

Оптические свойства нанопористого кремния, пассивированного железом

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

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

(Получена 12 октября 2009 г. Принята к печати 19 октября 2009 г.)

Показано увеличение интенсивности фотолюминесценции и стабилизация свойств слоев нанопористого кремния, полученного методом электрохимического травления в водно-спиртовом растворе HF в присутствии ионов железа. Найдена оптимальная концентрация FeCl₃ в травящем растворе. Исследован процесс взаимодействия ионов железа с поверхностью кремния, характер и возможные продукты реакций, происходящих с участием кислорода и водорода.

1. Введение

Исследование люминесценции нанопористого кремния (НПК) в видимой области спектра актуально в связи с возможностью создания на его основе светоизлучающих приборов для оптоэлектроники. Одной из основных задач при формировании слоев этого материала является увеличение интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) и стабильности оптических характеристик НПК. В этих целях предпринимались многочисленные попытки пассивировать поверхность нанокристаллитов как с помощью неметаллов — кислорода, хлора [1,2], так и многих металлов [3–7]. Авторы работы [3], например, использовали в этих целях внедрение в НПК Au, Ag, Cu, Al, In. В ряде работ отмечается положительное влияние на оптические свойства и стабильность НПК ионов железа [5–7]. В [5,6] показано, что при изготовлении НПК гидротермическим методом в присутствии азотнокислого железа происходит замена легко разрываемой связи Si–H на более стабильную Si–Fe, предохраняющую нанокристаллы кремния от дальнейшего окисления и пассивирующую таким образом их поверхность. При этом уменьшается количество центров безызлучательной рекомбинации и, как следствие, увеличивается интенсивность ФЛ. В работе [7] предварительно изготовленные слои НПК обрабатывались раствором Fe(NO₃)₃. При этом увеличивалась интенсивность ФЛ, и через три недели стабилизировалось положение ее максимума.

В настоящей работе предпринята попытка улучшить и стабилизировать оптические свойства НПК путем введения соединений железа непосредственно в состав электролита, применяемого при изготовлении слоев НПК анодированием монокристаллов кремния.

При этом мы исходили из следующих соображений. При обработке соединениями Fe³⁺ уже приготовленного НПК (как в [7]) в растворе накапливаются продукты восстановления железа (Fe²⁺), что неизбежно приводит

к снижению эффективности пассивации. В условиях же анодной обработки кремния имеет место постоянное обратное окисление Fe²⁺ снова до Fe³⁺. Таким образом, у поверхности НПК постоянно поддерживается высокая концентрация Fe³⁺. Кроме того, можно было ожидать, что в процессе анодирования кремния, т.е. в условиях непрерывного обновления поверхности НПК, вообще будет исключена стадия водородной пассивации НПК (образование связей Si–H), а сразу будут формироваться более стабильные связи Si–Fe.

2. Методика эксперимента

Для изготовления образцов использовались пластины кремния *p*-типа с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 1–4 Ом·см. Электрохимическое травление проводилось или в растворе 48% HF–C₂H₅OH в соотношении 1 : 1 (далее — стандартный электролит, СЭ), или в СЭ, дополнительно содержащем FeCl₃ в концентрации от 15 до 170 мМ при плотности тока 10 мА/см² в течение 5–10 мин, после чего образцы промывались спиртом и просушивались на воздухе. Проводились также измерения на образцах, полученных ранее по такой же методике и хранившихся при комнатной температуре на воздухе в течение 4 лет. Дополнительно были исследованы образцы с добавлением других солей железа и образцы, выдержанные после электрохимического травления в СЭ дополнительно, без тока в растворе СЭ, содержащем 0.8 М FeCl₃, или СЭ, содержащем 0.5 М Fe(NO₃)₃, в течение 5 мин (близко к методике работы [7]).

Измерения FTIR-спектров проводились с помощью фурье-спектрометра Shimadzu 4300 в интервале волновых чисел 400–4000 см⁻¹ с разрешением 2–4 см⁻¹. Исследовалась фотолюминесценция приготовленных образцов, возбуждение которой осуществлялось с помощью импульсного лазера ИЛГИ-503 с длиной волны 337 нм. Спектры регистрировались с временной задержкой в 1–2 мкс (квазистационарная фотолюминесценция). Все измерения проводились при комнатной температуре.

[¶] E-mail: Olga.Sreseli@mail.ioffe.ru

3. Результаты измерений и их обсуждение

3.1. Электролиз при концентрациях FeCl_3 до 45 мМ

На рис. 1 представлены спектры ФЛ образцов в зависимости от концентрации добавленной в электролит соли железа. Максимум ФЛ для разных образцов наблюдается в диапазоне длин волн $(700\text{--}800) \pm 20$ нм. Видно, что с ростом концентрации FeCl_3 (кривые 2–4) в интервале 15–45 мМ интенсивность ФЛ растет по сравнению с контрольным образцом (кривая 1), а положение ее максимума сдвигается в коротковолновую область спектра. Дальнейшее увеличение концентрации выше 45 мМ (кривая 5) приводит к уменьшению интенсивности ФЛ. Визуально поверхность таких образцов неоднородна и легко осыпается при внешних механических воздействиях.

Рассмотрим возможные процессы при образовании НПК вплоть до концентраций FeCl_3 в растворе ~ 45 мМ. Влияние более высоких концентраций FeCl_3 будет рассмотрено в следующем разделе.

Наблюдаемое усиление ФЛ можно объяснить следующим образом. Ионы Fe^{3+} являются по отношению к кремнию сильным окислителем, и их присутствие в электролите приводит к добавлению химического травления кремния к электрохимическому. Это способствует увеличению скорости травления. Кристаллиты становятся более мелкими, повышается локализация в них экситонов и, как следствие, увеличивается излучательная рекомбинация (рис. 1). Сдвиг максимума ФЛ в коротковолновую область с ростом концентрации FeCl_3 подтверждает уменьшение среднего размера кристаллитов.

При добавлении в электролит раствора FeCl_3 на свойства образующегося НПК могут влиять не только ионы Fe^{3+} , но и ионы Cl^- . Из литературы известно [2], что присутствие ионов хлора в составе электролита

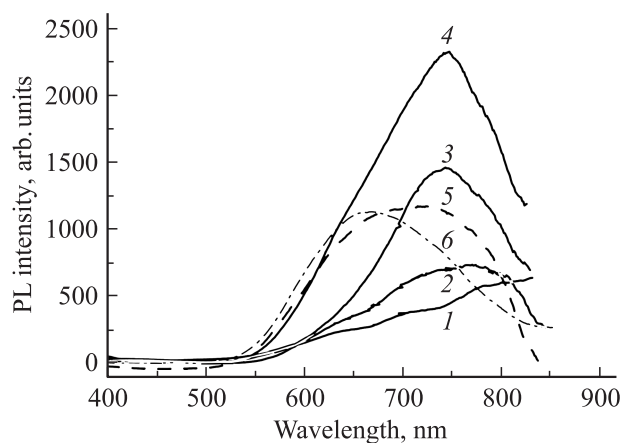


Рис. 1. Спектры ФЛ образцов, полученных в СЭ, содержащем FeCl_3 , мМ: 1 — 0, 2 — 15, 3 — 35, 4 — 45, 5 — 55; 6 — 10 мМ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

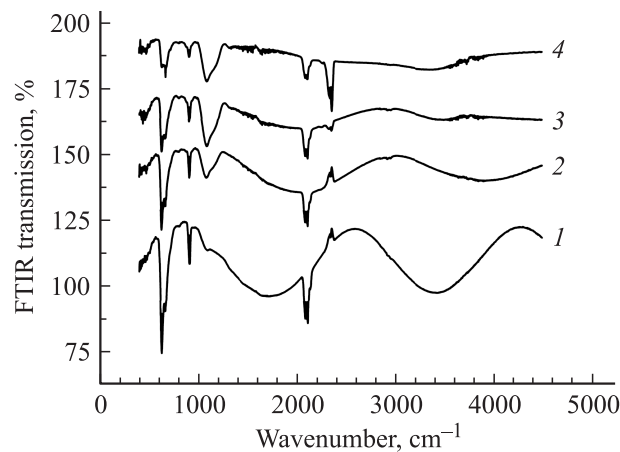


Рис. 2. FTIR-спектры образцов, полученных в СЭ, содержащем FeCl_3 мМ: 1 — 0, 2 — 15, 3 — 35, 4 — 45. Кривые сдвинуты по вертикали для наглядности.

приводит к увеличению стабильности и интенсивности ФЛ образцов пористого Si, способствуя образованию кремний–кислородных соединений, снижающих концентрацию центров безызлучательной рекомбинации. Нами проводилось измерение фотолюминесценции на образце пористого кремния, полученного с использованием $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (кривая 6 на рис. 1). Интенсивность ФЛ этого образца не хуже интенсивности ФЛ близкого по концентрации Fe^{3+} образца, полученного с использованием FeCl_3 . Усиление ФЛ такого образца по сравнению с контрольным (без железа) позволяет предположить, что именно железо в нашем случае способствует увеличению интенсивности ФЛ.

Также были измерены FTIR-спектры пропускания всех исследуемых образцов пористого кремния. На рис. 2 показаны FTIR-спектры контрольного образца и образцов, изготовленных с добавлением FeCl_3 . Полученные спектры имеют вид, типичный для спектров пористого кремния [8]. Наблюдаются полосы поглощения, связанные с водородной пассивацией НПК: триплет 2089, 2112, 2139 cm^{-1} — продольные колебательные моды Si-H_x ($x = 1, 2, 3$); полосы 627, 663, 671 cm^{-1} — деформационные моды Si-H , Si-H_2 , полоса 910 cm^{-1} — ножничные колебания Si-H_2 . На спектрах отмечается широкая полоса поглощения в области частот 1070–1130 cm^{-1} , связанная с валентными колебаниями типа Si-O-Si и обычно приписываемая увеличению количества оксида на поверхности кристаллитов. Интенсивность этой полосы растет с ростом концентрации FeCl_3 в травящем растворе (см. кривые 2–4 на рис. 2). Одновременно уменьшаются полосы поглощения, связанные с водородом. Можно предположить, что в присутствии ионов железа ухудшается водородная пассивация. Поскольку интенсивность ФЛ растет, мы должны предположить, что водородная пассивация не просто уменьшается, а замещается на какую-то другую. Варианта два: это, во-первых, — смешанная водород–кислородная пассивация.

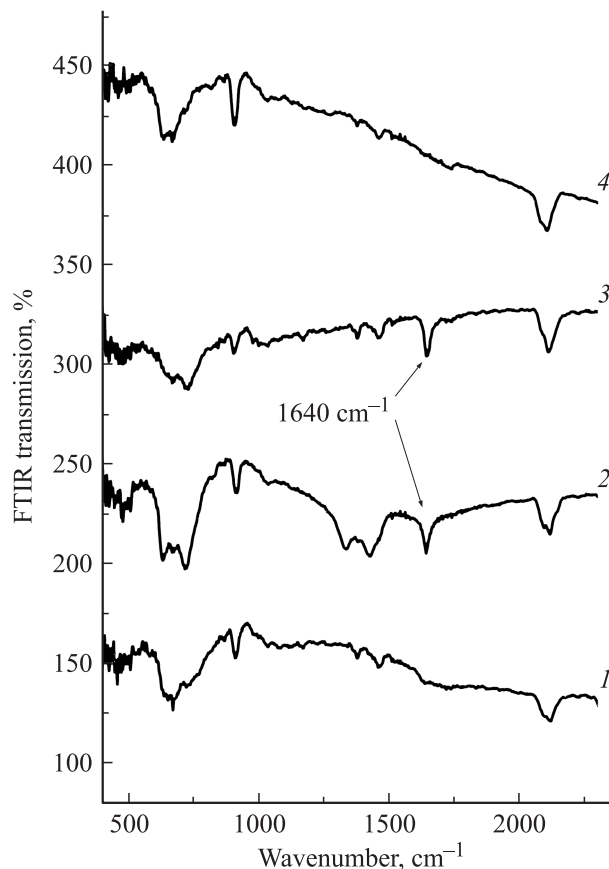


Рис. 3. FTIR-спектры образцов: 1 — контрольного (приготовленного в СЭ), 2 — приготовленного в СЭ и затем выдержанного в растворе СЭ, содержащем 0.5 мМ Fe(NO₃)₃ в течение 5 мин, 3 — аналогично 2, но в СЭ, содержащем 0.8 мМ FeCl₃, 4 — контрольный образец (кривая 1), дополнительно выдержанный 5 минут в СЭ без тока. Кривые сдвинуты по вертикали для наглядности.

вазия, которая считается стабильнее и лучше чисто водородной, а во-вторых, это — влияние присутствия в процессе анодирования ионов железа. На поверхности НПК возможно появление связей типа Si–Fe, Fe–O и Si–O–Fe. Известно, что связь Si–Fe более стабильна, чем Si–H_x [5,6]. Из литературных данных известны следующие полосы поглощения для следующих связей: Fe–OH — 1130, 1648, 973 см⁻¹ [9], Fe₂O₃ — 1067, 1126, 1600, 3400 см⁻¹ [10].

Увеличение широкого максимума в области частот 1067–1130 см⁻¹ в нашем случае может быть связано не только с усилением поглощения на связях Si–O–Si, но и с возникновением и увеличением концентрации железосодержащих соединений и связей Si–O, способствующих пассивации поверхности, а следовательно, и росту интенсивности ФЛ.

Для дифференциации этих полос были проделаны дополнительные эксперименты. Контрольные образцы НПК выдерживались в растворах СЭ, содержащем 0.8 мМ FeCl₃ или СЭ, содержащем 0.5 мМ Fe(NO₃)₃ в тече-

ние 5 мин, после чего измерялись FTIR-спектры (рис. 3). Видно, что на спектрах образцов, выдержанных в солях железа, появился пик поглощения на частоте 1640 см⁻¹, что с достаточной степенью уверенности позволяет утверждать о наличии железосодержащих связей на поверхности исследуемых образцов.

Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что присутствие в электролите ионов железа не только усиливает процесс травления, но и изменяет характер пассивации нанокристаллитов.

Спектры, приведенные на рис. 2, дают дополнительные сведения об оптических свойствах полученных слоев НПК. Спектры характеризуются ярко выраженными интерференционными колебаниями величины пропускания, по которым можно судить об оптической длине прохождения света в слое, т.е. о произведении толщины слоя *d* на его показатель преломления *n*. Увеличение расстояния между максимумами (или минимумами) — ср. кривые 2 и 3 с кривой 1 на рис. 2 — свидетельствует о том, что с увеличением количества железа в электролите уменьшается толщина слоя и (или) его показатель преломления. Вследствие добавления химического травления к электрохимическому мы и должны наблюдать уменьшение толщины НПК.

3.2. Электролиз при концентрациях FeCl₃ свыше 45 мМ

Результаты измерений образцов, изготовленных с большими концентрациями FeCl₃, несмотря на их механическую хрупкость, позволили получить дополнительные данные об изменении оптических свойств НПК. При увеличении концентрации FeCl₃ более 45 мМ интенсивность ФЛ падает, а максимум спектра сдвигается в длинноволновую область (кривая 5 на рис. 1). В то же время FTIR-спектры показывают уменьшение поглощения в полосе 1000–1100 см⁻¹ и уменьшение периода

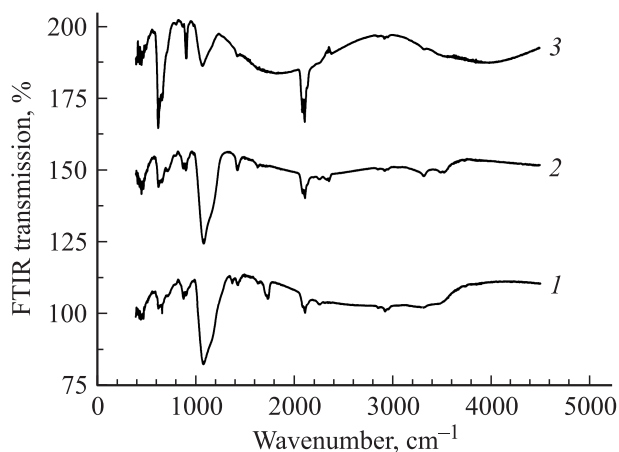


Рис. 4. FTIR-спектры образцов, полученных при высоких концентрациях FeCl₃ в СЭ, мМ: 1 — 60, 2 — 120, 3 — 170. Кривые сдвинуты по вертикали для наглядности.

интерференционных колебаний (от кривой 1 до кривой 3 на рис. 4). При этом период колебаний остается большим по сравнению с контрольным образцом без железа. Можно было бы предположить, что при интенсивном химическом травлении самые мелкие кристаллиты растворяются полностью, что приводит к сдвигу спектра ФЛ в длинноволновую область, аналогично [11]. При этом толщина слоя НПК вследствие добавления химического травления к электрохимическому должна быть еще меньше, вызывая ослабление интенсивности ФЛ. Чтобы объяснить некоторое уменьшение периода интерференционных колебаний, т.е. увеличение произведения $n \cdot d$, остается предположить значительное увеличение эффективного показателя преломления НПК. В работе [6] авторы утверждают, что на поверхности полученного пористого кремния формируется слой окисла железа. Показатель преломления Fe_2O_3 (более 2.1 [12]) значительно больше показателя преломления оксида кремния и может объяснять наши результаты. Дальнейшее изучение образцов НПК, полученных при больших концентрациях железа в электролите, но с другими параметрами травления кремния, позволит получить

более убедительные данные об образовании железа на поверхности нанокристаллитов Si.

3.3. Стабильность полученных слоев

Исследовалась стабильность ФЛ образцов пористого кремния, полученного в железосодержащем электролите и в электролите без железа. На рис. 5 представлены спектры квазистационарной ФЛ образцов, приготовленных в 2005 году, причем на рис. 5, *a* приведены спектры, измеренные сразу после изготовления, а на рис. 5, *c* — в настоящее время, т.е. после 4 лет хранения на воздухе при комнатной температуре. На рисунках отмечается увеличение интенсивности ФЛ контрольного образца в результате хранения. По-видимому, это объясняется окислением нанокристаллитов на воздухе, что приводит к уменьшению количества уровней безызлучательной поверхностной рекомбинации при пассивации кислородом оборванных связей атомов кремния [13]. Из рисунков видно, что образцы, пассивированные железом, сохраняют свои люминесцентные свойства значительно лучше контрольного, что может быть связано с присутствием на поверхности НПК оксидов железа, препятствующих окислению НПК при длительном хранении после его изготовления. Таким образом, исследование временного характера изменения ФЛ нанопористого кремния, пассивированного железом, подтверждает предположение, что присутствие солей железа в растворе электролита контролирует процесс окисления НПК, формируя на его поверхности устойчивые соединения железа, стабилизирующие его фотолюминесцентные свойства.

4. Заключение

1. Присутствие соединений трехвалентного железа в электролите способствует увеличению интенсивности ФЛ нанопористого кремния, а также стабилизации ФЛ, которая сохраняется даже после 4 лет хранения образцов при комнатной температуре на воздухе.

2. Показано, что при данных условиях травления кремния существует оптимальная концентрация соли FeCl_3 в электролите (~ 45 мМ), позволяющая получать неразрушающиеся образцы с максимальной интенсивностью фотолюминесценции.

3. Исследование ФЛ и FTIR-спектров позволяют предположить характер процессов взаимодействия ионов железа с поверхностью кремния, виды возникающих при этом химических связей, в том числе с участием кислорода и водорода, а также возможные продукты соответствующих реакций.

Авторы благодарны М.А. Парфеновой за предоставление образцов и результатов измерений 2005 года.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-02-90497-Ukr_a.

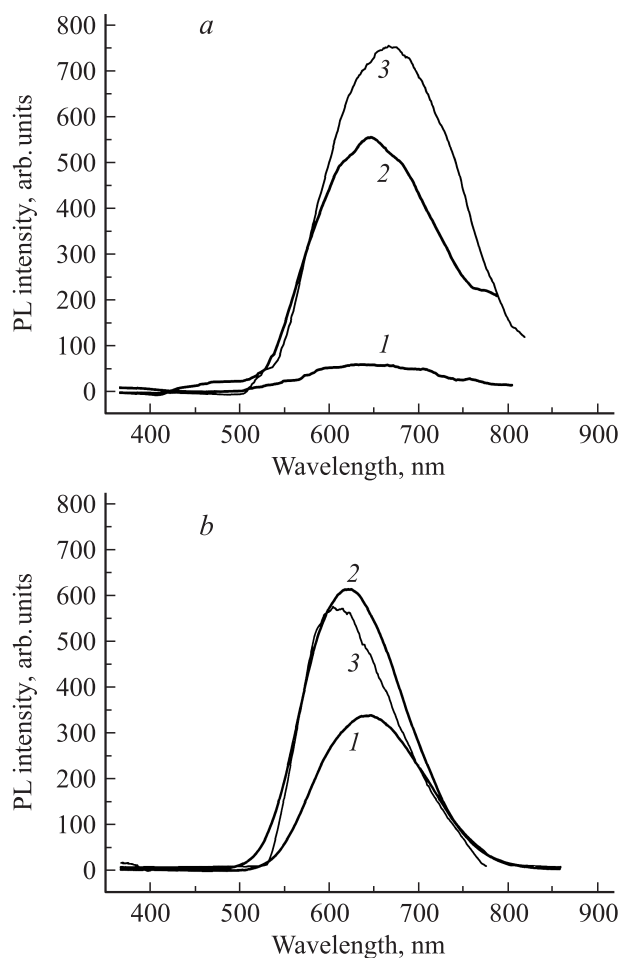


Рис. 5. (*a* — 2005 год, *b* — 2009 год) спектры ФЛ образцов, полученных в СЭ, содержащем FeCl_3 , мМ: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20.

Список литературы

- [1] Z. Yamani, W.H. Thompson, L. AbuHassan, M.H. Nayfeh. Appl. Phys. Lett., **70**, 3404 (1997).
- [2] С.А. Гаврилов, А.И. Белогорохов, Л.И. Белогорохова. ФТП, **36** (1), 104 (2002).
- [3] E.B. Kaganovich, S.I. Kirillova, E.G. Manoilov, V.E. Primachenko. Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron., **5** (2), 125 (2002).
- [4] C.H. Chen, Y.F. Chen. Appl. Phys. Lett., **75** (17), 2560 (1999).
- [5] X.J. Li, D.L. Zhu, Q.W. Chen, Y.H. Zhang. Appl. Phys. Lett., **74** (3), 389 (1999).
- [6] Y.H. Zhang, X.J. Li, L. Zheng, Q.W. Chen. Phys. Rev. Lett., **81** (8), 1710 (1998).
- [7] M. Rahmani, A. Moadhen, M.-A. Zabi, H. Elhouichet, M. Oueslati. J. Luminesc., **128** (11), 1763 (2008).
- [8] Z. Gaburro, N. Dalosso, L. Pavesi. J. Appl. Phys., **71** (8), 2225 (1992).
- [9] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели. ФТП, **41** (12), 1473 (2007).
- [10] Gao-Sheng Zhang, Jiu-Hui Qu, Hui-Juan Liu, Rui-Ping Liu, Guo-Ting Li. Environmental Sci. Technol., **41** (13) 4613 (2007).
- [11] Y. Zhang, M. Zhang, X.M. Dou, H. He, D.S. Wang. Environmental Sci. Technol., **39** (18), 7246 (2005).
- [12] Yong Jun Park, K.M.A. Sobahan, Chang Kwon Hwangbo. Surf. Coatings Technol., **203** (17–18), 2646 (2009).
- [13] A.G. Gullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. J. Appl. Phys., **82** (3), 909 (1997).

Редактор Л.В. Беляков

Optical properties of nanoporous silicon, passivated by iron

*O.Yu. Shevchenko, D.N. Goryachev, L.V. Belyakov,
O.M. Sreseli*

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

Abstract Nanoporous silicon films fabricated electrochemically in HF–H₂O–ethanol electrolyte using Fe³⁺ ions are shown to have increasing photoluminescence and stability. The optimal concentration of FeCl₃ in solution is determined. The iron ions interact with silicon surface, a possible reactions with oxygen and hydrogen and reaction products are investigated.