Vincentis, L. Seals, P.T. Lillehei, S.M. Prokes, D.A. Dixon. Phys. Rev. B, **61**, 5615 (2000).
- [12] R.C. Newman. *Infra-red Studies of Crystal Defects* (Taylor and Francis, London, 1978).
- [13] S. Watanabe. Appl. Surf. Sci., **162–163**, 146 (2000).
- [14] T. Matsumoto, A.I. Belogorokhov, L.I. Belogorokhova, Y. Masumoto, E.A. Zhukov. Nanotechnology, **11**, 340 (2000).
- [15] J.-H. Cho, K.S. Kim, S.-H. Lee, M.-H. Kang. Phys. Rev. B, **61**, 4503 (2000).
- [16] D.R. Turner. J. Electrochem. Soc., **105**, 402 (1958).
- [17] S. Ottow, G.S. Popkurov, H. Foll. J. Electroanal. Chem., **445**, 29 (1998).
- [18] C. DaFonseca, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel. Surf. Sci., **365**, 1 (1996).
- [19] M. Bailes, S. Bohm, L.M. Peter, D.J. Riley, R. Greef. Electrochimica Acta, **43**, 1757 (1998).
- [20] G.F. Cerofolini, L. Meda. Appl. Surf. Sci., **89**, 351 (1995).
- [21] У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев, В.И. Тарасов, Б.Д. Рогозкин, И.В. Коробов. *Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник* (М., Атомиздат, 1965).

Редактор Т.А. Полянская

Evidence for mechanism of passivation by oxygen of porous silicon in HF:HCl:C₂H₅OH solutions

S.A. Gavrilov, A.I. Belogorokhov*, L.I. Belogorokhova†

Moscow Institute of Electronic Engineering
(Technical University),
103498 Zelenograd, Moscow, Russia

* Institute of Rare Metals,
109017 Moscow, Russia

† Physics Department, Moscow State University
119899 Moscow, Russia

Abstract The problem what is the way to stabilize the properties of porous silicon layers has been investigated. A thermodynamic analysis of electrochemical processes occurring during the anodic etching of Si was performed. To describe the electrode reaction of Si with HF a new approach was developed. It was demonstrated that hydrogen passivation of silicon surface governs the equilibrium potential of the silicon electrode dissolution. The thermodynamic calculations made by the authors point to possible substitution of chemically and thermally unstable surface clusters such as SiH_x by more stable silicon-oxygen compounds directly during the process of porous silicon formation if the electrolyte contains strong halogen-hydrogen acids. The results obtained make it possible to describe in the framework of thermodynamics a stabilizing effect of HCl additions to electrolyte thus monitoring its chemical and physical properties.